

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

REDIGIERT VON  
DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

103. JAHRGANG

1932. II

DRITTES QUARTAL. JULI BIS SEPTEMBER  
SEITE 1—2004



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

1932

Unv.-Nr.  
U 121

# Chemisches Zentralblatt.

1932 Band II.

Nr. 1.

6. Juli.

## Geschichte der Chemie.

**Warren C. Johnson**, *Edward Curtis Franklin als Wissenschaftler*. Darst. der Arbeiten von FRANKLIN auf den Gebieten der Anwendung von fl.  $\text{NH}_3$  als Lösungsm. u. der Verwandtschaft von O- u. N-Verbb. anlässlich der Verleihung der GIBBS-Medaille. (Chem. Bulletin 19. 99—102. April 1932.) R. K. MÜLLER.

**Max Hamburg**, *Eduard Jalowetz zum 2. Jänner 1932*. Professor der Hochschule für Bodenkultur u. Vorstand des Inst. für Gärungsindustrie in Wien. Eine Würdigung seiner wissenschaftlichen Arbeiten gelegentlich des 70. Geburtstages. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 3—6. 1/1. 1932.) KOLBACH.

**v. Possanner**, *Professor Dr. Paul Klemm. Zum siebzigsten Geburtstag*. (Papierfabrikant 30. Nr. 16. Verein d. Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 265—66. 17/4. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Carl von Linde*. Schilderung des Lebenslaufes anlässlich des 90. Geburtstages am 11/6. 1932. (Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. 25. Nr. 5. 1—7. Mai 1932.) R. K. MÜLLER.

**E. Terres**, *Bernhard Neumann zum 65. Geburtstag*. Biograph. Notizen über den Technologen. Würdigung seiner Bedeutung als Forscher u. akadem. Lehrer. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 259—60. Mai 1932.) SKALIKS.

**William A. Bone**, *Sir Hugh Bell (1844—1931)*. Lebenslauf u. Würdigung der Verdienste des am 29/6. 1931 verstorbenen bedeutenden engl. Industriellen. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1325—30. April.) LINDENBAUM.

**Ch. Béguin**, *Marc Bridel*. Nachruf für den französ. Pharmazeuten. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 70. 52—54. 23/1. 1932.) SCHÖNFELD.

**Paul Dolch**, *Prof. Dr. Moritz Dolch*. (Österreich. Chemiker-Ztg. 35. 45. 1/3. 1932.) SCHÖNFELD.

**Karl T. Compton**, *George Eastman*. Würdigung des Lebenswerkes von EASTMAN. (Science 75. 402—05. 15/4. 1931. Massachusetts, Techn. Inst.) KUNO WOLF.

—, *Otto Fischer*. Nachruf für den am 5/4. 1932 verstorbenen bedeutenden Organiker, insbesondere auf dem Gebiete der organ. Farbstoffe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. Abt. A. 78. 4/5. 1932.) LINDENBAUM.

**R. T. Glazebrook**, *Dr. E. H. Griffiths*. Nachruf auf den am 3. März verstorbenen ehemaligen Professor der Physik am University College of South Wales and Monmouthshire. (Nature 129. 461—62. 26/3. 1932.) BERGMANN.

**J.-A. Gautier**, *Professor Léon Grimbert (1860—1931)*. Nachruf. (Bull. Sciences pharmacol. 39. 87—94. Febr. 1932.) SCHÖNFELD.

**P. H. Prausnitz**, *M. Herschkowitsch*. Nachruf auf den am 9. März d. Jhrs. verstorbenen Chefchemiker der Firma CARL ZEISS, Jena. (Angew. Chem. 45. 317. 30/4. 1932.) SCHUSTER.

**R. S. Morrell**, *M. M. Pattison Muir (1848—1931)*. Nachruf für den am 2/9. 1931 verstorbenen Forscher u. Lehrer. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1330—34. April.) LINDENBAUM.

**P. Walden**, *Wilhelm Ostwald*. 2. Sept. 1853 bis 4. April 1932. Nachruf. (Chem.-Ztg. 56. 293. 13/4. 1932.) PANGRITZ.

**Rudolf Wegscheider**, *Wilhelm Ostwald*. (Österr. Chemiker-Ztg. 35. 68—70. 15/4. 1932.) PANGRITZ.

**Haller**, *Wilhelm Ostwald*. (Melliands Textilber. 13. 253. Mai 1932.) SÜVERN.  
—, *Wilhelm Ostwald 1853—1932*. Nachruf. (Teknisk Ukeblad 79. 143—44. 14/4. 1932.) WILLSTAEDT.

—, *Wilhelm Ostwald*. Nekrolog auf WILHELM OSTWALD unter besonderer Betonung seiner Verdienste um die Farbenlehre. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 187—88. 13/4. 1932.) FRIEDEMANN.

- J. Tausz und A. Rabl, M. A. Rakusin** †. Nachruf auf den kürzlich verstorbenen russ. Erdölforscher (5/3. 1869 bis 14/3. 1932) u. Darst. seines Lebenswerkes (Chem.-Ztg. 56. 341. 30/4. 1932. Karlsruhe.) R. K. MÜLLER.
- , *M. A. Rakusin*. Nachruf für den am 14/3. 1932 verstorbenen Erdölforscher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. Abt. A. 77. 4/5. 1932.) LINDENBAUM.
- , *John Baldwin Shoesmith (1896—1931)*. Nachruf. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1934—35. April.) LINDENBAUM.
- P. Siedler, Hermann Thoms**. 20. März 1859 — 28. Nov. 1931. Nachruf. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 270. 1—14. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.
- Ossian Aschan, Otto Wallach; der Schöpfer der Terpenchemie**. Kurze Biographie. (Finska Kemistsamfundets Medd. 41. 7—12. 1932.) WILLSTÄEDT.
- , *Ferruccio Zambonini*. Nachruf auf den am 17. Dez. 1880 geborenen u. am 12. Jan. 1932 verstorbenen Mineralogen u. Chemiker. Biograph. Daten. Liste der Publikationen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 82. 142—49. April 1932.) SKALIKS.
- Tenney L. Davis und Lu-Ch'iang Wu, T'ao Hung-Ching**. Biograph. über den chines. Alchemisten (451—536). (Journ. chem. Education 9. 859—62. Mai 1932. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technology.) SKALIKS.
- Leopold Pollak, Goethe zum 22. März 1932**. (Gerber 58. 39—40. 25/3. 1932.) LESZ.
- L. Bonnet, Goethe und die Farbe**. Goethes Farbenlehre als Richtschnur für den heutigen Koloristen. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10. 291. April 1932.) FRIEDEMANN.
- W. Świątosławski, Faraday als Chemiker und Physikochemiker**. (Roczniki Chemji 12. 1—8. 1932.) SCHÖNFELD.
- R. Hilgermann, Dem Gedenken Robert Kochs**. Würdigung der Arbeiten ROBERT KOCHS auf dem Gebiete der Hygiene u. Seuchenbekämpfung. (Ztschr. Gesundheits-techn. Städthygiene 24. 106—07. März/April 1932. Landsberg [Warthe].) GRIMME.
- G. Flusin, Die Rolle Moissans in der Entwicklung der Industriezweige des elektrischen Ofens**. MOISSAN hat den elektr. Ofen nicht erfunden, aber verbesserte Typen geschaffen u. ihm insbesondere in der Darst. des  $\text{CaC}_2$  u. der abgeleiteten Prodd., einiger Metalle (Cr, Mn), sowie in der Erforschung der Bldg. des Graphits u. Diamanten neue Anwendungsgebiete erschlossen. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 113—19. März 1932. Grenoble, Naturw. Fak., Inst. f. Elektroch. u. Elektrometallurgie.) R. K. MÜLLER.
- R. Winderlich, Die Wandlungen eines chemischen Experimentes**. Die geschichtliche Entw. der Ansichten über die Synthese des  $\text{FeS}$  aus  $\text{Fe}$  u.  $\text{S}$  wird geschildert, unter besonderer Berücksichtigung der Bedeutung des Experimentes für die Demonstration des Gesetzes der konstanten Proportionen. (Ann. Guébbard-Séverine 6. 111—18. 1930. Oldenburg.) SKALIKS.
- Tad. v. Estreicher, Zur Geschichte der angeblichen Entstehung von Wasser aus Luft**. (Vgl. LIPPMANN, C. 1932. I. 2.) Weitere Bemerkungen. (Chem.-Ztg. 55. 784. 10/10. 1931.) EDENS.
- P. Walden, Zur Geschichte der angeblichen Entstehung von Wasser aus Luft**. (Vgl. LIPPMANN, C. 1932. I. 2.) (Chem.-Ztg. 55. 819. 24/10. 1931.) EDENS.
- Edmund O. von Lippmann, Zur Geschichte der angeblichen Entstehung von Wasser aus Luft**. (Vgl. vorst. Ref.) (Chem.-Ztg. 55. 819. 24/10. 1931.) EDENS.
- T. S. Patterson, John Mayow in zeitgenössischer Auffassung. Ein Beitrag zur Geschichte der Atmung und Verbrennung**. In neuerer Zeit wird JOHN MAYOW (1643 bis 1679) öfters die Entdeckung der Bedeutung des Luftsauerstoffs bei der Verbrennung u. Atmung zugeschrieben. Vf. weist nach, daß diese Ansicht durch irrtümliche Auslegung einzelner Stellen aus MAYOWS Schriften entstanden ist; die in den betreffenden Schriften verzeichneten Experimente stammen größtenteils von BOYLE, HOOKE, LOWER u. a.; die theoret. Vorstellungen MAYOWS sind rein spekulativer Natur. (ISIS 15. 47—96. 504—46. 1931. Sep.) OSTERTAG.
- H. G. K. Westenbrink, Alle und neue Einblicke in das Wesen der Atmung**. Eine Zusammenfassung in Vortragsform. (Chem. Weekbl. 29. 50—56. 23/1. 1932. Amsterdam, Univ.) KUNO WOLF.
- , *Die Entwicklung des Thermometers*. Histor. Darst. (Laboratory 5. Nr. 2. 17—21. 1932.) R. K. MÜLLER.
- , *Hundert Jahre organische Radikale*. Bedeutung der Unters. von LIEBIG u. WÖHLER über das Benzoyl, 1832. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 15. 45—48. 31/3. 1932.) HELLRIGEL.

**Max Speter**, *Zur hundertjährigen Geschichte des Chloroforms*. (Vgl. C. 1932. I. 2. 2922) Unterss. über die Priorität der Entdeckung des Chlf. Druckprior. für **LIEBIG** 1831. **LIEBIG-SOUBEIRANS**che Entdeckung. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 628—30. 1931. Berlin.) P. H. SCHULTZ.

**Hk. Cohen**, *Ein Jahrhundert Chloroform*. Histor. Rückblick auf die Entdeckung des Chlf. durch **SOUBEIRAN** u. **LIEBIG** u. seine allmähliche Einführung als Narkosemittel. (Pharmac. Weekbl. 69. 363—68. 9/4. 1932.) GROSZFELD.

**Charles H. La Wall**, *Die Geschichte des Chinins*. (Amer. Journ. Pharmac. 104. 24—43. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

**Joseph Rompel**, *Der Arzt Baldo und die Chinarinde*. Geschichte der Chinarinde. (Pharmac. Weekbl. 69. 382—98. 16/4. 1932.) PANGRITZ.

**L. E. Warren**, *Pharmazie und Medizin im alten Ägypten*. Schilderung auf Grund des Papyrus **EBERS** u. anderer Quellen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1065—76. 1931.) HERTER.

**Kurt Sprengel**, *Historische Abhandlungen über einige Arzneidroge aus der Zeit um 1800*. Abdrucke aus dem „Vers. einer pragmat. Geschichte der Arzneikunde“, Halle 1803, V, S. 345 ff. (Pharmaz. Presse 1931. 147—53. 165—71.) HERTER.

**Fritz Theilmann**, *Alte und neue Keramik des Orients*. (Sprechsaal 65. 200—01. 17/3. 1932.) SALMANG.

**E. Stathis**, *Die chemische Zusammensetzung prähistorischer Bronzefunde bei Ausgrabungen in Bötien*. Bemerkung dazu von **K. Ktenas**. Die gefundenen Bronzegegenstände hatten folgende Zus.: Cu 92,15—98,60%, Sn 0,08—0,87%, Pb 0,56—6,10%, As 0,15—0,23% Ni 0,14—0,18% u. Fe Spuren bis 0,18%. Die geringe Menge des Sn beweist, daß die Gegenstände zeitlich etwa aus der ersten Periode des Moustériens, der Zeit des nicht legierten Cu stammen müssen. Besonders interessant ist, daß alle Gegenstände geringe Mengen Ni enthielten, zweifellos ein natürliches Begleitement des Cu. (Praktika 6. 418—20. Nov. 1931.) FRIESE.

**William H. Baldwin**, *Die Geschichte des Nickels*. III. *Erz, Sulfid und Metall*. (II. vgl. C. 1932. I. 622.) Etwa 90% der Weltproduktion von Ni stammen aus den reichen Fundstätten im Sudbury-Bezirk in Ontario. Vf. beschreibt die Verf., welche die **INTERNATIONAL NICKEL COMPANY OF CANADA**, deren Anlagen in dem Bezirk liegen, zur Gewinnung des reinen Metalls benutzt. (Journ. chem. Education 8. 2325—40. Dez. 1931.) ASCHERMANN.

**R. S. Morrell**, *Die Entwicklung der Lack- und Farbenchemie*. Entw. der Malerei bis in die Ggw. (Paint Manufacture 2. 30—32. Febr. 1932.) SCHEIFELE.

**C. D. Mell**, *Kurzer historischer Bericht über den Waid*. Geschichte des blauen Farbstoffs aus dem *Färberwaid* (*Isatis tinctoria*), seines Anbaus u. seiner Verwendung. (Textile Colorist 54. 166—68. 202. März 1932.) FRIEDMEANN.

**Haller**, *Die Entwicklung des Zeugdruckes*. Geschichtliche Angaben über das Mechan.u. Chem. im Zeugdruck von den ersten nachweisbaren Anfängen an. Zu der der Firma **A. HOLTSMANN U. CO. G. m. b. H.**, Berlin-Charlottenburg, patentierten Verwendung von Mineralölen u. anderen KW-stoffölen im Zeugdruck wird bemerkt, daß die Verwendung von Schmieröl in Pappreserven in Koloristenkreisen lange bekannt ist. (Melliands Textilber. 13. 197—99. 253—54. Mai 1932.) SÜVERN.

**Leo Eck**, *Zur hundertjährigen Wiederkehr des Erscheinens des Buches von F. W. Lüdersdorff: Das Auflösen und Wiederherstellen des Federharzes*. In dem vor 100 Jahren erschienenen Buch **FRIEDRICH WILHELM LÜDERSDORFFS** finden sich wertvolle histor. Beobachtungen. **LÜDERSDORFF** hatte z. B. schon die zersetzungs-hemmende Wrkg. von gepulvertem S beschrieben. (Kautschuk 8. 67. April 1932.) ALBU.

**Wüstenfeld**, *Beiträge zur alten Essigliteratur*. (Vgl. C. 1932. I. 2419.) Besprechung des Buches: Herrn **DEMACHY'S** Kunst des Essigfabrikanten von **SAMUEL HAHNEMAN**, Leipzig 1787. (Dtsch. Essigind. 36. 122—23. 15/4. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

—, *Von der Urgeschichte des Bieres*. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 43. 55—57. 20/3. 1932.) KOLBACH.

**Doemens**, *Bieranalysen*. Zusammenstellung von Analysen in- u. ausl. Biere aus den Jahren 1839 bis zur heutigen Zeit. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 14—16. 1/1. 1932. München.) KOLBACH.

**René Pique**, *Das Brot und die Müllerei in der Antike*. Histor. Überblick über Brot- u. Mehlherst. nach der alten Literatur. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 785—808. März 1932.) HAEVECKER.

**V. A. Pertzoff und B. Bell**, *Ein historischer Rückblick über die ersten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Caseins*. Besprechung der Arbeiten von 1669 (DE CLOS) bis 1866 (MILLON u. COMMAILLE). (Lait 12. 161—72. März 1932. Harvard, Univ., Nordamerika.) GROSZFELD.

**Emile André**, *Geschichte der Entwicklung der Chemie der Fette*. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1—29. 145—70. Febr. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Reispapier: eine alte chinesische Gabe an die Zivilisation*. Geschichtliche Abhandlung mit Abbildungen. (Paper-Maker 83. Transact. 167—72. 1/4. 1932.) FRIEDE.

**O. Stutzer**, *Die ältesten Erdölsonden*. Vf. stellt fest, daß im April 1858 im hannoverschen Erdölgebiet die erste Bohrung angesetzt wurde, sie blieb aber 1859 in 110 Fuß Tiefe an einem Granitblock stecken. Diese Bohrung ist also älter als die Bohrung von Titusville, die 1859 von Colonel DRAKE niedergebracht wurde. Noch älter sind die Bohrungen im Great Kanawha Valley (West Virginien), die 1808 schon fündig wurden, als man auf Salz bohrte. 1814 geschah dasselbe in Ost-Ohio, wo man in 475 Fuß Tiefe auf Erdöl traf u. dieses Öl wirtschaftlich verwertete. Vf. gibt einen Überblick über die Erdölfunde in den späteren Jahren u. stellt damit fest, daß man schon vor 1859 Sonden erhoben hatte, die aber keinen Impuls zur Entw. der Erdölindustrie gaben. (Petroleum 28. Nr. 18. 10. 4/5. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Erich Stenger**, *Joseph von Herres und die Frühgeschichte der Photographie in Wien 1840—1841*. (Photogr. Korrespondenz 68. 68—71. April 1932. Berlin.) LESZYNSKI.

**Alwin Mittasch und Erich Theis**, *Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse*. Berlin: Verl. Chemie [Komm.: Haessel Comm.-Gesch., Leipzig] 1932. (278 S.) gr. 8. Lw. nn. M. 18.50.

**Alfred Schmidt**, *Die Kölner Apotheken von der ältesten Zeit bis zum Ende der reichsstädtischen Verfassung*. 2., verm. u. verb. Aufl. Köln: Verl. d. Köln. Geschichtsvereins; Creutzer in Komm. 1931. (X, 164 S.) 4. = Veröffentlichungen d. Köln. Geschichtsvereins. 6. M. 8.—.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**V. F. Payne**, *Ein Vergleich der Vorlesungsdemonstration mit der individuellen Laboratoriumsarbeit*. I. *Die Literatur*. Die in der Literatur verzeichneten Meinungen über den Wert eines chem. Unterrichts ausschließlich durch Demonstrationen des Lehrers im Vergleich mit dem durch Arbeit der einzelnen Schüler im Laboratorium werden zusammengestellt. (Journ. chem. Education 9. 932—39. Mai 1932. Lexington, Kentucky, Pennsylvania College.) SKALIKS.

**Richard J. De Gray**, *Genauigkeit gewisser physikochemischer Experimente*. Anwendung der Fehlertheorie auf eine Reihe im Unterricht vorkommender Molekulargewichtsbest. (Journ. chem. Education 9. 903—06. Mai 1932. Bethlehem, Penns., Lehigh Univ.) SKALIKS.

**Martin Kilpatrick jr.**, *Der Unterricht in der Theorie der Dissoziation der Elektrolyte*. I. *Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Elektrolytlösungen*. (Journ. chem. Education 9. 840—44. Mai 1932. Philadelphia, Penns., Univ. of Penns.) SKALIKS.

**Ben H. Peterson**, *Eine Anordnung zur relativen Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten*. Einfache Demonstrationsvorr. mit Milliamperemeter. (Journ. chem. Education 9. 923—24. Mai 1932. Cedar Rapids, Iowa, Coe College.) SKALIKS.

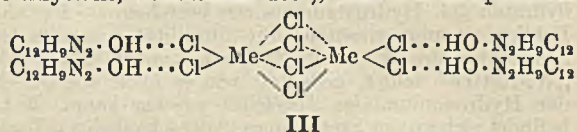
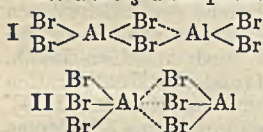
—, *Auszug aus dem zweiten Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie*. (Vgl. C. 1932. I. 2805.) (Angew. Chem. 45. 323—24. 30/4. 1932.) R. K. M.

**R. Mecke**, *Zur Frage der Atomgewichtsnormen*. Aus der Messung des Isotopenmischungsverhältnisses  $O^{16}:O^{17}:O^{18} = 630:1:0,2$  (mit 10% Genauigkeit) (vgl. C. 1931. II. 534) wird das At.-Gew. des gewöhnlichen O zu  $16,0035 \pm 0,0003$ , wenn  $O^{16} = 16,000$  gesetzt wird. Die massenspektroskop. bestimmten At.-Geww. sind also um den Faktor 1,00022 größer als die chem. ermittelten. Dieser Unterschied spielt bei der Unt. von Kernstrukturen (Packeffekt) besonders bei hohen At.-Geww. schon eine Rolle. Als Bezugssysteme für physikal. Betrachtungen werden diskutiert: 1. H ist als Einheit ungeeignet, weil dadurch die angenäherte Ganzzahligkeit so vieler Isotopen verloren geht: 2. He = 4,000 könnte gewählt werden, da es isotopenfrei ist. 3.  $O^{16}$  als Bezugsmasse erfordert die Multiplikation der chem. At.-Geww. mit 1,00022. 4. Man könnte jedem Element die Strukturformel aus Protonen,  $\alpha$ -Teilchen, Elektronen geben u. den Massendefekt als Wärmetönung der Kernrk. dazu schreiben. ASTON hält bei dem augenblicklichen Stand der Meßgenauigkeit die Einführung eines neuen

At.-Gew.-Systems für verfrüht; Vf. teilt diesen Standpunkt nicht u. schlägt 3. als Lösung vor. (Physikal. Ztschr. 33. 49—50. 1/1. 1932. Heidelberg, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

**Waldemar M. Fischer und Alfred Taurinsch**, *Über die Valenzverhältnisse der Halogenide der dritten, vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems*. Vf. hatten kürzlich (C. 1931. I. 2043) festgestellt, daß organ. Säurehalogenide mit Arylazophenolen, insbesondere p-Oxyazobenzol, Molekülverb. geben, wobei auf 1 Mol. Arylazophenol ein Halogenatom kommt. Sie übertragen diese Rk. auf die den Säurechloriden ähnlichen Halogenide der 3., 4. u. 5. Vertikalreihe des period. Systems. Dabei konnte die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit (energet. u. räumliche) verschiedener Halogenatome im gleichen Mol. geprüft werden. Bortrichlorid, Aluminiumchlorid u. Aluminiumbromid geben in verd. CS<sub>2</sub>-Lsgg., wo sie monomolekular sind u. kein Moment besitzen (ULICH, C. 1931. II. 2106), Doppelverb. mit 3 Moll. des Oxyazobenzols, rote Krystalle vom Zers.-Punkt 153° bzw. dunkelroter Nd. vom Zers.-Punkt 170° bzw. dunkelrote Krystalle, Zers.-Punkt 155°. In konz. Bzl.-Lsg. ist das AlBr<sub>3</sub> dimer u. besitzt nach FAJANS (C. 1929. I. 5) die Formel I. Dementsprechend nimmt das Doppelmol. hier 4 Moll. Azoverb. auf (Zers.-Punkt 160°), in konz. CS<sub>2</sub>-Lsg. hingegen nur 3, was der von WALDEN u. von MADELUNG (C. 1922. III. 94) diskutierten Formel II (mit 3 „freien“ Br-Atomen) entspricht (rote Krystalle, Zers.-Punkt 184—190°). In konz. CS<sub>2</sub>-Lsg. gibt BCl<sub>3</sub> eine Verb. 2 BCl<sub>3</sub>·4 Azophenol (rote Krystalle, Zers.-Punkt 166°), muß also entsprechend



I gebaut sein. In Ä., in dem es sich unter Wärmeabgabe monomer löst (Bldg. eines Ätherats), gibt AlBr<sub>3</sub> gleichfalls eine Verb. mit 2 Moll. Oxyazobenzol (Zers.-Punkt 175°), entspricht also I, während AlCl<sub>3</sub> gemäß Formel II 1,5 Mol. Azoverb. aufnimmt (dunkelrotbrauner Nd., Zers.-Punkt 184°). SiCl<sub>4</sub>, das in CCl<sub>4</sub> kein Moment besitzt (BERGMANN u. ENGEL, C. 1931. II. 1540) u. demnach symm. gebaut ist, addiert in Bzl. 4 Moll. Oxyazobenzol (roter mkr. Nd. vom Zers.-Punkt 163°), aber 8 Moll. Benzolazo- $\alpha$ -naphthol (schwarzviolette Krystalle, Zers.-Punkt 200°). Siliciumchloroform addiert in Bzl. drei Moll. Oxyazobenzol (roter mkr. Nd., Zers.-Punkt 166°). — TiCl<sub>4</sub>, das kein Moment hat (ULICH u. NESPITAL, C. 1931. II. 1985; BERGMANN u. ENGEL, l. c.), danach also 4 gleichwertige Cl-Atome besitzt, gibt in CS<sub>2</sub> eine Verb. mit 1 Mol. Oxyazobenzol (rotbrauner Nd., Zers.-Punkt ca. 230°), in Ä. eine solche mit 2 Moll. (schwarze Krystalle, Zers.-Punkt 215°). Das Verh. in CS<sub>2</sub> entspräche eher einer trigonalen Pyramide als einem Tetraeder. Zinntetrachlorid, das nach ULICH u. NESPITAL das Moment 0, nach BERGMANN u. ENGEL 0,8 hat, gibt in verd. Bzl.-Lsg. (1:2000) eine Verb. mit 1 Mol. Oxyazobenzol (hellroter Nd., Zers.-Punkt 50—55°), in konz. eine solche mit 2 Moll. (roter Nd.), für die die Formel III angenommen wird. SnBr<sub>4</sub> in konz. CS<sub>2</sub>-Lsg. gibt gleichfalls einen roten Nd. mit 2 Moll. Oxyazobenzol (Zers.-Punkt 65°) u. ThCl<sub>4</sub> einen analogen rotvioletteten vom Zers.-Punkt 210°. Zinnchlorür nimmt in Ä. 0,5 Mol. Benzolazophenol auf (gelber Nd., Zers.-Punkt 110—112°), was auf komplexe Natur des Chlorids zurückgeführt wird. PBr<sub>3</sub> u. AsCl<sub>3</sub>, für die Vf. aus den Dipolmessungen von BERGMANN u. ENGEL fast ebenen Bau, somit völlige Gleichwertigkeit der Halogenatome herauslesen, geben in Ä. Verb. mit 3 Moll. Oxyazobenzol (roter bzw. violettrotbrauner Nd., Zers.-Punkt 163—164 bzw. 175—176°). Phosphorpentachlorid, für das BERGMANN u. BONDI (C. 1930. I. 3656; 1931. II. 1138) tetragonale Pyramidenstruktur u. Sonderstellung eines Chloratoms annehmen, MILOBEDZKI u. KOLITOWSKA (C. 1926. II. 2642) Sonderstellung zweier Chloratome, gibt in Xylol eine Verb. mit 5 Moll. Oxyazobenzol (dunkelroter Nd., Zers.-Punkt 171—172°), ebenso mit 5 Moll. Benzolazo- $\alpha$ -naphthol (schwarzgrüner Nd., Zers.-Punkt 172°), analog Phosphorpentabromid in Ä. eine Verb. mit 5 Moll. Oxyazobenzol (roter, mkr. Nd., Zers.-Punkt 172°) bzw. Benzolazo- $\alpha$ -naphthol (blauschwarzer Nd., Zers.-Punkt 194°). Danach sind die Halogenatome alle gleichwertig, liegen also in einer Ebene (vgl. SIMONS u. JESSOR, C. 1931. II. 18; GALL u. SCHÜPPEN, C. 1930. I. 2372, sowie die Pentaphosphine von GRIGNARD u. SAVARD, C. 1931. I. 3230). SbCl<sub>5</sub> hingegen gibt in Bzl. eine Verb. mit 1 Mol. Oxyazobenzol (roter Nd., Zers.-Punkt 151°). Phenoxyphosphortetrachlorid addiert 4, Diphenoxyphosphortrichlorid 3 Moll. Oxyazobenzol (roter Nd. vom Zers.-

Punkt 170—173°, bzw. dunkelrote Krystalle vom Zers.-Punkt 170—174°). Zinntetra-jodid u. Arsen-trijodid addieren Benzol-azo-phenol nicht, wohl aber Phosphor-trijodid u. zwar 2 Moll. (rotbrauner Nd., Zers.-Punkt 96°). Schließlich wird beschrieben die Doppelverb. von 3SbCl<sub>5</sub> mit 2 Benzolazophenol (roter Nd. vom Zers.-Punkt 124°) u. die von Phenoxyphosphordichlorid mit 2 Moll. Azoverb. (roter Nd. vom Zers.-Punkt 171°). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 309—20. 20/4. 1932. Riga, Univ.) BERG.

**A. Hantzsch**, *Über Säurehydrate und Hydroxoniumsalze*. Es wird die Konst. der wasserreichen Hydrate u. der Hydroxoniumsalze der verschiedensten Klassen der Säuren im wesentlichen auf Grund von Aciditätsbestst. diskutiert. Im einzelnen wurden behandelt: Die Verb. der Perchlorsäure mit W., die Hydrate der Sulfonsäure R·SO<sub>3</sub>H, n H<sub>2</sub>O (einschließlich der Schwefelsäure), die Hydrate der Salpetersäure, die Hydrate der Carbonsäuren R·CO<sub>2</sub>H, n H<sub>2</sub>O, die Hydrate der O-freien Halogenwasserstoffe (bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden). — Der Einfluß der Temp. auf die Beständigkeit der Hydroxoniumsalze äußert sich in einer Spaltung in Säure u. W. In wss. Lsgg. vorhandene Gleichgewichte von Hydroxoniumsalzen u. Säurehydraten verschieben sich bei steigender Temp. immer stärker auf die Seite der Säurehydrate. Die Existenz homogener Hydroxoniumsalze ist auf den festen Zustand beschränkt, d. h., daß die FF. derselben ihre Zers.-Punkte sind, bei denen sie W. abgeben, in dem sich die wasserärmeren Oxoniumsalze lösen oder partiell in Säurehydrate übergehen u. dann im verflüchtigten Zustand aus in Säurehydraten gel. Hydroxoniumsalzen bestehen. — Die chem. Ursache der Existenz von Polyhydroxoniumsalzen u. ihre Stabilität sogar im festen Zustande wird durch die Assoziation des W. im fl. Zustand, wonach es als solches u. auch in seinen Verb. „W.-Ketten“ bildet, gedeutet, wie es auch aus der Betrachtung der Konfiguration der Hydroxoniumsalze abgeleitet werden kann. Das O-Atom des Kations [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> befindet sich an der Spitze eines gleichschenkeligen Dreiecks, während seine 3 H-Atome in den Ecken der ein gleichseitiges Dreieck bildenden Basis dieses Tetraeders angeordnet sind. Sowohl das Kation [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> wie auch das analog gebaute NH<sub>3</sub> haben die Tendenz, in gesätt. Moll. von größerer Symmetrie überzugehen: Das NH<sub>3</sub> kann Moll. von größerer Symmetrie durch Addition von Säure, das Hydroxonium dagegen nur durch Addition von H<sub>2</sub>O erzeugen, um ein stabileres Kation zu bilden, wobei das „Dihydroxonium“-Kation noch weitere W.-Moll. unter Bldg. von Polyhydroxoniumsalzen anzulagern vermag. Die Verschiedenheit der alkoh. u. äther. Lsgg. der Säuren von den wss. wird gleichfalls durch die Existenz von Polyhydroxoniumsalzen erklärt. Das „Rauchen“ der starken Säuren an feuchter Luft wird durch Hydroxoniumsalz-bldg. gedeutet u. der saure Geschmack der Säuren auf das Hydroxoniumion zurückgeführt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 163—79. 8/4. 1932. Leipzig, Univ., Chem. Inst.) KLEVER.

**Gustav F. Hüttig**, *Die verschiedenartigen Bindungen des Wassers mit besonderer Berücksichtigung der osmotischen Bindungen in Gelen. (Oxyhydrate und aktive Oxyde. XLVIII.)* (XLVII. vgl. ROSENKRANZ, C. 1932. I. 653.) Zusammenfassende Übersicht über die verschiedenartigen Bindungen des W., vorwiegend auf Grund der Zustandsdiagramme (Entwässerungskurven) u. der röntgenspektroskop. Charakteristik, mit einer systemat. Darst. der Typen der W.-Bindungen. (Kolloid-Ztschr. 58. 44—61. Jan. 1932. Prag, Deutsche techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.) KLEVER.

**Bedrich Macku**, *Affinität chemischer Reaktionen*. Vf. leitet, ausgehend von der Gleichung  $dS - (dU + p dv)/T \geq 0$  die VAN' T HOFFsche Formel für die Affinität chem. Rkk. ab. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1932. Nr. 151. 1—14. Tschech.) Lo.

**H. Pelzer** und **E. Wigner**, *Über die Geschwindigkeitskonstante von Austauschreaktionen*. Der Verlauf von Austauschrkk. wird quantenmechan. beschrieben, wobei von den Ansätzen von LONDON ausgegangen wird. Bei der Annäherung eines Atoms an ein Mol. werden in diesem die Kräfte gelockert u. bei weiterer Annäherung kann die Bindung gel. u. eine neue hergestellt werden, ohne daß ein Quantensprung auftritt: Adiab. verändern sich die Elektronenbahnen als Funktion der Kernabstände. Für die Rk.  $H_2^{para} + H \rightarrow H_2^{ortho} + H$  kann der Verlauf der Potentiale quantitativ verfolgt werden; die Berechnung von EYRING u. POLANYI wird allgemeiner angesetzt u. wellenmechan. auch für schräge Stöße durchgeführt. Es ergibt sich für die Geschwindigkeit der Rk. ein ster. Faktor von ca.  $1/40$  u. eine Aktivierungswärme von 6600 cal — in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Verss. (GEIB u. HARTECK). Als Bedingung für den adiab. Verlauf von Rkk. (ohne Elektronensprung) wird angegeben, daß die Anregungsterme der Atome energet. hoch über den Grundzuständen

liegen sollen, die zur Mol.-Bldg. Anlaß geben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 15. 445—71. Febr. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie.) BEUTL.

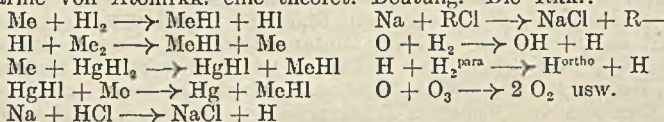
**Farrington Daniels**, *Tagung über die Kinetik homogener Reaktionen. Einleitung zur Tagung.* Einteilung des Themas der 82. Tagung der Amerikan. Chem. Ges. in Buffalo im September 1931. (Chem. Reviews 10. 1—10. Febr. 1932. Madison, Wisconsin, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) FARKAS.

**Louis S. Kassel**, *Die Dynamik monomolekularer Reaktionen.* Die Aktivierung der Moll. erfolgt bei monomol. Rkk. durch Stöße. Bei der Berechnung der Energieverteilung der Moll. ist die Zahl ihrer inneren Freiheitsgrade zu berücksichtigen. Der Energieaustausch beim Zusammenstoß ist bei den einzelnen Rkk. verschieden: Bei der  $N_2O_5$ -Zers. wird die Energie bei jedem Stoß ausgetauscht, bei der Zers. von verschiedenen Äthern ergibt die Berechnung keinen bestimmten Wert, bei der Isomerisierung von Dimethylmaleat ist die Stoßausbeute des Austausches  $10^{-4}$ . Von den Fremdgasen haben die einatomigen Gase die kleinste aktivierende Wrkg., da sie nur kinet. Energie austauschen können, unter den zweiatomigen ist  $H_2$  am wirksamsten, vermutlich wegen seiner hohen Aufnahmefähigkeit für Rotationsenergie, komplizierte Moll. sind auch meist wirksam. Ob beim Elementarprozeß der monomol. Rk. nur eine einzige Bindung gel. wird, ist noch nicht sichergestellt, die meisten Rkk. sind vom Typus  $A + B \rightarrow C + D$ . Je nachdem, ob die monomol. Rk. mit oder ohne Quantensprung vor sich geht, kann die Rk. entweder als AUGER-Prozeß oder als ein (mechan.) Spalten des Mol. an der schwächsten Stelle infolge Energieanhäufung aufgefaßt werden. (Chem. Reviews 10. 11—25. Febr. 1932. Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. Bureau of Mines, Experiment Station, Phys. Chem. Section.) FARKAS.

**Hermann C. Ramsperger**, *Experimentelle Prüfung der Theorien der monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeit.* Bei Druckerniedrigung nimmt bei genügend tiefen Drucken die Geschwindigkeitskonstante einer monomol. Rk. ab, da durch die Abnahme der Zusammenstöße die Aktivierung der Moll. nicht mehr mit der Rk.-Geschwindigkeit Schritt halten kann. Für die monomol. Rk. kommen 3 Theorien in Frage: I. Sobald die Gesamtenergie des Mol. den Wert  $\epsilon_0$  überschritten hat, ist es akt., dabei ist die Rk.-Geschwindigkeit von Lokalisation u. Größe der Überschußenergie unabhängig. II. u. III. Ein Mol. ist akt., wenn es die Energie  $\epsilon > \epsilon_0$  besitzt u. wird erst reaktionsfähig, wenn die Energie in 1 (Theorie II.) bzw. 2 (Theorie III.) Quadrattermen lokalisiert ist. Die Rk.-Geschwindigkeit ist von der Energie  $\epsilon$  abhängig. Es wird gezeigt, daß die Rk.-Geschwindigkeitskonstante bei Druckerniedrigung nach Theorie I. bei allen Temp. gleichmäßig, nach Theorie II—III. bei höheren Temp. schneller abnimmt. Ein Vergleich des experimentellen Materials der Theorie ergibt, daß die Theorien der lokalisierten Energie auch in jenen Fällen den Tatsachen entsprechen (z. B. Zers. von Azomethan), in welchen die Theorie I. vorsagt. (Chem. Reviews 10. 27—48. Febr. 1932. Pasadena, Calif., Calif. Inst. of Technology, GATES Chem. Lab.) FARKAS.

**Bernard Lewis**, *Gasexplosionen und ihre Kinetik.* Zusammenfassender Bericht über Explosionsrkk. Es werden vom Standpunkt des Kettenmechanismus eingehend behandelt die Rkk.:  $H_2 + O_2$ ,  $CO + O_2$ ,  $CS_2 + O_2$ ,  $P + O_2$ ,  $S + O_2$ ,  $H_2 + Cl_2$ ,  $H_2 + Cl_2O$ , Zers. von  $O_3$  (durch  $Br_2$  u.  $HBr$  sensibilisiert). (Chem. Reviews 10. 49—89. Febr. 1932. Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. Bureau of Mines, Experiment Station, Explosives Section.) FARKAS.

**G. B. Kistiakowsky**, *Die Geschwindigkeit von Atomreaktionen.* 1919 wurde von HERZFELD, CHRISTIANSEN u. POLANYI gefolgert, daß die Atomrkk. vom Typus  $A + B \rightarrow C + D$  eine kleine Aktivierungswärme haben. Im Laufe der Zeit konnte diese Theorie vielfach experimentell bestätigt werden, LONDON gab auch der Aktivierungswärme von Atomrkk. eine theoret. Deutung. Die Rkk.:



haben alle Aktivierungswärmen von 0—8 kcal. Der ster. Faktor dieser Rkk. liegt in der Nähe von 1, aber es kommen auch Werte wie  $10^{-1}$  ( $Na + [CN]_2$ ) vor. Eine andere Art von Atomrkk. sind die Additionsrkk. vom Typus  $A + B \rightarrow AB$ . Eine solche Rk. findet entweder im Dreierstoß statt (Rekombination von  $H_2$ ) oder als Umkehrung des monomol. Zerfalls oder der Prädissoziation (Rekombination von größeren Radikalen) bzw. der „Dissoziation im Elementarakt“, im letzteren Falle wird gleich-



zeitig Licht emittiert (die Bldg. von Halogenmoll. bei der Verbrennung von Halogenwasserstoffen). (Chem. Reviews 10. 91—102. Febr. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ., Dep. of Chem.)  
FARKAS.

**Henry Eyring**, *Quantenmechanik und chemische Reaktionen*. (Vgl. C. 1931. I. 3433; II. 1810.) Es wird gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, aus Mol.-Daten die Aktivierungswärme gewisser Rkk. theoret. zu berechnen. Bei Rkk. in welchen mehrere Elektronen gleichzeitig Partner wechseln, wird die Rechnung kompliziert. Wesentlich bei der Berechnung ist die Aufteilung der Bindungsenergie der reagierenden Moll. in Wechselwirkungsenergie u. COULOMBSche Energie, was aber oft nur schätzungsweise geschehen kann. (Chem. Reviews 10. 103—23. Febr. 1932. Princeton, New Jersey, Univ., Dep. of Chem.)  
FARKAS.

**Oscar Knefler Rice**, *Der Mechanismus des Energieaustausches bei monomolekularen Reaktionen*. Nach der Theorie monomol. Rkk. fällt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit abnehmendem Druck  $p$  ab, sobald  $p = k/aW$  wird, dabei ist  $a$  eine für die kinet. Stoßzahl charakterist. Größe u.  $W$  der Bruchteil der Moll., der akt. ist. Der nach dieser Formel berechnete Grenzdruck stimmt bei der Zers. von Azomethan, Methylisopropylidimid,  $N_2O$  u.  $N_2O_5$ , dagegen nicht für die Zers. von Prionaldehyd, verschiedenen Äthern etc., bei welchen Rkk. der Abfall von  $k$  bei viel höheren Drucken einsetzt. Der Grund dafür kann darin liegen, daß entweder der Energieaustausch beim Zusammenstoß oder die Energieübertragung im Mol. selbst gehemmt ist. Die aktivierende Wrkg. von  $H_2$ -Zusatz scheint für die letztere Möglichkeit zu sprechen. Quantenmechan. Berechnungen ergeben, daß bei der Wechselwrkg. eines schwingenden u. eines frei bewegten H-Atoms bevorzugter Energieaustausch mit einer Wahrscheinlichkeit von einigen % vor sich geht. (Chem. Reviews 10. 125—34. Febr. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ., Dep. of Chem.)  
FARKAS.

**F. O. Rice**, *Die Reaktionen gasförmiger organischer Moleküle*. Vf. bespricht die einzelnen Rkk. organ. Moll. in der Gasphase u. zwar: Einw. von Atomen auf KW-stoffe u. Halogenverb., Bldg. u. Rkk. der KW-stoffradikale, Zerfall der KW-stoffe, Aldehyde, Ketone, Äther, N-Verb., Polymerisation, Chlorierung u. Oxydation. Während der Rk.-Mechanismus der letzteren 3 Rkk. Kettencharakter hat, sind die organ. Zers.-Rkk. Beispiele für eine monomol. Rk. Besondere Förderung hat die Erforschung der organ. Gasrkk. durch die Unters. der obengenannten Atomrkk. u. Radikalrkk. erfahren. (Chem. Reviews 10. 135—59. Febr. 1932. Baltimore, Maryland, JOHN HOPKINS Univ., Dep. of Chem.)  
FARKAS.

**William C. Bray**, *Der Reaktionsmechanismus in wässrigen Lösungen, Beispiele für Gleichgewichte und stationäre Zustände*. Es wird an Hand der von ABEL u. SCHMID untersuchten Zers. von  $HNO_2$  (C. 1928. II. 517) u. der BRAY u. LIVINGSTONSchen  $H_2O_2 + HBr$ -Rk. gezeigt, daß es in gewissen Fällen gelungen ist, die bei den Rkk. in Lsgg. auftretenden Zwischenprod. zu identifizieren u. dadurch den aus verschiedenen Stufenrkk. aufgebauten Rk.-Mechanismus sicherzustellen. Die erste Rk. ist ein Beispiel für das Vork. eines Gleichgewichtes in einer Rk.-Folge, die zweite für das Auftreten eines stationären Zustandes. Ferner werden die von verschiedener Seite studierten Rkk. zwischen  $H_2O_2$ ,  $J'$  u.  $JO_3'$  u. verwandte Rkk. besprochen. (Chem. Reviews 10. 161—77. Febr. 1932. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)  
FARKAS.

**Victor K. La Mer**, *Reaktionsgeschwindigkeit in Ionensystemen*. Zusammenfassende Darst. der Theorien u. der Ergebnisse auf dem Gebiete der Rkk. in Ionensystemen. (Chem. Reviews 10. 179—212. Febr. 1932. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)  
FARKAS.

**Martin Kilkpatrick jr. und Mary L. Kilkpatrick**, *Säure- und Basenkatalyse*. Eine Anzahl von Rkk. in Lsgg. zeigen allgemeine Säure- u. Basenkatalyse, wobei Säure (S) u. Base (B) durch die von BRÖNSTED u. LOWRY gegebene Formel  $S \rightleftharpoons B + H'$  definiert wird. Bei der Mutarotation von Glucose, Hydrolyse von Orthoestern,  $J_2 +$  Acetonrk. u. der Auflösung von Mg in Säuren besteht zwischen der katalyt. Konstanten  $k$  u. der Dissoziationskonstante der Säure bzw. Base  $K$  innerhalb eines Bereiches von mehreren Zehnerpotenzen die Beziehung  $k = GK^x$  ( $G$  ist eine Konstante,  $x$  ist von der Größenordnung 1). Nach BRÖNSTED beruht die Gültigkeit der obigen Formel auf der Analogie zwischen Säurekatalyse u. Säuredissoziation bzw. Basenkatalyse u. Basenassoziation. Nach der Theorie sollte man bei den verschiedenen Rkk. eine Konstanz des Exponenten  $x$  erwarten, was aber nicht zutrifft. Über den Temp.-Koeffizienten der katalyt. Rkk. weiß man noch wenig. In manchen Fällen zeigt sich ein großer Unterschied zwischen dem Temp.-Koeffizienten der un-

katalysierten u. dem der katalysierten Rk. (Hydratisierung von Essigsäureanhydrid), in anderen (Mutarotation von Glucose) dagegen nicht. (Chem. Reviews 10. 213—27. Febr. 1932. Philadelphia, Pennsylvania, Univ., Lab. of Phys. Chem.) FARKAS.

**George Scatchard**, *Statistische Mechanik und Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen*. Es werden mit Hilfe der statist. Methode auf Grund der DEBYESchen Theorie Salz-u. Lösungsm.-Effekte verschiedener bimolekularer Rkk. berechnet u. diskutiert. (Chem. Reviews 10. 229—40. Febr. 1932. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology, Research Lab. of phys. Chem.) FARKAS.

**E. A. Molewyn-Hughes**, *Die Kinetik gewisser bimolekularer Reaktionen in Lösungen*. Es wird gezeigt, daß es eine ganze Reihe von Rkk. in Lsgg. gibt, deren Rk.-Geschwindigkeit mit der Geschwindigkeit der entsprechenden (hypothet.) Gasrk. größenordnungsmäßig übereinstimmt. Der Vergleich wird derart ausgeführt, daß aus der Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit die Aktivierungswärme der Rk. in der Lsg. ermittelt u. dann auf Grund dieser Aktivierungswärme die Geschwindigkeitskonstante der hypothet. Gasrk. berechnet wird. Bei der Umwandlung von  $\text{NH}_4\text{CNO}$  in Harnstoff in wss. Lsg., den Rkk. zwischen Na-Äthylat, -Phenolat u. -Naphtholat mit Halogenalkylen, sowie anderen Umsetzungen in organ. Lösungsm. usw. beträgt das Verhältnis der berechneten Geschwindigkeitskonstanten zur gefundenen 0,1—100, was darauf deutet, daß die Rkk. nicht sehr stark durch Lösungsm.-Effekte, Desaktivierung u. dgl. beeinflußt werden. Andererseits verläuft die Bldg. der Ammoniumbasen aus Aminen u. Halogen-KW-stoffen  $10^4$  bis  $10^9$ -mal langsamer als die entsprechende Gasrk. Es werden die möglichen Ursachen dieses Verh. (Desaktivierung, mehrere innere Freiheitsgrade, Komplexbldg. mit Lösungsm.-Moll.) diskutiert, doch reichen diese zur vollständigen Erklärung nicht aus. (Chem. Reviews 10. 241—63. Febr. 1932. Oxford, Univ., Magdalen College.) FARKAS.

**G. Gopala Rao und N. R. Dhar**, *Die Strahlungshypothese chemischer Reaktionen und die Annahme der Grenzwellenlänge*. Nach der von DHAR (C. 1930. I. 14) modifizierte Strahlungstheorie der chem. Rkk. stellt die aus der Aktivierungswärme berechnete Wellenlänge die Grenze dar, oberhalb deren (lange Wellen) Licht nicht mehr auf die Rk. einwirkt. Diese Annahme wird an mehreren photochem. Rkk. mit meßbarer Dunkelrk. geprüft. Die Quantenausbeute nimmt mit steigender Wellenlänge ab; durch Extrapolation wird die Wellenlänge berechnet, bei der die Quantenausbeute Null ist. Aus dem Temp.-Koeff. der Dunkelrk. wird nach der Strahlungstheorie die Grenzwellenlänge berechnet; die Übereinstimmung zwischen beiden Zahlen zeigt die Tabelle:

	Grenzwellenlänge in Å aus	
	Temp.-Koeff.	Quantenausbeute
Citronensäure + Chromsäure . . . . .	12 000	12 200
K-Oxalat + $\text{Br}_2$ . . . . .	9 400	9 600
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ . . . . .	13 000	13 500
Rohrzuckerinversion . . . . .	10 580	10 600

(Journ. physical Chem. 36. 646—51. Febr. 1932. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LOR.

**M. Wolfke und J. Mazur**, *Über zwei verschiedene Flüssigkeitszustände*. (Vgl. C. 1931. II. 3189.) Allotrope Umwandlungen im fl. Zustand sind vom molekulartheoret. Standpunkte schwer verständlich; trotzdem versuchen Vff. die anomale Temp.-Abhängigkeit der DE. mancher Fl. in der Nähe des F. durch solche Umwandlungen zu deuten. Zur Begründung werden Messungen der DE. u. der D. in der Nähe des F. durchgeführt. Die DEE. wurden mittels einer Schwebungsmethode (Wellenlänge 800 m) gemessen; die Messung der D. erfolgte in einem Dilatometer. Untersucht wurden Nitrobenzol, A. u.  $\text{CS}_2$ . Bei allen 3 Substanzen zeigt die DE.-Temp.-Kurve am F. einen Sprung, steigt dann langsam an u. durchläuft ein stark ausgeprägtes spitzes Maximum, welches nach Ansicht der Vff. ein Umwandlungspunkt ist. Diese Deutung wird durch den Gang der D.-Temp.-Kurven wahrscheinlich gemacht; denn man erhält sowohl oberhalb wie unterhalb der „Umwandlungstemp.“ einen linearen Verlauf, wobei die beiden Geraden verschieden geneigt sind; der extrapolierte Schnittpunkt beider Geraden stimmt recht gut mit den „Umwandlungstemp.“ überein. Es ist allerdings nicht gelungen, die Unstetigkeit im D.-Temp.-Diagramm direkt nachzuweisen, da in unmittelbarer Nähe der „Umwandlungstemp.“ die gemessenen Werte der D. unregelmäßig liegen. Um die bei

einer Umwandlung auftretende Umwandlungswärme zu messen, wurden Erwärmungskurven der Substanzen aufgenommen. Hierfür diente ein durchsichtiges Vakuummantelgefäß, in welchem die Fl.-Temp. mittels eines Widerstandsthermometers gemessen wurde; das Thermometer war beweglich angebracht u. diente zugleich als Rührer. Die Fl. wurde bis zum F. abgekühlt; dann wurde alle 10 sec die langsam ansteigende Temp. abgelesen. Die Verss. ergaben einen Haltepunkt an der erwarteten Stelle. Aus der mittleren Geschwindigkeit des Temp.-Anstiegs u. der Haltezeit konnte die Umwandlungswärme abgeschätzt werden. Auch die Temp.-Kurve der dielektr. Polarisation zeigt bei der Umwandlungstemp. eine Unstetigkeit; Vff. glauben auch durch vorläufige Messungen eine Unstetigkeit des Brechungsindex feststellen zu können. — Durch diese Unters. ist die Existenz allotroper fl. Zustände nachgewiesen. Die Umwandlungspunkte liegen für Nitrobenzol, A., CS<sub>2</sub> bei 9,5, —105,4, —90,0°; die Umwandlungswärmen sind 0,14, 0,07, 0,04 cal/g. (Ztschr. Physik 74. 110—27. 22/1. 1932. Warschau, Phys. Inst. d. T. H.)

EISENSCHITZ.

A. Smits, *Allotropie bei Flüssigkeiten*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 2716.) Vff. diskutieren auf Grund seiner Theorie die Ergebnisse von MAZUR u. WOLFFKE an Ä., CS<sub>2</sub> u. Nitroblz. (vgl. vorst. Ref.). Es wird geschlossen, daß die gefundenen Eig.-Änderungen nicht diskontinuierlich sind oder daß die Verb. nicht rein waren (was für Nitroblz. bereits aus dem F. hervorgeht). Vff. betrachtet nun den Einfluß von Verunreinigungen (W.) auf den Verlauf der Temp.-Eig.-Kurven zweier verschiedener fl. Phasen eines Stoffes. Es geht daraus hervor, daß eine Verunreinigung der Präparate die von WOLFFKE u. MAZUR erhaltenen Ergebnisse völlig erklären kann. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 35. 186—93. 1932. Amsterdam, Univ., Labor. f. allgem. u. anorgan. Chemie.)

LORENZ.

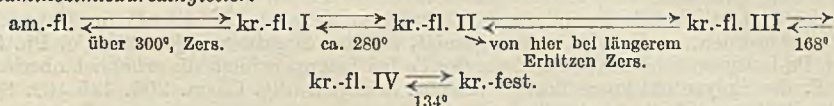
K. Herrmann und A. H. Krummacher, *Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten*. IV. (III. vgl. C. 1932. I. 2419.) Nach FRIEDEL gibt es nur zwei kristallin-fl. (kr.-fl.) Erscheinungsformen: die smekt. u. die nemat. Phase. Nach den experimentellen Ergebnissen VORLÄNDERS u. nach der Theorie von ALEXANDER u. HERRMANN (C. 1929. II. 250) existieren dagegen mehr als zwei kr.-fl. Phasen. — Vff. untersuchten zwei Substanzen, die nach der Angabe von VORLÄNDER mehr kr.-fl. Phasen aufweisen: *Phenylbenzalaminozimsäureäthylester* u. *Terephthalbisaminozimsäureäthylester*. Die Vers.-Apparatur wird beschrieben; sie erlaubte eine genaue Einstellung u. Registrierung der Temp., so daß in keinem Fall versichtlich andere Phasen aufgenommen wurden als beabsichtigt war. — Ehe die beiden genannten Substanzen studiert wurden, wurden erst einige andere Stoffe untersucht, teils um die Apparatur zu prüfen, teils um den nemat. oder smekt. Zustand der Stoffe festzustellen. — I. *Azobenzoesäureäthylester*. Temp. 118° (smekt.). Die Ergebnisse von FRIEDEL wurden vollauf bestätigt. Es wurde ein Ebenenabstand von 20,25 Å gefunden, der gut zu der aus den Atomdurchmessern berechneten Mol.-Länge 20,2 Å stimmt. Ferner Andeutung eines schwachen Halos: 4,5 Å = ungefähre Querabstand des Mol. (statist. Unordnung). Das Röntgenbild des festen Zustandes zeigte mehrere Interferenzstreifen in 1. u. höherer Ordnung, die zu einem  $d_{\text{Bragg}} = 16,3 \text{ Å}$  gehören; im Kristall müssen also die Moll. schräg zu der entsprechenden Netzebene stehen. Die amorphe Phase, oberhalb 122°, liefert nur einen schmalen Halo, der einem Abstand von etwa 20,3 Å entspricht. — II. *Phenetolazoxybenzoesäureäthylester*; amorph-fl. (am.-fl.)  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. I  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. II  $\longleftrightarrow$

kr.-fest. Bei 72° scharfe Interferenzlinien 1. Ordnung: 20,14 Å. Berechnete Länge 21,1 Å, Übereinstimmung mit dem FRIEDEL'schen Bilde also gut. Halo nicht erkennbar. Bei 82° keine scharfen Interferenzen, innerer Halo mit  $d = 20,8 \text{ Å}$ . Im Kristall  $d = 15,85 \text{ Å}$ , also ebenfalls Schräglage der Moll. — III. *Paraäthoxybenzalaminozimsäuremethylester*. am.-fl.  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. I  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. II  $\longleftrightarrow$  kr.-fest. Nur eine Aufnahme

bei 140° wurde gemacht. Scharfe Linien in 1. u. 2. Ordnung mit  $d = 21,2 \text{ Å}$ . Keine Halos. Berechnete Mol.-Länge  $\sim 22,5 \text{ Å}$ ; also auch hier Bestätigung des FRIEDEL'schen Bildes. — IV. *Phenylbenzalaminozimsäureäthylester*. am.-fl.  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. I  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. II

$\longleftrightarrow$  kr.-fl. III  $\longleftrightarrow$  kr.-fl. IV  $\longleftrightarrow$  kr.-fest. — a) kr.-fest. Eine Reihe scharfer Linien führt auf  $d = 20,83 \text{ Å}$ . Schwächere Linien entsprechen: 6,1, 4,93, 4,68, 4,3, 4,08 u. 3,09 Å. — b) kr.-fl. IV. Mehrere Ringe mit  $d = 24,2 \text{ Å}$ . Breiter Ringstreifen  $\sim d = 11,1 \text{ Å}$  bis  $d = 7,3 \text{ Å}$ . Weiterhin mehrere scharfe Ringe: 5,1, 4,62, 4,42 u. 2,58 Å. — c) kr.-fl. III. Kristalliner Ring mit  $d = 24,5 \text{ Å}$ , ferner äußerer Halo  $\sim d = \text{etwa } 4,7 \text{ Å}$ . — In der

kr.-fl. Phase I u. II u. der am.-fl. konnten keine Aufnahmen mit der Apparatur gemacht werden. — Der Zustand kr.-fl. IV erweist sich also auch röntgenograph. als diskrete Phase, unterscheidbar von der kr.-festen u. der Phase III (welche die röntgenograph. Merkmale des smekt. Zustandes aufweist). Für das Auftreten der scharfen Ringe in der Nähe der Stelle, wo bei Phase III der Halo lag, läßt die FRIEDELSCHE Anschauung keinen Grund zu. Vff. glauben zu der Annahme von reflektierenden Ebenen gezwungen zu sein, die mit den FRIEDELSCHEN (von großem Abstand) Winkel bilden. Also Rückgriff auf die ALEXANDER-HERRMANNSCHE Theorie. Das Gebilde ist dann so zu denken, daß seine Ausdehnung in a- u. b-Richtung (senkrecht zu c, der langen Mol.-Achse) eine große Zahl von Elementarörperkanten beträgt, daß es dagegen in der c-Richtung nur eine Kantenlänge dick ist: „räumliches“ (d. h. nicht „ebenes“) Kreuzgitter. Ein solches Gebilde kann sehr wohl DEBYE-SCHERRER-Ringe ergeben. — V. *Terephthal-bisaminosäureäthylester*.



a) kr.-fest.  $d = 39 \text{ \AA}$  in 1., 2. u. 3. Ordnung. Ferner  $d = 4,48, 4,36$  u.  $3,85 \text{ \AA}$ . — b)  $143^\circ$ . kr.-fl. IV.  $d = 32,8 \text{ \AA}$  in 1., 2. u. 3. Ordnung. Verwaschener Ring von  $d = 10,9-7,3 \text{ \AA}$ . Ferner noch 3 scharfe Ringe mit  $d = 5,23, 4,51$  u.  $4,31 \text{ \AA}$ . Weitere Ringe treten nicht auf! — c)  $189^\circ$ . kr.-fl. III. Innere Interferenzen dieselben,  $d = 32,8$  in 1. u. 2. Ordnung. Keine weiteren kristallinen Ringe, aber Halo mit  $d = 4,6 \text{ \AA}$ . — Ergebnisse also ähnlich wie bei IV; jedoch größerer Abstand ( $39 \text{ \AA}$ ) im kr.-festen Zustand: Schräg liegende Doppelmoll. Die VORLÄNDERSCHEN Phasen I u. II wurden nicht untersucht. — Die Richtigkeit der Anschauungen VORLÄNDERS ist hiermit bewiesen: Es gibt sehr wohl kristalline Fll. mit mehr als zwei Phasen. Es wäre notwendig, den Begriff „smektisch“ so zu erweitern, daß man zu unterscheiden hat zwischen „smekt.“ Ebenen mit Kreuzgitterordnung u. „smekt.“ Ebenen mit statist. Unordnung (bisherige FRIEDELSCHE Definition). — Ein Mechanismus für den Übergang der Substanzen IV u. V aus dem festen in den amorphen Zustand wird angegeben. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 81. 317—32. März 1932. Berlin, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

SKALIKS.

W. Baker, *Ein zweidimensionales Raumgitter?* Das von MENZIES (C. 1932. I. 2679) beobachtete Phänomen wird erklärt durch Konvektionsströme, die sich beim Wachsen der Krystalle ausbilden. Diese verursachen eine gegenseitige Abstoßung der auf der Oberfläche der Lsg. durch Oberflächenkräfte sich bewegenden Krystalle. Krystalle gleicher Größe haben gleich große Abstoßungskräfte u. ordnen sich daher zu einem hexagonalen Netz. — Dasselbe Phänomen wurde vom Vf. (weniger vollkommen) an organ. Verbb. beobachtet. (Nature 128. 1078. 26/12. 1931. Oxford, The Dyson Perrins Lab.)

SKALIKS.

Dinca Samuracas, *Einfluß des Magnetfeldes auf die Krystallisation*. Unter dem Einfluß eines Elektromagneten (Polschuhe 3 cm Durchmesser, 5 cm Abstand, Feldstärke 13000 Gauss) wird die Krystallisation aus Lsgg. von  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{MgSO}_4$  beobachtet. In 2 Vers.-Reihen läßt man konz. Lsgg. in Dewargefäßen von selbst krystallisieren, oder die Krystallisation wird durch Impfung hervorgerufen. Unter gleichartigen Bedingungen werden Blindvers. ohne Magnetfeld gemacht. Ohne Impfung bildet sich unter der Einw. des Feldes der erste Keim immer an der Seite des Gefäßes neben einem Magnetpol u. früher als ohne Feld, wo der Keim am Boden erscheint. Die Krystalle wachsen bei wirkendem Feld schneller, so daß nach gegebener Zeit im Felde mehr Krystalle vorhanden sind als ohne dieses, wie quantitativ belegt wird. Die Differenz ist am größten bei  $\text{NiSO}_4$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1225—27. 11/4. 1932.)

KRUMMACHER.

G. Tammann und A. v. Löwis of Menar, *Über das Verhalten des Poloniums bei der Krystallisation von Metallen*. Es wird das Verh. des Po bei der Krystallisation von Ag, Cu, Bi, Sb, Pb, Zn, Cd, Sn u. Te durch Ermittlung der charakterist. Einw. auf die photograph. Platte (Bldg. einer Punktfolge von sich schwärzenden AgBr-Körnern) untersucht. Die Radiogramme der Po-haltigen Metalle geben dabei die aus der Schmelze sich bildende Struktur deutlich wieder, wobei es sich zeigt, daß die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sehr viel weniger Po als die zuletzt krystallisierten ent-

halten. Fast das gesamte Po ist in sehr dünner Schicht an den Krystallitengrenzen ausgeschieden, so daß das Po vor anderen Metallen durch seine geringe Neigung zur Mischkrystallbildg. ausgezeichnet ist. Bei Betrachtung der Radiogramme u. Mk. zeigt sich einerseits, daß das Po auch in der Zwischensubstanz nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern sich an einzelnen Stellen ausgeschieden hat, von denen die Strahlung nach allen Richtungen erfolgt. Andererseits zeigt sich, daß auch in den zuerst ausgeschiedenen Krystallen einige Punktfolgen sich befinden, d. h. daß auch einige Po-Atome im Metall gel. sind. Aus der Anzahl dieser Punktfolgen wurde die Konz. des in den Metallen bei ihrer Krystallisation verbleibenden Po bestimmt. Die gesätt. Mischkrystalle enthalten demnach nur  $2,31 \cdot 10^{-11}$  bis  $5,28 \cdot 10^{-10} \%$  Po. — Als Analogon des Te sollte das Po mit anderen Metallen ähnlich Verb. wie das Te eingehen, u. diesen sollte eine erhöhte Löslichkeit in den entsprechenden Te-Verb. zukommen. Diese Erwartung (wie auch eine erhöhte Löslichkeit des Po im krystallisierten Te) konnte aus der Unters. der Po-Verteilung in Te-haltigen Metallen (Bi, Sb, Sn u. Pb) nicht bestätigt werden. — Es wird weiter gezeigt, daß bei Zugabe von je  $0,2 \%$  Cu, Pb, Sb zu fl. Po-haltigem Cd die Ausscheidung des Po bei Temp. erfolgt, die erheblich oberhalb des F. des Polytektikums liegen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 145—62. 8/4. 1932. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.) KLEVER.

**Bruce Chalmers**, *Der Zinnschrei*. Der Zinnschrei wird vom Vf. als Folge der Zwillingsbildg. angesehen. Bei der Zwillingsbildg. wird Energie frei, die als Wärmeenergie gemessen werden kann u. zum Teil als Schallenergie auftritt. — Der „Schrei“ wurde vom Vf. auch mit Cd beobachtet, jedoch mit keinem einzigen kub. Metall, wo Zwillingsbildg. nicht stattfindet. — Im Nachwort macht **E. N. da C. Andrade** darauf aufmerksam, daß die Wärmeentw. mit der Ansicht übereinstimmt, daß bei der Zwillingsbildg. die Moll. von einer Gleichgewichtslage in eine andere übergehen, um die sie dann stark gedämpfte Schwingungen vollführen. Die Schwingungsenergie tritt als Wärme u. als Strahlung mit einer Frequenz von der Größenordnung der Reststrahlen auf. Die Tatsache, daß ein akust. Ton hörbar ist, wird als Beweis dafür angesehen, daß die Zwillingsbildg. nicht über den ganzen Zwillingsbereich gleichzeitig stattfindet, denn die akust. Frequenz ist viel zu niedrig, um den Schwingungen der Moll. bzw. molekularen Einheiten zugeordnet zu werden: Die Zwillingsbildg. pflanzt sich mit Schallgeschwindigkeit fort. — Es ist möglich, daß in den Fällen, wo rasche Zwillingsbildg. ohne hörbaren Ton verläuft, trotzdem ein Ton auftritt, nur mit so hoher Frequenz, daß er nicht wahrnehmbar ist. (Nature 129. 650—51. 30/4. 1932. London, Univ. College, Physics Lab.) SKALIKS.

**E. Schmid** und **M. A. Valouch**, *Über sprunghafte Translation von Zinkkrystallen*. Bei der Dehnung reiner Zinkkrystalle wird im Bereich kleiner Verformungen ein sprunghafter Verlauf der Translation beobachtet, der als eine Erholungswrk. aufgefaßt wird. Bedeutung des Reinheitsgrades für die krit. Schubspannung. (Ztschr. Physik 75. 531—38. 20/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) SKALIKS.

**E. Goens** und **E. Schmid**, *Elastische Untersuchungen an Eisen-Einkrystallen*. Weitere Bemerkungen zu der C. 1931. II. 2829 referierten Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 37. 539—40. 1931. Berlin.) EDENS.

**Louis S. Kassel**, *The kinetics of homogeneous gas reactions*. New York: Chemical Catalog Co. 1932. (330 S.) 8. \$ 6.30.

**J. M. van der Zanden**, *Het waarom van de chemische symbolen*. Groningen; Den Haag, Batavia: J. B. Wolter 1932. (III, 28 S.) 8°. fl. —75.

### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**J. Frenkel**, *Über eine allgemeine Methode zur Behandlung unvollständiger Systeme in der Quantenmechanik*. (Physical Rev. [2] 39. 532. 1/2. 1932. Leningrad, Physiko-techn. Inst.) SKALIKS.

**W. R. Morgans**, *Eine kontinuierliche Atommatrix*. (Philos. Magazine [7] 13. 664—73. März 1932.) SKALIKS.

**D. Meksyn**, *Wellengleichungen des Elektrons in reeller Form*. (Philos. Magazin [7] 13. 834—44. April 1932. Edinburg, Univ.) DIDLAUKIS.

**William Duane**, *Die Masse des Elektrons*. Vf. bestimmt aus Messungen der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums nach der Gleichung von EINSTEIN,  $V e = h c / \lambda$ , den Wert  $h$ . Hieraus wird unter Verwendung der BOHRschen Formel für die RYDBERG-Konstante  $c R_{\infty} = 2 \pi^2 e^4 m_0 / h^3$  unmittelbar die Elektronen-

masse  $m_0 = 9,054 \cdot 10^{-28}$  bestimmt. Die in die BRAGGSche Formel eingehende Gitterkonstante des Calcits wird zu  $3,028 \cdot 10^{-8}$  cm angenommen. (Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. 18. 319—22. April 1932. Harvard Univ., Physical Res. Lab.) SKAL.

**M. Born**, *Eine Bemerkung über den Elektronenradius*. Faßt man die Streuung langwelliger Lichtes durch freie Elektronen (THOMSONSche Formel) korpuskular auf, so ergibt sich gegenüber Photonen ein Elektronenwirkungsschnitt vom Radius  $\sqrt{8/3} \cdot (e^2/m_0 c^2)$ , also von der Größenordnung  $10^{-13}$  cm, ohne eine Extrapolation elektrostatischer Gesetze auf die Dimension  $10^{-13}$ . (Naturwiss. 20. 269. 8/4. 1932. Göttingen.) DIDLAUKIS.

**E. G. Steinke** und **H. Schindler**, *Zertrümmerung von Blei durch Ultrastrahlung*. (Vgl. C. 1931. I. 216.) Dauerregistrierungen der HESSschen Ultrastrahlung mit einer Differentialapparatur gestatten, Aussagen über die spontanen Stöße zu machen. Letztere werden in dem umgebenden Panzer ausgelöst. Die hohe spezif. Ionisation der Stöße spricht für H-Kerne, ihre Reichweite wird auf 10 cm Pb geschätzt. Aus der Stoßhäufigkeit wird die Durchmessersumme der stoßenden u. gestoßenen Teilchen berechnet, die sich zu  $3 \cdot 10^{-16}$  cm ergibt, was mit Schätzungen über die Größe des H-Kerns übereinstimmt. Dieses Ergebnis ist nicht mit der Vorstellung vereinbar, daß die Ultrastrahlung primär aus Elektronen besteht, da deren Durchmesser zu  $2 \cdot 10^{-13}$  cm angenommen wird. Die Deutung der Ultrastrahlung als Quantenstrahlung ist mit der Stoßhäufigkeit vereinbar. (Ztschr. Physik 75. 115—18. 17/3. 1932. Königsberg, Physikal. Inst.) G. SCHMIDT.

**H. C. Webster**, *Die künstliche Erzeugung der Kern- $\gamma$ -Strahlung*. Die Erzeugung von Kern- $\gamma$ -Strahlen durch Auftreffen von  $\alpha$ -Teilchen ist bei folgenden Elementen: Li, Be, B, F, Na, Mg u. Al beobachtet worden. Negative Ergebnisse sind bei H, C, N, Ni, Cu u. Sn festgestellt worden. Vf. arbeitet mit 2 Methoden zum Nachweis der  $\gamma$ -Strahlung: 1. Hochdruckionisationskammer mit 80—95 Atmosphären, sowie 2. GEIGER-MÜLLER-Zählrohr. Durch Messungen der Absorptionskoeff. in Pb u. in einigen Fällen auch in Fe konnte mittels der KLEIN-NISHINA-Formel die Quantenenergien der Strahlung festgestellt werden. Die Größe des Kernabsorptionskoeff. konnte durch Vergleich der Absorptionskoeff. in Pb u. Fe geschätzt werden. Die Quantenenergien erstreckten sich von  $8 \cdot 10^6$  e-Volt für B bis  $5 \cdot 10^8$  e-Volt für Na. Durch Eichung mit einem bekannten Th (B + C)-Präparat wurde die absol. Wirksamkeit der Erzeugung der  $\gamma$ -Strahlen aus dem beobachteten Ionisationsstrom bestimmt. Für Mg beträgt die  $\gamma$ -Strahlausbeute 0,5 Quanten auf  $10^6$   $\alpha$ -Teilchen, für Be ist die entsprechende Ausbeute 30 Quanten. Außerdem untersucht Vf. die Abhängigkeit der Wirksamkeit der  $\gamma$ -Strahlung von der Restreichweite. Die für die  $\gamma$ -Strahlung wahrscheinlich verantwortlichen Prozesse werden diskutiert. In einigen Fällen kann von einem Einfangen des  $\alpha$ -Teilchens durch den Kern ohne Protonenemission gesprochen werden, während andererseits es sich um unelast. Stöße ohne Einfangen des  $\alpha$ -Teilchens handeln kann. Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß die  $\gamma$ -Strahlung durch einen sekundären Prozeß ausgelöst wird, der der Protonenemission folgt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 136. 428—52. 2/5. 1932. Cambridge, Clare Coll.) G. SCHM.

**H. Becker** und **W. Bothe**, *Die  $\gamma$ -Strahlung von Bor und Beryllium*. Die  $\gamma$ -Strahlen von B u. Be werden 1. nach der Spitzenzählermethode zur Aufnahme der Anregungskurve der  $\gamma$ -Strahlen in bezug auf die  $\alpha$ -Intensität u. 2. nach der Koinzidenzmethode, die für die Absorptionsmessungen der sekundären  $\beta$ -Strahlen dienste, näher untersucht. Die  $\beta$ -Strahlen, die durch  $\text{ThC}''$ - $\gamma$ , B- $\gamma$  u. Be- $\gamma$  ausgelöst werden, werden in 1,0 bzw. 1,2 bzw. 2,1 mm Al zur Hälfte absorbiert. Damit berechnet sich aus der bekannten Energie von  $\text{ThC}''$   $\gamma$  (=  $2,63 \cdot 10^6$  e-Volt) die Energie von B- $\gamma$  zu  $3,1 \cdot 10^6$ , die von Be- $\gamma$  zu etwa  $5 \cdot 10^6$  e-Volt. Durch weitere Verss. wird die Annahme der Vf. bestätigt gefunden, daß die Rolle der  $\gamma$ -Strahlen beim B darin besteht, daß sie die Energiebilanz des Umwandlungsprozesses in den Fällen herstellen, wo die energieärmere Protonengruppe ausgesandt wird. Im Falle der Be- $\gamma$ -Strahlung hat sich gezeigt, daß die Be- $\gamma$ -Energie unabhängig von der Energie der auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen ist, was ohne Aufgabe des Energieprinzips nur so gedeutet werden kann, daß der Kern noch Energie in bisher unbekannter Form aussendet. Bei Best. der Anregungskurve für die Be- $\gamma$ -Strahlung ergab sich, daß die Anregungswahrscheinlichkeit ein ausgeprägtes Maximum für eine  $\alpha$ -Strahlenergie von  $2,7 \cdot 10^6$  e-Volt besitzt, dann aber mit zunehmender  $\alpha$ -Energie durch ein Minimum geht, um weiterhin wieder stark anzusteigen. Das Maximum läßt auf ein breites Resonanzgebiet in der Nähe des Potentialmaximums des Be-Kerns schließen. (Naturwiss. 20. 349. 13/5. 1932. Gießen, Univ.) G. SCHMIDT.

**Richard Reinicke**, *Der tetraedrische Wirkungsbereich der Atome*. Kürzere Darst. der C. 1931. II. 1383 referierten Arbeit gleichen Inhalts. (Ann. Guébbard-Séverine 6. 141—50. 1930. München-Planegg.) SKALIKS.

**E. Abel, J. Adler, F. Halla und O. Redlich**, *Über die Krystallstrukturen der im System Sb-Cd auftretenden Verbindungen. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von M. Chikashige und T. Yamamoto*. Die Unters. von CHIKASHIGE u. YAMAMOTO (C. 1931. I. 3211) bringt im Gegensatz zu deren Behauptung keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz einer zweiten Modifikation von CdSb. Das von diesen Autoren dem CdSb zugeschriebene Raumgitter kommt dieser Verb. nicht zu. — Die von den genannten Autoren gegen das Auftreten der metastabilen Verb. Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> vorgebrachten Argumente sind nicht stichhaltig. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 398—400. 3/5. 1932. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie.) SKALIKS.

**F. Laves**, *Zur Klassifikation der Silicate. Geometrische Untersuchungen möglicher Silicium-Sauerstoffverbände als Verknüpfungsmöglichkeiten regulärer Tetraeder*. Bei Vergrößerung des Verhältnisses Si:O steigt die Dimensionszahl des SiO-Zusammenhangs (BRAGG): Gruppen → Ketten → Netze → Gitter. Es wird nun untersucht, wie hoch bezüglich unendlicher Ausdehnung die Dimensionszahl von tetraedr. Si-O-Bauverbänden sein kann. Das Problem wird zurückgeführt auf die speziellen Bedingungen genügenden Verknüpfungsmöglichkeiten regulärer, gleichgroßer Tetraeder. — Eine Kugelpackung mit der Koordinationszahl 4 wird gefunden, deren Raumerfüllung geringer ist als die Kugelpackung der Diamantstruktur. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 82. 1—14. April 1932. Göttingen, Mineralog. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**Tom. F. W. Barth und E. Posnjak**, *Silicatstrukturen vom Cristobalittypus*. II. *Die Krystallstruktur von Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>*. (I. vgl. C. 1932. I. 1626.) Die röntgenograph. Messungen der Vf. stimmen mit den früheren von WYCKOFF (C. 1927. I. 562) überein, doch ergibt die vollständige Strukturbest. ein von dem WYCKOFFschen Vorschlag etwas abweichendes Bild. Die Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen von Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> mit denen von α-Carnegieit (vgl. I., l. c.) macht ein analoges Verf. der Parameterbest. möglich. — Der Elementarwürfel hat die Kantenlänge  $a = 7,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$  u. enthält 4 Moll. Berechnete  $D. = 2,80$ . Raumgruppe  $P 2_1 3$ . 4 Ca, 4 Si, 4 Na, 4 Na<sub>II</sub> u. 4 O, sämtlich in (4f) mit den Parameterwerten  $-2,5^{\circ}, 91^{\circ}, 180^{\circ}, 270^{\circ}$  u.  $48^{\circ}$ . Die restlichen 12 O<sub>II</sub> in allgemeiner Lage mit  $x = 200^{\circ}, y = 240^{\circ}$  u.  $z = 80^{\circ}$ . — Si u. Ca haben beide die Koordinationszahl 4; sie bilden eine Si—Ca—O-Kette, welche direkt der Kette Si—Al—O in α-Carnegieit entspricht. Es ist dies der erste Fall, daß Ca in Silicaten die Koordinationszahl 4 hat. Die Na-Ionen füllen alle Lücken des Gitters, ihre Koordinationszahl ist 12, u. sie haben einen sehr großen scheinbaren Wirkungsradius (Na—O = ca. 3,1 Å). (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 81. 370—75. März 1932. Washington, Carnegie-Inst., Geophysical. Lab.) SKALIKS.

**Tom. F. W. Barth und E. Posnjak**, *Silicatstrukturen vom Cristobalittypus*. III. *Strukturelle Beziehungen zwischen Hohercristobalit, α-Carnegieit und Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die erörterten Beziehungen können, unter Verzicht auf Einzelheiten, die in der Originalarbeit zu finden sind, folgendermaßen ausgedrückt werden: Die gemeinsamen Elemente der drei Strukturen sind SiO<sub>4</sub>- bzw. AlO<sub>4</sub>-Tetraeder, welche unendliche Si—O- bzw. Al—O-Ketten bilden, welche den 6 zweizähligen Achsen eines holocdr. kub. Krystalls parallel laufen. Diese Ketten füllen nicht den ganzen Raum, sondern lassen Kanäle frei, daher ist Hohercristobalit eine „offene Struktur.“ In α-Carnegieit ist ein Teil dieser Hohlräume durch Na-Ionen ausgefüllt, u. in Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> haben wir durch weiteren Eintritt von Na-Ionen eine nahezu dicht gepackte Struktur. — Eine ähnliche Beziehung besteht in der Amphibolfamilie. Die Beziehung zwischen Tremolit u. Hornblende ist dieselbe wie zwischen Hohercristobalit u. α-Carnegieit oder zwischen α-Carnegieit u. Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>. Daher kann man annehmen, daß Cristobalit, Carnegieit u. Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> Mischkrystalle bilden können. Dies ist nach unveröffentlichten Unters. wirklich der Fall. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 81. 376—85. März 1932.) SKALIKS.

**W. H. Zachariasen**, *Bemerkung zur Krystallstruktur von Silbersulfat, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Die von HERRMANN u. ILGE (C. 1932. I. 346) behauptete starke Deformation der SO<sub>4</sub>-Gruppe durch den polarisierenden Einfluß der Ag-Atome scheint Vf. unwahrscheinlich. Vf. zeigt, daß ein Strukturmodell analog dem des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit nahezu vollkommenen SO<sub>4</sub>-Tetraedern (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist isomorph mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>!) die beobachteten

Intensitäten recht gut erklärt. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallchem., Kristallphysik 82. 161—62. April 1932. Chicago, Univ., Ryerson Physical Lab.) SKAL.

**K. Herrmann**, *Bemerkung zur Notiz von W. H. Zachariasen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt die Berechtigung des Einwandes von ZACHARIASEN zu u. stellt Intensitätsmessungen in Aussicht. Die aus Raumgruppe u. geometr. Orten der Ionen gezogenen Folgerungen bleiben unverändert. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 82. 162. April 1932.) SKALIKS.

**W. C. Pierce**, *Neuere Anwendungen von Röntgenstrahlen bei Untersuchungen der Molekularstruktur*. Kurze Darst. der Ergebnisse der Unterss. über Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen u. Fl. (Journ. chem. Education 9. 845—52. Mai 1932. Chicago, Ill., Univ.) SKALIKS.

**A. Schidlof und H. Saini**, *Versuch einer Theorie der Emission von  $\beta$ -Strahlen durch radioaktive Kerne*. Vf. gibt die Annahme der Ggw. freier Elektronen in den radioakt. Kernen auf. Werden die überzähligen Elektronen als gebunden an Teilchen mit der Ladung  $+e$  u. der gleichen M. eines  $\alpha$ -Teilchens aufgefaßt, so können aus der nicht relativist. Wellenmechanik Schlüsse auf die Prozesse im Innern des radioakt. Kernes gezogen werden. Die hypothet. Teilchen, die die überzähligen Elektronen enthielten, werden Pseudoprotonen genannt. Nach dem Verlassen des radioakt. Kerns zerfällt das Pseudoproton sofort in ein  $\alpha$ -Teilchen u. ein Elektron. Nach der Wellenmechanik muß das  $\alpha$ -Teilchen in den Kern zurückkehren. Das Elektron wird frei in Form eines  $\beta$ -Strahls, dessen Energie zwischen 0 u. einer bestimmten oberen Grenze liegt. Der Aufspaltungsort ist völlig unbestimmt. Durch die Berechnung der Zerfallskonstante von RaE einerseits sowie durch die Gleichung der Dissoziationsenergie des Pseudoprotons andererseits werden die Annahmen des Vf. bestätigt. (Helv. phys. Acta 5. 73—91. 15/4. 1932. Genf, Univ.) G. SCHMIDT.

**Lord E. Rutherford**,  *$\alpha$ -Teilchen großer Reichweite und die Entstehung der  $\gamma$ -Strahlen*. (Vgl. C. 1932. I. 2929.) Vf. berichtet über ein experimentelles Verfahren (2 Zählrohre in Kompensationsschaltung u. Verstärkervorr.), das schwache Gruppen von  $\alpha$ -Strahlen großer Reichweite zu beobachten gestattet. Im Falle von Ra C' werden außer den  $\alpha$ -Strahlen n. Reichweite noch 9 weitere Gruppen gefunden. Durch die Best. der Energie des  $\alpha$ -Teilchens in jeder dieser Gruppen wird die Energie eines der Kernzustände eines  $\alpha$ -Teilchens im angeregten Kern festgelegt. Unter der Annahme, daß zwischen den  $\alpha$ -Teilchen im Kern eine Wechselwrkg. stattfindet, folgt, daß eine Beziehung bestehen muß zwischen den Energien der  $\gamma$ -Strahlen, die von Übergängen eines oder mehrerer der  $\alpha$ -Teilchen aus den wichtigsten angeregten Zuständen herrühren. Es lassen sich Aussagen machen über Energieniveaus der  $\alpha$ -Teilchen im Innern des Kerns; bei Ra C' lassen sich 2 solcher Niveaus bestimmen, das eine bei  $6,12 \cdot 10^5$  V, das andere bei  $6,71 \cdot 10^5$  V über dem Grundniveau. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1931. 248—51. 10/2. 1932. Cambridge.) G. SCHMIDT.

**C. D. Ellis**, *Der Zusammenhang der  $\gamma$ -Strahlen mit den  $\alpha$ -Teilchengruppen des Thoriums C*. Durch die Verss. von RUTHERFORD, WARD u. LEWIS (C. 1931. II. 3187) ist gezeigt worden, daß die Emission von  $\gamma$ -Strahlen mit Übergängen von  $\alpha$ -Teilchen zwischen stationären Zuständen im Kern verbunden ist. Nach der GAMOWschen Theorie werden nicht alle  $\gamma$ -Strahlen nach Th C''-Zerfall emittiert, sondern einige bereits nach der Th C-Umwandlung. Vf. untersucht die von Th C u. Th C'' ausgehende  $\gamma$ -Strahlung. Die Th C''-Quelle wurde durch Rückstoß aus Th C gewonnen. Die  $\gamma$ -Strahlen wurden durch die sekundär erzeugten  $\beta$ -Strahlen nachgewiesen. Die Energien der  $\beta$ -Strahlen wurden durch die magnet. Ablenkung festgestellt. Aus den Verss. geht hervor, daß die  $\beta$ -Linien mit den H<sub>0</sub>-Werten 1483, 1609 u. 1939 der Th C''-Pb-Umwandlung zugeschrieben werden müssen, während nach GAMOW die Linie 1609 vom Th C kommt. Die Linie H<sub>0</sub> = 543 scheint von der Th C—C''-Umwandlung herzuführen in Übereinstimmung mit GAMOWS Annahme. MEITNER u. PHILIPP (C. 1932. I. 630) haben diese Linie dem Th C'' zugeschrieben. Die Werte der Energien der  $\gamma$ -Strahlen bestätigen die Verb. mit dem sich aus der Komplexität der  $\alpha$ -Teilchen ergebenden Energieschema des Th C''-Kerns. Es ist daher gerechtfertigt, die  $\beta$ -Strahlenniveaus zu benutzen, um die Energiewerte der angeregten  $\alpha$ -Teilchenniveaus zu erhalten, da die  $\beta$ -Linien mit viel größerer Genauigkeit als die Differenz der  $\alpha$ -Teilchenenergien bestimmt werden können. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 136. 396—406. 2/5. 1932. Cambridge.) G. SCHMIDT.

**H. O. W. Richardson**, *Die  $\beta$ -Strahlemission von Radium D*. Vf. macht stereoskop. Aufnahmen der Bahnen der  $\beta$ -Strahlen von RaD in der WILSON-Kammer.



Durch Wahl mehrerer Gasgemische mit verschiedenen Bremsvermögen konnte die Energieverteilung der  $\beta$ -Strahlen in 3 verschiedenen Energiegebieten bestimmt werden. Die Strahlenquelle wurde durch Aktivieren von Au-Folien in RaEm hergestellt. Die aktivierten Folien wurden in der Mitte der Kammer montiert. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen werden in einer Kurve zusammengefaßt, die die Anzahl der  $\beta$ -Strahlen in Abhängigkeit von der Energie in V anzeigt. Ein Maximum wird bei 41 000 V gefunden, dem ein viel stärkeres bei 29 000 V folgt. Das erste Maximum muß den M- u. N-Elektronen zugeschrieben werden, während das zweite den L-Elektronen, deren Energie durch magnet. Ablenkungsverss. zu 30 900 V bestimmt wurde, entspricht. Die diesem Maximum zukommende Reichweite von 1,58 cm in Luft ist bereits von PETROVÁ (C. 1929. II. 969) bestimmt worden. Das in der Verteilungskurve bei 18 000 V stark auftretende Maximum wird als eine große Wahrscheinlichkeitsschwankung in einer kontinuierlichen Verteilung erklärt. Das letzte Maximum bei 6000 V wird Tertiärelektronen zugeschrieben. Das Maximum der Energieverteilung der Kernelektronen wird im Gebiet von 20 000 V angenommen. Weiterhin werden Beobachtungen von Doppelbahnen der  $\beta$ -Strahlen angeführt, die auf AUGER-Effekte schließen lassen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 133. 367—80. 1931. London, Kings College.) G. SCHMIDT.

**E. Stahel**, *Die  $\beta$ -Strahlen von Radium D.* Die Ergebnisse der Unterss. von RICHARDSON (vgl. vorst. Ref.) über die Reichweite der  $\beta$ -Strahlen von Ra D werden vom Vf. mit den Angaben anderer Autoren (PETROVA) verglichen u. in guter Übereinstimmung gefunden. Vf. wendet sich gegen die Annahme RICHARDSONS, nach der die  $\beta$ -Strahlen von 0,7 cm Reichweite nicht einer Gruppe homogener  $\beta$ -Strahlen entsprechen sollen. Wenn diese Gruppe wirklich besteht, so muß sie notwendigerweise den L-Elektronen zugehören, da keine andere Gruppe kleinerer Energie in den  $\beta$ -Spektr. von Ra D gefunden werden konnte. Die Annahme, daß alle  $\beta$ -Strahlen mit der Reichweite größer als 0,7 cm sekundären Ursprungs sind, wird durch die RICHARDSONSchen Resultate gestützt. Der Arbeit des Vf. schließt sich eine Diskussion von Feather u. Richardson an. (Nature 129 314. 27/2. 1932. Brüssel, Univ.) G. SCHMIDT.

**E. Stahel**, *Die Anzahl der sekundären  $\beta$ -Strahlen des Radiums.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt den absol. Wert der Anzahl der sekundären  $\beta$ -Strahlen mit einem GEIGERSchen Spitzenzähler, in welchem der Druck so hoch gewählt wird, daß er quantitativ alle eintretenden  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen zählt. Als Präparat wird 0,01 mg Ra benutzt, welches sorgfältig von Em u. akt. Nd. gereinigt wurde. Zuerst wird die Anzahl der ( $\alpha + \beta$ )-Strahlen gezählt, dann durch magnet. Ablenkung der  $\beta$ -Strahlen die Zahl der  $\alpha$ -Strahlen allein bestimmt. Für die Anzahl der sekundären  $\beta$ -Strahlen aus 100 zerfallenden Atomen wird als Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Meßreihen der Wert 5 gefunden. Die Zählerdrucke betragen 6,00 u. 25,00 cm Hg. Unter der Annahme, daß beim Zerfall des Ra neben dem  $\alpha$ -Teilchen auch ein  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Teilchen emittiert wird, geht hervor, daß 95% der Ra-Atome  $\gamma$ -Strahlen aussenden, während tatsächlich nur 5% sekundäre  $\beta$ -Strahlen emittieren. In bezug auf die Anzahl der  $\gamma$ -Strahlen geht aus noch nicht abgeschlossenen Verss. hervor, daß der größte Teil der Ra-Atome ohne Emission von  $\gamma$ -Strahlen zerfällt, während die anderen neben der  $\alpha$ -Emission auch  $\gamma$ - oder sekundäre  $\beta$ -Strahlen von einer Energie um 188,5 e-KV. aussenden. Durch diese Verss. erscheint der zweiartige Zerfall des Ra-Atoms entweder durch alleinige  $\alpha$ -Emission oder durch  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Emission als sehr wahrscheinlich. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 608—10. 15/2. 1932. Brüssel.) G. SCHMIDT.

**Ernst Walling**, *Die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Strahlung des Uran Z.* *Das Abzweignungsverhältnis Uran Z zum Hauptzweig der Uranreihe.* Die Herst. der zu den Verss. des Vf. verwendeten UZ-Präparate erfolgte nach der für das Pa angewandten Flußsäuremethode aus einem sorgfältig von allen radioakt. Verunreinigungen befreiten UX. Die Aktivitätsmessungen erfolgten in einem zylindr.  $\beta$ -Elektroskop aus Messung mit einem Durchmesser von 10 cm. Der Boden des Elektroskops war mit einer 0,002 cm dicken Al-Folie verschlossen. Die Absorptionsmessungen wurden bis zu einer Filterschicht von 0,24 cm mit 0,01 cm dicken Al-Folien ausgeführt. Die Absorptionskurven der UZ-Strahlung wurden mit den unter gleichen Bedingungen von RaE aufgenommenen Kurven verglichen. Während hier die Intensitätsabnahme mit einer Halbwertsdicke von 0,015 cm Al prakt. vollkommen exponentiell verläuft, nimmt beim UZ dagegen die Intensität zuerst sehr stark, dann aber immer langsamer ab, um von etwa 0,12 cm an prakt. konstant zu bleiben. Die Absorptionskurve des UZ läßt sich durch die Superposition der Ab-

sorptionskurven von 2 verschiedenen Gruppen von  $\beta$ -Strahlen u. einer neu gefundenen  $\gamma$ -Strahlung des UZ deuten. Der härtere Anteil der  $\beta$ -Strahlung wird in Al mit einer Halbwertsdicke von 0,013 cm, der weichere mit 0,004 cm absorbiert, die entsprechenden Absorptionskoeff. sind  $\mu_{Al} = 53$  bzw.  $173 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\gamma$ -Strahlung des UZ wird in Pb mit einer Halbwertsdicke von 0,63 cm absorbiert; der entsprechende Absorptionskoeff. ist:  $1,1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Aktivität dieser  $\gamma$ -Strahlung stellt einen beträchtlichen Teil ( $4-7\%$ ) der gesamten  $\gamma$ -Aktivität des  $UX_1$  im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Folgeprodd. dar. Das Abzweignungsverhältnis UZ zu  $UX_2$  bestimmt sich durch Vergleich der UZ-Aktivität mit einem geeichten RaE-Präparat zu 2 bis  $3\%$ . (Ztschr. Physik 75. 425—31. 20/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie, Chem.-radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**Ernst Walling**, *Notiz über die Halbwertszeit von  $UX_1$* . Die Abfallmessungen an 3 UX-Präparaten erfolgten in einem durch 0,03 bzw. 0,07 mm Al abgedeckten  $\beta$ -Elektroskop. Sie wurden etwa mit dem 250. Tage begonnen — UX ist zu dieser Zeit auf etwa  $1\%$  abgefallen — u. erstreckten sich bis zum völligen Zerfall des UX. Für die Halbwertszeit von  $UX_1$  ergibt sich als Mittel aus 6 Kurven 24,52 Tage bei einem mittleren Fehler von  $\pm 0,05$  Tagen. Eine unbekannte Substanz mit durchdringenden  $\beta$ -Strahlen ließ sich in den UX-Präparaten nicht nachweisen. (Ztschr. Physik 75. 432—33. 20/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie, Chem. radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**B. Rossi**, *Nachweis einer Sekundärstrahlung der durchdringenden Korpusskularstrahlung*. (Vgl. C. 1932. I. 1335.) Experimentelle Argumente wie die Doppelbahnen in der WILSON-Kammer u. Koinzidenzverss. mit 2 Zählrohren lassen vermuten, daß die durchdringenden Korpusskularstrahlen in der Materie eine relativ weichere Korpusskularstrahlung erzeugen. Zum Nachweis dieser letzten Strahlung gibt Vf. eine neue Koinzidenzmethode an. 3 GEIGER-MÜLLERSche Zählrohre werden horizontal einander gegenübergestellt u. ihre gleichzeitigen Ausschläge gezählt. Dreifache Koinzidenzen können nur dann auftreten, wenn sich in der Nähe der Zähler aus der Bahn des Primärstrahls eine Sekundärbahn abzweigt. Bei allseitiger Abschirmung der ganzen Anordnung durch einen Pb-Panzer wurden  $35,5 \pm 1,3$  Koinzidenzen pro Stde. gezählt, während beim Abheben des oberen Teils des Panzers die Zahl der Koinzidenzen auf  $10 \pm 0,5$  herabsank. Aus diesem Ergebnis geht hervor, daß das Entstehen einer Sekundärstrahlung beim Durchgang der durchdringenden Korpusskularstrahlung durch das Pb als bewiesen betrachtet werden muß. Weiter wird über Verss. berichtet, die auf das Auftreten einer nach rückwärts gestreuten Sekundärstrahlung schließen lassen. (Physikal. Ztschr. 33. 304 bis 305. 1/4. 1932. Florenz, Univ.) G. SCHMIDT.

**R. Conrad**, *Beobachtung von neutralem  $H_3$  in Kanalstrahlen*. Das Vorhandensein von n., unangeregtem, neutralem  $H_3$  würde dem PAULI-Prinzip widersprechen. Der Vf. hat deshalb in den Kanalstrahlen, in denen bisher nur einwandfrei das positive Ion,  $H_3^+$ , nachgewiesen worden ist, danach gesucht. Die Umladungsmethode wurde benutzt, d. h. die geladenen Teilchen des Strahls wurden mit einem ersten Feld ausgesiebt. Den im Strahl verbliebenen neutralen Teilchen wurde Gelegenheit zur Umladung gegeben. Nach einer bestimmten Wegstrecke können wieder geladene Teilchen durch Ablenkung in einem zweiten Feld nachgewiesen werden. Diese Teilchen müssen mindestens kurze Zeit hindurch (während des Durchlaufens des ersten ablenkenden Feldes) neutral gewesen sein. Mit dieser Methode wurde das Auftreten von neutralem  $H_3$  sichergestellt, das ein hochangeregtes Gebilde darstellt u. somit keinen Widerspruch zur Theorie bedeutet. Als untere Grenze für die Lebensdauer des neutralen  $H_3$ -Mol. werden  $3 \cdot 10^{-8}$  sec angegeben. (Ztschr. Physik 75. 504—11. 20/4. 1932. Ludwigshafen, Forschungs-lab. Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.) SCHNURMANN.

**R. E. Vollrath**, *500 Kilovolt Kathodenstrahlen*. Eine neue Elektrodenanordnung wurde benutzt, um dieselbe Röhre sowohl zur Erzeugung von Röntgenstrahlen als auch zu der von Kathodenstrahlen benutzen zu können. Durch ein Al-Fenster konnten Elektronenströme bis zu 35 Mikroamp. erhalten werden. Das Geschwindigkeitsspektrum der durch das Fenster gehenden Elektronen wurde aufgenommen. Die obere Geschwindigkeitsgrenze entspricht ungefähr 500 KV. Das Geschwindigkeitsspektrum ist kontinuierlich u. zeigt keine der Al- oder Pb-Folie entsprechenden Absorptionsanomalien. Die Belichtungszeit konnte auf wenige Minuten heruntergedrückt werden, wenn die magnet. abgelenkten Elektronen durch eine Cu-Folie in die Luft austraten. Die Außenseite der Folie war mit  $CaWO_4$  bestrichen. Die photograph. Platte wurde auf die W-Schicht gelegt. Bemerkte wird, daß die photograph. Wrkg. der schnellen

Elektronen zum Teil von der Fluoreszenz an der rückwärtigen Glaswand der Platte kommt. (Physical Rev. [6] 38. 212—16. 1931. Calif., Inst. of Technol.) SCHNURMANN.

**R. J. Christensen**, *Kritische Potentiale weicher Röntgenstrahlen des Berylliums*. Krit. Potentiale bis zu 250 Volt an frisch destillierten Be-Oberflächen wurden mit einer Röhre der von RICHARDSON u. Mitarbeitern verwendeten Art beobachtet. Der Photostrom pro Einheit des bombardierenden Stromes wurde als Funktion des beschleunigenden Potentials dargestellt. Die Kurve zeigt verschiedene Knickpunkte; der stärkste Knick bei 112,8 Volt wird der K-Strahlung zugeordnet. Die Spektroskop. Unters. von SÖDERMAN (C. 1931. I. 2310) ergab für die K-Strahlung eine Breite von 12 Volt, kurzwellige Grenze 112 Volt. Der Wert nach der Methode der krit. Potentiale  $m$  u  $\beta$  etwas höher liegen, da das auftreffende Elektron genügend Energie besitzen muß, um das K-Elektron wenigstens bis zum tiefsten erlaubten Niveau im Metall zu bringen, das wahrscheinlich zu den höheren FERMI-Zuständen gehört. Die Emission entspricht dagegen meist dem Übergang von Zuständen geringerer Energie zum K-Niveau. — Zwei starke Knickpunkte wurden ferner bei 9,3 u. 11,7 Volt gefunden, schwächere bei 18,7, 25,7, 33,7, 45,5 u. 123,9 Volt. (Physical Rev. [2] 39. 549. 1/2. 1932. Univ. of California.) SKALIKS.

**R. de L. Kronig**, *Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1248.) Die in I. (l. c.) entwickelte Theorie der Sekundärstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden von Krystallen wird weiter ausgearbeitet. Nach dieser Theorie ist die Sekundärstruktur dadurch verursacht, daß die von den Röntgenquanten beim Absorptionsprozeß aus den Atomen losgelösten Elektronen den Krystall in einer gegebenen Richtung nicht mit allen Werten der Energie durchlaufen können, sondern ein aus erlaubten u. verbotenen Zonen bestehendes Energiespektrum haben. Es wird gezeigt, warum im Absorptionskoeff. endliche Schwankungen übrig bleiben, trotzdem die Lage dieser Zonen richtungsabhängig ist u. die beobachteten Absorptionsbanden einen über alle Fortpflanzungsrichtungen der Elektronen integrierten Effekt darstellen. Anschließend wird untersucht, inwieweit es möglich ist, die einzelnen Minima, ähnlich wie die Linien eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms, den verschiedenen Reflexionen der Elektronen an den Gitterebenen zuzuordnen. (Ztschr. Physik 75. 191—210. 31/3. 1932. Groningen, Naturkundig Lab. d. Rijks-Univ.) SKALIKS.

**R. de L. Kronig**, *Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Der in Teil I. (C. 1931. II. 1248) skizzierte Gedankengang zur Deutung der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase wird weiter ausgearbeitet. (Ztschr. Physik 75. 468—75. 20/4. 1932. Groningen, Naturkundig Lab. d. Rijks-Univ.) SKALIKS.

**J. A. Prins** und **J. D. Hanawalt**, *Absolute Wellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen*. Messungen von  $Al K \alpha$  mit einem Plangitter auf Bleiglas (200 Striche pro mm). Die Ergebnisse zeigen Schwankungen von etwa 5‰, die für Meßfehler zu groß sind. Das verwendete Gitter wurde sorgfältig auf period. Fehler hin untersucht; diese sind zu gering, um die gefundenen Abweichungen zu erklären. Es werden schließlich zwei Erklärungsmöglichkeiten angegeben: a) Wegen der stark streifenden Inzidenz kommt es auf die Oberfläche der Gitterfurchen an. Sind Gitter zu beiden Seiten der Furchen vorhanden, so können sich die Gitterelemente gegenseitig abschirmen, u. die effektive Gitterkonstante wird kleiner sein als die mit dem Komparator gemessene. b) Die (meistens nicht abgetrennten) kurzwelligen Satelliten können den Schwerpunkt der Linie nach kurzen Wellen verschieben. (Physica 12. 1—14. 1932. Groningen, Naturkundig Lab. d. Rijks-Univ.) SKALIKS.

**J. A. Prins**, *Absolute Wellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit einem größeren Gitter (50 Linien pro mm) auf gewöhnlichem Glas wurden einige Wellenlängen von weichen Röntgenstrahlen gemessen. Messungen mit verschiedenen Stellen des Gitters weisen Differenzen von etwa 3‰ auf, die wiederum nicht auf Gitterfehler zurückgeführt werden können. Die Abweichungen sind jedoch anderer Art wie die in der I. Mitt. beschrieben. Es wird geschlossen, daß die Eigentümlichkeiten der Reflexion von Röntgenstrahlen an Strichgittern noch nicht restlos aufgeklärt sind. (Physica 12. 15—18. 1932.) SKALIKS.

**A. Huppertsberg**, *Absolute Messung von Röntgenstrahlen mit dem Elektronenzählrohr*. Die Eignung von Elektronenzählrohren für quantitative u. absolute Röntgenstrahlenmessungen wurde untersucht. Hierbei wurden Zählrohre mit verschiedenen, auswechselbaren Metallwänden verwendet. — Die Zählrohre zählen proportional der bestrahlten Oberfläche u. der aufgestrahlten Intensität. Die Umwandlung der Wellen-

strahlung in zählbare Elektronen geht in der Metallwand vor sich, die im Zählrohr befindliche Luft hat keinen meßbaren Anteil. Bei bestimmter Wellenlänge richtet sich die Zählungszahl nach der Atomnummer des Wandmaterials. Der Begriff der „effektiven Schichtdicke“ wird eingeführt (= Schichtdicke des Wandmaterials, die für die Elektronenbelieferung des Zählrohrinnern maßgebend ist). Die Zählrohre zählen alle in der „effektiven Schicht“ absorbierten Strahlenquanten. (Ztschr. Physik 75. 231—48. 31/3. 1932. Bonn, Röntgen-Forschungsinst. d. Univ.) SKALIKS.

P. A. Ross, *Ein Doppelkrystallröntgenspektrometer und -spektrograph*. Ein Spektrometer wird angegeben, dessen erster Krystall nicht gedreht, sondern nur verschoben wird. (Physical Rev. [2] 39. 550. 1/2. 1932. Stanford Univ.) SKALIKS.

Joseph Kaplan, *Ein neues Anzeichen für Prädissoziation*. (Vgl. C. 1932. I. 634.) Es wird auf die Rolle der Edelgase bei Experimenten über das Nachleuchten in akt. Stickstoff hingewiesen, die eine Intensitätsverschiebung in den Emissionsbanden bewirken. Jede Intensitätsabweichung vom FRANCK-CONDON-Prinzip deutet auf eine Prädissoziation der betreffenden Terme infolge von Stößen. (Physical Rev. [2] 39. 180. 1/1. 1932. Los Angeles, Univ. of Calif.) BEUTLER.

Bernhard Mrowka, *Zur Theorie der Spektrallinienverbreiterung nach der Wellenmechanik*. Die Verbreiterung der Spektrallinien (Beispiel: erste Linie der LYMAN-Serie des H-Atoms 1215,68 Å) wird wellenmechan. behandelt, wobei besonders der Austausch der Elektronen zwischen benachbarten H-Atomen berücksichtigt wird. Der Resonanzaustausch der Energie (klass. Dipole, FRENKEL) sei nicht wesentlich u. die darauf basierten Rechnungen seien in den Ergebnissen widerspruchsvoll. (Ann. Physik [5] 12. 753—86. 4/3. 1932. Königsberg, II. Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

R. Ladenburg, S. Levy und G. Wolfsohn, *Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten in Bandenspektren*. Mittels Messung der anomalen Dispersion nahe bei vielen Linien der roten Li<sub>2</sub>-Banden wurde die Zahl der korrespondierenden klass. Oscillatoren der Rotationslinien bestimmt, die auf Grund der Li<sub>2</sub>-Konz. in den betreffenden Termen  $f$ -Zahlen von ca.  $1/_{30}$ — $1/_{100}$  u. Übergangswahrscheinlichkeiten von  $3 \cdot 10^6$  ergaben. An den SCHUMANN-Banden des O<sub>2</sub> ( $\sim 1900$  Å) wurde keine anomale Dispersion gefunden; dabei wurde O<sub>2</sub> von Atm.-Druck mittels Fluoritinterferometer untersucht. Es ergibt sich daraus eine Übergangswahrscheinlichkeit von  $< 10^3$ . Der Gang der Dispersion vom Sichtbaren bis 1900 Å zeigt, daß die stärksten O<sub>2</sub>-Absorptionsbanden unter 900 Å liegen, was auch aus den Spektren der O-Atome u. Moll. zu erwarten ist. (Physical Rev. [2] 39. 180. 1/1. 1932. Berlin-Dahlem, Kais. Wilh.-Inst. f. physik. Chem.) BEUTLER.

F. Hulthén, *Kernspin und Hyperfeinstruktur in Bandenspektren*. Die Hyperfeinstruktur im HgH-Spektrum von ca. 0,02 Å in jeder Rotationslinie wird im Gegensatz zu MROZOWSKI, der Kernspinaufspaltung annahm, dem Isotopieeffekt zugeschrieben. Für die  $(0 \rightarrow 0)$ ,  $(0 \rightarrow 1)$ ,  $(0 \rightarrow 2)$ ,  $(0 \rightarrow 3)$ -Banden des  $2\Sigma$ -Grundzustands wird mit Hilfe der Formel von BIRGE eine Aufspaltung für die Schwingungen der Isotopenmoll. Hg<sup>200</sup>H u. Hg<sup>202</sup>H berechnet:  $\Delta \nu = +0,017$ ;  $-0,031$ ;  $-0,049$  u.  $-0,026$  cm<sup>-1</sup>; darüber lagert sich der Rotations-Isotopieeffekt. Dagegen wird im BiH-Spektrum, u. zwar im roten Bezirk des  $1\Sigma \rightarrow 1\Pi$ -Übergangs eine Verbreiterung der ersten Linien gefunden, die der Kernspinaufspaltung des Bi ( $I = 9/2$ ) zugeschrieben wird. — Der Kernspin spielt in der Theorie des 2-atomigen Mol. eine analoge Rolle zum Elektronenspin, nur Terme mit  $\Lambda > 0$  können aufspalten, solange  $K = 0$  ist. Bei höherer Rotation ( $K$ ) tritt schnell ein vollständiger PASCHEN-BACK-Effekt in Moll. mit einem Elektron (ZnH, HgH) auf, in BiH für  $K > 3$ , der die Hyperfeinstruktur verschwinden läßt. Bei hohem  $K$  könnte eine Orientierung des Kernspins zur Rotationsachse einsetzen. Verss. zur Bestätigung dieser Ableitungen sind im Gange. (Nature 129. 56—57. 9/1. 1932. Stockholm, Univ., Lab. of Physics.) BEUTLER.

W. Kessel, *Über neue Resonanzserien des Selendampfes*. Die von Cu-Linien in Selendampf angeregten Resonanzserien werden ausgemessen. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Ficyznego 5. 409—12. 1931. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) BORIS ROSEN.

W. Kessel, *Über die komplizierte Struktur des Resonanzspektrums des Selendampfes*. Ausführliche Arbeit zu C. 1931. II. 3439. Trägheitsmoment des Se<sub>2</sub> wird zu  $3,45 \cdot 10^{-38}$  bestimmt. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Ficyznego 5. 413—23. 1931. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) BORIS ROSEN.

Marja Moraczewska, *Über das Absorptionsspektrum des Selendampfes*. Deckt sich inhaltlich mit der C. 1930. II. 516 referierten Arbeit. (Sprawozdania i Prace Pols-

kiego Towarzystwa Ficyznego 5. 65—80. 1930. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.)

BORIS ROSEN.

Weldon G. Brown, *Feinstruktur der sichtbaren Brombanden*. (Vgl. C. 1932. I. 350.) Die Bandengruppe  $\nu'' = 2, 3, 4$  zu  $\nu' = 7-13$  im Hauptabsorptionssystem des  $\text{Br}_2$  ( $\text{Br}^{79}\text{Br}^{81}$ ) wird analysiert; sie besteht lediglich aus P- u. R-Zweigen. Die Zweige für die Moll.  $\text{Br}_2^{79}$  u.  $\text{Br}_2^{81}$  zeigen alternierende Intensitäten u. erlauben in einigen Fällen die genaue Vermessung der Isotopenverschiebung. Dadurch wird die abs. Best. der Schwingungsquantenzahlen gesichert, die aus den Bandenköpfen abgeleitet war. Die Mol.-Konstanten für  $\text{Br}_2^{79,81}$  sind:

$$B'' = 0,08091 \text{ cm}^{-1}; \alpha'' = 0,00028; I_e'' = 341,9 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; r_e'' = 2,28 \text{ \AA}$$

$$B_e' = 0,05956 \text{ cm}^{-1}; \alpha' = 0,00063; I_e' = 464 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; r_e' = 2,65 \text{ \AA}$$

(Physical Rev. [2] 39. 190. 1/1. 1932. Univ. of Chicago.)

BEUTLER.

F. W. Loomis und H. Q. Fuller, *Die Verstärkung des Jod-Absorptionsspektrums durch die Zumischung von Sauerstoff*. Bei Zumischung von  $\text{O}_2$  in Drucken von wenigen cm bis zu 1 at zu einem Rohr, das  $\text{J}_2$  enthält, bewirkt eine Verstärkung einiger Jodabsorptionsbanden: Von den Grundschwingungsquanten  $\nu'' = 0, 1, 2$  ausgehende zu  $\nu' > 12$  werden intensiver; am stärksten ist die Wrkg. bei  $\nu' \sim 25$ , sie nimmt dann wieder ab. Eine sichtbare Farbänderung der Jodabsorption ist damit verknüpft. Deutung: Durch das magnet. Feld der  $^2\Sigma-\text{O}_2$ -Moll. wird das Auswahlprinzip aufgehoben u. eine Prädissoziation der angeregten  $\text{J}_2$ -Moll. mit  $\nu' > 12$  ermöglicht. Dadurch werden die Lebensdauern der oberen Terme abgekürzt, die dorthin führenden Absorptionslinien verbreitert. Da diese Linien in ihrem Zentrum ohne  $\text{O}_2$  nahezu 100% Absorption zeigen, wird durch die Verbreiterung die Gesamtabsorption erhöht. Dieser Effekt ist vielleicht allgemein zur Feststellung von „erzwungener“ Prädissoziation geeignet. — Die unregelmäßige Auslöschung der Jodfluoreszenzbanden durch  $\text{O}_2$  (RAMSAUER) ist durch diese Prädissoziation u. verschiedene Reabsorption erklärbar. (Physical Rev. [2] 39. 180. 1/1. 1932. Univ. of Illinois.)

BEUTLER.

R. Brunetti und Z. Ollano, *Untersuchung der Aufspaltung der  $^2F$ -Niveaus des Ce-Ions*. (Rendiconti Seminario Facolta Scienze Universita Cagliari 1. 45—48. 1931. — C. 1932. I. 1336.)

SCHNURMANN.

V. v. Keussler, *Die Polarisation der Quecksilberfluoreszenz im Zusammenhang mit der Liniencyperfeinstruktur*. Die Polarisation des Resonanzlichtes 2537 Å des Hg wird gemessen u. mit der Theorie verglichen. Zur Berechnung wird die Analyse von SCHÜLER u. KEYSTON für die Terme u. Kernspinwerte der einzelnen Hg-Isotopen zugrunde gelegt u. in das theoret. Übergangsschema zwischen den ZEEMAN-Komponenten der Hyperfeinstrukturlinien eingesetzt. Das gleiche Verf. wird für die Linien 4047, 4358, 5461 Å ( $^3P_{0,1,2} - ^3S_1$ ) u. 2961, 3131 u. 3663 Å ( $^3P_{0,1,2} - ^3D_{1,2,3}$ ) durchgeführt. Für die Resonanzlinie 2537 Å ergeben die Beobachtungen ca. 80% Polarisation (senkrecht zum einfallenden Licht) gegenüber 83,4% der Berechnung; an den anderen Linien wird durchweg ein zu geringer Polarisationsgrad gefunden, da  $\text{N}_2$  im Resonanzgefäß zur stufenweisen Anregung über  $^3P_0$  anwesend sein muß, der durch Stoße depolarisierend wirkt. Bei den Linien 3663 u. 5461 Å treten Anomalien auf. Die Drehung der Polarisationsenebene in schwachen Magnetfeldern erfolgt in Übereinstimmung mit den  $g$ -Werten für die Hyperfeinstrukturkomponenten nach SCHÜLER u. KEYSTON. (Ztschr. Physik 73. 649—57. 8/1. 1932. Potsdam, Astrophysik. Observ.)

BEUTLER.

A. Ellett und L. Larrick, *Polarisation der Cadmiumresonanzstrahlung*. Die Cd-Resonanzlinien 2288 u. 3261 Å, die durch unpolarisierte Strahlung in einem Magnetfeld parallel zum Lichtstrahl angeregt werden, sind zu 76 bzw. 85—86% polarisiert. Die Kernmomente von 0 u.  $\frac{3}{2}$  für die geraden u. ungeraden Isotopen des Cd werden in die Rechnung eingesetzt, ferner angenommen, daß durch den Kernspin die Übergangswahrscheinlichkeiten in der Grobstruktur nicht verändert werden (Gegensatz zu C. D. MITCHELL). Es wird daraus das Verhältnis 2,5 für die Häufigkeiten der geraden zu den ungeraden Isotopen berechnet. (Physical Rev. [2] 39. 181—82. 1/1. 1932. Univ. of Iowa.)

BEUTLER.

Albert Smith, *Eigenfrequenzen der Alkalihalogenide im weiten Ultraviolett*. Die Absorption von NaCl (vgl. PFUND, C. 1928. II. 1745) wurde mit Vakuumgitterspektrographen (Dispersion 17 Å/mm) untersucht. Als Lichtquelle diente ein Vakuumfunken. NaCl wurde durch Verdampfen in dünnen Schichten unmittelbar auf die Gitterfläche des Spektrographen aufgetragen. Bei sehr dünnen Schichten wird das ganze Spektrum von 1000—2000 Å etwas verstärkt, die kontinuierliche Absorption setzt bei etwa 400 Å ein. Bei dickeren Schichten wird ein scharfes Absorptionsmaximum bei 1600 Å

sichtbar, die Absorption bei 400 Å erweitert sich nach längeren Wellen hin. Bei noch größeren Schichtdicken tritt an Stelle des Absorptionsmaximums ein Reflexionsmaximum auf. Dies Maximum ist gegenüber der Absorption nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Die Methode ist für orientierende Unters. der Absorption im Ultraviolett geeignet. Weitere Messungen mit dünnen Metallfolien auf durchsichtiger Unterlage sollen zeigen, ob die direkte Auftragung der Schicht auf die Gitterfläche die Resultate merklich beeinflusst. (Physical Rev. [2] **39**. 1013—14. 15/3. 1932. Rowland Hall, JOHNS HOPKINS Univ., Departm. of Physics.) **BORIS ROSEN.**

**Sho-Chow Woo und Richard M. Badger, Absorptionsspektrum des Cyans im Ultraviolett.** In Fortsetzung der C. 1931. II. 963 referierten Arbeit wurde das Spektrum von  $(\text{CN})_2$  in Absorption untersucht. Es wurde ein Quarzspektrograph (Dispersion 5 Å/mm bei 2200 Å) u. ein Flußspatvakuum-spektrograph (Dispersion 12 Å bei 1900 Å) benutzt. Schichtdicke u. Druck betragen 50 cm u. 1 at für das nahe, 75 cm u. 10 mm für das weitere Ultraviolett. In der Gegend zwischen 2300—1820 Å sind über 100 Banden beobachtet, die alle einem System angehören, dessen Ursprung bei ca. 44 900  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Die Banden sind meist nach Violett abgeschattiert, einige sind sehr scharf (wahrscheinlich Q-Zweige). Einige zeigen eine Dublettsstruktur. Es wird aus dem RAMAN-Spektrum gefolgert, daß die 3 longitudinalen Grundfrequenzen des  $(\text{CN})_2$  bei 2150 (akt. Schwingung), 2336 u. 860  $\text{cm}^{-1}$  (inakt. Schwingungen) liegen. Die Frequenz 512 wird der inakt. Deformationsfrequenz zugesprochen, während die schwache Bande bei 52  $\mu$  wahrscheinlich der akt. Grundschwingung entspricht. Eine vollständige Analyse ist noch nicht abgeschlossen. Es sind Serien gefunden mit dem Abstand ca. 2100  $\text{cm}^{-1}$ , die als Kernschwingungsfrequenz des oberen Zustandes gedeutet werden. Die langsame Konvergenz in diesen Serien deutet auf hohe Dissoziationsenergie hin. Es wird vermutet, daß die angeregten Moll. in hoch angeregte Cyanradikale dissoziieren. (Physical Rev. [2] **39**. 932—37. 15/3. 1932. California Inst. of Technology, Gates Chem. Lab.) **BORIS ROSEN.**

**R. Mecke, Valenz- und Deformationsschwingungen mehratomiger Moleküle.** III. *Methan, Acetylen, Äthylen und Halogenderivate.* (II. vgl. C. 1932. I. 3149.) Unter Zugrundelegung der in den vorhergehenden Arbeiten entwickelten Theorie werden die Schwingungsspektren einer Anzahl von einfacheren Moll.:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$  (X = Halogen),  $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CX}_4$ ,  $\text{C}_2\text{X}_4$ ,  $\text{HXC-CX}_2$ ,  $\text{HXC-CXH}$ ,  $\text{H}_2\text{C-CHX}$  analysiert. Es ist in fast allen Fällen eine Zurückführung der Eigenfrequenzen auf einfache Schwingungstypen möglich u. es zeigt sich somit, daß das Arbeiten mit den Begriffen Valenz- u. Deformationsschwingung bei der Analyse der Schwingungsspektren zweckmäßig u. zulässig ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **17**. 1—20. April 1932. Heidelberg, Univ.) **DADIEU.**

**K. W. F. Kohlrusch, Ramaneffekt und Chemie.** Allgemeines über den Raman-effekt u. seine Anwendung auf chem. Probleme. (Scientia [3] **26**. 335—47. 1/5. 1932. Graz, Techn. Hochsch.) **DADIEU.**

**J. L. Thompson und J. Rud. Nielsen, Ramanspektrum des Hydroxylions mit großer Dispersion.** Das Streuspektrum einer 10-n. Lsg. von KOH in W. wird mit einem Hilger E 1-Spektrographen aufgenommen. Erregung mit He-Bogen, Filterung mit Nickeloxydglas. Es findet sich eine einzige breite Linie mit einer Verschiebung von 3603  $\text{cm}^{-1}$ . Der Wert liegt etwas tiefer als der von KRISHNAMURTI in kristallinem KOH gefundene. Die beobachtete Linie entspricht zweifellos dem OH-Ion. Es wird festgestellt, daß die Ggw. des KOH die Struktur u. Intensität der W-Bande stark beeinflusst. (Physical Rev. [2] **37**. 1669. 1931. Oklahoma, Univ.) **DADIEU.**

**Raymond W. Bell und W. R. Frederickson, Das Ramanspektrum der Schwefel-säure.** Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt eine Reihe von Streulinien, welche, mit Ausnahme der bei 4566 Å, mit zunehmender Verdünnung schwächer werden u. schließlich verschwinden. Bei der Verdünnung, bei der sie verschwinden, tritt eine neue breite Linie bei 4817 Å auf, die in den verdünnten Lsgg. bestehen bleibt. Die Linie bei 4566 ist in allen Konz. vorhanden u. ihre Intensität nimmt mit abnehmender Konz. zu. An der gleichen Stelle gibt  $\text{HNO}_3$  eine Linie, die analoges Verh. zeigt u. die vermutlich gleichen Ursprung hat. (Physical Rev. [2] **37**. 1562—64. 1931.) **DADIEU.**

**H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrusch und A. Pongratz, Quantitative Verfolgung einer Isomerisation mittels des Ramaneffekts.** Mit Hilfe eines besonders lichtstarken Spektrographen, der die Expositionszeit für eine Ramanaufnahme von einigen Stdn. auf wenige Min. herabzusetzen gestattet, gelingt es, den freiwilligen Übergang von trans-Dibromäthylen in den cis-trans-Gleichgewichtszustand spektrograph. zu

„filmen“. Aus der aus den Spektrogrammen photometr. ermittelten Intensitätsänderung der zum cis- bzw. zum trans-Körper gehörigen Ramanlinien sind die Geschwindigkeitskonstanten der stattgefundenen Isomerisation berechenbar. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 17. 233—40. Mai 1932. Graz, Techn. Hochsch.) DADIEU.

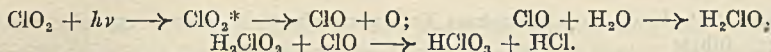
**J. Krejčí und F. Schacherl**, *Über den Einfluß des Chlors und des Broms auf das Leuchten des Phosphors*. Der P, die Luft u. O<sub>2</sub> wurden in gleicher Weise hergestellt wie in der vorausgegangenen Arbeit (vgl. C. 1931. I. 1416). Cl<sub>2</sub> wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem AgCl (Abbildung u. Beschreibung der Apparatur) erhalten. Bzgl. der Vorschrift zur Reinigung des Broms muß auf das Original verwiesen werden. Die Apparatur zur Best. des Leuchtdruckes war mit geringen Änderungen die gleiche wie in der vorausgegangenen Arbeit. Die Drucke wurden im Quarzmanometer nach BODENSTEIN bei ca. 15,1, 20,0 u. 25,1° in O<sub>2</sub> u. in Luft bestimmt. Die für NO<sub>2</sub> aufgestellte Gleichung  $p_x = k/(a + x)$  ( $p_x =$  O<sub>2</sub>-Druck, bei welchem der P zu leuchten beginnt,  $x = [Cl_2]/[O_2]$  bzw.  $[Br_2]/[O_2]$ ,  $a$  u.  $k$  sind Konstanten) ist auch hier in befriedigender Weise erfüllt. NO<sub>2</sub> wirkt stärker vergiftend als Cl<sub>2</sub> u. Br<sub>2</sub>, letztere wirken ungefähr gleich stark. Propylen wirkt stärker, Äthylen schwächer. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 4. 107—23. März 1932. Brünn, Masaryk Univ., Inst. f. anorg. Chemic.) L. WOLF.

**Theodore Lyman**, *Bemerkungen über die Lumineszenz von Glas, Fluorit und Quarz*. Nach einer einfachen Methode kann die Beziehung zwischen Lichtabsorption u. resultierender Lumineszenz von Glas gezeigt werden. — Das Lumineszenz-Spektrum von Quarz u. Fluorit im Ultraviolett scheint aus zwei Teilen zu bestehen: Ein breites Band zwischen 2450 u. 3800 Å, scharfe Linien bei 3812, 3144 u. 3133 Å. (Physical Rev. [2] 40. 122—23. 1/4. 1932. Harvard Univ.) LORENZ.

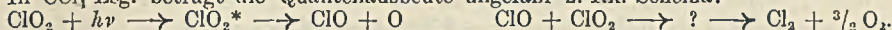
**R. Mecke**, *Bandenspektroskopie und Photochemie*. Zusammenfassender Bericht gleichen Inhalts wie C. 1931. II. 3579; ausführliches Literaturverzeichnis. (Physikal. Ztschr. 33. 1—14. 1/1. 1932. Heidelberg, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**W. Frankenburg und H. Klinkhardt**, *Über die Reaktion zwischen H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> unter der Einwirkung photochemisch erzeugter H-Atome und ihren Zusammenhang mit der Knallgasverbrennung bei höheren Temperaturen*. (Ausführliche Arbeit zu C. 1931. I. 3578.) Es ist hinzuzufügen, daß die Best. des in dem mit 2537 Å bestrahlten Gemisch von Hg + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> gebildeten H<sub>2</sub>O bei der großen Strömungsgeschwindigkeit durch Naphthylchlorphosphin u. Titration des gebildeten HCl erfolgte. Bei 60—70° werden ca. 1,5—2,5 Moll. H<sub>2</sub>O pro absorbiertes Quant erzeugt, bei 120°: 4—5 Moll. Diese Temp.-Abhängigkeit wird der Aktivierungswärme von <14 kal der exothermen Rk. OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H zugeschrieben, die als Kettenglied in dem HABERSCHEN Rk.-Schema der Knallgasvereinigung auftritt. Diese Aktivierungswärme steht in Übereinstimmung mit allen anderen Beobachtungen am H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>-Knallgas. Die Quantenausbeute an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist temperaturunabhängig 1—2, im Mittel 1,2. Sie wird größer (im Mittel 1,5) bei erheblichem Feuchtigkeitsgeh. des Rk.-Gemisches infolge der Rkk.: H + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 27 kcal u. 2 (OH) + M → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + M (Dreierstoßrk.). Im Widerspruch zu BONHOEFFER u. PEARSON (C. 1931. II. 2268), die als Hauptrk. OH + OH → H<sub>2</sub>O + O angeben, wird die Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus 2 (OH) im Dreierstoß betont u. in Zusammenhang damit auf die elektrolyt. Bldg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hingewiesen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 421—44. Febr. 1932. Oppau, Forsch.-Lab. der I. G. Farben.) BEUTLER.

**Edmund John Bowen und Wing Min Cheung**, *Die photochemische Zersetzung von Chlordioxydlösungen*. Als Lichtquelle diente eine Hg-Lampe, die Linien 4360, 4050, 3655 Å wurden durch besondere Filter getrennt. Für das Gebiet 3160—2700 Å wurden zwei mit NiCl<sub>2</sub> gefüllte Quarzkolben verwendet, die gleichzeitig als Kondensordienen. Die Messung der Strahlungsenergie geschah mit einer MOLLSEHEN Oberflächenthermosäule u. Galvanometer, geeicht gegen eine HEFNER-Lampe. Untersucht wurde ClO<sub>2</sub> in wss. u. in CCl<sub>4</sub>-Lsg. In CCl<sub>4</sub>-Lsg. wurde nach Einstrahlung auf ClO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> geprüft, in wss. Lsg. wurde ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>3</sub>, Cl', ClO<sub>2</sub>', ClO<sub>4</sub>' bestimmt. Anfangskonz. an ClO<sub>2</sub> weniger als 2 × 10<sup>-5</sup> g.-Mol./cem. Hauptprodd. der Zers. in wss. Lsg. sind HClO<sub>3</sub> u. HCl in äquimolekularem Verhältnis. Quantenausbeute von 0,2 bei 4360 Å bis 1,0 bei 3000 Å. Diese Tatsachen werden erklärt durch die für ClO<sub>2</sub> im Gaszustand beobachtete Prädissoziation bei 3753 Å (FINKELNBURG u. SCHUMACHER, C. 1931. II. 1678). Dann ergibt sich folgendes Rk.-Schema, wenn angenommen wird, daß ClO nicht mit ClO<sub>2</sub> reagiert, weil jenes sich wahrscheinlich mit W. vereinigt.



In  $\text{CCl}_4$ -Lsg. beträgt die Quantenausbeute ungefähr 2. Rk.-Schema:



Die Ausbeute entspricht derjenigen für die Zers. im Gasraum, jedoch wurde kein Hexoxyd gefunden. Der Einfluß des Lösungsm. auf die Prädissoziation wird besprochen. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1200—1207. April. Oxford, Balliol u. Trinity Colleges.) GÜN.

Eugen Bürgin, *Bequerelleffekte am Zinkoxyd*. Die Bequerelleffekte an ZnO tragen teils positives, teils negatives Vorzeichen. Der Sinn der Effekte ist im Zusammenhang mit den Eigg. der Elektroden durch die chem. Zus. der Lsgg. bedingt, auf die das ZnO photolyt. wirkt. Die davon herrührende Mannigfaltigkeit der Einflüsse steht in Übereinstimmung mit BAURS Theorie der sensibilisierten Photolyse im allgemeinen (vgl. C. 1928. II. 1978) u. des Bequerelleffekts im besonderen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 334—58. April 1932.) FRIESER.

Emil Baur, *Zur Theorie der Bequerelleffekte*. Kurze Bemerkung zu vorst. referierter Arbeit. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 359—63. April 1932.) FRIESER.

J. A. Ewing, *Photoelastizität*. Die polarimetr. Unters. der Spannungsverteilung in durchsichtigen Körpern kann auch in komplizierten Fällen als Modellvers. für techn. wichtige Festigkeitsfragen herangezogen werden (Beispiel Lokomotivräder). Als Vers.-Material verwendet man vorteilhaft „Xylonit“. Vf. referiert über die prakt. Durchführung solcher Messungen. (Nature 129. 264—66. 20/2. 1932.) EISENSCHITZ.

### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

Henry Eyring, *Das resultierende elektrische Moment komplizierter Moleküle*. Vf. leitet mathemat. Beziehungen zwischen der mit Molekülverzerrungen verknüpften potentiellen Energie u. dem mittleren resultierenden Dipolmoment ab. Einzelheiten vgl. im Original. Zwischen den Atomabständen in einer Kette 0 werden. (Physical Rev. [2] 39. 746—48. 15/2. 1932. Princeton, N. Y., Univ., FRICK Chem. Lab.) BERGMANN.

$C_a = c_1(n + 2(n-1)\cos\vartheta + 2(n-2)\cos^2\vartheta + \dots + 2\cos^{n-1}\vartheta)^{1/2}$ , wo  $c_1$  der Abstand benachbarter Atome ist u. die Winkel  $\vartheta$  zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bindungen für eine gestreckte Kette 0 werden. (Physical Rev. [2] 39. 746—48. 15/2. 1932. Princeton, N. Y., Univ., FRICK Chem. Lab.) BERGMANN.

Michael Magat, *Über die „Wirkungsradien“ gebundener Atome und den Orthoeffekt beim Dipolmoment*. Vf. gibt eine Analyse des Begriffs der ster. Hinderung. Er geht davon aus, daß der „Wirkungsradius“ keine Molekülkonstante ist, diese Größe gibt nur an, in welchem Abstand vom Kern die Abstoßungskräfte den anziehenden das Gleichgewicht halten. Primär ist das VAN DER WAALSsche Abstoßungs-Anziehungspotential (vgl. K. WOHL, C. 1931. II. 2974). Bei freien Gasmoll. ist zu unterscheiden  $d_{\text{Min.}}$ , der mittlere Abstand der Moll. in der Fl. bei 0° absol. (Minimum der potentiellen Energie),  $d_0$ , der Abstand, bis zu dem sich unendlich langsam bewegte Moll. nähern können (Nullstelle des Potentials),  $d_T$ , der temperaturabhängige Stoßdurchmesser bei T° (der natürlich <  $d_0$ ). Von diesen Wirkungsradien sind die Bindungsradien (Kernabstände gebundener Atome) verschieden, die — aus röntgenograph. u. spektr. Daten bestimmbar — den Abstand des Potentialminimums der nur kurze Reichweite besitzenden chem. Bindungskräfte darstellen. Dieses Minimum muß sich nach der LONDONschen Theorie (C. 1930. II. 1491) näher am Kern befinden als das Minimum des Potentials der weiter reichenden VAN DER WAALSschen Kräfte. Zwischen Bindungs- u. Wirkungsradius liegen die Radien der Atome u. Gruppen, zwischen denen noch andere Kräfte wirken (Dipolkräfte oder — wenn diesichstörenden Substituenten im gleichen Mol. sind, aber keine Elektronen gemeinsam haben — „Valenzrichtkräfte“).  $d_0$  bleibt ein nicht erreichtes Maximum; kennt man die genannten Kräfte, so läßt sich angeben, wie weit  $d_0$  unterschritten wird (wie weit sich die Atome durchdringen). — Es wird auf folgende Weise die aus den WOHLschen Messungen sich ergebende Raumbeanspruchung des Mol. in die der einzelnen Atome zerlegt, wobei letztere als bei gleicher Bindungsart vom Partner unabhängig angesetzt werden: Das Mol. (mittlerer Durchmesser  $d_0$ ) wird durch eine Kugel von gleichem Vol. ersetzt, jedes Atom ist eine Kugel vom äußeren Radius  $R_0$ , die sich so durchdringen (Abschneidung von Kugelkappen), daß in der Bindungsrichtung der Abstand  $a$ , der experimentell bestimmt ist, vorliegt. Die Atomkugeln sollen dann denselben Raum einnehmen wie die Mol.-Kugel, was für gleich-



atomige Moll. bzw. im allgemeinen Fall ungleichartiger Atome zu folgenden Gleichungen führt:

$$2 \cdot 4 \pi / 3 \cdot R_0^3 - 2 \pi / 3 \cdot (R_0 - a)^2 (2 R_0 + a) = 4 \pi / 3 \cdot (d_0 / 2)^3,$$

$$\sum_i [4 \pi / 3 \cdot R_{0i}^3 - \pi / 3 \cdot (R_{0i} - h_i)^2 (2 R_0 + h_i)] = 4 \pi / 3 \cdot (d_0 / 2)^3,$$

wobei die  $h_i$  die Höhen der abzuschneidenden Kugelkappen sind. Aus dem WOHLschen  $d_0$  u. dem bekannten  $a$  für Sauerstoff (3,2 bzw. 1,20) ergibt sich  $R_0$  zu 1,36. Aus dem Durchmesser  $d_0$  von CO (der gleich dem bekannten 3,5 von N<sub>2</sub> gesetzt wird) u. dem C—O-Abstand 1,15 ergibt sich für Kohlenstoff  $R_0$  zu 1,63 (was gut mit dem halben Abstand der durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehaltenen Graphitschichten übereinstimmt). Mit  $R_0$  von Sauerstoff u. Kohlenstoff ergibt sich für Kohlendioxyd (C—O-Abstand 1,15)  $d = 3,68$ , während WOHL 3,7 findet. Ebenso ist bei anderen komplizierten Moll. die Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Erfahrung überraschend gut (offenbar weil die Anziehung im wesentlichen durch die Polarisierbarkeiten der gebundenen Atome u. die Elektronenzahl in der Außenschale bestimmt ist u. diese Größen recht konstant sind). So ergibt sich aus der Nullpunktsdichte des CCl<sub>4</sub> (2,133g cm<sup>-3</sup>) unter Annahme dichtester Kugelpackung  $d_0$  zu 5,38 Å, während die Rechnung (vgl. unten) zu 5,24 führt. Für Bzl. sind die Werte < 5,32 u. 5,42 (berechnet), für Chlorbenzol < 5,68 u. 5,66 (berechnet), wobei C—C<sub>ar</sub> = 1,46, C<sub>ar</sub>—Cl = 1,80, C<sub>ar</sub>—H = 1,10 gesetzt ist. — Aus den WOHLschen Daten sind nur die Edelgase u. die Gase aus der ersten Reihe des period. Systems bekannt. Für die anderen Atome erhält man die notwendigen Daten aus den Nullpunktsvolumina der Fl. u. den Radienwerten, die HERZFELD (C. 1924. I. 403) aus den Koeffizienten der inneren Reibung berechnet hat. Das Vol. eines Mol. berechnet sich aus dem Nullpunktsvol. durch Multiplikation mit der Packungszahl 0,740 u. Division durch die LOSCHMIDTische Zahl. 0,740 ist jedoch nur der Grenzwert, der mit steigender Zahl u. damit steigendem Abstoßsexponenten  $n$  der Außenelektronen angestrebt wird. Es werden für die Halogene (Zahl der Außenelektronen zwischen der von Sauerstoff u. der von CO<sub>2</sub>) zwei  $d_0$ -Werte angegeben — entsprechend der Packungszahl 0,700 von O<sub>2</sub> u. 0,740 von CO<sub>2</sub>. Die aus den Reibungskoeffizienten errechneten Mol.-Durchmesser gelten für höhere Temp., sind also  $d_T$ . Die Abweichung zwischen  $d_0$  u.  $d_T$  ist um so kleiner, je größer  $n$ ; es wird eine Tabelle angegeben, die die Abschätzung von  $(d_0 - d_T) / d_0$  % erlaubt. Es ergibt sich: Für Chlor Nullpunktsdichte 2,117 gm<sup>-3</sup>,  $d_0$  zwischen 3,86 u. 4,18 Å, aus Reibungsdaten < 4 Å (Abweichung von 7,5% zwischen  $d_0$  u.  $d_T$ , die beim O<sub>2</sub> gilt, sicher zu groß), im Mittel 4,0. Da  $a = 1,98$  Å, ergibt sich  $R_0$  zu 1,65. Für Brom Nullpunktsdichte 4,11 gm<sup>-3</sup>,  $d_0$  zwischen 4,02 u. 4,36, aus Reibungsdaten zwischen 4,04 u. 4,34, nach RANKINE (Philos. Magazine [6] 29 [115]. 552) < 4,4. Mit  $a = 2,26$  liegt  $R_0$  zwischen 1,63 u. 1,78. Für Jod Nullpunktsdichte 5,36 gm<sup>-3</sup>,  $d_0$  zwischen 4,08 u. 4,68, aus Reibungsdaten 4,46 bis 4,79, nach RANKINE < 4,9. Mit  $a = 2,66$  folgt  $R_0$  zwischen 1,63 u. 1,89. Fluor hat nach RANKINE (mit dem WOHLschen  $d_0$  für Neon = 2,7)  $d_0 = 3,4$ ; mit  $a = 1,28$  folgt  $R_0 \sim 1,4$ . Für Wasserstoff folgt aus  $d_0 = 2,84$  u.  $a = 0,76$   $R_0$  zu 1,26 (HARTECK, C. 1929. II. 125, bei Zimmertemp. 1,15). Stickstoff hat  $d_0 = 3,50$ ,  $a = 1,21$ , also  $R_0 = 1,51$ . — Bei Gruppen wie OH, Methyl, NH<sub>2</sub> ist die ster. Form zu berücksichtigen: Für Methyl wird in erster Näherung (trotz der Deformation bei der Substitution) Tetraederstruktur angenommen (Winkel 110°, C—H = 1,13). Die Nitrogruppe hat nach den Angaben von ZIEGLER (C. 1932. I. 1625; N—O = 1,13, O—O = 2,09, Winkel am Stickstoff 132°) ihre breiteste Stelle im Abstand 0,36 vom N-Kern u. 1,92 vom C-Kern in arom. Verb.; ihre seitliche Ausdehnung ist 4,8 Å. Für Hydroxyl, für das homöopolare O—H-Bindung angenommen wird, wird C—O zu 1,2, O—H zu 1,05, (W.-Dampfspektrum), der Winkel am Sauerstoff zu 110° abgeschätzt. — Mit Hilfe dieser Daten versucht Vf. die Abweichungen der Dipolmomente o-disubstituierter Benzole von der vektoriellen Additivität zu erklären bzw. zwischen den drei vorgeschlagenen Deutungsverss. (1. gegenseitige Polarisation der Dipole, 2. Spreizung der Valenzwinkel durch die elektrost. Wechselwrg. der starren Dipole, 3. Ster., nur von der Größe der Substituenten abhängige Hinderung) zu entscheiden, d. h. zu klären, ob ster. Hinderung stets da eintritt, wo der „ortho-Effekt“ es erfordert u. ob sie den ganzen Effekt erzeugen kann. Die nach BERGMANN u. ENGEL (C. 1930. II. 1329) berechneten Winkel u. die Abstände C-Substituent lassen leicht den Abstand  $D$  der Substituentenkerne ausrechnen, der im Falle ster. Hinderung den Wirkungsradius darstellt, aber wegen der Existenz der „Valenzrichtkräfte“ <  $2R_0$  sein muß. Cl, Br u. J haben danach nebeneinander in ortho-Stellung ohne Winkelverzerrung Platz, wenn

die Wirkungsradien  $< 1,63, 1,69, 1,78$ . Also kann bei Chlor kaum, wohl aber bei Brom u. Jod Hinderung eintreten, jedoch nicht eine Spreizung in der von BERGMANN u. ENGEL angegebenen Größe, da sonst die Halogenradien mindestens  $1,98, 2,14, 2,32$ , der H-Radius im Methyl  $1,74$  betragen müßten. (Bei OH lassen sich die gegenseitigen Stellungen der Gruppen nicht angeben.) Bei ortho-Dinitrobenzol muß ster. Hinderung auch bei dem von BERGMANN u. ENGEL angegebenen Winkel  $\varphi = 79^\circ$  eintreten, da  $D/2$  sich aus  $\varphi$  u. den Abständen C—N u. N—O zu  $1,23$  ergibt, nach  $D < 2R^0$  kleiner als  $1,36$  sein muß. Möglicherweise liegen die Nitrogruppen nicht in der Benzolebene; doch hält Vf. es für unwahrscheinlich, daß sie senkrecht auf ihr stehen, da nur bis zu einem Winkel von  $40^\circ$  zwischen beiden Ebenen die pro Mol. in der Elementarzelle des Krystalls erlaubte Höhe von  $4 \text{ \AA}$  nicht überschritten wird. — Vf. diskutiert schließlich die bei der Spreizung zu überwindende Valenzrichtkraft an Hand eines Modells des Chlorbenzols, in dem die C—Cl u. C—H-Bindung als Ionenbindung aufgefaßt u. nur die richtungsbestimmende Wrkg. der beiden dem Substituenten benachbarten C u. H-Atome berücksichtigt wird. Es ergibt sich, daß für Chlorbenzol (C—Cl =  $1,8$ ) eine Spreizung um  $15^\circ$  die Überwindung einer potentiellen Energie von  $0,8 \cdot 10^{-10}$  Erg verlangt, also einen Wirkungsradius wie den Stoßradius bei ca.  $500^\circ$  (der beträchtlich kleiner ist als  $d_0$ ). Dieser orientierende Wert, der in befriedigender Übereinstimmung mit den von STUART (C. 1932. I. 334) aus den Deformationsschwingungen errechneten Zahlen steht, zeigt, daß die zum Vergleich mit  $D$  herangezogenen  $R_0$  sicher zu groß sind. Sind die Gruppen auf beiden Seiten des Chlors hingegen verschieden, so muß — nicht gegen, sondern durch die Valenzrichtkraft — eine Spreizung eintreten, der sich — in einer die Vorausberechnung unmöglich machenden Weise — die Polarisation überlagert. Diese Deutung besitzt den Vorzug, daß sie nicht nur eine Vergrößerung, sondern auch eine Verkleinerung des Winkels, wie sie bei o-Nitrotoluol u. -anilin eintritt, zu deuten gestattet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 16. 1—18. Febr. 1932. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

**Rudolf Goldammer**, Über die anomale elektrische Dispersion polarer Lösungen. Von *n*-Butyl-, *i*-Butyl- u. *i*-Amylalkohol wurden in verd. Lsgg. die anomalen Dispersionen der Molekularpolarisation gemessen. 2. DRUDESche Methode bei Wellenlängen von  $0,5$  bis  $1,4 \text{ m}$ , Resonanzmethoden bei  $\lambda = 25 \text{ m}$  u.  $250 \text{ m}$ . Es wurde eine gute qualitative Übereinstimmung des Experiments mit der DEBYESchen Theorie festgestellt, während die quantitativen Beziehungen nur mit besonderen Annahmen befriedigend dargestellt werden konnten: Assoziationseinflüsse, Unsicherheit der Kenntnis der inneren Reibungsvorgänge. (Physikal. Ztschr. 33. 361—67. 1/5. 1932. Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

**L. Meyer** und **A. Büchner**, Das Dipolmoment des *n*-Propyläthers. SÄNGER u. STEIGER (C. 1929. II. 1135) hatten das Dipolmoment  $\mu$  des *n*-Propyläthers zu  $0,85 \cdot 10^{-18}$  e. st. E. bestimmt. Vff. finden das Moment dieses Äthers an sehr reinem Material nach u. ermittelten den Wert  $1,16 \pm 0,05 \cdot 10^{-18}$  e. st. E. Dieses Moment stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem des Äthyläthers überein. Damit entspricht das Verh. des Dipolmomentes in der Ätherreihe völlig dem anderer homologer Reihen u. zeigt, daß der Sauerstoffwinkel — im Gegensatz zu der Schlußfolgerung von SÄNGER u. STEIGER — unverändert bleibt. (Physikal. Ztschr. 33. 390—91. 1/5. 1932. Göttingen, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

**Ernst Bergmann**, **Leo Engel** und **Hans Anton Wolff**, Dipolmessungen in der Reihe des Diphenylmethans und Triphenylmethans. VIII. Mitt. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. (VII. vgl. C. 1932. I. 2173.) Vff. haben früher darauf hingewiesen, daß sowohl aus dem Dipolmoment als auch aus den interferometr. Abstandsbest. sich für das Chlf. ein Valenzwinkel von ca.  $117^\circ$  ergibt, daß also eine Spreizung vorliegt, ohne daß der C—Cl-Abstand geändert wird. Aus den Momenten des Bromoforms u. des Jodoforms ergibt sich ein Winkel von  $118^\circ$ . GROSS (C. 1931. II. 2700) führte diesen Spreizungseffekt auf die Polarisation der Chloratome durch die Kerne der am selben C-Atom gebundenen Wasserstoffatome zurück. Für die Dihalogenmethane ist wahrscheinlich, daß außer der Spreizung noch eine Verkleinerung der Halogenmomente eintritt, daß also im Sinne der GROSSschen Anschauungen die polarisierende Wrkg. eines Wasserstoffatoms in den Trihalogenmethanen geringer ist als die zweier Wasserstoffatome. Bei vierfach substituierten Methanderivv. muß dementsprechend dieser Spreizungseffekt fehlen, was für das 2,2-Dichlorpropan zutrifft (GROSS, l. c.). Vff. bestimmten die Dipolmomente folgender Verb.: Diphenylmethan ( $\sim 0,3$ ), *p,p'*-Dibromdiphenylmethan ( $1,79$ ), *p,p'*-Dinitro-

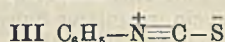
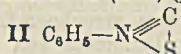
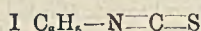
diphenylmethan (4,29), Diphenyldichlormethan (2,39), Di-*p*-chlorphenyldichlormethan (0,48), Triphenylmethan (0,62), Tri-*p*-nitrophenylmethan (3,23), Triphenylchlormethan (1,92<sub>5</sub>), *p*-Chlortriphenylchlormethan (2,09). Aus dem Moment des *p,p'*-Dibromdiphenylmethans, welches sich aus dem des Diphenylmethans u. der Resultante der beiden Bromvektoren additiv zusammensetzt, errechnet sich ein Winkel zwischen den beiden C-Ar-Valenzen von 120°, den man ebenfalls durch analoge Rechnung aus dem Moment des *p,p'*-Dinitrodiphenylmethans erhält. Die Spreizung ist hier etwa gleich der der C-Cl-Valenzen im gleichfalls disubstituierten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (124°). In gleicher Weise folgt aus den Momenten des Benzophenonchlorids u. des *p,p'*-Dichlorbenzophenonchlorids ein Winkel von 106°, also beinahe der Tetraederwinkel. Aus dem Paar Triphenylmethan u. Tri-*p*-nitrotriphenylmethan errechnet sich ein Winkel von 116° zwischen den C-Ar-Gruppen, also gleich dem Valenzwinkel im Chlf. Phenyl u. Chlor haben demnach dieselbe Raumbeanspruchung, woraus folgt, daß im Triphenylchlormethan u. seinen *p*-Substitutionsprodd. der *n*. Tetraederwinkel von 109° vorliegen muß, was tatsächlich der Fall ist. —

Versuche. Diphenylmethan, F. 27°. — Triphenylmethan, F. 93°. — Tri-*p*-nitrophenylmethan, nach HANTZSCH u. HEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 495), aus Bzl. umkrystallisiert, F. 207°. — Di-*p*-nitrophenylmethan, nach STAEDEL (LIEBIGS Ann. 283 [1894]. 151), aus Bzl. umkrystallisiert, F. 184°. — Diphenyldichlormethan, nach NORRIS, THOMAS u. BROWN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2490), durch wiederholte Vakuumdest. gereinigt. — Di-*p*-chlorphenyldichlormethan, nach NORRIS (C. 1928. II. 555) aus Di-*p*-chlorbenzophenon u. PCl<sub>5</sub>. Ausfrieren aus der Lsg. in PAe. unter Feuchtigkeitsausschluß, F. 52°. — Triphenylchlormethan, nach GOMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 3147). Aus Bzn. Krystalle vom F. 109°. — *p*-Chlortriphenylchlormethan, nach GOMBERG u. CONE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 1634; 39 [1906]. 3278) aus Diphenyldichlormethan u. Chlorbenzol + AlCl<sub>3</sub>. Aus Bzl. F. 87°. — *p,p'*-Dibromdiphenylmethan, nach GOLDTHWAITE (Amer. chem. Journ. 30 [1903]. 448) aus Diphenylmethan + Brom. Aus PAe. Nadeln vom F. 63–64°. — *p,p'*-Dibrombenzophenon, aus *p,p'*-Dibromdiphenylmethan + Chromsäure in Eg. F. 172–173°. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 81–91. Mai 1932. Berlin, Univ.) HILLEMANN.

Ernst Bergmann, Leo Engel und Helmut Hoffmann, Dipolmessungen an Fluoren-derivaten. IX. Mitt. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmten die Dipolmomente folgender Verb.: 9-Chlorfluoren (1,76), 9,9-Dichlorfluoren (1,85), Fluoren (0,28 ~ 0), 2,7-Dibromfluoren (0), Fluoren (3,29), 2-Nitrofluoren (5,44) u. 2,9-Diaminofluoren (1,96). Die für 9-Chlorfluoren u. 9,9-Dichlorfluoren gefundenen Werte liegen zwischen dem Moment der C—Cl-Gruppe in arom. u. aliph. Bindung (1,56 bzw. 1,96). Unter der Annahme, daß im tetrasubstituierten 9,9-Dichlorfluoren der Tetraederwinkel vorliegt (vgl. vorst. Ref.), errechnet sich aus dem gefundenen Dipolmoment das C—Cl-Moment zu 1,60. Das Chlor ist in der 9-Stellung des Fluorens also fester gebunden, „aromatischer“ als z. B. das Chlor im Diphenylchlormethan, was mit dem chem. u. physikal. Erfahrungen übereinstimmt. Aus dem Befund, daß Fluoren u. 2,7-Dibromfluoren das Moment Null haben, folgt, daß die beiden C—Br-Valenzen in einer Ebene u. auf einer Geraden liegen, daß also Fluoren eben gebaut ist. Vff. errechneten aus den Momenten des Fluorens u. 2-Nitrofluorens den Winkel, den das CO-Moment mit dem der NO<sub>2</sub>-Gruppe bildet, zu 86°, was einen Mittelwert darstellt zwischen einem nicht deformierten (90°) u. einem ebenen, weitgehend deformierten Modell (79°). Diese von WIELAND u. KRAUSE (C. 1925. II. 560) gestellte Frage beantworteten Vff. dahingehend, daß die beiden frei bleibenden ortho-Kohlenstoffatome auseinanderrücken, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß in der Fluoren-4-carbonsäure kein Ringschluß mehr möglich ist. Aus dem Moment des 2,9-Diaminofluorens ergibt sich ein *n*. tetraedr. Modell, welches die von BADER (Diss. München 1926) ausgesprochenen Vermutungen über den ebenen Bau dieses Moleküls widerlegt.

Versuche. 2,7-Dibromfluoren, nach SIEGLITZ (C. 1920. III. 280). — 2,9-Diaminofluoren, nach BENNETT u. NOYES (C. 1930. II. 2524). — 2-Nitrofluoren, nach DIELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 1764), 9-Chlorfluoren, nach STAUDINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 3060). — 9,9-Dichlorfluoren, nach SCHLENK u. BERGMANN (C. 1928. II. 892). — Brucinsalz der Fluoren-1-carbonsäure, C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + 2CH<sub>3</sub>OH, aus Methanol gelbe Drusen, F. 122° unter Zers., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 20° in Methanol, nicht spaltbar. — Brucinsalz der Fluoren-4-carbonsäure, C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Propanol gelbe Prismen. F. 199–200°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –13,7° in Chlf. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 92–99. Mai 1932. Berlin, Univ.) HILLEMANN.

**Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky**, *Die Dipolmomente einiger organischer Stickstoffverbindungen*. X. Mitt. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. (IX. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Dipolmomente der 4 Halogenaniline *p*-Fluoranilin (2,75), *p*-Chloranilin (2,90), *p*-Bromanilin (2,87) u. *p*-Jodanilin (2,82), die sämtlich kleiner sind als die durch vektorielle Addition der Absolutbeträge der NH<sub>2</sub>- u. Halogenvektoren errechneten Werte 3,00, 3,11, 3,04 u. 2,85. Nach BERGMANN u. ENGEL (C. 1930. II. 1329) ergibt sich aus den gemessenen Momenten ein Winkel von ~ 42° zwischen dem NH<sub>2</sub>-Vektor u. der Benzolebene, was mit den anderen physikal. Befunden übereinstimmt, während bekanntlich der Aminostickstoff sich chem. so verhält, als ob die 3 Valenzen in einer Ebene liegen. Die Messung der Dipolmomente von *p*-Methylphenylsulfid (3,32), *p*-Chlorphenylsulfid (1,55) u. *p*-Bromphenylsulfid (1,54) ergab gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten 3,40, 1,44 u. 1,51, was gegen die von DADIEU u. KOHLRAUSCH (C. 1930. I. 1901) auf Grund des Ramanspektrums vorgeschlagene Formel II spricht u. die gestreckte Formel I wahrscheinlich macht. Allerdings könnte noch Formel III in Frage kommen, um den Befunden von DADIEU u. KOHLRAUSCH (l. c.) gerecht zu werden.



**Versuche**. *p*-Fluoranilin, in Anlehnung an SCHIEMANN u. PILLARSKY (C. 1930. I. 515) durch Red. von *p*-Fluornitrobenzol mit SnCl<sub>2</sub> + HCl in A., Kp.<sub>775</sub> 189°. — *p*-Methylphenylsulfid, nach DYSON, HUNTER, JONES u. STYLES (C. 1931. II. 2013) wurde aus *p*-Toluidin Di-*p*-tolylthioharnstoff bereitet u. dieser mit Acetanhydrid erwärmt. Wasserdampfdest., Kp.<sub>21</sub> 130—131°. Beim Erkalten sofortiges Erstarren. — *p*-Chlorphenylsulfid, analog, Kp.<sub>24</sub> 135—136°, F. 47°. — *p*-Bromphenylsulfid, analog aus Di-*p*-bromphenylthioharnstoff, welcher aus Amylalkohol umkrystallisiert wird u. erheblich höher als in der Literatur angegeben bei 134° schm. — *Thionylanilin*, nach MICHAELIS u. HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24 [1891]. 746). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 100—06. Mai 1932. Berlin, Univ.) HILLEMANN.

**Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky**, *Über die Dipolmomente einiger aromatischer Sauerstoff- und Schwefelverbindungen*. XI. Mitt. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. (X. vgl. vorst. Ref.) In Analogie zu den bei *p*-substituierten Phenolen festgestellten Befunden (BERGMANN, ENGEL u. SANDOR, C. 1931. I. 228) errechnen Vff. aus den neu gemessenen Dipolmomenten von *p*-Fluoranisol (2,09, 78°), *p*-Bromanisol (2,12, 67°), *p*-Jodanisol (2,27, 66°) u. aus den schon bekannten Werten von *p*-Nitroanisol (4,36, 67°), *p*-Chloranisol (2,24, 73°) u. *p*-Methylanisol (1,20, 78°), daß der charakterist. Winkel der OCH<sub>3</sub>-Gruppe fast konstant ist. Vff. bestimmen ferner die Dipolmomente folgender Verb.: *p*-Chlordiphenylsulfid (1,70), *p,p'*-Dichlordiphenylsulfid (0,89), *Biphenylsulfid* (~ 0), *Diphenylsulfid* (1,81), *p,p'*-Dinitrodiphenylsulfid (3,56), *Diphenyläther* (1,13), *p*-Nitrodiphenyläther (4,20), *p*-Methyldiphenyläther (1,31), *p*-Bromdiphenyläther (1,76) u. *p,p'*-Dibromdiphenyläther (0,59). Aus den Momenten des Diphenylsulfids u. des *p*-Chlordiphenylsulfids bestimmten Vff. (vgl. BERGMANN, ENGEL u. SANDOR, l. c.) den Winkel für die —S·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe zu 109° u. daraus den Valenzwinkel am Schwefelatom zu 142°. Im Gegensatz zu den Anisolen (vgl. oben), den Anilinen (vgl. vorst. Ref.) u. den am System des Benzophenons (BERGMANN, ENGEL u. MEYER, C. 1932. I. 2172) gewonnenen Ergebnissen ergibt sich bei den *p*-substituierten Diphenylsulfiden u. Diphenyläthern die Inkonstanz des charakterist. Winkels, die Vff. auf eine abstoßende Wechselwrg. der *p*-Substituenten zurückführen. Vff. weisen ferner darauf hin, daß Biphenylsulfid, dessen Moment sie zu Null bestimmten, ein Benzoderiv. des Thiophens ist, welche letzteres ebenfalls das Moment Null hat.

**Versuche**. *p*-Fluoranisol, Kp.<sub>21</sub> 60°, nach BALZ u. SCHIEMANN (C. 1931. II. 3602) über das *p*-Methoxydiazoniumborfluorid, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, aus Methanol + W. Krystalle, Zers.-Punkt 140°. — *p*-Bromanisol, Kp.<sub>21</sub> 103°, nach MICHAELIS u. WEITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 49). — *p*-Jodanisol, F. 53°, nach BRENNANS (Bull. Soc. chim. France [3] 25 [1901]. 819) durch Jodieren von Anisol. — *p*-Jodanilin, aus *p*-Jodacetanilid mit NaOH u. Wasserdampfdest. — *p*-Chlorjodbenzol, aus *p*-Jodanilin, verd. HCl, NaNO<sub>2</sub> u. Kupferchlorür. Kp.<sub>13</sub> 108°, F. 56°. — *p*-Chlordiphenylsulfid, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClS, aus Natriumthiophenolat + Chlorjodbenzol + Kupferbromür auf 240°. Zusatz von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Zn, Wasserdampfdest. Kp.<sub>23</sub> 184°. — *Di-p*-chlordiphenylsulfid, nach LOTH u. MICHAELIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2547), aus Diphenyl-

sulfoxyd +  $\text{PCl}_5$ , aus PAc. Krystalle, F. 95—96°. — *Biphenylsulfid*, aus Propanol F. 99°. — *p-Tolylphenyläther*, Kp.<sub>25</sub> 154°. — *Diphenyldisulfid*, nach OTTO (LIEBIGS Ann. 143 [1867]. 213), aus Methanol umkrystallisiert, F. 60°. — *p,p'-Dinitrodiphenyldisulfid*, nach BLANKSMA (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 20 [1901]. 128), F. 180°. — *p-Nitrodiphenyläther*, aus Natriumphenolat + p-Chlornitrobenzol (HÄUSSERMANN u. TEICHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 1446), Kp.<sub>14</sub> 194—196°, F. 58°. — *p-Bromdiphenyläther*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OBr}$ , aus Diphenyläther in  $\text{CS}_2$  + Brom in Ggw. von etwas Jod. Kp.<sub>18</sub> 167°, F. 23°. — *p,p'-Dibromdiphenyläther*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OBr}_2$ , analog wie p-Bromdiphenyläther, F. 56—57°. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 107—15. Mai 1932. Berlin, Univ.) HILLEMANN.

Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky, *Dipolmomente einiger Verbindungen mit dreifacher Bindung*. XII. Mitt. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. (XI. vgl. vorst. Ref.) Vff. fanden für das Dipolmoment von *p-Chlorbenzonitril* 2,61, für das von *p-Jodbenzonitril* 2,81, während sich durch vektorielle Addition Werte von 2,35 u. 2,62 berechnen. Sie halten dies für eine weitere Stütze ihrer Ansicht (BERGMANN, ENGEL u. SANDOR, C. 1931. I. 228), daß die Nitrilgruppe ein irregulärer Substituent ist, u. errechnen für den charakterist. Winkel einen Wert von 153 bzw. 154°. Die Dipolmomente von *Phenylacetylen* u. *p-Nitrophenylacetylen* wurden zu 0,66 bzw. 3,63 gefunden. Vff. schließen hieraus, daß sie sich additiv aus den Vektoren der  $\text{NO}_2$ - u. der  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ -Gruppe zusammensetzen, u. daß Phenylacetylen bestimmt ein von Null verschiedenes Moment hat, da sonst das Moment des p-Nitrophenylacetylen gleich dem des Nitrobenzols sein müßte. Aus dieser Additivität der beiden Vektoren folgt, daß das Acetylen-system entweder ganz gestreckt ist, oder fumaroiden Bau besitzt.

Versuche. *p-Chlorbenzonitril*, in Anlehnung an VAN SCHERPENZEEL (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 16 [1897]. 113) aus p-Chloranilin, rauchender  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$  u. Kupferkaliumcyanür. Aus PAc. Prismen vom F. 94—95°. — *p-Jodbenzonitril*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NJ}$ , analog aus p-Jodanilin, aus Bzn. Nadelehen vom F. 123—124°. — *Phenylacetylen*, nach NEF (LIEBIGS Ann. 308 [1899]. 268) — *p-Nitrophenylacetylen*, nach DREWSEN (LIEBIGS Ann. 212 [1882]. 158) durch 14-std. Kochen von p-Nitrophenylpropionsäure mit W. u. Wasserdampfdest. Aus Methanol Nadeln vom F. 149°. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 116—19. Mai 1932. Berlin, Univ.) HILLEMANN.

John Thomson, *Bogen, Funke und Glimmentladung. Eine Abhandlung über die Bezeichnungsweise*. Im Ingenieurwesen versteht man unter „Funke“ eine leuchtende Hochspannungsentladung. In der Spektroskopie ist das „Bogenspektrum“ dasjenige, bei dem das emittierende Teilchen zum mindesten nach der Emission nicht ionisiert ist, während es im Funkenspektrum auch nach der Emission ionisiert bleibt. Bei der Erforschung der Gasentladungen hat sich allmählich folgende Bezeichnungsweise entwickelt: Der Funke ist der instabile Anfangszustand jeder Entladung zwischen kalten Elektroden. Der Bogen ist eine Entladung, an der Gas u. Elektrodenmetall beteiligt sind (von unselbständigen Entladungen wird dabei abgesehen). Die Glimmentladung ist eine Entladung zwischen kalten Elektroden, die nur von den Gasionen getragen wird. (Philos. Magazine [7] 13. 824—34. April 1932. Univ. Glasgow.) DIDLAUKIS.

J. S. Townsend, *Elektrodenlose Entladungen*. Hochfrequenzuntersuchungen an kugelförmigen Gefäßen. Wegen der größeren Agitationsgeschwindigkeit der Elektronen (schnelleres Abdiffundieren nach den Wänden) bildet sich eine kugelsymm. positive Raumladung u. ein entsprechendes kugelsymm. elektrostat. Feld. (Philos. Magazine [7] 13. 745—59. April 1932. Oxford.) DIDLAUKIS.

R. Seeliger, *Der Mechanismus der positiven Säule in einatomigen Gasen*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 3389.) Der zweite Teil des zusammenfassenden Berichtes bringt außer der Diskussion der Energiebilanz der Säule eine wichtige Ergänzung zum ersten Teil: Angaben über die Kontraktion der Entladungsbahn u. damit zusammenhängende Probleme. (Physikal. Ztschr. 33. 313—27. 15/4. 1932.) SKALIKS.

Czeslaw Reczynski, *Über Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck*. Die Charakteristik der Hg-Bogenlampe wird in Abhängigkeit von Dampfdruck u. Bogenlänge untersucht. Der Druck wurde von 0,01—525 mm, die Bogenlänge von 10 bis 300 mm, u. die Spannung von 8—550 V variiert. Die Resultate werden in zahlreichen Kurven wiedergegeben. Zur Erzielung größerer Ökonomie wird vorgeschlagen, in die Nähe der Kathode eine Elektronenquelle anzubringen, u. dadurch die Spannung an der Kathode zu erniedrigen. Auf diese Weise kann man 9,5 HK/Watt erreichen.

(Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego 5. 287—98. 1931. Lemberg, Physikal. Inst. d. Polytechnikums.)

BORIS ROSEN.

**Herbert Fröhlich**, *Theorie der Sekundärelektronenemission aus Metallen*. Nach einem etwas modifizierten BORNschen Verf. werden die in einem Metall an der Eintrittsseite ausgel. Sekundärelektronen berechnet. Sämtliche Resultate sind in Übereinstimmung mit den Experimenten: 1. Es existiert zur Auslösung der Sekundärelektronen eine untere Grenze der Primärenergie in der Größenordnung 10 V., die hauptsächlich durch das PAULI-Prinzip bedingt ist. 2. Die Sekundärelektronen haben (in erster Näherung) unabhängig von der Primärenergie  $E_p$  Geschwindigkeiten unter 25 Volt. Bei dünnen Schichten ist die Emission an der Austrittsseite viel größer als die an der Eintrittsseite. 3. Die Ausbeute steigt nahe der Grenzeenergie mit  $E_p^{1/2}$  an u. fällt für große Primärenergien mit  $\ln(E_p^{1/2}/W_a)/E_p^{1/2}$ . 4. Die absol. Ausbeute ist für 100 V. Primärenergie ungefähr 1 Sekundärelektron pro 1 Primärelektron. (Ann. Physik [5] 13. 229—48. April 1932. Freiburg i. Br., Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

**Paul L. Copeland**, *Die gesamte Emission von Sekundärelektronen aus Metallen als Funktion der Primärenergie*. Das Verhältnis der Zahl aller eine Antikathode verlassenden Elektronen zu der der Primärelektronen ist gering für langsame Primärelektronen, steigt nahezu linear mit der Energie der Primärelektronen an, erreicht ein breites Maximum, das für jedes Metall charakterist. ist, u. fällt dann nahezu linear ab. Dieser Abfall scheint von der D. des Antikathodenmetalls abzuhängen. (Physical Rev. [2] 40. 122. 1/4. 1932. Mass. Inst. of Technology.)

LORENZ.

**Klaus Clusius**, *Die Supraleitfähigkeit*. Sammelreferat mit Literaturverzeichnis. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 312—26. Mai 1932. Göttingen, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

**W. Meissner, H. Franz und H. Westerhoff**, *Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium*. XVI. Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit von Carbiden, Nitriden, Boriden und Siliciden. (XIII. vgl. C. 1932. I. 2816.) (Vgl. auch C. 1931. I. 3542.) Folgende Verb. wurden bis herab zu 1,2° K auf ihren elektr. Widerstand hin untersucht: *Titanacarbide 2, Hafniumcarbide, Zirkoncarbide, Tantalcarbide 2, Eisencarbide Fe<sub>3</sub>C, Titanitride 2, Zirkonitride 2, Hafniumboride, Titanboride, Zirkonboride, Tantalsilicide, Mischkristalle Fe-Si u. Ni-Si*. Die nach einem besonderen Verf. hergestellten Proben waren nach dem Restwiderstand zu urteilen bis auf wenige Ausnahmen sehr rein. Außer den Carbiden u. Nitriden der Schwermetalle werden auch Silicide u. Boride supraleitend; doch liegt die Sprungtemp. der Boride u. Silicide tiefer als die der Carbide u. Nitride desselben Metalls. (Ztschr. Physik 75. 521—30. 20/4. 1932. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-techn. Reichsanstalt.)

SKALIKS.

**Max Wien**, *Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit bei starken und schwachen Säuren*. (Nach Verss. von I. Schiele.) Die Leitfähigkeit von Elektrolyten wird bei hohen Feldstärken mit der Leitfähigkeit von HCl verglichen. Bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trat bei Feldern von 1—2·10<sup>6</sup> V/cm ein Effekt bis zu ca. 10<sup>0/100</sup> auf. Bei schwachen Säuren (Essig-, Propion- u. Weinsäure) tritt ein 5—10-mal größerer Effekt auf, der nicht durch die Annahme von Ionenwolken erklärt werden kann; dies geht auch daraus hervor, daß der Zeiteffekt von der gleichen Größe war wie bei den starken Säuren. Zur Erklärung des hohen Spannungseffektes muß man annehmen, daß durch die hohen Felder die Zahl der Ionen vermehrt wird, d. h. eine Art Stoßionisation in der Fl. erfolgt. Vergleich von Essigsäure, Mono- u. Dichloressigsäure zeigt, daß der Effekt stark mit abnehmendem Dissoziationsgrad zunimmt, von der Konz. relativ wenig abhängig ist u. daß bei den höchsten erreichten Feldstärken eine Sättigung einzutreten scheint. Doch ist eine theoret. Interpretation dieses Sättigungszustandes noch nicht möglich. Dieses Verh. der Elektrolyte ist ein Analogon zu den Erfahrungen an KJ u. LiBr in Aceton. (Physikal. Ztschr. 32. 545—47. 1931. Jena.)

EISENSCHITZ.

**F. W. Constant**, *Elektronentheorie und Magnetismus*. Die Elektronen in einem Metall werden eingeteilt in freie, gebundene u. teilweise gebundene. Die teilweise gebundenen sind für die Strukturempfindlichkeit der magnet. u. sonstigen Krystalleigenschaften verantwortlich. (Trans. electrochem. Soc. 61. 5 Seiten. April 1932. New York, Columbia Univ. Sep.)

DIDLAIKIS.

**S. Ramachandra Rao und G. Sivaramakrishnan**, *Der Diamagnetismus flüssiger Mischungen*. Ausführliche Mitt. über die C. 1932. I. 500 referierte Unters. Außer den dort genannten Gemischen werden in der vorliegenden Arbeit noch die Mischungen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—CS<sub>2</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl aufgeführt. — Die Bedeutung der Ergebnisse wird im

Zusammenhang mit den bekannten röntgenograph. Ergebnissen an Fll. besprochen. (Indian Journ. Physics 6. 509—26. 29/2. 1932. Annamalai, Univ.) SKALIKS.

O. Klein, *Zur quantenmechanischen Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre*. Durchführung derjenigen quantenstatist. Gedanken, die der GIBBSschen klass.-statist. Ableitung bei thermodynam. Irreversibilität entsprechen. (Ztschr. Physik 72. 767—75. 1931. Stockholm, Stockh. Högskolas mekaniska instit.) EITZ.

Henry Margenau, *Die Zustandsgleichung realer Gase*. Kurze Mitteilung über die bereits (C. 1932. I. 3041) referierte quantentheoret. Berechnung des Virialkoeff. — Wenn für die Berechnung bei He die Dipolkräfte u. die klass. Statistik verwendet werden, ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht schlecht u. wird bei tiefer Temp. durch die quantentheoret. Berechnung des Virialkoeff. verbessert. Aber die Berücksichtigung der Quadrupolkräfte (vgl. C. 1931. II. 3185) bewirkt eine Verschlechterung; die Ursache dieser Diskrepanz ist noch nicht aufgeklärt. (Physical Rev. 38. 1785—86. 1/11. 1931. Sloane Phys. Labor., Yale Univ.) EISENSCHITZ.

F. M. Jaeger, *Die exakte Messung von physikalisch-chemischen Konstanten bei sehr hohen Temperaturen*. Zusammenfassender Vortrag (Brüssel, 7/12. 1931) namentlich über die vom Vf. ausgeführten Bestst. der spezif. Wärmen. Prakt. Bemerkungen über die Zuverlässigkeit von Thermoelementen bei hohen Temp. u. die verschiedenen Temp.-Skalen; dann kurzer Bericht über die Arbeiten der letzten Jahre. (Bull. Soc. chim. Belg. 41. 30—52. Jan. 1932. Groningen, Univ.) W. A. ROTH.

W. H. Keesom und J. N. van den Ende, *Die spezifische Wärme fester Körper bei Temperaturen, die mit flüssigem Helium erreichbar sind*. IV. Messungen der Atomwärmen von Zinn und Zink. (III. vgl. C. 1931. II. 22.) Die Atomwärmen von Zn u. Sn werden bei Temp. zwischen 1,3 u. 21° absol. mit einem Konstanten- u. einem Phosphorbronze-Widerstandsthermometer gemessen; letzteres gibt eine viel größere Genauigkeit, als bisher erreicht wurde. Die Atomwärme von Sn ändert sich bei etwa 3,7° plötzlich; unter 3,7° ist die Atomwärme größer als über 3,7°. Da diese Temp. nahezu mit der Sprungtemp. zusammenfällt, nehmen Vff. an, daß die plötzliche Änderung der Atomwärme wahrscheinlich irgendwie mit der Erscheinung der Supraleitfähigkeit verbunden ist. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 35. 143—55. 1932. Comm. No. 219 b. Physical Lab. at Leiden.) LORENZ.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Wo. Ostwald und H. Ortloff, *Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen*. IX. *Über Quellung und Löslichkeit von Acetylcellulose und ihre Beziehungen zu dielektrischen Größen*. (VIII. vgl. C. 1932. I. 915.) Etwa 90 organ. Lösungsmm. werden qualitativ mkr. auf ihr Verh. gegenüber Acetylcellulose geprüft. Dabei zeigen sie eine verschiedene Lösungsaktivität. Manche wirken nicht ein (KW-stoffe, viele Halogen-KW-stoffe, einige Amine), andere wirken nur quellend, aber nicht lösend (Alkohole, einige Ester), eine dritte Gruppe löst teilweise oder ganz (viele Ketone, Amine, Ester). Von den physikal. Größen, die man der Lösungsaktivität zuordnen könnte, eignet sich am besten der Ausdruck  $\mu^2/\epsilon$  ( $\mu$  = Dipolmoment,  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante). Er ist für die inaktiven Fll. 0 bis 0,105, für die quellungsaktiven 0,115 bis 0,235, u. für die lösungsaktiven 0,251 bis 0,528, mit wenigen Ausnahmen.

Mischungen sind stärker lösungsaktiv als reine Lösungsmm. Es werden quantitative Löslichkeitsbest. ausgeführt für einige Fälle, in denen einzeln nur quellungsaktive oder inaktive Fll. bei mittleren Mischungsverhältnissen ein sehr hohes Lösungsvermögen erreichen, z. B. Acetyltetrachlorid-A., Nitrobenzol-A., Diacetonalkohol-W.

Für eine Reihe von Lsgg. werden Viscositätsmessungen ausgeführt. Sowohl in reinen Lösungsmm. als auch in Gemischen ergibt sich eine umgekehrte Proportionalität zwischen Viscosität u. Lösungsaktivität. Diese Beziehung kann zusammenhängen mit der Solvatation der Acetylcellulose oder mit ihrer Aggregation. (Kolloid-Ztschr. 59. 25—32. April 1932.) ERBE.

G. Stoeltzner, *Beziehungen zwischen der Konzentration von Kiesellösungen und daraus entstandenen Kieselgelen*. Die Konz. eines nach GRAHAM hergestellten Kieselsäuregels ist von dem Mengenverhältnis der verwendeten Ausgangsstoffe HCl: Wasser-glas, das in den Grenzen 1:10 bis 1:0,1 variiert wurde, weitgehend unabhängig. (Kolloid-Ztschr. 59. 60. April 1932. Göttingen, Univ., Inst. f. anorgan. Chemie.) ERBE.

Diwan Chand Bahl, *Der Mechanismus der gegenseitigen Flockung*. Zur Aufklärung des Mechanismus der gegenseitigen Flockung von entgegengesetzt geladenen Solen,

werden folgende Solpaare in verschiedenen Mischungsverhältnissen zusammengegeben u. das Fällungsoptimum bestimmt: Methylenblau—Wasserblau, —As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, —Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Eisenoxyd—Wasserblau, —As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, —Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, —Au (nach ZSIGMONDY), —Au (nach DONAU), —Pd, Fe—Ag, Bi—Ag, Pb—Ag. Bei einer Reihe von Solpaaren wird noch die Wrkg. der Verdünnung untersucht. — Es ergibt sich überall ein Gebiet vollständiger Fällung. Da aber bei einem großen Teil der Solpaare eine Rk. der stabilisierenden Ionen der Sole miteinander entweder unmöglich ist oder zu löslichen Verbb. führt, kann eine solche Rk. nicht die Hauptursache der Flockung sein, sondern diese muß in der Neutralisation der Ladungen liegen. — Jedoch ist der Fällungsbereich in manchen Fällen sehr weit, außerdem läuft das Fällungsvermögen der Sole eines Ladungssinnes für eine Reihe von Solen der entgegengesetzten Ladung nicht parallel, drittens ist bei einer Verdünnung die fallende Wrkg. nicht der Konz. proportional. Diese Umstände erklären sich dadurch, daß auch die chem. Wechselwrkg. der stabilisierenden Elektrolyte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß hat. (Kolloid-Ztschr. 59. 60—68. April 1932. Lahore, Indien, Chem.-Univ.-Lab.)  
ERBE.

W. Krestinskaja und O. Moltschanowa, *Über die Koagulation eines Eisenhydroxydsoles unter gleichzeitiger Einwirkung von zwei Elektrolyten.* Die Koagulation eines Eisenhydroxydsoles u. eines Kieselsäuresols durch gleichzeitige Einw. zweier Elektrolyte wird untersucht u. verglichen mit ähnlichen Verss. von LINDER u. PICTON an As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol. (Die folgenden Beispiele beziehen sich auf Fe(OH)<sub>3</sub>-Sol.) Diese Verss. bestätigen die von den Vf. (vgl. C. 1930. II. 3521) ausgesprochene Ansicht: 1. In bezug auf die geringste zur Fällung nötige Konz. herrscht nur dann Additivität, wenn entweder beide Elektrolyte keine chem. Wrkg. auf die Micelle ausüben (BaCl<sub>2</sub>—KCl), oder wenn die Wrkg. die Solbeständigkeit nicht beeinflußt (NaNO<sub>3</sub>—KCl), oder wenn beide die gleiche Wrkg. ausüben (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—MgSO<sub>4</sub>). 2. Zur Koagulation ist mehr Salz nötig als bei additiver Wrkg. zu erwarten wäre, wenn der eine der Elektrolyte entweder bei seiner Wrkg. auf den Kern der Micelle ein gut auflösbares u. stark dissoziiertes Salz ergibt (Al[NO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>—KCl, HNO<sub>3</sub>—KCl), oder bei seiner Einw. auf den akt. Teil der Micelle ein besser auflösbares Sol ergibt (Verss. an As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), oder schon an sich ein gut adsorbiertes Eisensalz darstellt (FeCl<sub>3</sub>, Fe[NO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>). 3. Zur Koagulation ist weniger Elektrolyt erforderlich, als bei additiver Wrkg. zu erwarten wäre, wenn durch die Einw. des einen der Elektrolyte auf den akt. Teil der Micelle eine schwer auflösbare oder schwach dissoziierte Verb. entsteht (KOH—, KNO<sub>3</sub>—, Na-Acetat—, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>—, MgSO<sub>4</sub>—KCl). — Nach diesen Ergebnissen kann bei einem bekannten Sol qualitativ die koagulierende Wrkg. beliebiger Salzpaare vorausgesagt werden, wenn die der Einzelbestandteile bekannt ist. (Kolloid-Ztschr. 59. 68—76. April 1932. Leningrad, Chem. Lab. d. Pädagog. Herzen-Inst.)  
ERBE.

Augustin Boutaric und Jean Bouchard, *Über die Flockung von Eisenhydroxyd-sol durch verschiedene Elektrolyte und die Schultze-Hardysche Regel.* Ausführliche Mitt. zu C. 1931. I. 431. (Journ. Chim. physique 29. 18—25. 25/1. 1932. Dijon, Univ., Lab. de Chimie Physique.)  
LORENZ.

David M. Greenberg und M. A. Mackey, *Der Sol-Gelübergang in Gelatine.* Nach der Auffassung einiger Forscher (LAING, MC BAIN, GELFAN, QUIGLEY u. a.) besteht bei gelatinierenden Systemen zwischen Sol- u. Gelzustand Identität der Micellarstruktur. Diese durch die Beobachtung der unveränderten Leitfähigkeit beim Sol-Gelübergang von Na-Oleat u. anderen kolloiden Systemen erhaltene Theorie wurde auf ihre Gültigkeit bei Gelatine geprüft. Es wurde die Leitfähigkeit bei Gelatinesolen u. Gelen verschiedener Konz. bei 25° bestimmt, u. die Messungen in zeitlichen Abständen bei konstanter Temp. bis zur Konstanz der Meßwerte wiederholt. Bei Gelatinekonz. über 1% zeigte sich im Gelzustand eine geringere Leitfähigkeit, als im Solzustand, was mit Änderungen der elektr. Ladung der Gelatine durch Aggregation von Gelatineeinheiten beim Sol-Gelübergang erklärt wird. In einer zweiten Vers.-Reihe wurde der Einfluß von Elektrolyten (HCl, NaOH, NaCl) auf die Änderungen der Leitfähigkeit beim Sol-Gelübergang bestimmt. Bei Elektrolytkonz. unter 0,01-n. sind deutliche Unterschiede zwischen Sol- u. Gelzustand bzgl. der Leitfähigkeit feststellbar. Bei hohen Elektrolytkonz. verschwinden die Unterschiede, da die Leitfähigkeit der überschüssigen Elektrolyte so viel größer ist als diejenige des ionisierten Proteins, daß dessen Leitfähigkeitsänderungen nicht mehr in Erscheinung treten. Demnach ist die von verschiedenen Seiten festgestellte Leitfähigkeitskonstanz beim Sol-Gelübergang von Stoffen hohen Elektrolytgeh., wie Protoplasma u. Blut, kein Beweis für die Identität der Micellar-



struktur der beiden Formen. (Journ. gen. Physiol. 15. 161—66. 1931. Berkeley, Univ., California Medical School.)

BACH.

**Karl Söllner und Arthur Grollman**, *Zur Erklärung der abnormen Osmose an nichtquellbaren Membranen*. III. Teil. (II. vgl. C. 1930. II. 25.) Vff. hatten zur Erklärung der abnormen Osmose das Vorhandensein von elektrolyt. kurzgeschlossenen Fl.-Ketten, sogenannten Fl.-Ringern, angenommen, in denen ein geschlossener Kreisstrom fließt. Unter geeigneten Bedingungen der Konz. wird durch die Kreisströme Elektroosmose u. damit ein abnormaler Fl.-Strom hervorgerufen. Die modellmäßige Bestätigung dieser Vorstellungen fehlte noch u. wird nun von den Vff. geliefert. Zunächst erweitern die Vff. ihre früher geäußerten Anschauungen: Die abnorme Osmose kann nicht nur in der Verschiedenheit der Poren einer Membran ihre Ursache haben, sondern auch in anderen Heterogenitäten, etwa der Mosaikstruktur vieler Membranen, wenn diese das dynam. Membranpotential beeinflussen. Besonders gute negative Osmose erzielen die Vff. bei Verwendung von Membranen aus Mg-Silicat, die in Tonzellen oder Pergamenthülsen eingelagert werden. Mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{LiNO}_3$  ist die maximal erzielte Steighöhe 300 mm. — Es wird ferner gezeigt, daß die verhältnismäßig kleinen Spannungen, die an den Membranen auftreten, tatsächlich Elektroosmose hervorrufen können u. daß Membrandiffusionsketten an Membranen, wie sie als elektroosmot. Diaphragmen in Frage kommen, einen Fl.-Transport bewirken können. Die endgültige Bestätigung der von den Vff. geäußerten Anschauungen bringt ein Vers., bei dem zwei ungleiche, durch eine elektrolyt. Brücke verbundene Membrandiffusionsketten aufeinander einwirken. An der einen Membran tritt Elektroosmose auf, während die andere elektromotor. wirkt. Der Vers. stellt modellmäßig unter Bedingungen, die den natürlichen eng nachgebildet sind, das wechselseitige Verhältnis zweier verschiedener Poren oder Teile einer Membran dar. Der auftretende elektroosmot. Fl.-Strom ist eine abnorme Osmose. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 274—82. Mai 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

JUZA.

**K. Weissenberg**, *Mechanik deformierbarer Körper*. Die häufig komplizierten mechan. Eigg. der Kolloide sind zwar Gegenstand vieler experimenteller Unters. Es fehlte aber bisher an der Theorie, die erkennen läßt, welche Folgerungen aus einem bestimmten Experiment in Strenge gezogen werden müssen u. worauf sich etwa zu formulierende Hypothesen beziehen können. Diese Fragen werden durch Formulierung der in der Deformationsmechanik streng gültigen Gesetze u. durch eine erschöpfende Übersicht über das Verh. beliebiger Körper bei mechan. Vorgängen gelöst. Um das mechan. Verh. eines Materials zu beschreiben, muß man einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den mechan. Größen Spannung, Deformation u. ihren zeitlichen Differentialquotienten aufstellen. Ob ein solcher Zusammenhang überhaupt besteht, kann nur experimentell entschieden werden. Wenn er vorausgesetzt wird, müssen alle Vorgänge, die mechan. Beanspruchungen begleiten, durch die mechan. Beanspruchung mitbestimmt sein, also bei Kolloiden die etwa auftretenden reversiblen u. irreversiblen Wärmeentw., Modifikationsänderungen, chem. Umwandlungen usw. Der etwa bestehende gesetzmäßige Zusammenhang zwischen den mechan. Variablen läßt sich derart formulieren, daß man die Leistung der Deformationsarbeit als Funktion der mechan. Variablen ausdrückt.

Die Gleichung, die diesen Zusammenhang erfaßt, wird als „mechan. Zustandsgleichung“ bezeichnet. Im einzelnen stellt die Beschreibung der mechan. Eigg. der Körper eine Diskussion der mechan. Zustandsgleichungen dar. Diese Diskussion kann einmal in der Richtung geführt werden, daß man diejenigen Körper in Familien „mechan. verwandter“ Körper zusammenfaßt, deren mechan. Zustandsgleichungen durch eine Gruppe von Transformationen ineinander übergeführt werden. Zweitens kann die Diskussion in dem Sinne geführt werden, daß man von der mechan. Zustandsgleichung eines Körpers ausgeht u. durch spezielle Annahmen über die Art der mechan. Beanspruchung einfachere Sonderfälle ableitet. Von diesem Standpunkt stellt die mechan. Zustandsgleichung selbst zugleich ein Nachwirkungsgesetz dar. Als wichtige einfache Sonderfälle der mechan. Zustandsgleichung ergeben sich das Elastizitätsgesetz, das Reibungsgesetz u. das Relaxationsgesetz des Körpers. Dieselbe Überlegung läßt sich auch in umgekehrter Richtung durchführen, indem man aus einem gegebenen Elastizitätsgesetz usw. die mechan. Zustandsgleichung ableitet. Explizite lassen diese Theorien sich nur an besonders einfachen Körperklassen durchführen, nämlich für den Fall, daß die Leistung der Deformationsarbeit entweder nur von der Deformations- oder nur von der Spannungsbeanspruchung abhängt. Die Überlegungen lassen sich

aus Viscositätsmessungen an *Cellulosederiv.* anwenden u. ergeben, daß diese Substanzen ein verhältnismäßig einfaches mechan. Verh. zeigen. (Mitt. dtsch. Materialprüf.-Anstalten 1932. Nr. 19. 54—84.)

EISENSCHITZ.

**Eugene C. Bingham**, *Mitteilungen über die Fluidität des Wassers in der Nähe von 20°*. Bericht der Kommission für Normalmaße der Viscosität. Die bisher vorliegenden Messungen der inneren Reibung von W. bei 20° werden krit. diskutiert. Obwohl viele Messungen gemacht wurden, ist in keinem Falle die größtmögliche Präzision angewendet worden; die Anwendung der Viscosität von W. als Viscositätsnormalmaß wäre daher nur mittels eines konventionellen Zahlenwertes möglich. (Journ. Rheology 2. 403—23.)

EISENSCHITZ.

[russ.] Ssergej Michajlowitsch Liepatow, *Lehre von den Kolloiden*. I. Teil. Moskau 1932. (Lithographiert.) (158 S.)

[russ.] Wladimir Adolfovitsch Naumow, *Chemie der Kolloide*. 3. Aufl. Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1932. (532 S.) Rbl. 4.—.

## B. Anorganische Chemie.

**Charles H. Stone**, *Herstellung von rhombischen Schwefelkristallen*. Eine Methode zur Gewinnung großer Kristalle wird angegeben. (Journ. chem. Education 9. 141. Mai 1932. Boston [Mass.], Memorial High School.)

SKALIKS.

**J. Janitzki**, *Über die selenigsauren Salze des Natriums und des Kaliums*.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  bildet zwei Hydrate:  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , das bei etwa  $-8,7 \pm 0,3^\circ$  in  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  übergeht; dessen Umwandlungspunkt wird zu  $35,9 \pm 0,1^\circ$  bestimmt. Das Pentahydrat ist weit unterhalb von  $-8,7^\circ$  in Berührung mit seiner wss. Lsg. metastabil existenzfähig, die Bldg. des Octahydrats muß durch Impfung eingeleitet werden. Der kryohydrat. Punkt des stabilen Systems  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -gesätt. Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper liegt bei  $-20,5^\circ$  mit 38,8 g  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  in 100 g Lsg. —  $\text{NaHSeO}_3$ , dargestellt aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (1:2) ist an der Luft völlig beständig; beim Erhitzen über  $100^\circ$  geht es allmählich in  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  über; durch Abkühlung einer konz. Lsg. von  $\text{NaHSeO}_3$  bis etwa  $0^\circ$  u. Einleiten der Kristallisation werden mkr. kleine verfilzte Nadeln von  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erhalten, dessen Umwandlung in Anhydrid bei  $27^\circ$  erfolgt. Ein zweiter Knick der Löslichkeitskurve bei  $93^\circ$  könnte der Umwandlung  $2\text{NaHSeO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Der kryohydrat. Punkt von  $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird bei  $-9,3^\circ$  (33,66 g  $\text{NaHSeO}_3$  in 100 g Lsg.) gefunden. — *Natriumtetraselenit*,  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ , zeigt bei sehr langem Erhitzen auf  $100^\circ$  langsam u. stetig Gewichtsabnahme, die auf die Flüchtigkeit des  $\text{SeO}_2$  bei  $100^\circ$  zurückgeführt wird. Die Existenz einer Verb.  $\text{NaHSe}_2\text{O}_6$  wird bezweifelt. Der kryohydrat. Punkt des  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  liegt bei  $-7,5^\circ$  mit 36,5 g in 100 g Lsg. Die Löslichkeit nimmt stetig u. ziemlich stark mit der Temp. zu ( $-6,9^\circ$  37,12,  $+88^\circ$  83,95 g/100 g Lsg.), so daß das Salz leicht umkristallisiert werden kann; hierdurch wird auch die Darst. der übrigen Na-Salze erleichtert. Der F. des  $\text{NaH}_3\text{SeO}_3$  wird zu  $110,2^\circ$  bestimmt. —  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  ist ziemlich stark hygroskop. u. schwer wasserfrei zu erhalten. Es bildet ein Hydrat  $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $24,3^\circ$  in das Anhydrid übergeht. Die Löslichkeit des  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ , das bis ca.  $0^\circ$  metastabil erhalten werden kann, ist weitgehend temperaturunabhängig (ca. 68,5 g/100 g Lsg. im Mittel). Der kryohydrat. Punkt von  $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  liegt bei  $-43,5 \pm 0,5^\circ$  (58,0 g  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  in 100 g Lsg.). — Der Übergang des Bisenlents  $\text{KHSeO}_3$  in das Pyroselenit  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  (Umwandlungspunkt nach der Löslichkeitskurve  $25^\circ$ ) u. umgekehrt verläuft verhältnismäßig träge. — Auch *Kaliumtetraselenit*  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  scheint ebensowenig wie die Na-Verb. ein Pyrosalz ( $\text{KHSe}_2\text{O}_6$ ) zu bilden. Die Löslichkeit nimmt auch hier mit der Temp. stark zu ( $-6,9^\circ$  46,52,  $+59,4^\circ$  89,65 g/100 g Lsg.). Der kryohydrat. Punkt des  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  wird bei  $-8,0^\circ$  (46,0 g in 100 g Lsg.) gefunden, der F. bei  $76,4^\circ$ . — Vgl. vergleicht die vom kryohydrat. Punkt bis nahe an den Kp. der gesätt. Lsgg. bestimmten Löslichkeitskurven der Selenite mit denen der entsprechenden Sulfite (vgl. FOERSTER, BROSCHE u. NORBERG-SCHULZ, C. 1924. II. 1900). Die pH-Werte der an Se 0,1-atomaren Lsgg. aller Salze werden bestimmt; die n. Selenite reagieren alkal. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 49—76. 8/4. 1932. Dresden, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Lab.)

R. K. MÜLLER.

**S. Anwar-Ullah**, *Chlorhydrat*. Das durch Einw. von  $\text{Cl}_2$  auf W. nach 3 Methoden gebildete Hydrat wird analysiert u. für dieses die Zus.  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gefunden. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1172—76. April. London, Univ.-College.) GÜNTHER.

**S. Anwar-Ullah**, *Bromchlorhydrat*. Die beim Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in  $\text{Br}_2$ , das sich unter einer Schicht  $\text{W}$ . befindend, entstehende Verb. wird auf ihre Zus. untersucht u. hierfür die Formel  $\text{BrCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wahrscheinlich gemacht. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1176—79. April. London, Univ.-College.) GÜNTHER.

**Otto Ruff**, *Die Darstellung, Dampfdrucke und Dichten des  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{BrF}_3$* . (Gemeinsam mit **A. Braid**, **O. Bretschneider**, **W. Menzel** und **H. Plaut**.)  $\text{BF}_3$  (mit **O. Bretschneider**). Um das aus  $\text{B}_2\text{O}_3$ , unreinem  $\text{CaF}_2$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelte Gas von  $\text{SiF}_4$  zu reinigen, wird es bei  $800^\circ$  über  $\text{B}_2\text{O}_3$  geleitet, stark gekühlt u. kondensiert; es enthält  $< 1,7\%$   $\text{SiF}_4$ . Best. des Dampfdrucks mit einem Quarzspiralanometer.  $F.$  —  $128^\circ$ ,  $p = 57$  mm.  $\log p = 8,828 - 1023,5/T$ .  $K_{p,760} = -101^\circ$ . Verdampfungswärme nach **DE FORCRAND** 3,37 kcal; **TROUTONSCHE** Konstante 19,6.  $D.$  2,6999—0,00642 ·  $T$ .  $D.$  beim  $F. = 1,769$ ; Mol.-Vol. = 38,3.  $D.$  fest  $> 1,87$ . —  $\text{AsF}_5$  (mit **W. Menzel** u. **H. Plaut**); durch Fluorieren von  $\text{As}$  dargestellt, farblos, fast schneeweiß.  $\log p_{\text{fest}} = 10,952 - 1692,2/T$ ; Sublimationswärme 7,74 kcal,  $\log p_{\text{fl.}} = 7,8449 - 1093,7/T$ . Verdampfungswärme 5,0 kcal, Schmelzwärme 2,74 kcal.  $F. = -79,8^\circ$ , aus den Kurven  $-80,4$  ( $p = 146,9$  mm).  $K_p. = -52,8^\circ$ , **TROUTONSCHE** Konstante 22,7.  $DD.$  169,5,  $D.$  fl. = 3,505—0,00534 ·  $T$ .  $D.$  beim  $F. 2,47$  (Mol.-Vol. = 68,8), beim  $Kp. 2,33$  (Mol.-Vol. = 72,9).  $D.$  fest bei  $-91^\circ > 3,02$ . Zers. durch  $\text{Al}$  u.  $\text{Mg}$  erst bei  $500^\circ$ . Bei  $500^\circ$  wird  $\text{AsF}_5$  von  $\text{KJ}$  heftig absorbiert, Komplexsalz in  $\text{W}$ . kaum l., l. in  $\text{NaOH}$ . Eine k. gesätt.  $\text{KF}$ -Lsg. bildet unter Erwärmen  $[\text{AsF}_5 \cdot 2 \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , mit  $\text{NaF}$  u.  $\text{NH}_4\text{F}$  kaum eine Rk. —  $\text{BrF}_3$  (mit **A. Braid**). Synthet. hergestellt: helle, grünelbe Fl., die an der Luft stark raucht.  $F. +8,8^\circ$ .  $D.$  fl. beim  $F. = 2,843$ ,  $D.$  fest beim  $F. 3,23$ .  $D.$  fl. = 3,623—0,00277 ·  $T$ . Mol.-Vol. der Fl. beim  $F. 48,16$ , Nullpunktsvol. des festen  $\sim 38,6$ . Leicht zu unterkühlen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 206. 59—64. 13/5. 1932. Breslau, Techn. Hochsch.) **W. A. ROTH**.

**Thomas Gibson Pearson** und **Percy Lucock Robinson**, *Kohlenoxyselenid*. I. *Darstellung und physikalische Eigenschaften*. Durch Einw. von  $\text{CO}$  auf  $\text{Se}$  bei hoher Temp. u. Kondensation des Prod. bei Kühlung mit fl. Luft wird  $\text{COSe}$  erhalten, das bei gewöhnlicher Temp. ein farbloses überriechendes Gas darstellt.  $K_p. = -22,9 \pm 0,2^\circ$  bei 725 mm,  $F. = -122,1^\circ \pm 0,5^\circ$ ; krit. Temp.  $121,1^\circ \pm 0,2^\circ$ . Gasdichte unter n. Bedingungen 0,004 766, entsprechend einem Mol.-Gew. 106,8 ( $\text{COSe}$  berechnet 107,2).  $D.$  fl. bei  $4,1^\circ 1,812$ , Mol.-Vol. bei  $4,1^\circ 59,2$ , Wärmeausdehnungskoeff. zwischen  $4,1$  u.  $21,1^\circ 0,001 756$ . Oberflächenspannung bei  $4,1^\circ 19,32 \pm 0,1$  Dyn/cm (Temp.-Koeff. zwischen  $4,1$  u.  $21,6^\circ 0,156$  Dyn/cm). Die **EÖTVÖSSCHE** Konstante ergibt sich zu 2,4, die Fl. ist also nicht assoziiert. Parachor beobachtet 126,2, berechnet 133,7. (Journ. chem. Soc., London 1932. 652—60. Febr.) **R. K. MÜLLER**.

**Thomas Gibson Pearson**, **Percy Lucock Robinson** und **John Trotter**, *Einige physikalische Eigenschaften des Kohlenoxysulfids*. (Vgl. vorst. Ref.) Die  $D.$  von  $\text{COS}$  bei  $0^\circ$  wird zu 1,073, der Ausdehnungskoeff. zwischen 0 u.  $32,2^\circ$  zu 0,002 710 bestimmt. Der Temp.-Koeff. der Oberflächenspannung ( $\gamma$  bei  $2,3^\circ 13,00$  Dyn/cm) beträgt 0,1626 Dyn/cm · Grad. Die **EÖTVÖSSCHE** Konstante wird zu 2,02, der Parachor zu 111,1 (theoret. 119,4) berechnet. (Journ. chem. Soc., London 1932. 660—61. Febr. Newcastle-on-Tyne, Univ., Armstrong Coll.) **R. K. MÜLLER**.

**Archibald H. Ballard** und **Raymond R. Ridgway**, *Oxydationsgeschwindigkeit von Carborund- und Graphitpulver*. Die Beurteilung der Oxydierbarkeit von  $\text{SiC}$  ist von Bedeutung, weil es bei der Verwendung als Schleifmittel während der Herst., als Widerstandskörper während des Betriebes dem Angriff von Luft bei hohen Temp. ausgesetzt wird. Die Best. der Oxydationsgeschwindigkeit geschah durch Überleiten von  $\text{O}_2$  über die in einem Schiffechen liegende Probe u. Weiterleiten der Gase durch zwei parallel geschaltete, mit „Ascarit“ gefüllte Absorptionsgefäße für  $\text{CO}_2$ , durch deren abwechselnde Wägung der Oxydationsverlauf genau bestimmt werden konnte. Für den Bereich von  $600$ — $1250^\circ$  wurden zwei verschiedene Ofenarten verwendet. Aus der während der Verbrennung infolge Oxydation des  $\text{Si}$ -Anteiles zu  $\text{SiO}_2$  eingetretenen Gewichtszunahme der Probe kann ermittelt werden, wieviel des verbrannten  $\text{C}$  aus dem  $\text{SiC}$  u. wieviel aus etwa vorhandenem freien Graphit stammt. Bestst. an Graphit, gewöhnlichem  $\text{SiC}$  u. demselben Prod. nach gründlicher Reinigung mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  u.  $\text{HF}$  ergaben von  $800^\circ$ , dem Beginn der Oxydation, bis  $950^\circ$  keinen Einfluß der Korngröße oder der Verunreinigungen auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Bei höheren Temp. wird die Korngröße der bestimmende Faktor. Verunreinigungen wirken dann verlangsamernd u. nicht etwa katalyt. beschleunigend, wie durch Zufügung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  festgestellt wurde, offenbar

infolge Bedeckung sonst wirksamer Oberflächenteile. (Trans. electrochem. Soc. 61. 12 Seiten. April 1932. Sep. Norton Cy, Chippawa, Ontario, Canada.) ALTERTHUM.

**Günther Endres**, *Über die Basizität der seltenen Erden*. Der Grad der Fällbarkeit seltener Erden mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  hängt ab von dem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - u.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatz. Die Verfolgung dieses Gedankens führt zu einer Methode, das Verhältnis der Löslichkeitsprodd. der Hydroxyde von Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd u. Dy zu bestimmen: Durch geeignete Zus. der als Fällungsmittel dienenden „Pufferlsg.“ (eine einmolare  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. mit wechselndem Cd-Geh.) läßt sich nämlich erreichen, daß a) nach Verbrauch der zur Fällung notwendigen Hydroxylionen das  $\text{pH}$  unverändert, b) das  $\text{pH}$  der Lsg. selbst kleiner als 9 bleibt, weil nur dann bestimmbar Mengen der Erde in Lsg. bleiben. Behandelt man zwei verschiedene Erdmetallsalzlsgg. mit Pufferlsgg. gleicher Zus., so folgt aus a) u. dem MWG., daß der Quotient der analyt. bestimmbar Konzz. der Erdmetallsalze in der Lsg. gleich dem der Löslichkeitsprodd. ist, wobei man also annimmt, daß dieser mit dem der Dissoziationskonstanter u. damit der Basizitäten übereinstimmt. — Letztere sind den Ionenradien symbat u. gestatten weiterhin eine Einteilung sämtlicher Erden nach deren Basizitäten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 321—34. 3/5. 1932. München, Chem. Lab. d. Bayrischen Akad. d. Wiss.)

ROGOWSKI.

**F. Krauss und H. Dählmann**, *Über Halogenverbindungen des Rheniums* (Beiträge zur Chemie des Rheniums. IV. Mitt.) (III. vgl. C. 1932. I. 2700.) Vff. sind der Ansicht, daß in der bei der Red. von K-Perrhenat entstehenden u. isolierbaren braunen Verb. das Salz  $\text{K}_3[\text{Re}^{III}\text{Cl}_6]$  vorliegt, u. stellen fest, daß  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  gelb ist. Die von MANCHOT, SCHMIDT u. DÜSING (C. 1932. I. 797) beschriebene, beim Umkrystallisieren der Red.-Prodd. in 10% HCl entstehende grüne Verb. halten Vff. für ein Hydrolysenprod. von  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ , nämlich  $\text{K}_2[\text{Re}^{IV}\text{Cl}_5\cdot\text{OH}]$ , da sie beim Umkrystallisieren des gelben Salzes aus verd. HCl eine grüne Lsg. erhalten, die umso gelber ist, je konzentrierter die verwendete HCl ist, u. aus der sie, allerdings mit  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  verunreinigt, die Hydroxyverb. auskrystallisieren können. Die grüne Verb. wird durch Umkrystallisieren aus konz. HCl wieder in die gelbe übergeführt. Die entsprechenden Cs- u. Rb-Salze werden durch Umkrystallisieren der betreffenden Hexachlorosalze aus verd. HCl rein dargestellt. Die beim Behandeln einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  mit Zn u. Säure entstehende grüne Lsg. wird entgegen MANCHOT, SCHMIDT u. DÜSING nicht als Red.-Prod. angesehen, sondern auf nach dem Verbrauch der Säure stattfindende Hydrolyse zurückgeführt. Vff. geben die Darst. der folgenden Salze an: 1.  $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_6]$ ; 2.  $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_5\cdot\text{OH}]$ ; 3.  $\text{Rb}_2[\text{ReCl}_6]$ ; 4.  $\text{Rb}_2[\text{ReCl}_5\cdot\text{OH}]$ ; 5.  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ ; 6.  $\text{K}_2[\text{ReCl}_5\cdot\text{OH}]$ ; 7.  $\text{Cs}[\text{ReBr}_6]$ ; 8.  $\text{Cs}[\text{ReBr}_5\cdot\text{OH}]$ ; 9.  $\text{Rb}_2[\text{ReBr}_6]$ ; 10.  $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ ; 11.  $\text{Cs}_2[\text{ReJ}_6]$ ; 12.  $\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$ ; 13.  $\text{Na}_2[\text{ReJ}_6]$ . Die Bromverbb. sind rot bis violett; die Jodverbb. schwarz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 877—80. 4/5. 1932. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

ELSTNER.

**Alfred Brukl und Karl Ziegler**, *Rheniumoxychloride*. Bei der Einw. von Re-Tetrachlorid auf Re-Heptoxyd entstehen verschiedene gefärbte Substanzen, bei deren Fraktionierung braunrote Körper erhalten werden, die je nach dem Verhältnis von Heptoxyd zu Tetrachlorid verschiedenen F. zeigen u. als Gemische von Oxychloriden angesprochen werden. Wenn das Verhältnis von Oxyd zu Chlorid so gewählt wird, daß 5 Teile Re auf das Oxyd u. 1 Teil auf das Chlorid kommen, entsteht in der mit  $\text{CO}_2$ -A. gekühlten Vorlage ein Gemisch, das beim Fraktionieren über  $100^\circ$  einen noch blau bis schwach grün gefärbten Dampf liefert. Nach mehrfachem Fraktionieren im H-Strom wird eine farblose Fl. erhalten, für die die Analysen die Zus.  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  ergeben. Stark lichtbrechend; F.  $4,5^\circ$ ; Kp.  $131^\circ$ ; bei der Hydrolyse entsteht Perrheniumsäure u. HCl. — Die Restkomponente ist braunrot u. enthält  $\text{ROCl}_4$ . Es wird rein dargestellt durch Erhitzen von  $\text{ReCl}$  im O-Strom auf  $50\text{--}70^\circ$ , wobei das in geringem Maße gleichzeitig entstehende  $\text{ReO}_2\text{Cl}$  im N-Strom bei  $200^\circ$  entfernt wird. In dünner Schicht dunkelorange, in stärkerer braunrote Nadeln; F.  $29,3^\circ$ ; Kp.  $223^\circ$ ; oberhalb  $300^\circ$  Zerfall; beim Erhitzen mit O entsteht  $\text{ReO}_2\text{Cl}$ ; bei der Hydrolyse findet Zerfall in Re IV-Hydroxyd u. Perrheniumsäure statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 916—18. 4/5. 1932. Wien, Techn. Hochsch.)

ELSTNER.

**Robert Schwarz und Fritz Heinrich**, *Beiträge zur Chemie des Germaniums*. IX. *Über die Germanate der Alkali- und Erdalkalimetalle*. (VIII. vgl. C. 1932. I. 1071; vgl. auch C. 1930. II. 535.) Aus den nach der Abschreckungsmethode (Abschreckung in  $\text{CCl}_4$ ) gewonnenen Schmelzdiagrammen der Alkaligermanate ergibt sich die Existenz folgender Verbb.:  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (F.  $1083^\circ$ ),  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  (F.  $799^\circ$ ),  $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (F.  $1052^\circ$ ),  $\text{K}_2\text{GeO}_3$  (F.  $842^\circ$ ),  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  (F.  $797^\circ$ ) u.  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (F.  $1038^\circ$ ). Bei Li-Germanaten

versagt die Methode infolge ihrer großen Krystallisierungsfähigkeit. — Durch isobaren bzw. isothermen Abbau wird festgestellt, daß  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  keine Hydrate bildet, während beim Na-Salz die Hydrate  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  existieren;  $\text{K}_2\text{GeO}_3$  läßt sich aus wss. Lsg. nicht auskrystallisieren, dasselbe gilt von  $\text{CaGeO}_3$  u.  $\text{MgGeO}_3$ .  $\text{SrGeO}_3$  bildet keine Hydrate, das Ba-Salz bildet  $\text{BaGeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{BaGeO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , ein Trihydrat wird nicht gefunden, ein Dihydrat scheint unter den Vers.-Bedingungen nicht mehr stabil zu sein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 43—48. 8/4. 1932. Frankfurt a. M., Univ., Chem. Inst., Anorg. Abt.) R. K. MÜLLER.

**Ichirō Iitaka und Yasuzo Aoki**, *Die quantitative Trennung von WC,  $\text{W}_2\text{C}$  und Wolfram sowie die Bildungsbedingungen der beiden Carbide*. Aus den bis 1924 erschienenen Veröffentlichungen wird geschlossen, daß die Existenz der Carbide WC u.  $\text{W}_2\text{C}$  wahrscheinlich, die des  $\text{W}_3\text{C}$  sehr zweifelhaft sei. An den durch Erhitzung von W oder  $\text{WO}_3$  mit etwas Überschuß an C im Kohletiegel hergestellten beiden ersten Carbiden wird ein Trennungsverf. auf Grund der verschiedenen Temp.-Abhängigkeit des Verh. im  $\text{Cl}_2$ -Strom ausgearbeitet:  $\text{W}_2\text{C}$  wie übrigens auch freies W wird von etwa  $400^\circ$  beginnend bis zu  $550^\circ$  vollständig in Wolframchloride verwandelt, während die Chlorierung von WC nur zwischen  $600$  u.  $800^\circ$  erfolgt. Freier C zeigt prakt. im ganzen Bereich keine Abnahme. Mit dieser Methode wird festgestellt, daß bei der Erhitzung von W mit einer zur Bldg. von WC nicht ausreichenden Menge C bis  $1600^\circ$  überwiegend  $\text{W}_2\text{C}$  u. nur sehr wenig WC gebildet wird, wobei noch etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  des W-Gehaltes unverändert bleiben, während mit steigender Temp. die Bldg. von WC auf Kosten des freien W, weniger des  $\text{W}_2\text{C}$ , stark zunimmt. Dieses WC zerfällt auch bei sehr langsamer Abkühlung nur zum allerkleinsten Teil. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 108—14. April 1932. Komagone, Hongō, Tōkyō, Res. Lab., Mitsubishi Co., Ltd.) ALTERTHUM.

**P. Pascal**, *Traité de chimie minérale*. T. VII. Glucinium, magnésium, zinc, cadmium, aluminium. Paris: Masson et Cie. 1932. (644 S.) Br.: 120 fr.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**V. M. Goldschmidt**, *Neue Wege und Gesichtspunkte bei der Synthese von Mineralien und Gesteinen*. Die Hauptschwierigkeit der synthet. Verss. ist in dem hohen Aufwand an Zeit begründet. Dieser Zeitaufwand ist nötig: a) für die Bldg. der Verb., b) für das Wachstum der Krystalle der gebildeten Verb. bis zu solchen Dimensionen, daß eine sichere Identifizierung mittels physikal. Kennzeichen möglich wird. Methoden zur Abkürzung der Zeit: 1. Anwendung von „Mineralisatoren“; 2. Erhöhung der Temp.; 3. Man begnügt sich mit einer Krystallgröße, die um viele Größenordnungen unterhalb derjenigen der entsprechenden natürlichen Mineralien gelegen ist. — Diese letzte Methode ist neuerdings vielfach benutzt worden u. ist aussichtsreich. Die Identifizierung der dargestellten Verbb. erfolgt röntgenograph. mit großer Sicherheit. Da zur Identifizierung nur wenig Substanz gebraucht wird, können die App. zur Synthese (z. B. Autoklaven) sehr klein gestaltet werden: Erleichterung des Arbeitens bei hohen Drucken. — Die bisher nach dieser Arbeitsweise von verschiedenen Autoren gewonnenen Ergebnisse werden zusammengestellt. (Naturwiss. 20. 337—49. 13/5. 1932. Göttingen.) SKALIKS.

**F. Machatschki und O. Zedlitz**, *Die Krystallstruktur des Lewisit*. An dem Originalmaterial der Unters. von HUSSAK u. PRIOR (Mineral. Magazine 11 [1895]. 80) über Formel u. Eig. des Lewisits wurde durch Drehkrystall- u. Pulveraufnahmen die strukturelle Identität mit dem Romeit, der der Pyrochloreihe angehört, nachgewiesen. Die Gitterkonstante ergab sich zu  $a = 10,269 \pm 0,008 \text{ \AA}$ . Die in den Pulveraufnahmen im Vergleich zu jenen des Romeit allgemein zu beobachtende Schwächung der Intensität der Reflexionen von Netzebenen mit ungeraden Indices entspricht der aus der Analyse von PRIOR hervorgehenden teilweisen Substitution von  $\text{Sb}^{+5}$  durch  $\text{Ti}^{+4}$ . Die Struktur des Lewisits verlangt die Formel  $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Na})_2(\text{Sb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$ . (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 82. 72—76. April 1932. Tübingen, Mineralog. Inst.) SKALIKS.

**H. Brasseur**, *Beitrag zur Struktur von Malachit*. Aus Drehkrystallaufnahmen ergibt sich ein monokliner Elementarkörper mit 4 Moll.  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  Inhalt.  $a = 9,38$ ;  $b = 11,95$ ;  $c = 3,18 \text{ \AA}$ .  $\beta = 91^\circ 03'$ . Raumgruppe  $C_{2h}^5$  —  $P 2_1/a$ . Parameterwerte der Cu-Atome:  $\text{Cu}_1$ :  $\Theta_1 = 0$ ,  $\Theta_2 = 75$ ,  $\Theta_3 = 45$ ;  $\text{Cu}_{11}$ :  $\Theta'_1 = 95$ ,  $\Theta'_2 = 37,5$ ,  $\Theta'_3 = 225$ . Die wahrscheinlichste Lage der  $\text{CO}_3$ -Gruppen ist die Mitte zwischen zwei

Ebenen von Cu-Atomen, welche in Dreiecken angeordnet sind, die etwas größer sind als eine  $\text{CO}_3$ -Gruppe. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 82. 111—26. April 1932. Pasadena.) SKALIKS.

L. Tokody, *Über Hessit*. Hessit wird auf Grund seiner äußeren Morphologie als kub. angesehen, nach Röntgenunters. von RAMSDELL (Amer. Mineralogist 10 [1925]. 281) ist er rhomb. — Vf. leitet aus Pulver- u. Drehkrystallaufnahmen einen monoklinen Elementarkörper ab:  $a = 5,98$ ;  $b = 6,31$ ;  $c = 5,56 \text{ \AA}$ .  $\beta = 75^\circ 02'$ . 3 Moll. in der Elementarzelle. Da es in den monoklinen Raumgruppen keine dreizähligen Punktlagen gibt, müssen mindestens 2 ungleichwertige Moll.  $\text{Ag}_2\text{Te}$  angenommen werden. Einfachste Möglichkeiten für Raumgruppen:  $C_s^1$ ,  $C_2^1$  u.  $C_{2h}^1$ . — Um nachzuweisen, ob das beobachtete Raumgitter wirklich einen stabilen Endzustand darstellt, wurde eine Probe von Hessit bei  $250^\circ$  während 4 Stdn. im  $\text{N}_2$ -Strom erhitzt, langsam abgekühlt u. dann zu einer Pulveraufnahme verwendet. Letztere zeigte gegenüber der Aufnahme der unbehandelten Probe keine Unterschiede. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 82. 154—57. April 1932. Budapest.) SKAL.

D. Beljankin und N. Topopow, *Zur Mineralogie der Ridderschen zinkhaltigen Bleischlacke*. Best. der Form, in der sich  $\text{ZnO}$  in der RIDDERSCHEN Schlacke befindet. Aus den beigefügten Schlibbildern ist zu ersehen, daß in dieser Schlacke zwei Typen von Silicaten vorkommen: Der *Fayalit* u. der *Gehlenit*. Die Best. der Brechungsindizes nach der Immersionsmethode zeigt, daß die Lichtbrechungskonstanten denen für *Gehlenit*  $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  u. *Hardystonit*  $2 \text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2 \text{SiO}_2$  gleich nahe stehen u. wahrscheinlich eine isomorphe Mischung beider vorliegt. (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A 1932. 121—26.) NIKLAS.

[russ.] Fedor Iwanowitsch Abramow, Mineralogie u. Petrographie des Nikitower Quecksilber-Antimonvorkommens. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Bergbau-Geolog. Verlag 1932. (120 S.) Rbl. 2.50.

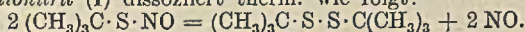
P. Vinassa De Regny, *Geochimica*. S. 1. Roma: L'industria mineraria 1931. (308 S.) 8°. L. 40.—

## D. Organische Chemie.

Julius von Braun und Gerhard Irmisch, *Darstellung von Bromiden aus Aminen mit Phosphortrichlorid und Brom*. Die Überführung eines Amins  $\text{R} \cdot \text{NH}_2$  in ein Bromid  $\text{R} \cdot \text{Br}$  durch Dest. der Benzoylverb. des Amins mit  $\text{PBr}_5$  (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 3210) läßt sich wohlfeiler durchführen, wenn man statt des  $\text{PBr}_5$  das äquimolekulare Gemisch von  $\text{PCl}_3 + \text{Br}$  anwendet. — Die Benzoylverb. des *n*-Heptadecylamins gibt mit 1 Mol.  $\text{PBr}_5$  beim Verschmelzen u. Dest. im Vakuum Benzoniiril u. Heptadecylbromid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Br}$ ; Kp.  $193\text{—}200^\circ$ ; F.  $32^\circ$ ; entsteht ebenso aus der Benzoylverb. mit  $\text{PCl}_3 + 1$  Mol.  $\text{Br}_2$ . — *Dibenzoylputrescin* gibt mit  $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2$  bei  $0^\circ$  u. Dest. *1,4-Dibrombutan*; *N*-Benzoylpiperidin analog *1,5-Dibrompentan*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . — Ein aus höheren kaliforn. Naphthensäuren erhaltenes bicycl. Naphthenamin (Gemisch von  $\text{C}_{14}\text{H}_{25} \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_{15}\text{H}_{27} \cdot \text{NH}_2$ ) gibt bei Einw. von  $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2$  auf seine Benzoylverb. (Kp.  $210\text{—}230^\circ$ ), Dest. bei 1 mm u. Behandeln mit  $\text{W}$ . u.  $\text{HBr}$  im Rohr bei  $130^\circ$  eine Verb. von der Zus. zwischen  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Br}$  u.  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Br}$ ; Kp.  $110\text{—}140^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 880—82. 4/5. 1932. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Ernst Müller und Curt Hönn, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen*. Leitet man in mit  $\text{AlCl}_3$  versetztes Trichloräthylen bei  $50^\circ$  längere Zeit  $\text{HCl}$ -Gas ein, so entstehen außer den Pentachlorbutadienen (vgl. KAUFLEBER, C. 1924. I. 158) die beiden Tetrachloräthane,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , u. Hexachlorbenzol,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ . Die Tetrachloräthane wurden mit  $\text{W}$ -Dampf isoliert. *1,1,1,2-Verb.*, Kp.  $135^\circ$ . *1,1,2,2-Verb.*, Kp.  $146^\circ$ . Verhältnis 5:1. Das Hexachlorbenzol hat sich durch Abspaltung von 3  $\text{HCl}$  aus 3 Moll. Trichloräthylen u. Kondensation der Reste gebildet, denn es wurde auch aus Trichloräthylen u.  $\text{NaOH}$  im Rohr erhalten. — Durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in mit  $\text{AlCl}_3$  versetztes Dichloräthylen entstand ein Öl. Daraus mit  $\text{W}$ -Dampf *1,1,2-Trichloräthan*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , Kp.  $114^\circ$ . Aus dem Rückstand ein noch unbekanntes Pentachlorbutan,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$ , Kp.  $105\text{—}107^\circ$ , Kp.  $230^\circ$ , Blättchen, F.  $49^\circ$ . (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 289—90. 21/4. 1932. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

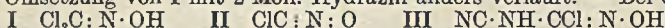
Heinrich Rheinboldt und Friedrich Mott, *Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite*. III. Mitt. über Thionitrite. (I. u. II. vgl. C. 1926. II. 373. 1931. II. 217.) *tert*-Butylthionitrit (I) dissoziiert therm. wie folgt:



Hiernach u. nach dem gleichen Vers. mit  $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot NO$  (II. Mitt.) darf man verallgemeinern, daß die NO-Derivv. tert. Mercaptane sich bei der therm. Dissoziation genau so verhalten wie die von sek. u. prim. Mercaptanen (vgl. I. Mitt., ferner LECHER u. SIEFKEN, C. 1926. II. 740).

Versuche. I im  $CO_2$ -Strom ca. 35 Min. auf 95—98° erhitzt. Entwickeltes Gas wurde als NO identifiziert. Entfärbter Rückstand, mit W. gewaschen u. in Ä. aufgenommen, war tert.-Butyldisulfid,  $C_4H_9S_2$ , Kp.<sub>12</sub> 74°. Die Zers. nimmt denselben Verlauf, wenn man nicht unter Luftabschluß arbeitet, oder wenn man I in Hexahydro-toluol 10 Min. kocht. — Durch Kochen des Disulfids mit Na in  $CH_3OH$ , Ansäuern, Ausäthern u. Zugeben von methylalkoh.  $Hg(CN)_2$ -Lsg. erhält man *Hg-tert.-Butylmercaptid*, aus A.-Chlf., F. 160°. — I ist nicht so O-empfindlich wie Äthylthionitrit (LECHER u. SIEFKEN); es wird beim Durchleiten eines trockenen O-Stromes bei 0° nicht angegriffen. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 328—30. 30/4. 1932. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Wilhelm Prandtl und Werner Dollfus, Über das Trichlornitrosomethan, das Dichlorformoxim (Phosgenoxim) und einige ihrer Derivate. II. Mitt. Über zwei neue Derivate der Kohlensäure. (I. vgl. C. 1929. II. 980.) Vff. untersuchen die Einw. von  $NH_3$  u. Hydrazin auf Dichlor- u. Dibromformoxim. Behandelt man Dichlorformoxim (I) in Ä. mit konz.  $NH_3$ , so entsteht intermediär Chlorformnitroxylid (II), das mit  $NH_3$ , Chloreyan,  $N_2$  u. W. liefert; das Chloreyan gibt mit  $NH_3$  Cyanamid, das sich seinerseits mit unverändertem I zu Cyanamidochlorformoxim (III) umsetzt. Die Formel III wurde durch Synthese aus I u. Cyanamid-Ag bestätigt. — I wird durch Hydrazin in wss. Lsg. zu HCN reduziert; in äth. Lsg. erhält man bei Einw. von 3 Moll. Hydrazin Triaminoguanidin. Wahrscheinlich entsteht auch hier intermediär Chloreyan; indessen ist zu beachten, daß außer Triaminoguanidin noch andere Prodd entstehen u. daß die Rk. bei der Umsetzung von I mit 2 Moll. Hydrazin anders verläuft. — Bei der Darst.



von trichlormethansulfinsäurem Na aus Trichlormethansulfochlorid wird statt A. zweckmäßiger Methanol als Lösungsm. verwendet; die mit  $H_2S$  reduzierte Lsg. muß möglichst genau mit  $Na_2CO_3$  neutralisiert werden. — Trichlornitrosomethan. Bei der Darst. durch Erwärmen des vorigen mit verd.  $HNO_3$  erfolgt oft stürm. Rk. u. Weiteroxydation zu Chlorpikrin. Man läßt eine Lsg. von trichlormethansulfinsäurem Na,  $KNO_3$  u.  $NaNO_2$  in W. in auf 70° erwärmte 20%ig.  $H_2SO_4$  einfließen; Trichlornitrosomethan destilliert als blaue Fl. ab. Ausbeute 75—80%. Überführung in Dichlorformoxim (I) (Gummihandschuhe, Gasmasken, verd.  $NH_3$  bereit halten!) durch Red. mit  $SnCl_2$  u. konz. HCl in Ä. oder mit  $SO_2$  in 50%ig. A., F. 39,5°. Zers. sich bei längerem Aufbewahren unter Bldg. von Phosgen, Chlorpikrin, Chloreyan (?),  $NH_4Cl$ ,  $NH_4OH \cdot HCl$ ,  $CO_2$ , HCl u.  $N_2$ . — Cyanamidochlorformoxim,  $C_2H_2ON_3Cl$  (III), Bldg. s. o. Nadeln aus Bzl., F. 168°. Leicht flüchtig, zers. sich oberhalb des F. Greift im Gegensatz zu I die Haut nicht an. L. in sd. Bzl. 1:75. Die wss. Lsg. reagiert neutral u. ist nicht leitend. Gegen  $NH_3$  u. Säuren beständig. — Cyanamidobromformoxim,  $C_2H_2ON_3Br$ , aus Dibromformoxim u. Ag-Cyanamid in W. Nadeln aus Bzl., F. 146° (Zers.). — Triaminoguanidin, HCl-Salz, F. 238,5° (aus 60%ig. A.). Tribenzalverb., F. 195,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 754—59. 4/5. 1932. München, Lab. der Bayr. Akad. d. Wiss.) OSTERTAG.

Erich Strack und Herbert Schwaneberg, Über die katalytische Hydrierung von Aminonitrilen. Nachdem STRACK u. FANSELOW (C. 1929. I. 1917) an 2 Beispielen gezeigt haben, daß sich  $\alpha$ -Aminonitrile grundsätzlich zu 1,2-Diaminen katalyt. hydrieren lassen, haben Vff. die günstigsten Bedingungen zu ermitteln gesucht. Die Hydrierung der meist leicht zersetzlichen  $\alpha$ -Aminonitrile ist weit schwieriger als die der einfachen Nitrile. Pt ist als Katalysator schlecht geeignet. Dagegen wurden mit Pd gute Ergebnisse erzielt. Die Hydrierungen verlaufen am besten in Alkoholen, sind aber auch in W. ausführbar. Wichtig ist, daß stets saure Rk. herrscht, u. daß die Hydrierung möglichst rasch durchgeführt wird. Vff. haben daher mit viel Katalysator gearbeitet, diesen aber bis zu 20-mal benutzt, da sich seine Wirksamkeit nur langsam abschwächte. Seltsamerweise überstieg die H-Aufnahme nie  $\frac{2}{3}$  der möglichen Menge. Sie geht mit der Ausbeute nicht parallel; gute H-Aufnahme gewährt nicht gute Ausbeute.

Versuche. Allgemeines Verf.: 2 g Substanz in 100—150 ccm gel., 2 g Pd-Mohr u. alkoh. HCl (entsprechend der zu erwartenden Aminmenge) zugesetzt, bei Raumtemp. ohne Überdruck mit H ca. 30 Min. geschüttelt (H-Aufnahme meist nach 15 Min. beendet), Filtrat mit wss. Na-Pikratlsg. versetzt. Es fällt sofort analysenreines Diamin-pikrat aus. — 1,2-Diaminopropan. Aus Alaninnitrilhydrochlorid (Darst. nach DUBSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1048) in absol. A. Ausbeute an Pikrat, F. 236° (Zers.),

ca. 32%, wogegen die Red. mit Na u. A. höchstens 5% ergibt u. andere Verff. völlig versagen. *Di-[m-nitrobenzoyl]-deriv.*, F. 222—223°. — *1,2-Diamino-2-methylpropan.* Aus  $\alpha$ -Aminoisobutyronitrilhydrochlorid (Darst. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1134) in absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder 96%ig. A. Ausbeute an *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_8$ , aus W.-A. Nadeln, Zers. 238°, ca. 53%. Aus der reduzierten alkoh. Lsg. mit Aceton das *Hydrochlorid*, F. 295° (Zers.). *Pikrolonat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_{10}$ , aus wss. A. gelbe Nadelchen, F. 256 bis 257° (Zers.). *HgCl<sub>2</sub>-Verb.*,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Hg}_2$ , aus W. Blättchen, F. 151—152°. *Chloroplatinat*,  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Nadeln, F. 265° (Zers.), wasserfrei lehmfarbig. *Chloraurat*,  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Au}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , gelborangene Tafeln, F. ca. 135°, wasserfrei lehmfarbig, F. 230° (Zers.), hygroskop.; aus h. W. hellgelbe Prismen der Zus.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Au}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , F. 225° (Zers.). — *2,3-Diaminobutan.* Aus *Dimethylglyoxim* in 80%ig. A. Ausbeute an *Pikrat*, F. 245° (Zers.), ca. 45%. Durch Verdampfen der reduzierten Lsg., Aufnehmen in W. u. Verdampfen des Filtrats das fast reine *Hydrochlorid*. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -aminodhan. Aus *Benzylcyanid* in 80%ig. A. Ausbeute an *Pikrat* 62% (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 710—13. 4/5. 1932. Leipzig, Univ.) Lb.

E. W. R. Steacie, *Die Kinetik der Oxydation von gasförmigem Aceton.* Die Oxydation von Aceton kann in zwei Weisen verlaufen:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  (letztere beide als Zerfallsprod. der eigentlich entstehenden Ameisensäure) u.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 5\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Wenn beide Rkk. in etwa gleichem Maße stattfinden, würde das die beobachtete Druckzunahme u. die gefundenen Rk.-Prodd. erklären. Die gefundene geringe Menge  $\text{CO}_2$  dürfte so zu erklären sein, daß Ameisensäure, statt sich zu zersetzen, oxydiert wird. Es wird gezeigt, daß die Druckzunahme unter verschiedenen Bedingungen der Temp. u. Konz. stets die Geschwindigkeit anzeigt, mit der Aceton u.  $\text{O}_2$  verschwinden, obwohl bei höheren Temp. mehr kondensierbare Prodd. erhalten werden. Letzterer Beobachtung entspricht, daß der Druckanstieg, der normalerweise ca. 125% des Anfangsdrucks des Acetons beträgt, bei höheren Temp. etwas höher ist. — Die Rk. zeigt eine deutliche Induktionsperiode, die Kurve läßt sich mathemat. nicht erfassen, so daß willkürlich die Zeiten bis zur halben Vollendung der Rk. verglichen werden; daß dieser Vergleich erlaubt ist, wird durch den Nachweis der affinen Natur der Zeit-Druckkurven bewiesen; sie sind ident. für verschiedene Anfangsdrücke (bei 450° u. einem Aceton- $\text{O}_2$ -Gemisch 1:2) u. auch für die Aceton- $\text{O}_2$ -Verhältnisse 1:2 bis 1:4 (bei konstanter Temp. von 450° u. Aceton-Anfangsdruck von 9,6 cm). Variation der Temp. hingegen ist auf die Kurven von Einfluß, so daß die Induktionsperiode bei höheren Temp. ausgesprochener ist. Für die Kurven bei 500, 450 u. 400° ist der Vergleich in obigem Sinne für die ersten Teile der Rk. genau, nicht mehr für 350°, wo die verwendete Berücksichtigung der 30—50%ig. Rk. eine sehr rohe Annäherung darstellt. Die Rk.-Geschwindigkeit variiert stark mit dem Druck, u. zwar bei allen Temp. u. Verhältnissen der reagierenden Stoffe. Die Rk.-Ordnung  $n$  läßt sich durch die Gleichung:  $T_{50} - T_{30} = \text{const.} (P^n - 1)$  wiedergeben, in der  $P$  der Anfangsdruck,  $T_{50}$  u.  $T_{30}$  die Zeit bis zum 50%ig. bzw. 30%ig. Ablauf der Rk. darstellt. Die Rk.-Ordnung ist ziemlich hoch, keine ganze Zahl u. sehr veränderlich, was auf das Vorliegen einer Kettenrk. hinweist. Beide Rk.-Komponenten beeinflussen die Rk.-Geschwindigkeit in etwa gleichem Maße, denn die Geschwindigkeit der Rk. bei 400° läßt sich annähern durch die Gleichung

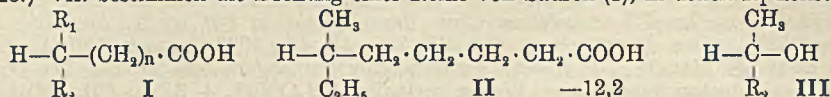
$$-d(\text{Aceton})/dt = K [\text{Aceton}]^{1,8} [\text{O}_2]^{1,8}$$

wiedergeben. Aus den beobachteten Zahlen ergibt sich eine Aktivierungswärme von 26,7 Cal pro Mol., sie kann wegen der Temp.-Unabhängigkeit der Rk. nicht stark mit dem Druck variieren, was in der Tat der Fall ist. Vergrößerung der Oberfläche auf das Fünffache u. gleichzeitige Herabsetzung der freien Länge zwischen den Wänden um 90% änderte das Bild der Zeit-Druckkurve nicht, nur tritt eine ausgesprochene Verlangsamung ein, bei höheren Drucken stärker als bei niedrigen. Im Vergleich zu anderen Kettenrkk. ist die Verlangsamung durch Vergrößerung der Wand gering, so daß anzunehmen ist, daß normalerweise die Ketten im Gasraum, selten an der Wand abreißen, demnach also ziemlich kurz sind. Zu demselben Resultat führt die Feststellung, daß Stickstoffzusatz die Geschwindigkeit nicht ändert. Ein Übergang von langsamer Oxydation zur Explosion wurde bei keiner Konz. gefunden; die bei hoher Temp. u. genügendem Druck eintretenden Explosionen sind nur „therm.“ Natur. — Für das Vorliegen einer Kettenrk. spricht außer den schon angeführten Tatsachen die Feststellung, daß eine Rk., die wirklich eine so hohe Ordnung hat ( $> 3$ ), nicht eine Aktivierungswärme von 26,7 Cal besitzen u. doch meßbar schnell ablaufen kann. Da eine bimolekulare Rk. derselben Geschwindigkeit eine Aktivierungswärme von

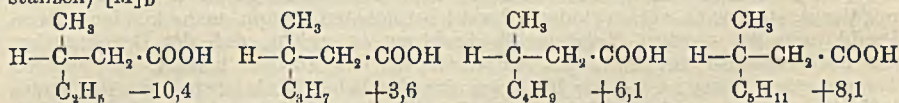


40 Cal besitzen würde, verläuft die Acetonoxydation langsamer als eine solche; doch sind infolge der beobachteten Temp.-Abhängigkeit des Rk.-Ablaufs diese Überlegungen nicht sehr genau. Wahrscheinlich ist die Rk., die die Kette einleitet, bimolekular u. die an sich geringe Länge der Kette temperaturveränderlich. Die Induktionsperiode ist nach EGERTON (C. 1928. II. 211), FORT u. HINSELWOOD (C. 1930. II. 512. 3499) sowie HATCHER, STEACIE u. HOWLAND (C. 1932. I. 2937) durch die anfängliche Bldg. eines Peroxyds zu deuten. Die Oxydation des Acetons unterscheidet sich von den sonst bekannten Gasoxydationen wesentlich dadurch, daß die Konz. beider Komponenten von Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit ist. (Canadian Journ. Res. 6. 265 bis 279. März 1932. Montreal, Canada, Mc GILL Univ.) BERGMANN.

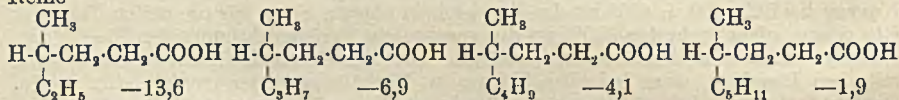
P. A. Levene und R. E. Marker, *Über Waldensche Umkehrung*. 17. Mitt. *Die optische Drehung in homologen Reihen von Carbonsäuren*. (16. Mitt. vgl. C. 1931. II. 3323.) Vff. bestimmen die Drehung einer Reihe von Säuren (I), in denen R<sub>1</sub> konstant



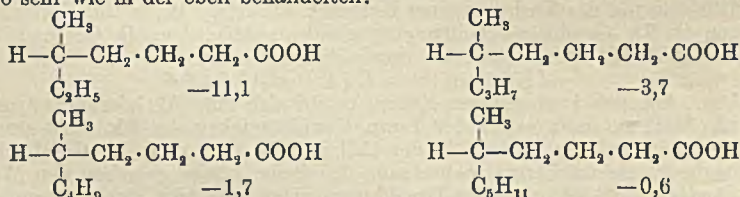
Methyl war, R<sub>2</sub> ein n. Alkyl mit wachsender Größe u. auch n variiert wurde. Wie früher gezeigt wurde, setzt sich die opt. Drehung einer Substanz wesentlich aus zwei Beiträgen zusammen. Durch Vergleich der angedeuteten homologen Reihen (Wachsen von n; Wachsen von R<sub>2</sub>) gelingt es, den Beitrag von R<sub>2</sub> u. den der polaren Gruppe zu fixieren. Aus den Werten (es sind die berechneten Drehwerte der opt. reinen Substanzen) [M]<sub>D</sub><sup>25</sup>



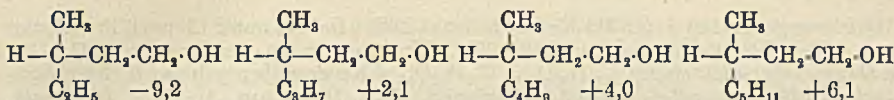
ergibt sich, daß der Drehungsbeitrag der Alkyle R<sub>2</sub> positiv ist, der der carboxylhaltigen Gruppe negativ. Wenn der Beitrag A der Alkyle in den folgenden konfigurativen verwandten Stoffen gleichartig ist, ist der (B) der carboxylhaltigen Gruppe stets negativ: *Methyläthyllessigsäure*, ebenso *Methylpropyl-*, *Methylbutyl-* u. *Methylamyllessigsäure* sind linksdrehend (B > A), während in den obigen vier Säuren das (negative) B kleiner ist als hier, so daß es die Drehungsrichtung nur beim ersten Glied bestimmt. In der Reihe



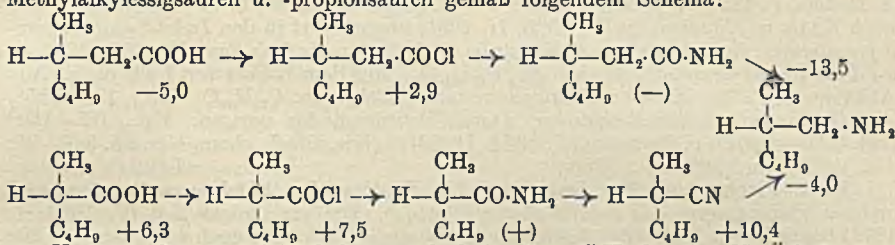
ist B größer als A, aber die Drehung wird immer schwächer negativ infolge des wachsenden Gewichts von A. Auch in der nachstehenden Gruppe ist B größer als A, aber nicht mehr so sehr wie in der eben behandelten:



Vergleicht man alle Methyläthylverbb. unter sich (bzgl. der Methyläthyllessigsäure siehe noch MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 1045. 1048) — ebenso alle anderen Verbb. mit gleichem R<sub>2</sub>, so zeigt sich ein deutliches Alternieren. Für n = 0 ist der negative Beitrag der polaren Gruppe bedeutender als für n = 1, für n = 2 ist er größer als für n = 1 u. für n = 3; ebenso ist er für n = 4 (II) kleiner als für n = 3. Jedoch bleibt der Beitrag stets gleichsinnig. — Wie bei den β,β-disubstituierten Propionsäuren (n = 1), steigt die Rechtsdrehung mit wachsender Größe von R<sub>2</sub> in den Reihen der disubstituierten Propylalkohole u. der disubstituierten Propylbromide (statt OH: Br — —27,8; —21,3; —16,8; —14,7). Da auch bei den disubstituierten Carbinolen (statt CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH nur OH) das erste Glied weniger stark nach rechts dreht (+10,3) als die drei folgenden (+12,1; +11,8; +12,0) u. diese Carbinole Konfiguration (III)



besitzen, wird letztere auch den anderen behandelten Substanzen zugeschrieben. — Als Ausgangsmaterial für die Säuren mit  $n > 1$  dienen die disubstituierten Propionsäuren, die im Zustand opt. Reinheit dargestellt wurden. Auf dieser Basis wurden die Maximaldrehungen der anderen Substanzen berechnet. Die konfigurative Beziehung zwischen Methyläthyllessigsäure u.  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylpropionsäure ergibt sich aus der Tatsache, daß 2-Methyl-2-äthyläthylbromid u. 3-Methyl-3-äthylpropylbromid in das gleiche Methyläthylpropylmethan umgewandelt werden können, die der anderen Methylalkyllessigsäuren u. -propionsäuren gemäß folgendem Schema:



Versuche. (—)- $\delta$ -Methyl- $\delta$ -propylvaleriansäure,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Aus Na-Äthylmalonester u. 1-Brom-3-methylhexan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -3,17^\circ$ ); Verseifung; Decarboxylierung. Kp.<sub>5</sub> 127°,  $d_{25}^{25} = 0,901$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$  (beob.) =  $-0,58^\circ$ . — (—)- $\delta$ -Methyl- $\delta$ -butylvaleriansäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Analog mit 1-Brom-3-methylheptan von  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -9,01^\circ$ . Kp.<sub>3</sub> 130°,  $d_{25}^{25} = 0,897$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$  (beob.) =  $-0,86^\circ$ . — (—)- $\delta$ -Methyl- $\delta$ -amylvaleriansäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Analog mit 1-Brom-3-methyloctan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -8,30^\circ$ ). Kp.<sub>3</sub> 135°,  $d_{25}^{25} = 0,893$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$  (beob.) =  $-0,33^\circ$ . — (+)- $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthylbuttersäure,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Aus der Mg-Verb. des 1-Chlor-3-methylpentans ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +6,51^\circ$ ) mit  $\text{CO}_2$ . Kp.<sub>18</sub> 115°,  $d_{25}^{25} = 0,923$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{22}$  (beob.) =  $+4,02^\circ$ . — (+)- $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -propylbuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Analog aus 1-Brom-3-methylhexan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{21} = +9,29^\circ$ ) Kp.<sub>22</sub> 132°,  $d_{24}^{24} = 0,882$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{24}$  (beob.) =  $+3,04^\circ$ . — (—)- $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -butylbuttersäure,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Analog aus 1-Brom-3-methylheptan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = -9,01^\circ$ ). Kp.<sub>22</sub> 149°,  $d_{25}^{25} = 0,871$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$  (beob.) =  $-2,10^\circ$ . — (—)- $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -amylbuttersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Analog aus 1-Brom-3-methyloctan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = -8,30^\circ$ ). Kp.<sub>22</sub> 156°,  $d_{25}^{25} = 0,871$ .  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$  (beob.) =  $-1,01^\circ$ . — (+)- $\delta$ -Methyl- $\delta$ -äthylvaleriansäure,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Analog aus 1-Brom-4-methylhexan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +4,67^\circ$ ). Kp.<sub>20</sub> 128°,  $d_{25}^{25} = 0,893$ .  $[\text{M}]_{\text{D}}^{26}$  (beob.) =  $+3,56^\circ$ . — (+)- $\epsilon$ -Methyl- $\epsilon$ -äthylcapronsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Aus Na-Äthylmalonester u. 4-Methyl-1-bromhexan ( $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +4,67^\circ$ ); Verseifung; Decarboxylierung. Kp.<sub>20</sub> 139°,  $d_{25}^{25} = 0,899$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$  (beob.) =  $+3,93^\circ$ . — (—)-1-Amino-2-methylhexan,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ . Aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylpropionsäure ( $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -3,46^\circ$ ) über das Chlorid u. Amid durch Hofmannschen Abbau. Kp.<sub>22</sub> 62°,  $d_{27}^{27} = 0,773$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -13,51^\circ$ . (Journ. biol. Chemistry 95. 153—64. Febr. 1932. New York, Rockefeller Inst. for Medical Research.)

BERGMANN.

W. Borsche und R. Manteuffel, *Über Oxalosorbinsäurediäthylester*. Die von Lapworth (C. 1900. II. 173) beschriebene Kondensation des Crotonsäureesters mit Oxalester zum Oxalocrotonsäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (I), läßt sich auf den Sorbinsäureester übertragen. Man erhält, besonders wenn man  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  als Kondensationsmittel verwendet, glatt den Oxalosorbinsäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (II). Dessen katalyt. Hydrierung zum  $\alpha$ -Ozokorksäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ist bisher nicht glatt gelungen, indem neben einem Gemisch von Oxo- u. Oxykorksäureester erhebliche Mengen eines höher sd., vermutlich pinakonartigen Prod. erhalten wurden. Ähnlich verlief die Hydrierung von I. Dagegen lassen sich die Acylderiv. der enolisierten Ester glatt zu den  $\alpha$ -[Acyloxy]-korksäureestern bzw.  $\alpha$ -[Acyloxy]-adipinsäureestern hydrieren.

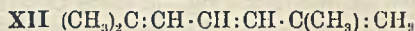
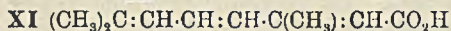
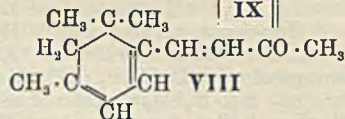
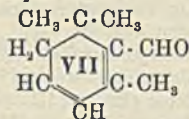
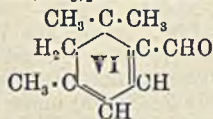
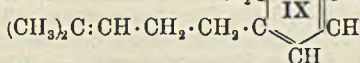
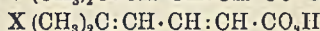
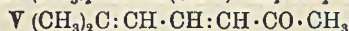
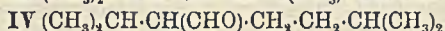
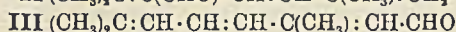
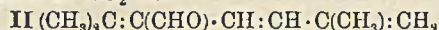
Versuche. Oxalosorbinsäurediäthylester oder 1-Oxohexadien-(3,5)-dicarbonsäure-(1,6)-diäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (II). 13 g K unter 85 ccm Ä. mit 58 ccm A. umgesetzt, unter Eiskühlung 24,3 g Oxalester + 10 ccm Ä. u. nach 15 Min. 23,3 g Sorbinsäureester + 10 ccm Ä. zugegeben, nach 24 Stdn. K-Salz abgesaugt, in W. gel., mit 2-n. Essigsäure gefällt. Aus A. derbe Nadeln, aus Essigeste oder Lg. dicke Tafeln, F. 100°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$ , aus A. orangefelbe Nadeln oder Blättchen, F. 122°. —

Hydrierung von II in A. mit Pd-Kolloid unter at-Druck lieferte unter 12 mm 2 Fraktionen von 168—170° (Hauptprod.) u. 240—270°. Ersterer war ein Gemisch von  $\alpha$ -Ozo- u.  $\alpha$ -Oxykorksäurediäthylester,  $C_{12}H_{20}O_5$  u.  $C_{12}H_{22}O_5$ . 0,5 g desselben gab nur 0,22 g  $\alpha$ -Ozokorksäurediäthylester-2,4-dinitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{24}O_8N_4$ , aus A. gelbe Blättchen, F. 82°. — 1-[Benzoyloxy]-hexatrien-(1,3,5)-dicarbonsäure-(1,6)-diäthylester,  $C_{19}H_{20}O_6$ . Aus dem rohen K-Salz von II mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  in sd. Ä. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 77 bis 78°. — 1-Acetoxyhexatrien-(1,3,5)-dicarbonsäure-(1,6)-diäthylester,  $C_{14}H_{18}O_6$ . Ebenso mit Acetanhydrid. Aus PAe. gelbliche Nadeln, F. 50—51°. —  $\alpha$ -Acetoxycorksäure-diäthylester,  $C_{14}H_{22}O_6$ . Durch Hydrieren des vorigen wie oben. Kp.<sub>14</sub> 180—182°. — Hydrierung von I wie oben lieferte unter 18 mm 2 Fraktionen von 156—158° (Hauptprod.) u. 220—240°. Aus ersterer:  $\alpha$ -Oxadipinsäurediäthylestersemicarbazon, aus 50%<sub>0</sub>ig. A. Nadeln, F. 118°, u. -phenylhydrazon, aus A. gelbe Nadelchen, F. 77°. Letzteres wurde nach KALB u. Mitarbeitern (C. 1926. II. 2061) übergeführt in den Indol-2-carbonsäure-3-propionsäurediäthylester, aus A. Krystalle, F. 90°, u. in die freie Säure, F. 194—195°. —  $\alpha$ -[Benzoyloxy]-muconsäurediäthylester,  $C_{17}H_{18}O_6$ . Aus dem K-Salz von I wie oben. Aus A. Prismen, F. 71—72°. —  $\alpha$ -Acetoxymuconsäurediäthylester,  $C_{12}H_{10}O_6$ , Kp.<sub>14</sub> 188—189°. —  $\alpha$ -Acetoxiadipinsäurediäthylester. Durch Hydrieren des vorigen. Kp.<sub>12</sub> 155—160° (vgl. STAUDINGER u. RUZICKA, C. 1924. II. 181). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 868—71. 4/5. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

LINDENBAUM.

F. G. Fischer und K. Löwenberg, *Die Synthese der Dehydrogeraniumsäure und anderer Verbindungen aus 2-Methylbuten-(2)-al-(4)*. Die vor einiger Zeit (C. 1931. I. 1272) beschriebene Darst. des 2-Methylbuten-(2)-als-(4) (I) wurde noch verbessert. — Die Aldolkondensation von I mit nachfolgender W.-Abspaltung kann, je nachdem ob die  $\alpha$ -ständige CH-Gruppe oder ein  $\gamma$ -ständiges  $CH_3$  mit dem CO reagiert, zu II oder III führen. Als bestes Kondensationsmittel für das ziemlich reaktionsträge I erwies sich Barytlauge. Das Rk.-Prod. konnte in 2 Hauptfraktionen zerlegt werden. Die höher sd. Fraktion enthielt Dehydrocitril (III), welches allerdings wegen außerordentlicher Oxydier- u. Polymerisierbarkeit nicht isoliert werden konnte. Das Semicarbazon besaß aber die richtige Zus., u. das aus der hydrierten Fraktion erhaltene Semicarbazon war mit dem des Tetrahydrocitrals ident., dagegen verschieden von dem des Aldehyds IV, welcher vom 2-Methylbutanal-(4) aus synthetisiert wurde. Die tiefer sd. Fraktion erwies sich als 2-Methylheptadien-(2,4)-on-(6) (V). Dasselbe kann entweder durch hydrolyt. Spaltung von III oder nach Hydrolyse von I zu Aceton u. Acetaldehyd durch Kondensation von I u. Aceton entstanden sein. Tatsächlich konnte V aus I u. Aceton mittels  $C_2H_5ONa$  glatt dargestellt werden. Diese neben der Aldolbdg. erfolgende hydrolyt. Spaltung u. die daraus sich ergebenden Nebenkondensationen bilden das Haupthindernis beim Aufbau höherer Polyenaldehyde. — Unter der Wrkg. von  $NH_2Na$  in Ä. kondensiert sich I in eindeutiger Rk. zu einer Verb.  $C_{10}H_{14}O$ , welche nur 2 Doppelbindungen enthält u. daher unter Ringbdg. entstanden sein muß. Sie ist ein Aldehyd, obwohl sie die typ. Aldehydrkk. nicht zeigt. Zwischen den in Frage kommenden Formeln VI u. VII wurde durch Ozonisierung zugunsten von VI entschieden, denn neben ca. 2 Moll.  $H \cdot CO_2H$  entstand fast 1 Mol.  $\alpha, \alpha$ -Dimethylävalinsäure (Mesitonsäure),  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Mit Aceton kondensiert sich VI zu VIII. Die Bldg. von VI läßt sich am besten durch Dienanlagerung der Enolform von I,  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot OH$ , an die Doppelbindung eines 2. Mol. u. nachfolgende W.-Abspaltung formulieren. — Crotonaldehyd liefert unter der Wrkg. von  $NH_2Na$  nur ein rotes Harz, Citral dagegen glatt einen 4-fach ungesätt. Aldehyd  $C_{20}H_{30}O$ , wahrscheinlich IX. Eine verzweigte Gruppe am  $\beta$ -C-Atom scheint demnach erforderlich zu sein. — Vff. beschäftigten sich sodann mit der wichtigen Überführung von Aldehyden u. Ketonen in die um 2 H reicheren ungesätt. Säuren:  $>CO \rightarrow >C : CH \cdot CO_2H$ . Als sehr brauchbar erwies sich hier die Umsetzung mit Bromessigester u. Zn nach REFORMATSKY. I lieferte über den entsprechenden Oxyssäureester 2 isomere  $\delta$ -Methylsorbinsäuren (X) von FF. 110° (Säure I) u. 17° (Säure II). Konst.-Beweis durch Hydrierung zur  $\delta$ -Methylcapronsäure. Säure I dürfte die trans-, Säure II die cis-Form sein. — Aus V wurde in gleicher Reaktionsfolge die Dehydrogeraniumsäure I (XI) erhalten, welche sich mit dem kürzlich von CAHN, PENFOLD u. SIMONSEN (C. 1932. I. 1514) aufgefundenen Naturprod. als ident. erwiesen hat u. übrigens von KUHN u. HOFFER (C. 1932. I. 3050) auf demselben Wege synthetisiert worden ist. Säure I (F. 186°) scheint die beständige Form zu sein. Eine geringfügige Änderung der Darst.-Bedingungen ergab sehr wenig Säure I, dafür hauptsächlich eine ölige Säure, welche schon bei 50—60°  $CO_2$  abspaltete u. den KW-stoff XII lieferte. Diese glatte KW-stoffbdg. steht in der Reihe der Polycarbonsäuren bisher vereinzelt da

(vgl. dazu KUHN u. DEUTSCH, C. 1932. I. 810). Säure XI (I) spaltet erst oberhalb ihres F.  $\text{CO}_2$  ab.



Versuche. 2-Methylbuten-(2)-al-(4) (I). Darst. des Isovaleraldehyds durch katalyt. Dehydrierung von Gärungsamylalkohol. Nach der Bromierung kein  $\text{CaCl}_2$  zugeben, sondern Gemisch in eisgekühlte verd.  $\text{NaOH}$  (zur Neutralisierung berechnete Menge) + überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einrühren, chl. u. A. abdest., im Vakuum mit langer Kolonne fraktionieren. Zur  $\text{HBr}$ -Abspaltung 960 g Bromacetal mit 200 g  $\text{KOH}$ -Pulver unter N in Kupferblase 6 Stdn. rühren, Acetal abdest., vom W. trennen, noch 2-mal ebenso mit  $\text{KOH}$  behandeln. Weiter wie früher. I gibt in Eg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{SbCl}_3$  tief grasgrüne, dann olivgrüne, mit wss. oder alkoh. Lauge orangerote Färbung u. färbt die Haut in 1—2 Stdn. tief gelbrot. Durch Schütteln mit O geht I schnell in  $\beta$ -Methylcrotonsäure über. —  $\alpha$ -Äthylcrolein lagert sich durch wiederholte Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$  u. Dest. in Tiglinaldehyd um. — 50 g I in 50 ccm Ä. mit 50 ccm gesätt. Barytlauge unter N 40 Stdn. geschüttelt, nach Aufarbeitung fraktioniert. 2 Fraktionen von Kp.<sub>9</sub> 84—88° u. Kp.<sub>0,3</sub> 81—84°. Die 1. Fraktion war noch unreines V (dieses vgl. unten); bei einem Vers. zeigte die Fraktion Kp.<sub>0</sub> 72—74°; die Semicarbazone schmolzen meist tiefer wie das unten beschriebene (z. B. 176°); wahrscheinlich liegen Stereoisomere vor. Die 2. Fraktion war unreines Dehydrocitral (III), bewegliches, hellgelbes Öl, schwächer riechend als Citral, D.<sub>20</sub> 0,9491, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,548 39; in Eg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tief grasgrün, dann olivgrün, mit  $\text{SbCl}_3$  gelblichgrün; Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  hellgelbe, warzige Aggregate, F. 223° (Zers.). Die hydrierte Fraktion lieferte Tetrahydrocitral-semicarbazon, aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 86°. —  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutylcrolein. Durch Hydrierung von I zu 2-Methylbutanal-(4), Kondensation zum Aldol u. W.-Abspaltung. Kp.<sub>12</sub> 74 bis 76°. —  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutylpropionaldehyd (IV). Durch Hydrierung des vorigen. Kp.<sub>10</sub> 70—71°. Semicarbazon, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 52°. — 1,1,5-Trimethyl-2-formylcyclohexadien-(2,4),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (VI). 30 g I in 50 ccm Ä. im N-Strom mit 1 g  $\text{NH}_2\text{Na}$  versetzen, nach erfolgter Lsg. 20 Min. stehen lassen, mit wenig W., dann 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waschen u. fraktionieren. Schwach grünliche, bewegliche, würzig riechende Fl., Kp.<sub>9</sub> 85—86°, D.<sub>20</sub> 0,9417, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5267, M<sub>D</sub> = 48,98 (ber. 45,26), E M<sub>D</sub> = 3,72. In Eg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grün, mit  $\text{SbCl}_3$  keine Färbung. Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 213°. — Ozonisierung von VI in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$  bei -30°; mit W. zers., mit Dampf dest. Im Destillat  $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aus dem Rückstand durch Ausäthern  $\alpha,\alpha$ -Dimethylävinylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ , aus W., dann Ä.-Pae. Tafeln, F. 77—78°. Semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ , Nadeln, F. 184—185°. — 2,2,4-Trimethylhexahydrobenzaldehyd. Durch Hydrieren von VI. Kp.<sub>9</sub> 78—80°. Semicarbazon, F. 222—223°. — 2,2,4-Trimethylhexahydrobenzoesäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Aus vorigem an der Luft. Aus W. wenig Eg., F. 93°. — 1,1,5-Trimethyl-2-[ $\gamma$ -oxobutenyl]-cyclohexadien-(2,4),  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$  (VIII). VI in trockenem Aceton bei 3° unter Rühren mit 0,5 g  $\text{NH}_2\text{Na}$  versetzt (Temp.-Anstieg auf 25°), nach 10 Min. mit Weinsäure angesäuert, ausgeäthert usw. Tief gelbe, schwach nach trockenem Laub riechende Fl., Kp.<sub>0,8</sub> 102 bis 105°, D.<sub>20</sub> 0,9593, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,574 02, M<sub>D</sub> = 65,41 (ber. 58,64), E M<sub>D</sub> = 6,77. In Eg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blutrot, dann blau, mit  $\text{SbCl}_3$  orangerot, dann grün. Semicarbazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  citronengelb, F. 190—191° (Zers.). — Aldehyd  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$  (IX?). Aus Citral in Ä. mit  $\text{NH}_2\text{Na}$ . Ziemlich bewegliche, gelbliche Fl., Kp.<sub>9</sub> 203—205°, schwach tranig riechend. — 2-Methylheptadien-(2,4)-on-(6),  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  (V). In Gemisch von 10 g I u. 40 g Aceton bei -5° unter N Lsg. von 0,6 g Na in 10 ccm Ä. einrühren, nach 15 Min. mit Weinsäure ansäuern usw. Grünliche, würzig riechende Fl., Kp.<sub>9</sub> 83 bis 83,5°, D.<sub>20</sub> 0,8980, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5306, M<sub>D</sub> = 42,72 (ber. 38,22), E M<sub>D</sub> = 4,50, unter N haltbar, sonst allmählich dickfl. u. rötlichbraun. In Eg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{SbCl}_3$

gelbgrünlich, weinrot, tiefblau. *Semicarbazon*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F. 192° (Zers.). Durch Hydrieren von V: 2-Methylheptanon-(6); *Semicarbazon*, F. 158°.

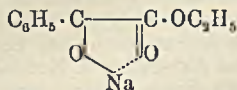
$\gamma$ -Isopropyliden- $\beta$ -oxybuttersäureäthylester. Aus I, Bromessigester u. Zn-Spänen in Bzl. wie üblich. Kp.<sub>9</sub> 93—96°. —  $\delta$ -Methylsorbinsäureäthylester. Durch Dest. des vorigen über Zn-Staub. Süßlich riechende, bewegliche Fl., Kp.<sub>9</sub> 82—83°. —  $\delta$ -Methylsorbinsäure II,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (X). Aus vorigem mit h. 2-n. wss.-alkoh. Lauge. Hauptmenge zeigte Kp.<sub>9</sub> 123—124°, zu strahligen Nadeln erstarrend, F. 17°. Wird auch unter N allmählich dickfl. infolge Polymerisierung. — Säure I,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Aus dem Dest.-Rückstand der vorigen durch Umfallen aus alkal. Lsg. Aus Essigester, dann PAe. Nadeln, F. 109—110°. —  $\delta$ -Methylcapronsäure. Durch Hydrieren von X. Kp.<sub>10</sub> 105—108°. Amid, aus W. fettige Blättchen, F. 103°. — 3,7-Dimethyloctatrien-(2,4,6)-säure-(I) oder *Dehydrogeraniumsäure I*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (XI). V mit Bromessigester u. Zn umgesetzt, mit Eiswasser zers., mit 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert usw., Ester (Kp.<sub>12</sub> 142—144° über Zn-Staub) unter N mit sd. wss. 2-n. Lauge u. etwas  $\text{CH}_3\text{OH}$  verseift. Aus Essigester irisierende Nadeln, F. 185—186° unter  $\text{CO}_2$ -Entw., im Hochvakuum sublimierbar. — 2,6-Dimethylheptatrien-(2,4,6),  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (XII). Zunächst wie vorst., aber Ester nur einmal ohne Zn-Staub dest. (Kp.<sub>9</sub> 128—131°), nach Verseifen fast ganz ölige Säure in Ä. aufgenommen, Ä.-Rückstand auf W.-Bad bis zur beendeten  $\text{CO}_2$ -Entw. erwärmt, neutralen Anteil dest. Bewegliche Fl., Kp.<sub>10</sub> 53—54°,  $D_4^{20}$  0,7951,  $n_D^{20} = 1,5276$ ,  $M_D = 47,26$  (ber. 42,36),  $E_{M_D} = 4,90$ , im Kältebad erstarrend, dann F. —23 bis —22°. Riecht ähnlich dem Diphenyl, polymerisiert sich bei höherer Temp. rasch, verharzt beim Erhitzen mit festem KOH oder Na u. autoxydiert sich sehr leicht. (LIEBIGS Ann. 494. 263—84. 29/4. 1932. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

C. Weygand, A. Weißberger und H. Baumgärtel, *Polymorphieerscheinungen bei den stereoisomeren Formen der Weinsäuredimethylester*. (Vgl. WEINBERGER u. SÄNGEWALD, C. 1931. II. 1986.) Die verschiedenen Weinsäuredimethylester werden nach der C. 1929. II. 38. 2883 beschriebenen Methodik auf Polymorphieeigg. untersucht. Durch Animpfen der l-Weinsäuredimethylesterschmelze mit den  $\alpha$ -Estern vom F. 48 u. 50° wurden zwei l-Estermodifikationen mit den gleichen FF. isoliert, von denen die 48°-Form bereits bekannt ist. Sie gleichen den impfenden Formen des Antipoden im Erstarrungsmechanismus, im Habitus u. in der Krystallisationsgeschwindigkeit weitgehend u. erzeugen in der Schmelze des d-Esters die Formen vom gleichen F. Der angewandte l-Ester scheint trotz guter Reinigung noch etwas Traubensäureester enthalten zu haben. — Die Schmelze des l-Esters verhält sich gegen die von PATTERSON beschriebene 61°-Form des  $\alpha$ -Esters völlig indifferent; die wechselseitige Impfwirk. von opt. Antipoden auf ihre Schmelzen ist danach eine spezif. Eig. nicht nur der Molekülstruktur, sondern auch des Krystallgitterbaues. — Traubensäuredimethylester existiert nach SKRABAL u. HERMANN (C. 1923. I. 1488) in einer stabilen (F. 87°) u. einer metastabilen Form (F. 70°). Vf. fanden den F. des stabilen Esters bei 90° u. erhielten eine metastabile Form vom F. 84°; beide stehen zueinander im Verhältnis der Monotropie. Der 90°-Ester impft d- u. l-Weinsäuredimethylester glatt zu den 48°-Formen an; der 84°-Ester erzeugt in beiden Antipodenschmelzen die 50°-Modifikationen; die d- u. l-Ester vom F. 48° u. der Traubensäureester vom F. 90° einerseits u. der d- u. l-Ester, F. 50°, u. der Traubensäureester vom F. 84° andererseits bilden zwei analoge Formentriaden; die Impfbeziehungen sind reziprok, die 48°-Antipoden erzeugen in der Traubensäureesterschmelze, die spontan nur die metastabile 84°-Form ausscheidet, glatt die 90°-Form, die 50°-Antipoden bilden die 84°-Form. Die stabilen Antipoden vom F. 61° sind gegen die Traubensäureesterschmelze indifferent. Demnach scheint eine Impfwirk. des einen Antipoden auf die Schmelze des anderen nur dann einzutreten, wenn eine dem analogen Antipoden analoge Racematmodifikation existiert. Eine gewisse Stütze erfährt diese Ansicht durch das Verh. des *Mesoweinsäuredimethylesters*; dieser ist nur in einer Form (F. 111°) bekannt u. ist gegenüber den Schmelzen der drei anderen Stereoisomeren völlig indifferent u. umgekehrt. — Die Beobachtungen von RUMEAU über das Verh. der beiden Weinsäuredimethylester (C. 1932. I. 804) sind teilweise unrichtig. Der Umwandlungspunkt der 48- u. 50°-Formen liegt zwischen 34 u. 36°. Einzelheiten der Umwandlungsverss. s. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 696—701. 4/5. 1932. Leipzig, Univ.) OSTERTAG.

F. Adickes, W. Brunnert, O. Lückner und G. Schäfer, *Über die Anlagerung von Alkalkoholaten an Säureester*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1932. I. 3165.) Von den in den nachstehenden 5 Gruppen: I. Ameisensäureester; II. Essigsäureester mit ihren Substitutionsprodd.; III. Ester von Polycarbonsäuren; IV. Ester mit  $\alpha,\beta$ -Doppelbindungen;

V. Ester mit der anlagerungsfähigen Gruppe  $R \cdot C(:O) \cdot COOC_2H_5$  neu untersuchten Estern erwiesen sich allein die in der V. Gruppe, mit Ausnahme des zu schnell zers. *Oxalmethantricarbonsäureesters*, anlagerungsfähig. Es konnte aber bei den  $\alpha$ -Ketosäureestern nicht entschieden werden, ob die Anlagerung an der Keto- oder der Carbäthoxylgruppe stattfindet; wahrscheinlich dürfte ein Gleichgewicht zwischen beiden möglichen Formen entstehen. — Zur Ursache der Anlagerungsfähigkeit, d. h., daß das Gleichgewicht  $R \cdot COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = R \cdot C(O)(ONa)(OC_2H_5)_2$  nachweisbar auf Seite der Anlagerungsverb. liegt, ließen Vff. die Ester bei Zimmertemp. auf alkoholfreies Na-Äthylat in Ä. einwirken. — Ein Überblick über die Abhängigkeit der Anlagerungsfähigkeit von der Konst. läßt sich erst geben, wenn auch der Einfluß der Alkohole untersucht ist. Eine Parallelität zwischen den konstitutionellen Bedingungen, die bei Aldehyden u. Ketonen zur Hydratbdg. (also zu zwei OH-Gruppen am selben C-Atom durch W.-Anlagerung an die Carbonyldoppelbindung) führen, u. der Anlagerungsfähigkeit der Ester für Na-Äthylat läßt sich schon jetzt erkennen (vgl. Original). — I. Nicht anlagernde Ester. Verh. der neutralen Äthylester der *Benzoessäure*; *p*- u. *o*-*Chlorbenzoessäure*; *Trimethyllessigsäure*, *Triphenyllessigsäure*; *Benzylidiphenylessigsäure*; *Methantetracarbonsäure*; *Chlormethantricarbonsäure*; *Äthanhexacarbonsäure*; *Dibenzylmalonsäure*; *Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure*; *Diphenoxymalonsäure*; *Bisdiphenylbernsteinsäure*; *Trimessinsäure* u. *Benzolsulfosäure*. — Die Ester konnten unverändert zurückgewonnen werden. Nicht ganz unzers. blieben *Methantetracarbonsäureester* (Bldg. von etwas *Methantricarbonsäureester*) u. *Chlormethantricarbonsäureester* (Bldg. von *Natriumchlormalonsäureester*). — II. Nicht anlagernde, aber in anderer Weise reagierende Ester. *Cyanameisensäureäthylester*; es tritt Umsetzung in NaCN u. Kohlensäureäthylester ein; vorübergehende Bldg. einer wl. Anlagerungsverb. kann weder bewiesen, noch bestritten werden. — *o*-*Nitrobenzoessäureester*; es erfolgt Red. zu *Azoxybenzol-2,2'-dicarbonsäure*, F. 242°. — *Dimethylacetessigester*; anscheinend Bldg. des *Enolats* des  $\alpha, \alpha$ -*Dimethyltriacetessigester*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$ . — *Diphenylessigsäureäthylester* (*Fluorencarbonsäure-9-äthylester*) ist ebenso wie *Bisdiphenylbernsteinsäureester*, *Diphenylbenzyllessigsäureester* u. *Diphenylmalonsäureester* nicht anlagerungsfähig u. gibt ein Esterenolat mit 1 Mol. Krystallalkohol. Auch *Natriummandelsäureester*, aus alkoh. Äthylat + Ester, enthält 1 Mol. Krystallalkohol entsprechend  $C_{10}H_{11}O_2Na + C_7H_5OH$ . — Die von MICHAEL (Journ. prakt. Chem. [2] 35 [1887]. 453) aus alkoh. Na-Malonesterlg. mit  $CO_2$  erhaltene Fällung, die mit Säure Gas entwickelt, ist kein Esterenolat mit irgendwie eingelagertem  $CO_2$ , sondern Natriumäthylcarbonat u. malonesteres Na. — *Triäthoxyessigsäureäthylester*; lagert nicht an; gibt mit alkoholfreiem Na-Äthylat triäthoxyessigsäures Na, Oxalat u. oxalestersäures Salz, ähnlich in Xylol u. in Ä.;  $1/_{10}$ -n. Lauge verseift den Ester über das triäthoxyessigsäure u. das oxalestersäure Salz bis zum Oxalat. Der Ester gibt mit Barytlauge eine die *Triäthoxyessigsäure* enthaltende Salzlsg., die aber nur im Gemisch mit Oxalstersäure erhaltbar ist. — *Diäthoxymalonsäureäthylester*; die mit alkoh. Na-Äthylatlg. erhaltene Salzabscheidung ist keine Anlagerungsverb.; sie besteht aus (vgl. CURTISS, Amer. chem. Journ. 19 [1897]. 698) dem neutralen u. estersäuren Salz der *Diäthoxymalonsäure*. In absol. Ä. wird der Ester von alkoholfreiem Na-Äthylat langsam zers. — *Dichlormalonsäureäthylester* reagiert mit Na-Äthylat unter Selbsterwärmung u. Braunfärbung. — *Diphenylmalonsäureäthylester* (*Fluorendicarbonsäure-9,9-diäthylester*),  $C_{19}H_{18}O_4$ , aus Natriumdiphenylessigester + Chlorameisensäureester oder Diphenylessigester, Chlorameisensäureester u. Pyridin; aus Ä., F. 99,5° (Sinterung 98,5°); monokline Krystalle. Gibt beim Verseifen mit Lauge, Baryt oder methylalkoh. Na-Methylat mit kleinem oder größerem W.-Überschuß im 1. Falle *Diphenylessigsäure*, im 2. Falle *Diphenylenglykolsäure* u. *Methylester*. Die freie Malonsäure konnte nicht erhalten werden. Die Umesterung zum Methylester durch Na-Methylat in  $CH_3OH$  ist nicht möglich. — Mit konz.  $H_2SO_4$  bei ca. 80° Lsg., von 130—140° ab Gasentw. u. stahlblaue Färbung, um 200° Grünfärbung, bei höherem Erhitzen dunklere Färbung, bei 250°  $SO_2$ -Entw. u. dunkel-rotviolette Braunfärbung; Kp.<sub>13</sub> 220—222° ohne Zers. (in kleiner Menge). — Gegen Na-Äthylat nicht beständig oder anlagerungsfähig; offenbar Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe, zum größten Teil als *Kohlensäureäthylester*; Bldg. von *Natriumdiphenylessigester*. — *Oxalmethantricarbonsäuretetraäthylester*, Zers., wobei offenbar der Oxalrest abgespalten wird. — *Benzalmalonsäureäthylester*, Addition an die Doppelbindung unter Bldg. des Na-Salzes des *1,1-Äthoxyphenyläthan-2,2-dicarbonsäureäthylesters*. — *Fumarsäureäthylester* ist noch reaktionsfähiger als vorst. Ester gegen alkoholfreies Äthylat; es erfolgt aber keine Anlagerung an der Carb-

äthoxygruppe. — *Zimtsäureäthylester*; auch bei längerer Rk.-Dauer blieben 90% des Esters in Lsg., 83% wurden zurückgehalten, der Rest fast vollständig als Zimtsäure. — III. Anlagernde Ester ( $\alpha$ -Ketosäureester). Beim *Phenylglyoxyssäureäthylester* u. *Phthalonsäurediäthylester* tritt mit alkoholfreiem Äthylat in Ä. zunächst Anlagerung ein; beim raschen Zerlegen durch  $\text{CO}_2$  erhält man die Ester größtenteils unverändert zurück; läßt man die Lsg. unter Luftabschluß einige Zeit stehen, färbt sie sich dunkel, u. es fallen tiefgefärbte Salze aus; gleiche Prodd. erhält man auch aus Na-Pulver u. Ester unter Ä. — Vielleicht handelt es sich um metallketylartige Verbb. (vgl. nebenst.). — *Oxomalonsäurediäthylester*; mit frisch hergestelltem, reinem Ester ging nur wenig mehr als 1 Mol. in Lsg. Trotzdem ist in der äther. Lsg. der Anlagerungsverb. wohl ein Gleichgewicht zwischen der Verb. mit dem



Äthylat an der Ketogruppe u. der Anlagerungsverb. der Carbäthoxygruppe vorhanden. Fügt man Oxomalonsäurediäthylester zu alkoholfreiem Na-Methylat in Ä., bildet sich schnell die in diesem Fall in Ä. unl. Anlagerungsverb., die durch  $\text{CO}_2$  in Natrium-methylcarbonat u. Ester zerlegt wird. Säße das Methylat nur an der Ketogruppe, dann wäre keine Gelegenheit zur Umesterung gegeben. — Das in Ä. l. Rk.-Prod. aus Ester u. Äthylat (Molverhältnis 1:1) bildet eine goldgelbe, blättrige M. (Abdampfen aus Ä. im Vakuum); durch Zers. der frischen Lsg. mit  $\text{CO}_2$  erhält man 70–80% des Esters unverändert zurück, der übrige ist in der  $\text{CO}_2$ -Fällung in nicht untersuchter Form gebunden. — *Trimethylbrenztraubensäureäthylester* ist gegen Na-Äthylat sehr labil. Selbst bei sofortiger Zers. der sich schnell tiefrot färbenden Lsg. des Anlagerungsprod. mit  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CS}_2$  konnten nur 40% des Esters unverändert wiedergewonnen werden. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 305–27. 30/4. 1932. Tübingen, Univ.) BUSCH.

E. C. C. Baly, *Die Photosynthese der Zucker*. Zusammenfassender Vortrag der Forschungsergebnisse des Vf. (Oil Colour Trades Journ. 81. 829. 18/3. 1932.) OHLE.

John Walter Hyde Oldham und Jean Kerr Rutherford, *Eine neue Methode zur Darstellung von 2-Monomethylglucose. Synthese von 2,6-Dimethylglucose*. (Vgl. C. 1932. I. 2018.) Die 2-Methylglucose wurde auf folgendem Wege gewonnen: Monoacetonglucose  $\rightarrow$  Tribenzoylmonoacetonglucose  $\rightarrow$  Tribenzoylglucofuranose  $\rightarrow$  3,5,6-Tribenzoylmethylglucofuranosid (I)  $\rightarrow$  2-Methyl-3,5,6-tribenzoylmethylglucofuranosid (II)  $\rightarrow$  2-Methylmethylglucofuranosid (III)  $\rightarrow$  2-Methylglucose (IV). Die Verbb. I, II u. III wurden bisher nicht kristallisiert erhalten, die übrigen sind bekannt. Bzgl. modifizierter Darstellungsweise vgl. Original. IV diene als Ausgangsmaterial zur Darst. des *3,4-Di-p-toluolsulfoderiv. des 2,6-Dimethyl- $\beta$ -methylglucosids* (V), das sich als ident. erwies mit der Di-p-toluolsulfoverb. eines aus methylierter Stärke erhaltenen Dinethyl- $\beta$ -methylglucosids. Die Darst. von V geschah über die folgenden Verbb. IV wurde nach einer neuen, noch nicht beschriebenen Methode in 2-Methyl- $\beta$ -methylglucopyranosid umgewandelt. Daraus in üblicher Weise 2-Methyl-3,4,6-tri-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_{12}\text{S}_3$ , aus Eg. + Ä. dünne Nadeln vom F. 168 bis 169° (Zers.),  $[\alpha]_D = +13,8^\circ$  (Chlf.; c = 4,11). — Daraus 6-Jod-2-methyl-3,4-di-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{J}$ , Büschel dünner Nadeln vom F. 184–185°,  $[\alpha]_D = +26,6^\circ$  (Chlf.; c = 4,3). — Daraus 2-Methyl-3,4-di-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid-6-nitrat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{N}$ , aus Ä. + Eg. dünne Nadeln vom F. 157–158°,  $[\alpha]_D = -3,4^\circ$  (Chlf.; c = 2,449). — Daraus 2-Methyl-3,4-di-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{S}_2$ , aus Butyl-Ä. Krystalle vom F. 137–140°,  $[\alpha]_D = -17,8^\circ$  (Chlf.; c = 3,535). — 2,6-Dimethyl-3,4-di-p-toluolsulfo- $\beta$ -methylglucosid (V),  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{S}_2$ , aus absol. Ä. Krystalle vom F. 155–157°. — 2-Methylbenzyliden- $\beta$ -methylglucosid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , aus 2-Methylglucopyranosid u. Benzaldehyd mit  $\text{ZnCl}_2$  als Katalysator 3 Stdn. bei 70°. Aus abs. Ä. Nadeln vom F. 170–171°,  $[\alpha]_D = -69,2^\circ$  (Chlf.; c = 4,2). Liefert bei weiterer Methylierung das bekannte 2,3-Dimethylbenzyliden- $\beta$ -methylglucosid. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1086–91. März 1932. St. Andrews, Univ.) OHLE.

Donald J. Loder und W. Lee Lewis, *Reaktionsfähigkeit der methylierten Zucker*. VI. Die Wirkung verdünnter Alkalis auf 3-Methylglucose. (V. vgl. C. 1932. I. 1218.) Bei der Einw. von Kalk-W. verhält sich 3-Methylglucose (I) prinzipiell anders als Tetramethylglucose (II). Während II hauptsächlich Tetramethylmannose als Rk.-Prod. liefert, entsteht aus I als Hauptumwandlungsprod. 3-Methylfructose (III), (32% der Theorie), daneben wahrscheinlich nur Spuren 3-Methylmannose u. ca. 3% Saccharinsäure (undefiniert). Der Rest (64%) von I bleibt unverändert. Die Trennung

von I u. III erfolgte nach Oxydation mit Br-W. nach HUDSON u. ISBELL zum 3-Methyl-äther der Glucosäure, die über ihre Brucin- u. Cinchoninsalze gereinigt wurde. Damit ist der erste direkte Beweis gegeben, daß I u. III die Methoxylgruppe am gleichen C-Atom 3 tragen (früher wurde dieser Schluß nur aus der Identität ihrer Osazone gezogen). Bei der Umlagerung von I u. III wurde ein anormales Ansteigen des Absorptionsvermögens von Jod in alkal. Lsg. nicht beobachtet. Eine Verschiebung der Doppelbindung in die 2,3-Stellung aus dem intermediär anzunehmenden 1,2-Endiol findet hier also offenbar nicht statt. — Von verd. Alkalien wird bei 35° aus I die Methylgruppe langsam als Methanol abgespalten, bei 100° sehr schnell. — 3-Methylfructose (III) wird von Kalk-W. bei 35° in entsprechender Weise zum Teil in I umgelagert, aber das Gleichgewicht liegt hier ganz erheblich anders, als wenn man von I ausgeht. In diesem Falle beträgt die Gleichgewichtsdrehung  $-15,9^\circ$ , ausgehend von III dagegen  $-21,9^\circ$ . Die LOBRY DE BRUYN-Umlagerung der Zucker ist daher keine einfache umkehrbare Rk. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1040—54. März 1932. Evanston, Univ.) OHLE.

James Colquhoun Irvine und Eric Thomas Stiller, *Weitere Versuche zur Rohrzuckersynthese*. (Vgl. C. 1930. I. 1121.) In Fortsetzung ihrer früheren Vers. zur Rohrzuckersynthese haben Vff. nach einem modifizierten Verf. aus Inulin eine möglichst reine, sirupöse Tetracetyl- $\gamma$ -fructose dargestellt u. diese mit Tetracetylglucose in Bzl., sowie in Chlf. mit  $P_2O_5$  sowohl in Ggw. als auch in Abwesenheit von  $ZnCl_2$  kondensiert. Als Rk.-Prodd. wurden neben den Octacetaten von Isorohrzucker Diglucosen u. Diffructosen vom Trehalose Typus, sowie Glucosepentacetat erhalten, aber kein Rohrzucker. Nur in einem Falle wurde in geringer Ausbeute ein amorphes Prod. von der Zus. des Octacylrohrzuckers erhalten, dessen opt. Daten vor u. nach der Hydrolyse annähernd auf Octacylrohrzucker stimmen. In Anbetracht der großen Anzahl von Rk.-Prodd. können diese opt. Befunde aber zufälliger Natur sein. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1079—85. März 1932. St. Andrews, Univ.) OHLE.

T. C. Taylor und David Lifschitz, *Über die Hydrolyse der Maisstärke und ihrer Amylosen im Hinblick auf die Bildung von Gentiobiose*. Vff. untersuchten vergleichend das Verh. von Glucose, Maisstärke, sowie  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylose aus Maisstärke bei der Hydrolyse mit 0,06 n-HCl bei 3 Atm. Druck. Hydrolysendauer 30 Min. Die  $\beta$ -Amylose, die 85% der Gesamtmaisstärke ausmacht, gibt keine Gentiobiose, sondern nur die  $\alpha$ -Amylose, was einerseits aus den spezif. Drehungen der Hydrolysenprodd., andererseits durch Isolierung der Gentiobiose als Osazon nachgewiesen wurde. Auch aus Glucose entsteht auf synthet. Wege unter denselben Bedingungen Gentiobiose, aber nur wenn die Glucosekonz. groß ist. 172 g Glucose in 500 ccm 0,06 n-HCl lieferten ca. 1 g Gentiobiose, isoliert nach Vergärung der Glucose u. anderer vergärbarer Kondensationsprodd. als Acetat. Die Gentiobiose macht jedoch nur 10—15% der nicht vergärbaren Kondensationsprodd. der Glucose aus. In verd. Lsgg. wird dagegen Gentiobiose unter den oben angegebenen Bedingungen vollständig hydrolysiert. Vff. nehmen daher an, daß die bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -Amylose auftretende Gentiobiose nicht durch eine synthet. Nebenrk. hervorgegangen ist, sondern als echtes Spaltstück aufgefaßt werden muß. Danach würde also die  $\alpha$ -Amylose ein aus Gentiobiosekomplexen aufgebautes Kohlenhydrat enthalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1054—63. März 1932. New York, Columbia-Univ.) OHLE.

Leopold Schmid und Ludwig Haschek, *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an Zuckern und Inulin in flüssigem Ammoniak*. Vff. bestätigen im Gegensatz zu den neuen Anschauungen über die Molekulargröße des Inulins ihre früheren Ergebnisse (vgl. C. 1927. I. 2914) mit Hilfe einer verbesserten Apparatur, wonach das Inulin in fl.  $NH_3$  als dimolekulares Fructoseanhydrid erscheint. (Monatsh. Chem. 59. 328—34. März 1932. Wien, Univ.) OHLE.

Leopold Schmid und Rudolf Falke, *Viscositätsmessungen an Kohlenhydraten in flüssigem Ammoniak, Formamid und Wasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Um weitere Beweise für die niedrige Teilchengröße des Inulins in flüssigem  $NH_3$  beizubringen, untersuchen Vff. die Viscosität von Lsgg. von Glucose, Rohrzucker, Raffinose, Inulin u. Glykogen in fl.  $NH_3$  nach der Methodik von STAUDINGER. Die Viscositätsbestimmungen erfolgten bei  $-44$ ,  $-54$  u.  $-64^\circ$ , einerseits bei Atm.-Druck, andererseits bei einem Überdruck von 260 mm W. In allen Fällen stieg  $\eta_{sp}$ . proportional der Konz. an u. war unabhängig von Druck u. Temp. Eine Abhängigkeit der Viscosität vom Capillardurchmesser besteht nicht. Diese Befunde stehen im Einklang mit der Annahme eines niedrigen Mol.-Gew. für Inulin u. Glykogen. Auffällig ist indessen, daß sich auch



wss. Lsgg. von Inulin viscosimetr. n. verhalten, ebenso wie wss. Lsgg. einfacher Zucker, trotzdem auf Grund der Molgew.-Best. die Teilchengröße des Inulins in W. sehr hoch angenommen werden muß. Die Brauchbarkeit der Viscositätsmessungen zur Abschätzung der Teilchengröße wird daher angezweifelt. Viscositätsmessungen an Inulinlsgg. in Formamid haben die Ergebnisse von STAUDINGER (C. 1930. II. 3134) bestätigt. (Monatsh. Chem. 59. 357—80. März 1932.) OHLE.

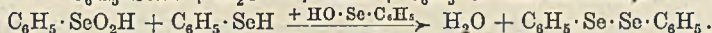
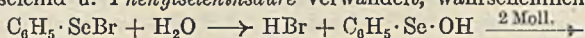
**Leopold Schmid und Erwin Kötter**, *Ein Trityläther des Glykogens. Glykogen* liefert mit Tritylchlorid in Pyridin bei 100° in 20 Stdn. ein Prod. der Zus.  $[C_{12}H_{19}O_{10} \cdot C(C_6H_5)_3]_x$ , braunes Pulver vom F. 235—236°, durchweg unl., ausgenommen in Pyridin. Bei der Verseifung mit HCl in Chlf. wird Glykogen prakt. quantitativ regeneriert. *Inulin* lieferte unter den gleichen Bedingungen keinen Trityläther. (Monatsh. Chem. 59. 335—40. März 1932. Wien, Univ.) OHLE.

**Stanley Joseph Green**, *Unvollständige Verbrennung organischer Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren. I. Toluol*. Die Oxydation von Toluol mit Luft über  $V_2O_5$  (auf Asbest) beginnt bei 300°. Hauptprod.: *Benzoessäure* neben etwas *Benzaldehyd*. Mit steigender Temp. wird mehr Benzaldehyd gewonnen, bei 450° überwiegt der Benzaldehyd, über 450° werden fast nur  $CO_2$  u.  $H_2O$  gefunden. Als bisher unbekanntes Prod. wurde *Anthrachinon* gefunden, optimal bei 400° 4—5% des umgesetzten Toluols. Optimale Oxydationsbedingungen, Toluol:  $O_2$  1:1 bis 1:0,5 Vol., Temp. < 450°, große Gasgeschwindigkeit, ergeben 60% des umgesetzten Toluols an Benzoessäure, Benzaldehyd u. Anthrachinon. Gesamtumsatz 10—12%. — Mit Mo-Kontakt beginnt die Rk. bei wesentlich höheren Temp., lebhaft ist sie erst bei 480—530°. Hauptprod.: Benzaldehyd, daneben sehr wenig Benzoessäure u. Anthrachinon, aber mit steigender Temp. immer größere Mengen eines Öles, das hoch zwischen 280° u. 320° siedet, wahrscheinlich besteht es aus *Ditoluolen*, da es weder von Alkalien noch von  $KMnO_4$ -Lsg. angegriffen wird. Günstigste Oxydationstemp. ist 480°, bei der, bezogen auf umgesetztes Toluol, 26%  $CO_2$ , 60% Benzaldehyd u. 13% Öl erhalten wurden. Gesamtumsatz etwa 2%. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 123—26. 15/4. 1932.) J. SCHMI.

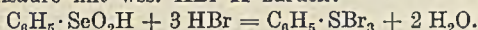
**Henri Barbier**, *Die tert.-Butylcymole und ihre Nitrierungsprodukte*. Die künstlichen Moschuse sind Trinitroderiv. des tert.-Butyltoluols u. des tert.-Butylxylois. Die Dinitroderiv. besitzen nur dann Moschusgeruch, wenn noch eine osmophore Gruppe zugegen ist. Es war daher zu vermuten, daß die noch unbekanntenen *tert.-Butylcymole* moschusartig riechende Trinitroderiv. oder auch Dinitroderiv. liefern würden, wenn die Isopropylgruppe als osmophore Gruppe funktioniert. — p-Cymol ist für die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. schlecht geeignet, weil es durch  $AlCl_3$  stark zers. wird. Vf. hat es daher mit tert.-Butylalkohol u.  $H_2SO_4$  vorsichtig kondensiert, um Sulfonierung zu vermeiden, u. so mit guter Ausbeute ein *tert.-Butyl-p-cymol* erhalten. Dieses liefert je nach den Bedingungen ein geruchloses *Mono-* u. ein intensiv moschusartig riechendes *Dinitroderiv.* m-Cymol läßt sich durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. gut in ein *tert.-Butyl-m-cymol* überführen, dessen *Dinitroderiv.* jedoch nur einen sehr schwachen Geruch aufweist. Diese Befunde sind bemerkenswert, weil in der Xylolreihe nicht das p-, sondern das m-Isomere das stark riechende Deriv. liefert. Außerdem muß man vom m-Xylol aus bis zum Trinitroderiv. vorgehen, um den Moschusgeruch zu erhalten, während vom p-Cymol aus schon das Dinitroderiv. wohlriechend ist. Hierdurch wird der osmophore Charakter der Isopropylgruppe bestätigt.

**Versuche.** *tert.-Butyl-m-cymol*,  $C_{14}H_{22}$ . Aus 200 g m-Cymol, 8 g  $AlCl_3$  u. 50 g tert.- $C_4H_9Cl$ ; nach beendeter HCl-Entw. mit W. u. NaOH waschen u. fraktionieren. Schwach riechende Fl., Kp.<sub>737</sub> 227° (korr.), D.<sup>20</sup> 0,8660,  $n_D^{20} = 1,4950$ . — *Dinitroderiv.*,  $C_{14}H_{20}O_4N_2$ . 20 g des vorigen in 200 g stark gekühlte  $HNO_3$  (D. 1,5) einrühren (Temp. nicht über 0°), auf Eis gießen, Prod. mit verd. NaOH waschen. Aus A. Nadeln, F. 155°. — *tert.-Butyl-p-cymol*,  $C_{14}H_{22}$ . Gemisch von 80 g p-Cymol u. 16 g tert.-Butylalkohol in 200 g stark gekühlte konz.  $H_2SO_4$  eintropfen (Temp. nicht über 0°), auf Eis gießen, obere Schicht mit verd. NaOH waschen u. fraktionieren. Kp.<sub>730</sub> 228° (korr.), Kp.<sub>3</sub> 64°, D.<sup>15</sup> 0,8876,  $n_D^{20} = 1,4972$ . Aus dem Nachlauf konnte in kleiner Menge ein Prod. von Kp.<sub>737</sub> 236—237° u. gleicher Zus. isoliert werden. Es bilden sich demnach beide möglichen Isomere. — *Dinitroderiv.*,  $C_{14}H_{20}O_4N_2$ . Aus vorigem Hauptprod. wie oben. Aus A. hellgelbe rhomb. Blättchen, aus Aceton voluminöse Prismen, F. 132—133°. — Aus den Mutterlaugen des vorigen in kleinen Mengen noch 2 isomere Dinitroderiv., perlmutterglänzende Blättchen, F. 126°, u. Nadeln, F. 145°. (Helv. chim. Acta 15. 592—96. 2/5. 1932. Genf, Lab. v. GIVAUDAN & Cie.) LINDENBAUM.

Otto Behaghel und Heinrich Seibert, *Über die Einwirkung von Halogen auf Arylselenocyanide*. Ähnlich der Darst. des  $C_6H_5 \cdot SCl$  (vgl. LECHER u. HOLSCHNEIDER, C. 1924. II. 182), lag es nahe, zur Gewinnung der *Arylselenohalogenide* von den Diarylseleniden oder Selenophenolen auszugehen. Erstere werden aus den Arylselenocyaniden durch Einw. milder Alkalien erhalten:  $2 C_6H_5 \cdot Se \cdot CN \rightarrow C_6H_5 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_5 + (CN)_2$ . Sie werden durch weitere Einw. von Alkali zu Selenophenolen u. Selenensäuren disproportioniert. — Es hat sich jedoch gezeigt, daß dieser Umweg nicht notwendig ist. Die Arylselenohalogenide lassen sich viel bequemer durch direkte Einw. von Halogen auf die Arylselenocyanide gewinnen, ohne daß Kernsubstitution eintritt. So liefert  $C_6H_5 \cdot SeCN$  unter Abspaltung von Bromcyan glatt das *Phenylselenbromid*,  $C_6H_5 \cdot SeBr$  (I), eine sehr beständige Verb. im Gegensatz zum  $C_6H_5 \cdot SBr$ , welches LECHER u. Mitarbeiter (C. 1925. I. 1597) wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isoliert haben. Wird I in Ä., Bzl. oder am besten Toluol mit Zn-Staub erwärmt, so färbt sich die erst tief rotbraune Lsg. gelb, u. das Filtrat liefert *Diphenyldiselenid*. Durch W. oder Lauge wird I in Diphenyldiselenid u. *Phenylselenensäure* verwandelt, wahrscheinlich so:



Das Zwischenprod.  $C_6H_5 \cdot Se \cdot OH$  wird *Phenylselenensäure* genannt. — Verwendet man bei der Darst. von I überschüssiges Br, so entsteht *Phenylselentribromid*,  $C_6H_5 \cdot SeBr_3$  (II), welches im Vakuum über  $P_2O_5$  u. KOH Brom verliert u. in I übergeht. Umgekehrt nimmt I Br auf u. bildet II. Es handelt sich also um eine Gleichgewichtsrk. zwischen I u. Br gegenüber II. Letzteres ist als Tribromid der Phenylselenensäure aufzufassen, in welche es bei schnellem Umsetzen mit W. oder Lauge übergeht. Umgekehrt bildet Phenylselenensäure mit wss. HBr II zurück:



Versetzt man  $C_6H_5 \cdot SeCN$  mit ziemlich verd. Lsg. von Br in Ä. oder Chlf., so daß  $C_6H_5 \cdot SeCN$  im Überschuß bleibt, so bildet sich *Diphenylseleniddibromid*. — Auch substituierte Arylselenocyanide können in Mono- u. Tribromide übergeführt werden. Dagegen wurden mit Cl bisher nur Trichloride erhalten.

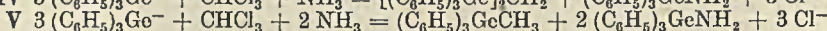
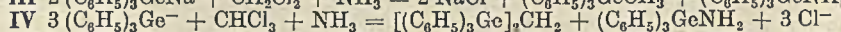
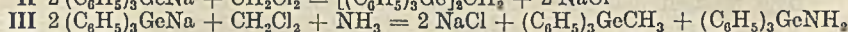
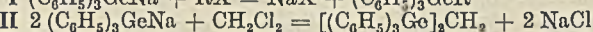
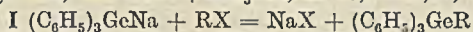
Versuche. *Phenylselenocyanid*. Anilin in HCl diazotieren, mit Na-Acetat abstopfen, bei 0° wss. KSeCN-Lsg. eintropfen, dunkles Öl in Ä. aufnehmen, über Cu dest. Kp.<sub>11</sub> 117—118° (vgl. CHALLENGER u. PETERS, C. 1928. II. 748). Daneben wechselnde Mengen von *Diphenylselenid*, Kp.<sub>11</sub> 149—150°, identifiziert als *Dibromid*,  $C_{12}H_{10}SeBr_2$ , orangegelbe Kristalle, F. 144°. — *Diphenyldiselenid*. Durch 1-std. Einleiten von  $NH_3$  in die sd. alkoh. Lsg. des  $C_6H_5 \cdot SeCN$ . Aus A. gelbe Kristalle, F. 62,5°. — *Phenylselenbromid*,  $C_6H_5 \cdot SeBr$  (I). 1. Aus 4 g  $C_6H_5 \cdot SeCN$  in 5 ccm Chlf. mit 2 g Br in 5 ccm Chlf. 2. 18,2 g  $C_6H_5 \cdot SeCN$  in 30 ccm  $CCl_4$  mit 16 g Br in 25 ccm  $CCl_4$  versetzen,  $BrCN$  u.  $CCl_4$  abdest., Rückstand im Vakuum dest. Kp.<sub>15</sub> 107—108°, Kp.<sub>35</sub> 134°, aus Chlf. oder Ä. tief rote, derbe Kristalle, F. 62°. — *Phenylselentribromid*,  $C_6H_5 \cdot SeBr_3$  (II). 1. Aus  $C_6H_5 \cdot SeCN$  in Chlf. mit etwas Br-Überschuß. 2. Aus I in trockener Br-Atmosphäre oder in Chlf. mit Br. Aus Chlf. scharlachrote Nadeln mit starkem Oberflächenglanz, F. 105°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 812—16. 4/5. 1932. Gießen, Univ.) LINDENBAUM.

Efisio Mameli und Flora Piaggisi, *Mercurierung in der aromatischen Reihe*. VII. Mitt. *Quecksilberderivate des m-Kresols*. (VI. vgl. C. 1927. I. 1438.) In Fortsetzung früherer Verss. wird die Mercurierung des *m-Kresols* untersucht. Es werden Mono- u. Dimercuriderivv. erhalten. Die Verss. werden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt: in verd. essigsaurer Lsg., in verd. alkoh. Lsg., in verd. alkoh. essigsaurer Lsg., in der Kälte u. in der Wärme; in k. wss. Lsg. u. in alkal. Lsg., schließlich ohne Lösungsm. durch direkte Einw. in der Wärme. Es entstehen Gemische verschiedener Prodd., die sich langsam abscheiden. Erhalten wurden: In geringer Menge *1-Methyl-3-oxy-4-acetyloxymercuribenzol*,  $C_9H_{10}O_3Hg$ , pulverige Substanz, F. 130°. Liefert bei weiterem Mercurieren *1-Methyl-3-oxy-4,6-diacetyloxymercuribenzol*, F. 195°. Bei der ursprünglichen Mercurierung entsteht in größerer Menge besonders in verd. essigsaurer Lsg. bei Anwendung von *m-Kresol* u. Mercuriacetat im Verhältnis 2:1 *1-Methyl-3-oxy-6-acetyloxymercuribenzol*,  $C_9H_{10}O_3Hg$ , pulverige Substanz, F. 155°. Liefert bei weiterem Mercurieren ebenfalls *1-Methyl-3-oxy-4,6-diacetyloxymercuribenzol*, F. 195°. — *1-Methyl-3-oxy-4,6-diacetyloxymercuribenzol*,  $C_{11}H_{12}O_5Hg_2$ , wurde bei fast allen Mercurierungen, besonders in wss. Lsgg. erhalten. Braunt sich bei 185°, F. 195°. Zers. bei 218°; verändert sich in feuchter Luft u. am Licht. — *1-Methyl-3-oxy-2,6-diacetyloxymercuribenzol*,  $C_{11}H_{12}O_5Hg_2$ , entsteht hauptsächlich, wenn die Mercurierung von

m-Kresol in w. verd. essigsaurer Lsg. ausgeführt wird mit 1 Mol. Mercuriacetat auf 0,1 Mol. m-Kresol. Bräunt sich bei 220°, Zers. bei 232—235°. — Die Stellung der Hg-Gruppen wurde durch Kuppeln mit Diazoniumsalzen sichergestellt, wobei die Acetyloxymercurigruppen durch Azogruppen ersetzt werden. Bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit der in größerer Menge erhaltenen Verb. entstand neben einer schwer zu reinigenden braunen Substanz, F. über 210°, die nicht näher untersucht wurde, 2-Methyl-4-oxyazobenzol, hellgelbe Substanz, F. 90°. Es ergibt sich also die Konst. der Verb. vom F. 155°. In geringer Menge wird hierbei auch 1-Methyl-3-oxy-4,6-dibenzolazobenzol, F. 147—149°, erhalten. Letztere Verb. entsteht auch bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit der Dimercuriverb. vom F. 195°. — Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf 1-Methyl-3-oxy-4,6-diacetyloxymercuribenzol entsteht immer nur ein kompliziertes Gemisch von Nitroverb., aus dem sich keine definierte Substanz abscheiden ließ. — Aus den Acetyloxymercuriverb. des m-Kresols wurden die entsprechenden Chloride, Nitrate u. Sulfate hergestellt. Zur Gewinnung der Chloride wurde die k. Lsg. der Acetate in NaOH mit einer gesätt. NaCl-Lsg., die mit einigen Tropfen HCl angesäuert ist, behandelt. 4-Methyl-2-oxyphenylquecksilberchlorid (2) (4) (1) (4) HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HgCl, F. 209°. — 2-Methyl-4-oxyphenylquecksilberchlorid, HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HgCl, F. 212°. — 1-Methyl-3-oxyphenylendiquecksilberdichlorid-(4,6), HO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, F. 215°. — Die Nitrate wurden erhalten durch Behandeln der Lsgg. der Acetate in 50%ig. NaOH mit gesätt. NaNO<sub>3</sub>-Lsg., die mit HNO<sub>3</sub> angesäuert ist.

Analog die Sulfate mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HgNO<sub>3</sub>, Zers. ohne zu schmelzen, ebenso die anderen Nitrate. HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HgNO<sub>3</sub>. HO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. — [HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Hg]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [HO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Hg]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [HO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·Hg]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Verb. schm. nicht. (Gazz. chim. Ital. 62. 158—74. Febr. 1932. Parma, Univ.) FIEDLER.

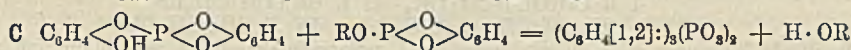
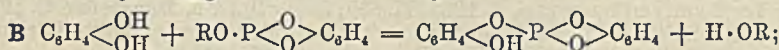
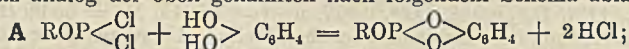
**Charles A. Kraus und Howard S. Nutting, Untersuchungen über organische Germaniumderivate. V. Reaktion von Natriumtriphenylgermanid mit halogenierten Methanen in flüssigem Ammoniak.** (IV. vgl. C. 1930. II. 3394.) Triphenylgermanium ist eine amphotere Gruppe, die mit Halogenen nicht-salzähnliche Verb. bildet u. mit Alkalimetallen echte Salze. Nach KAHLER (Thesis, Brown Univ. 1930) ist Natriumtriphenylgermanid in fl. NH<sub>3</sub> stärker ionisiert, als gewöhnliche anorgan. Salze, wie die Alkalimetallhalide. — Es werden die Rkk. von NaGe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in fl. NH<sub>3</sub> mit CH<sub>3</sub>J, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> u. CCl<sub>4</sub> untersucht; Beschreibung u. Abbildung der Apparatur vgl. Original. — Die Monohalogenderiv. reagieren quantitativ nach der Gleichung I: Triphenylmethylgerman, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeCH<sub>3</sub>, aus Na-Triphenylgermanid + CH<sub>3</sub>J in fl. NH<sub>3</sub>; Krystalle, aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH, F. 70,5—71,0°; unl. in fl. NH<sub>3</sub>, reagiert darin nicht



mit Na. — Triphenyläthylgerman, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bldg. ebenso mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br; Krystalle, aus Isopropylalkohol, F. 78—78,5°; reagiert mit Br in CCl<sub>4</sub>, anscheinend unter Substituierung einer C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe, unter Bldg. einer Verb. vom F. 67—70°; sublimiert bei 100° im Vakuum. — Bei der Rk. mit Methylchlorid oder -bromid sind die Endprod. Triphenylgermanyilmethan, Triphenylgermaniumoxyd u. Ditriphenylgermanyilmethan. Die letzte Verb. ist das n. Substitutionsprod. entsprechend Gleichung II. Die beiden anderen Verb. entstehen in geringerer Menge dadurch, daß eine der C-Valenzen mit NH<sub>3</sub> reagiert; ein H-Atom des NH<sub>3</sub> verbindet sich mit einer der C-Valenzen, während sich die zurückbleibende NH<sub>2</sub>-Gruppe mit der (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge-Gruppe verbindet. Das resultierende Triphenylgermanyilmethan wird dann zum Oxyd hydrolysiert. Die Rk. in fl. NH<sub>3</sub> verläuft demnach nach Gleichung III. — Ditriphenylgermanyilmethan, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ge]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; Krystalle, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH, F. 132—133°; unl. in fl. NH<sub>3</sub>. — Gibt mit Triphenylgermaniumoxyd, F. 180—182°, eine Reihe fester Lsgg., aus denen es schwer getrennt werden kann. — Die Rk. mit Chlf. ist nach Gleichung IV (haupt-

sächlich) u. V zu formulieren u. gibt dieselben Prodd. wie mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , doch werden größere Mengen Triphenylgermanyamin (als Oxyd erhalten), weniger Triphenylmethylgerman u. beträchtliche Mengen Ditriphenylgermanydimethan gebildet. — Na-Trigermanid reagiert mit  $\text{CCl}_4$  ähnlich wie mit  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , aber anscheinend komplizierter. Es werden Triphenylgermaniumoxyd u. eine Anzahl niedrig schm. Verb. erhalten; zweifellos nimmt  $\text{NH}_3$  an der Rk. teil. — FOSTER (Thesis, Brown Univ. 1927) erhielt aus Na-Triphenylgermanid +  $\text{CCl}_4$  in Bzl. *Hexaphenylgermanoäthan* + wenig Triphenylgermaniumoxyd. — Die Resultate der Unters. zeigen die Neigung der leichteren Elemente der 4. Gruppe, sich mit N zu verbinden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1622 bis 1630. April 1932. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) BUSCH.

Ludwig Anschütz und Hans Walbrecht, *Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyphosphordichloriden auf Brenzcatechin*. Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. C. 1928. II. 239), durch die der Mechanismus der Einw. von  $\text{PCl}_3$  auf Brenzcatechin aufgeklärt wurde, lassen Vff. jetzt Aroxyl- u. Alkoxyphosphordichloride auf Brenzcatechin einwirken. Es ergibt sich, daß diese Rk. ebenfalls in 3 Phasen u. ganz analog der oben genannten nach folgendem Schema abläuft:



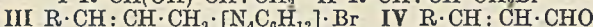
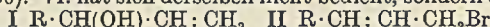
Die bei der Rk. erhaltenen kristallinen Abscheidungen sind *o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{HO}(2)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{O} \cdot \text{P} : \text{O}_2(1,2)\text{C}_6\text{H}_4$ . Die hochsiedenden fl. Nebenprodd. sind *o-Phenylenphosphit*. Der in B formulierte Umesterungsvorgang verläuft auch gesondert für sich: *Äthyl-o-phenylenphosphit* liefert mit Brenzcatechin in Ggw. von  $\text{HCl}$  *o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit* u. als Nebenprod. *Äthylchlorid*. Hierbei zeigt sich, daß die bei A entstandene  $\text{HCl}$  für den weiteren Verlauf der Rk. nötig ist, denn ohne  $\text{HCl}$  tritt keine merkliche Umsetzung ein. Die freie OH-Gruppe im *o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit* läßt sich acetylieren, aber nicht methylieren. Der Methyläther wurde auf andere Weise hergestellt.

Versuche. *o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$ , wurde bei der Rk. von Brenzcatechin mit folgenden Esterchloriden erhalten: *Phenoxyphosphordichlorid*, *o*-, *m*- u. *p*-*Kresylphosphordichlorid*, *Methoxy*-, *Alkoxy*-, *Propoxy*- u. *n*-*Butoxyphosphordichlorid*. Das sorgfältig gereinigte Prod. schm. bei 117—118°. D.<sup>17</sup> 1,256. Die Verb. wurde auch durch Einw. von *Äthyl-o-phenylenphosphit* auf Brenzcatechin in Ggw. von  $\text{HCl}$  erhalten (Gleichung B). Aus den Mutterlaugen wurde *o-Phenylenphosphit* erhalten. *o-Acetoxyphenyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{P}$ , durch Erhitzen von *o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphit* mit Acetylchlorid unter Rückfluß auf dem W.-Bade. Ölige Fl.,  $\text{Kp}_{0,02}$  135°. — *o-Methoxyphenyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ , durch 8-st. Erhitzen von *Guajacol* mit Brenzcatechylphosphormonochlorid auf 130°. Schwer bewegliche Fl.,  $\text{Kp}_{0,13}$  137°;  $\text{Kp}_{13}$  184°. — *Phenyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$ , aus *Diphenoxyphosphormonochlorid* u. Brenzcatechin. Entsteht auch aus *Phenol* u. Brenzcatechylphosphormonochlorid. Fl.;  $\text{Kp}_{12}$  150°. Die Verb. wird auch aus *Phenoxyphosphordichlorid* u. Brenzcatechin erhalten. Aus den Mutterlaugen dieser Rk. wurden nach Abscheidung des *o-Oxyphenyl-o-phenylenphosphits* durch Dest. unter vermindertem Druck folgende Verb. erhalten: *Phenol* ( $\text{Kp}_{15}$  75—85°), *Phenoxyphosphordichlorid* ( $\text{Kp}_{15}$  90—105°), *Phenyl-o-phenylenphosphit* ( $\text{Kp}_{12}$  154°), u. *o-Phenylenphosphit* ( $\text{Kp}_{12}$  220—240°). — Brenzcatechinester der *Phenylphosphinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$ , aus *Phenylphosphoroxylchlorid* u. Brenzcatechin. Dickfl. Öl,  $\text{Kp}_9$  206°; wird nach einiger Zeit fest; F. 124—125°. — *o-Tolyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ , aus *o-Kresylphosphordichlorid* u. Brenzcatechin.  $\text{Kp}_{13}$  159—160°. — *m-Tolyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ , analog aus *m-Kresylphosphordichlorid* u. Brenzcatechin.  $\text{Kp}_{11}$  158—159°. *p-Tolyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ , aus *p-Kresylphosphordichlorid* u. Brenzcatechin.  $\text{Kp}_{12}$  164°. Wird fest, F. 25°. — *Methyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{P}$ , aus *Methylphosphordichlorid* u. Brenzcatechin.  $\text{Kp}_{15}$  76—77°. — *Äthyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$ , aus *Äthylphosphordichlorid* u. Brenzcatechin.  $\text{Kp}_{11}$  83—84°. — *Propyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ ,  $\text{Kp}_{13}$  100—102°. — *n-Butyl-o-phenylenphosphit*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$ ,  $\text{Kp}_{12}$  116—117°. — *Phenyl-o-phenylthiophosphat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{SP}$  =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{P} : \text{S}(\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4)$ , aus *Phenyl-o-phenylenphosphit* u. Schwefel. F. 70°;  $\text{Kp}_{10}$  186°. — *o-Tolyl-o-phenylthiophosphat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{SP}$ ,

Kp.<sub>14</sub> 197—200°; F. 87—88°. — *p*-Tolyl-*o*-phenylthiophosphat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>SP, Kp.<sub>12</sub> 206 bis 208°, F. 71—72°. — *o*-Methoxyphenyl-*o*-phenylthiophosphat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>SP, F. 93 bis 94°. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 65—80. Febr. 1932. Brünn, Techn. Hochschule.)

FIEDLER.

**Raymond Delaby**, *Über die Vinylaryl- und Vinylalkylcarbinole; ihre Überführung in  $\beta$ -Homocroleine*. Analog dem vor längerer Zeit (C. 1923. III. 114) für die Darst. der Vinylalkylcarbinole (I) angegebenen Verf. hat Vf. durch Kondensation von Acrolein mit Aryl- u. Alkylmagnesiumbromiden einige Vertreter der cycl. Reihe dargestellt. — *Vinylphenylcarbinol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O. Ausbeute 75%. Kp.<sub>2</sub> 77°. D.<sub>4</sub> 1,035, D.<sub>18</sub> 1,023, n<sub>D</sub><sup>16,2</sup> = 1,5456, M<sub>D</sub> = 41,37 (ber. 41,22). — *Vinyl-*o*-tolylcarbinol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ausbeute geringer. Kp.<sub>2</sub> 92—93°, D.<sub>4</sub> 1,024, D.<sub>18</sub> 1,009, n<sub>D</sub><sup>11</sup> = 1,5429, M<sub>D</sub> = 45,95 (ber. 45,84). — *Vinyl-*p*-tolylcarbinol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O, Kp.<sub>2</sub> 90°, D.<sub>4</sub> 1,015, D.<sub>18</sub> 1,003, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5346, M<sub>D</sub> = 45,96 (ber. 45,84). — *Vinylbenzylcarbinol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ausbeute nur 5%. Kp.<sub>12,5</sub> 111 bis 113°, D.<sub>4</sub> 1,021, D.<sub>17,2</sub> 1,001, n<sub>D</sub><sup>16,7</sup> = 1,5353, M<sub>D</sub> = 46,08 (ber. 45,84). — *Vinyl- $\beta$ -phenyläthylcarbinol*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>3</sub> 105°, D.<sub>4</sub> 1,000, D.<sub>18</sub> 0,987, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5271, M<sub>D</sub> = 50,67 (ber. 50,45). — *Vinyl- $\gamma$ -phenylpropylcarbinol*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. Ausbeute mindestens 57%. Kp.<sub>2</sub> 112°, D.<sub>4</sub> 0,988, D.<sub>18</sub> 0,977, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,5245, M<sub>D</sub> = 55,09 (ber. 55,07). — Für die Überführung der Carbinole I in die Aldehyde IV stehen neuerdings mehrere Verf. zur Verfügung (vgl. C. 1931. II. 699; ferner BERT u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 2376. 1931. II. 430). Vf. hat sich derselben nicht bedient, sondern er hat die Carbinole



I mittels HBr oder PBr<sub>3</sub> in die Bromide II umgewandelt. Diese verbinden sich mit Hexamethylentetramin leicht zu den Salzen III, welche, nach SOMMELET (Compt. rend. Acad. Sciences 157 [1913]. 852) in der Wärme hydrolysiert, die Aldehyde IV liefern. Nur beim Vinylbenzylcarbinol führte das Verf. nicht zum Ziel. — Bromide II: *Cinnamylbromid*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br, Kp.<sub>1</sub> 111—114°.  $\beta$ -*o*-Tolylallylbromid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br, Kp.<sub>2</sub> 115—116°.  $\beta$ -*p*-Tolylallylbromid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br.  $\beta$ -Benzylallylbromid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br, Kp.<sub>10,5</sub> 126—130°.  $\beta$ - $\beta'$ -Phenyläthylallylbromid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Br, Kp.<sub>1</sub> 117°.  $\beta$ - $\beta'$ -Phenylpropylallylbromid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>Br, Kp.<sub>0,7</sub> 117—120°. — Aldehyde IV:  $\beta$ -*o*-Tolylacrolein, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O, Kp.<sub>16</sub> 139 bis 141°; Semicarbazon, F. 216° (bloc) (vgl. BERT).  $\beta$ -*p*-Tolylacrolein, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O, Kp.<sub>16</sub> 145 bis 146°; Semicarbazon, F. 246° (bloc) (vgl. BERT).  $\beta$ - $\beta'$ -Phenyläthylacrolein, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O, Kp.<sub>2</sub> 115—117°; Semicarbazon, F. 195,5° (bloc).  $\beta$ - $\beta'$ -Phenylpropylacrolein, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>2,5</sub> 126—128°; Semicarbazon, F. 172,7° (bloc). (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1248—50. 11/4. 1932.)

LINDENBAUM.

**C. T. Feng**, *Quaternäre Ammoniumhalogenide des Ephedrins*. *Methylephedrinmethyljodid* (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>J) wurde dargestellt durch Zugabe von 100 cem 5-n. methylalkoh. KOH + 60 cem CH<sub>3</sub>OH u. 75 g CH<sub>3</sub>J in 320 cem CH<sub>3</sub>OH-Lsg. zu 100 g Ephedrin-HCl + 100 cem 5-n. methylalkoh. KOH während 32 Stdn. Es bildete sich ein Gemisch von *Methylephedrin*, dessen *Methyljodid* u. unverändertem Ephedrin. Trennung durch Behandeln des alkoh. Rückstandes mit 5-n. wss. KOH u. Extraktion mit Ä., in welchen nur das *Methyljodid* übergeht. Rhomb. Platten aus W.; F. 208,0 bis 209° (unkorr.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -32,3 in CH<sub>3</sub>OH; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -22,3° in W. Biuretrk. negativ. Schmeckt bitter. — *Methylephedrinmethylchlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>Cl, wurde dargestellt durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in die wss. Lsg. des *Methyljodids*. Die reine Verb. kristallisiert in prismat. Platten u. anderen Formen. Bei Herst. der Verb. nach EBERHARD (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 258 [1920]. 97) ist die Umsetzung unvollständig u. es wird deshalb vorgeschlagen, zur Umsetzung des *Methyljodids* eine Lsg. des AgCl in NH<sub>3</sub> anzuwenden. Das *Methylchlorid* hat den F. 245,0° (unkorr., Zers.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -45,2° in CH<sub>3</sub>OH u. -31,2° in W., keine Biuretrk. — *Methylephedrinmethylbromid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>Br, aus dem *Methyljodid* u. AgBr in NH<sub>3</sub>; rhomb. prismat. Platten; F. 238,0° (unkorr.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -37,9° in CH<sub>3</sub>OH u. -25,8° in W. Schmeckt bitter. Die 3 Methylhalogenide ähneln sich in Kristallform, Löslichkeit, Beständigkeit gegen Alkali u. negativer Biuretrk. Die wss. neutralen Lsgg. der 3 Halogenide bilden mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> einen Nd. von *Methylephedrinmethylchlorid*, (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON[CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), gelbe charakterist. Nadeln, wl. in A., ll. in verd. Alkali u. h. W.; F. 165—185° (Zers.); wird dunkel beim Aufbewahren. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gibt keinen Nd. in neutraler, wohl aber entsteht in essigsaurer Lsg. ein Nd. von (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Die verd. Lsgg. der Methylhalogenide (bis 1%) geben mit KJ-HgJ<sub>2</sub> einen Nd. von (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>; gelblichweiß. Sie reagieren ferner mit AuCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Phosphormolybdänsäure, Bi-Nitrat, Pikrinsäure, J-KJ usw. Zur Unterscheidung

der 3 Halide eignen sich folgende Rkk.: Sie können unterschieden werden durch die gewöhnlichen Alkalihalogenidreagenzien, wie  $\text{AgNO}_3$ , Pb-Nitrat, Chlorwasser,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$  usw. Das Chlorid u. Bromid bilden mit  $\text{AuCl}_3$  u.  $\text{PtCl}_4$  charakterist. Krystalle. Das Chlorid gibt hellgrüne, das Bromid orangefarbene, das Jodid tiefviolette Krystalle. Mit neutralem u. angesäuertem Bi-Nitrat bildet das Methylchlorid einen weißen, das Bromid einen gelben, das Jodid einen roten Nd. der vermutlich die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BiR}_4$ . Rkk. des Methylphenyldrinmethyljodids: Bildet mit  $\text{HAuCl}_4$  violette u. grüne Krystalle, erstere sind viel leichter l. als letztere. Ebenso reagiert es mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in 2 Stufen. Die Rkk. mit Bi (roter Nd. von  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ONCH}_3\cdot\text{CH}_2\text{BiJ}_4$ ) können zum Nachweis von 0,001% Bi in schwach saurer wss. Lsg. dienen.  $\text{HgCl}_2$  ergibt zuerst einen weißen Nd. von  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ONCH}_3\text{CH}_2)_2\text{HgJ}_4$ , unl. in W. u. verd. Säuren, dann einen roten Nd. von  $\text{HgJ}_2$ , l. in überschüssigem  $\text{HgCl}_2$  u. wl. in verd. Säure u. schließlich einen gelatinösen weißen Nd., l. in verd. Säuren u. überschüssigem  $\text{HgCl}_2$ . Mit Phosphormolybdänsäure entsteht ein gelber Nd., nach kurzer Zeit blau werdend. Die entsprechenden Ndd. mit Ephedrin u. anderen Ephedrinderiv. zeigen den Farbumschlag erst nach 5—20 Tagen. Mit  $\text{FeCl}_3$  gibt nur das Jodid einen rotbraunen, mit  $\text{CuSO}_4$  einen gelbbraunen Nd. (Journ. Amer. pharm. Assoc. 21. 8—15. Jan. 1932.)

SCHÖNFELD.

**Harold Burton**, Die Addition von Brom an  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\delta$ -methyl- $\Delta^{\alpha,\gamma}$ -butadien. Zur Fortsetzung der C. 1929. II. 2767 referierten Arbeit sollten KW-stoffe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{R}$  (I) auf ihr Verh. bei der Addition von H u. Br untersucht werden; die Unters. wurde aber nicht beendet; die erhaltenen Resultate werden nachstehend mitgeteilt. —  $\alpha$ -Phenylzimaldehyd, aus Benzaldehyd u. Phenylacetaldehyd in  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. Krystalle aus A., F. 94—95°. Phenylhydrazon, gelbliche Nadeln, F. 140—141°; MEERWEIN u. DOTT (Journ. prakt. Chem. [2] 97 [1918]. 281) geben 125—126° an.  $p$ -Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 205—206°. Semicarbazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , Nadeln aus A., F. 194—195°. — Der Aldehyd läßt sich mit  $\text{CH}_2\text{MgJ}$  nicht befriedigend umsetzen, liefert aber mit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgJ}$   $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\delta$ -methyl- $\alpha,\gamma$ -butadien,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$  (I, R =  $\text{CH}_3$ ), Krystalle aus A., F. 48—49°,  $\text{Kp}_{5-6}$  158—160°. Nimmt an der Luft O auf u. riecht dann nach Benzaldehyd; ist im Vakuum haltbar. Red. mit Na u. A. oder mit Na-Amalgam gibt keine definierten Prodd. Mit Br in  $\text{CCl}_4$  erhält man  $\gamma,\delta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\alpha$ -butylen,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  (ölig), das beim Ozonisieren keinen flüchtigen Aldehyd, bei nachfolgender Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Benzoesäure u. ein neutrales Br-haltiges Öl liefert. (Journ. chem. Soc., London 1932. 748—50. März. Leeds, Univ.)

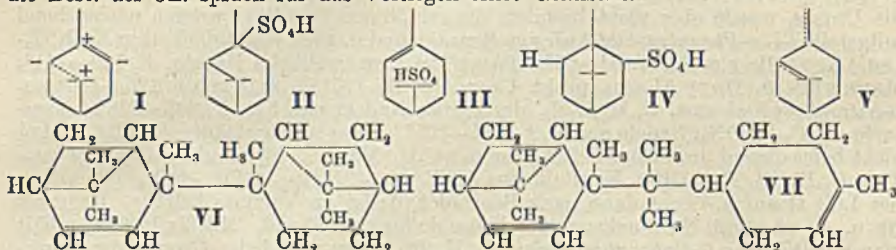
OSTERTAG.

**C. Weygand und H. Baumgärtel**, Über die metastabilen Modifikationen der cis-Zimtsäure. Durch katalyt. Red. von Phenylpropioisäure nach PAAL erhielten Vff. stets die 58°-Säure, die anfangs monatelang unverändert blieb. Es gelang zunächst auf keine Weise, aus der Schmelze die 42°-Säure zu erhalten, bis gefunden wurde, daß die Schmelze der cis-Zimtsäure auf Berührung mit Partikelchen von trans-Zimtsäure zur 42°-Form erstarrt. — Die erhaltene 58°-Säure wurde anfangs nur aus PAe. unkrystallisiert; als eine neue Portion über das Anilinsalz gereinigt wurde, blieb der F. unverändert, die Schmelzen verhielten sich aber anders; die 42°-Form trat nicht nur beim Impfen mit trans-Säure, sondern auch beim Abkühlen auf 0° auf; die Schmelzen erstarrten schon bei Zimmertemp. leichter als vorher u. lieferten meist die 58°-Form, gelegentlich auch die 68°-Form. Bei starkem Abkühlen konnten Vff. gelegentlich Keime einer äußerst unbeständigen Modifikation vom F. 32° beobachten, die sich zwar auf andere Schmelzpräparate überimpfen läßt, aber auch dann nur wenige Minuten beständig ist u. in die 42°-Form übergeht. — Vff. nehmen an, daß die Bldg. der 42°-Säure beim Impfen mit der trans-Säure nicht auf einem Weiterwachsen der trans-Krystalle beruht, sondern daß die Impfwrg. durch die sog. Doppelsäure aus 1 Mol cis- u. 1 Mol trans-Zimtsäure zustandekommt. Die Ansicht von DE JONG (C. 1930. I. 518. 3300), daß die Bldg. der Doppelsäure als Beweis für die Polymerie der cis-Zimtsäuren anzusehen ist, wird abgelehnt. — Es wird vorgeschlagen, solche Isomere, bei denen die einseitige oder wechselseitige Impfwrg. nicht auf Isomorphie zurückgeführt werden kann, als analoge Formen zu bezeichnen (Unterschied von den korrespondierenden). — Krystallisations- u. Umwandlungserscheinungen in den Schmelzen der cis-Zimtsäuren (F. 68°, 58°, 42° u. 32°) s. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 693—96. 4/5. 1932. Leipzig, Univ.)

OSTERTAG.

**R. Duclou**, Beitrag zur Kenntnis der Dipinene. Nach einer Übersicht über die Literatur berichtet Vf. über Verss. zur Aufklärung der Dimerisationsprodd. des  $\alpha$ -Pinens

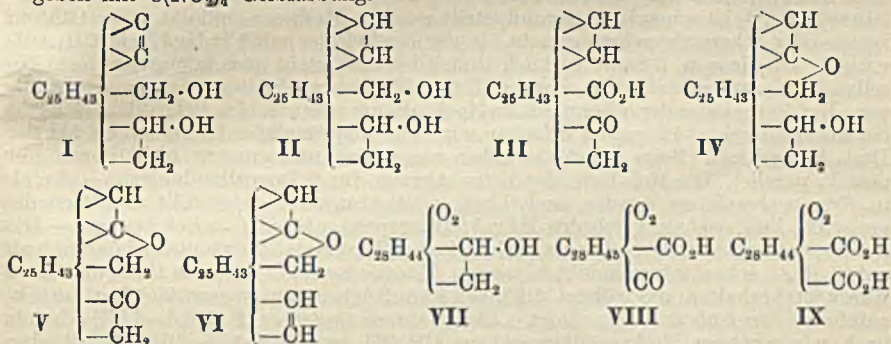
u. Nopinens. Ersteres (in der LOWRYschen Schreibweise Formel I) kann durch Addition von Schwefelsäure in die Verb. II (Addition in 1, 2; Pinantyp), III (Addition in 2, 8; Terpeneoltyp), IV (Addition in 2, 6; saurer Bornylester) übergehen. Nopinen (V) kann von  $H_2SO_4$  gleichfalls in II oder das Bornylderiv. (IV) übergeführt oder aber in  $\alpha$ -Pinen umgewandelt werden. Von Verb. II aus, die AUSTERWEIL (C. 1926. II. 197) in Fabrikationsrückständen von Terpin aufgefunden hat, geht die Bldg. von Dipinen so vor sich, daß mit einem weiteren Mol. Pinen Abspaltung von  $H_2SO_4$  u. Bldg. von VI eintritt, das eine Doppelbindung u. 2 mit der Aromatisierung unverträgliche  $CH_3$ -Gruppen enthält. Eine Doppelbindung fand VENABLE (C. 1923. III. 41) in seinem Dipinen. Einw. von  $\alpha$ -Pinen auf Verb. III führt zu VII, einem KW-stoff mit zwei Doppelbindungen, wie sie KONDAKOW u. SAPRIKIN (C. 1926. I. 78) in ihrem Präparat gefunden haben, u. einem die Aromatisierung störenden Methyl. Vf. hält seine Präparate für Mischungen von VI u. VII, da bei der Dehydrierung mit Schwefel zwischen 1 u. 2 Methyl als  $CH_3SH$  austritt u. da im RAMAN-Spektrum des Dinopinens eine breite Linie auftritt, während die bicycl., einfach ungesätt. Terpen-KW-stoffe ziemlich feine Linien besitzen. Da mit Permanganat ein Gemisch in W. l. Benzolcarbonsäuren entsteht, enthält das Präparat wenigstens einen Benzolring (Formel VII; vgl. LINDAY, HEATHCOTE, BRIGGS u. SHORT, Journ. chem. Soc., London 133 [1918]. 3118). — Z. B. wurde aus einem Präparat von  $\alpha$ -Dipinen Oxyisopropylbenzoesäure vom F. 116,5<sup>o</sup> gewonnen, die sich mit einem aus Cymol erhaltenen Präparat als ident. erwies. Auch die Best. der JZ. sprach für das Vorliegen eines Gemischs.



Versuche. Die Dimerisation wurde mit A.- $H_2SO_4$ - oder W.- $H_2SO_4$ -Gemisch durchgeführt. Das Dimeres des  $\alpha$ -Pinen zeigte  $Kp_{27} 194^o$ ,  $d_{15} = 0,930$ ,  $n = 1,5107$ ; es war aus einem  $\alpha$ -Pinen mit den Konstanten  $\alpha_D = +43,65^o$ ,  $d^{20} = 0,861$ ,  $n_D^{20} = 1,4651$  dargestellt worden. Aus Nopinens ( $\alpha_D = -22^o$ ,  $d^{15} = 0,874$ ,  $n_D^{20} = 1,4871$ ) dargestelltes Dimeres hatte  $Kp_{17} 174^o$ ,  $n_D^{20} = 1,5177$ ,  $d^{20} = 0,938$ ; es drehte ebensowenig wie das Dimeres aus  $\alpha$ -Pinen. — Im Ramanspektrum des  $\beta$ -Dipinens wurde gefunden: eine Bande zwischen 4647,4 u. 4654,5 Å mit einer Ramanfrequenz von 1448 u. eine Bande zwischen 4691,2 u. 4707,5 Å mit einer Ramanfrequenz von 1630. Erstere kommt der Gruppierung  $\geq C-C \leq$  zu. — Hydrierung konnte weder mit kolloidem Pd, noch mit Pt-schwarz erreicht werden; HCl u. HBr wurden addiert; doch wurde nicht Krystallisiertes erhalten, ebenso auch beim Vers., ein Nitrosochlorid, Nitrosit oder Nitrosat darzustellen. — Bei der Dehydrierung wurde u. a. eine Fraktion erhalten, die ein bei 132<sup>o</sup> schm. Pikrat lieferte. Dessen Zerlegung führte zu einem KW-stoff, F. 64—65<sup>o</sup>, in dem Vf. — entsprechend Formel I — Diisopropylidiphenyl vermutet, das bei 65<sup>o</sup> schm. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 651—660. März 1932.) BERGMANN.

L. Ruzicka, H. Brünger und E. L. Gustus, *Polyterpene und Polyterpenoide*. LXVIII. Zur Kenntnis des *Betulins*. (LXVII. vgl. C. 1932. I. 2841.) Bisherige Unterss. über *Betulin* vgl. SCHULZE u. PIEROH (C. 1923. I. 252), VESTERBERG (C. 1927. II. 941 u. früher) u. DISCHENDORFER u. Mitarbeiter (C. 1931. I. 289 u. früher, ferner C. 1923. I. 254). — Die Bruttoformel  $C_{30}H_{50}O_2$  des *Betulins* wurde durch zahlreiche Analysen bestätigt. VESTERBERG hat durch Darst. des *Dihydrobetulins* die Ggw. von mindestens einer C-Doppelbindung nachgewiesen. Dem entspricht, daß *Betulindiacetat* aus Benzopersäure 1 O aufnimmt (WINTERSTEIN u. STEIN, C. 1931. II. 1584). *Dihydrobetulin* gibt mit  $C(NO_2)_4$  in Chlf. keine Gelbfärbung mehr, ist also wohl gesätt. Es läßt sich zu einem KW-stoff  $C_{30}H_{48}$  dehydrieren, dessen Mol.-Refr. über  $\sqrt{2}$  hinaus noch eine Exaltation von +1,2 aufweist. Dagegen ist sein *Diformiat* äußerst hitzebeständig, indem es bei über 300<sup>o</sup> nur isomerisiert wird. *Dihydrobetulin* wird durch  $CrO_3$  zu einer Ketonensäure  $C_{30}H_{48}O_3$  oxydiert, welche *Dihydrobetulonsäure* genannt wird. Aus deren Bruttoformel folgt, daß eine  $CH(OH)$ -Gruppe zu CO u. eine  $CH_2(OH)$ -Gruppe zu  $CO_2H$

oxydiert worden ist. Da ferner DISCHENDORFER bewiesen hat, daß im Allobetulon (dieses vgl. unten) dem CO u. somit im Betulin dem CH(OH) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe benachbart ist, so ergeben sich die vorläufigen Formeln I für Betulin, II für Dihydrobetulin u. III für Dihydrobetulonsäure. Dem entsprechen auch die verschiedenen Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Acetatgruppen im Betulinindiacetat u. die partielle Verseifung des letzteren zum Monoacetat (VESTERBERG). — Die Bldg. des *Allobetulinformiats* aus I u. H·CO<sub>2</sub>H soll nach obigen Autoren so vor sich gehen, daß das eine OH mit der Doppelbindung unter Entstehung einer Ätherbindung reagiert. Dem *Allobetulin* könnte also Formel IV zukommen. In der Tat bildet dasselbe nur Monoester, u. die Allobetulinreihe ist wesentlich beständiger als die Betulinreihe. Vff. haben die Ggw. eines Oxydringes mittels des ZEREWITINOW-Verf. sichergestellt. Während dasselbe in I 2 akt. H-Atome anzeigt, ist in IV nur ein solches u. im *Allobetulon* (V) u. *Apoallobetulin* (VI) keines mehr nachweisbar (V u. VI von SCHULZE u. PIEROH dargestellt). IV gibt mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> keine Gelbfärbung, wohl aber VI. — Vff. haben sodann festgestellt, daß das von SCHULZE u. PIEROH u. später von DISCHENDORFER durch Oxydation des Acetats von IV dargestellte *Oxyallobetulinacetat* keinen akt. H u. somit tatsächlich 2 Ätherbindungen enthält. *Oxyallobetulin* besitzt also Formel C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> (2 H weniger als I); denn wenn nur O eingetreten wäre, müßte ein neues OH entstanden sein. — Durch stärkere Oxydation von IV haben Vff. eine Säure C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> erhalten. Dieselbe ist gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gesätt., einbas., enthält nur 1 akt. H-Atom u. reagiert mit Semicarbazid (Prod. jedoch nicht kristallisiert erhalten), scheint demnach eine Ketonensäure zu sein u. wird *Oxyallobetulonsäure* genannt. Die Formeln des Oxyallobetulins u. der Säure können vorläufig nicht weiter als nach VII u. VIII aufgel. werden, weil es völlig ungewiß ist, ob die Ätherbindung von IV erhalten geblieben u. das CO in VIII das gleiche wie in V ist. — Für die von DISCHENDORFER durch Oxydation von IV mit HNO<sub>3</sub> erhaltene „Oxyallobetulinsäure“, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub> (IX), schlagen Vff. die Bezeichnung *Oxyallobetulinisäure* vor. — Der Verlauf der W.-Abspaltung bei IV hängt sehr von den Rk.-Bedingungen ab. Bldg. des bekannten VI vgl. l. c. Vff. haben noch 2 mit VI isomere Verb. erhalten u. bezeichnen die 3 Isomeren als α-, β- u. γ-*Apoallobetulin*. Die β-Verb. entstand bei der Einw. von H·CO<sub>2</sub>H auf I neben dem Formiat von IV, die γ-Verb. beim hohen Erhitzen dieses Formiats unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O u. CO. Auch β u. γ enthalten keinen akt. H u. geben mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> Gelbfärbung.



**Versuche.** *Betulin*, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (I). Im Frühjahr gesammelte äußerste Birkenrinde mit Chlf. ausgekocht, Extrakt eingecngt, rohe Krystalle mit 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Sodalsg. gekocht, mit W. gewaschen u. getrocknet, mit A. digeriert. Aus A. (Kohle), F. 251°. — *Allobetulin*, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (IV). Durch Erhitzen von I mit H·CO<sub>2</sub>H über das Formiat (vgl. unten). Aus A. Tafeln, F. 260—261°. — α-*Apoallobetulin*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O (VI). Aus I mit Fullererde in sd. Xylol. Aus A. Nadeln, F. 200—201°. — *Allobetulon*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (V). Aus IV in Eg. mit CrO<sub>3</sub>. Aus A. Nadelchen, F. 235—236°. — *Oxyallobetulinacetat*, C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> (nach VII). Aus dem Acetat von IV in Eg. mit CrO<sub>3</sub>. Aus Eg. oder Bzl. Nadelchen, F. ca. 350°. — I mit 8 Teilen 100<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H·CO<sub>2</sub>H 1 Stde. gekocht, nach Erkalten Krystallbrei von *Allobetulinformiat* abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde in geeigneter Weise ein wenig β-*Apoallobetulin*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, isoliert, aus Aecton Krystalle, F. 186—187°. — γ-*Apoallobetulin*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O. Formiat von IV im H-Strom 6 Stdn. auf 330—340° erhitzt, Rückstand wiederholt aus A.-Bzl. (1:1) umkrystallisiert unter Vernachlässigung der schwerstl. Fraktionen. F. 242,5—243°. — *Dihydrobetulin*, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> (II). Diacetat von



I in w. Eg. mit  $\text{PtO}_2$  hydriert, erhaltenes *Diacetal* (aus Aceton, F. 251—252°) in Pyridin mit Amylalkoh. KOH 2 Stdn. gekocht, mit W., verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , W. gewaschen u. verdampft. Aus Xylol Krystalle, F. 271°, swl. — *KW-stoff*  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ . II mit etwas Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure im  $\text{CO}_2$ -Strom 20 Min. auf 220—230° erhitzt, Prod. im Hochvakuum dest., dann 2 Stdn. über K auf 210° erhitzt. Zähes Öl,  $\text{Kp}_{1,5}$  220—225°,  $D_{25}^{25}$  0,9364,  $n_D^{25}$  1,5081,  $M_D = 130,04$  (ber. 128,80 für  $\frac{1}{4}$ ). Bemerkenswert ist die relativ geringe D. im Vergleich zu den Amyrilenen (0,982 bzw. 0,975; vgl. LXVII. Mitt.). — *Dihydrobetulonsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  (III). II in Eg.-Suspension mit Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Lsg. (15 Stdn.) geschüttelt u. mit gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gefällt. Aus A. Nadelchen, F. 252—253°. *Semicarbazol*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus Dioxan rhomb. Krystalle, F. 284 bis 285°. — *Dihydrobetulindiformiat*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$ . II mit Xylol u. 100%ig.  $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  10 Stdn. gekocht, flüchtige Anteile im Vakuum verdampft. Aus Bzl. oder Bzl. + Essigester Blättchen, F. 269—270°. — *Isomeres Formiat*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$ . Durch 4-std. Erhitzen des vorigen im H-Strom auf 300—315°. Aus Bzl. + Essigester Krystalle, F. 254—255°. — *Oxyallobetulonsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5$  (VIII). IV in Eg. mit  $\text{CrO}_3$  (ca. 6,5 O) 1 Stde. auf 60° erwärmt, mit W. gefällt, Nd. aus A. umkrystallisiert. Mutterlauge lieferte V (F. 239 bis 241°). Aus A. erhaltenes Prod. weiter aus Bzl.-A., A., Bzl. u. Eg. umkrystallisiert. Derbe Nadeln u. Stäbchen, F. 275—276°, in Lauge erst nach Zusatz von A. I. Die erste Bzl.-A.-Mutterlauge lieferte nach Einengen, Umlösen aus Eg. u. Einengen der Eg.-Mutterlauge eine 2. Forn, aus Eg. Krystalle, F. ca. 285°. — *Methylester*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_5$ . Aus der Säure 275° in äth. Suspension mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  oder mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in sd.  $\text{CH}_3\text{ONa}$ -Lsg. (24 Stdn.); Rohprod. in Bzl. mit wss.-alkoh. Lauge gewaschen. Aus Bzl., F. 255—256°. (Helv. chim. Acta 15. 634—48. 2/5. 1932.)

LINDENBAUM.

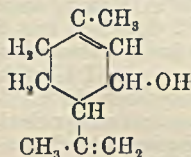
L. Ruzicka, E. Eichenberger, M. Furter, M. W. Goldberg und R. L. Wakeman, *Polyterpene und Polyterpenoide*. LXIX. *Zur Kenntnis der Harzsäuren des Manilaelemi*. (LXVIII. vgl. vorst. Ref.) Frühere Unters. vgl. C. 1931. II. 1412. Ferner vgl. BAUER u. DIMOKOSTOULOS (C. 1931. II. 1008) u. MLADENOVIC (C. 1932. I. 2333 u. früher). — Schon in der LXVI. Mitt. (C. 1932. I. 2840) ist kurz berichtet worden, daß die gründlich gereinigte  $\alpha$ -*Elemolsäure* (früher „Elemisäure“) nach Analyse u. Titration die Zus.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$  besitzt u. ca. 3° höher schm. als die früheren Präparate. Diesen war offenbar eine schwer abzutrennende O-reichere Verb. beigemischt, deren Reinsolierung noch nicht gelungen ist. Auch die Auffindung der neuen, als  $\delta$ -*Elemisäure* bezeichneten Säure  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$  ist schon l. c. kurz mitgeteilt worden. In dieser muß das dritte O-Atom keton- oder ätherartig gebunden sein, da der Methylester mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  kein  $\text{CH}_4$  entwickelt. Ob die  $\alpha$ - u.  $\delta$ -Säure wirklich einheitlich sind, steht noch keineswegs fest. Sie selbst schm. zwar scharf, nicht aber ihre Ester. Möglicherweise liegen Isomeregemische vor. Der Methylester der  $\alpha$ -Säure sd. im Hochvakuum sehr scharf u. liefert danach leicht ein konstant schm. Präparat; offenbar wird das ursprüngliche Estergemisch bei der Dest. isomerisiert. Beim Äthylester gehen sogar die Analysenwerte nicht immer mit dem F. parallel. Die Mol.-Refr. der Ester stimmen für 2 Doppelbindungen. — *Acetyl- u. Brom- $\alpha$ -elemolsäure* wurden nach LIEB u. MLADENOVIC dargestellt u. hatten die erwartete Zus., während sich das HBr-Additionsprod. als ein Gemisch erwies. — Die  $\alpha$ -*Elemolsäure* von früher schmolz nach weiterem Umkrystallisieren etwas höher u. gab auf  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$  scharf stimmende Analysen- u. Titrationswerte. Auch ein *Oxim* der Säure wurde jetzt erhalten; das frühere Mißlingen ist auf Arbeiten in wasserfreier Lsg. zurückzuführen. Das frühere Präparat des  $\alpha$ -*Elemolsäuremethylesters* (F. 146,5—147°) schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  zwar bei 160—161°, besaß aber immer noch die Zus.  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_3$ , während der aus der reinen Säure dargestellte Ester nur wenig höher (162°) schmolz, aber der Zus.  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$  entsprach. Die Mol.-Refr. dieses Esters entspricht auffallenderweise nur einer Doppelbindung. Das frühere *Oxim* des Esters änderte bei nochmaligem Umlösen weder F. (184°) noch Zus., während das *Oxim* aus dem reinen Ester F. 188° u. die richtige Zus. besaß. — Eine von Vff. dargestellte *Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure* gab auf  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  genau stimmende Werte u. zeigte andere Eig. als die von obigen Autoren beschriebenen Präparate.

Versuche. Die Abtrennung u. Reindarst. der  $\alpha$ -*Elemolsäure* u.  $\delta$ -*Elemisäure* aus einem bereits oberhalb 200° schm. Harzsäuregemisch erfolgten durch ca. 350-maliges Umkrystallisieren aus wss., dann reinem Aceton. Näheres vgl. Original. FF. der Säuren vgl. LXVI. Mitt. —  $\delta$ -*Elemisäuremethylester*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ . In Ä. mit  $\text{CH}_3\text{N}_3$ . Aus wss. Aceton Krystalle, ab 105° sinternd, F. 112—113°,  $D_{25}^{25}$  0,9958,  $n_D^{25}$  1,4935,  $M_D = 136,82$  (ber. 136,72 für Ätherester, 137,28 für Ketoester u.  $\frac{1}{2}$ ). —  $\alpha$ -*Elemolsäuremethylester*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ . Wie vorst. Aus schwach wss. Aceton u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. schwankend

um 130°, einmal 138—139°.  $Kp_{0,2}$  252—253° als zähe M., daraus durch wiederholtes Krystallisieren aus schwach wss. Aceton Krystalle, F. 144—145°. — *Athylester*,  $C_{22}H_{52}O_3$ . Der früher (l. c.) dargestellte Ester von der Zus.  $C_{22}H_{46}O_3$  war nach Monaten krystallisiert u. besaß nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wss. Aceton F. 127—128° (bei 134° klar), aber noch die frühere Zus. Weitere Reinigung durch einmaliges Krystallisieren aus Aceton u. Hochvakuumdest. Hauptmenge 263—265°, kleiner Teil bis 270° (0,3 mm). Aus ersterer durch 15-maliges Krystallisieren aus wss. Aceton Krystalle von 132,5—134°,  $D_{141,1}$  0,9685,  $n_D^{141,1} = 1,4836$ ,  $M_D = 142,99$  (ber. 143,42 für  $\overline{F}$ ). Aus dem höher sd. Anteil aus wss. Aceton Krystalle, F. 123—125°,  $D_{131,7}$  0,9795,  $n_D^{131,7} = 1,4895$ ,  $M_D = 142,85$ . Beide Präparate von richtiger Zus. — *Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure*,  $C_{29}H_{50}O_4$ , aus Aceton, bei 200—205° sinternd, F. ca. 216° (korr.), erst bei 226° klar. — *Bromdihydro- $\alpha$ -elemolsäure*,  $C_{30}H_{49}O_3Br$ , aus Aceton, F. 215—216°, jedoch nach nochmaligem Umlösen F. 209—210°; beide Präparate nicht rein. — *Brom- $\alpha$ -elemolsäure*,  $C_{30}H_{47}O_3Br$ , F. 282—283°. —  *$\alpha$ -Elemolsäure*,  $C_{30}H_{46}O_3$ . Früheres Präparat wiederholt aus Eg. umkrystallisiert. F. 276°, beständig gegen sd. 1%ig. alkoh. NaOH. *Oxim*,  $C_{30}H_{47}O_3N$ , aus Essigester, F. 236°. — *Methylester*,  $C_{31}H_{48}O_3$ . Mit  $CH_3J$  in sd.  $CH_3ONa$ -Lsg. (40 Stdn.). Aus  $CH_3OH$  Blattchen, F. 162°,  $D_{195,4}$  0,9752,  $n_D^{195,4} = 1,4759$ ,  $M_D = 135,45$  (ber. 135,55 für  $\overline{F}$ ). *Oxim*,  $C_{31}H_{49}O_3N$ , aus  $CH_3OH$  derbe Krystalle, F. 188°, u. Blattchen, F. 191°. — *Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure*,  $C_{30}H_{48}O_3$ . Durch Oxydation der rohen Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure (l. c.) mit  $CrO_3$  nach dem für  $\alpha$ -Elemolsäure angegebenen Verf. Wiederholt aus Eg., dann absol. A. Nadelchen, F. 295—296°,  $[\alpha]_D = -93,5^\circ$  in Chlf. (Helv. chim. Acta 15. 681—93. 2/5. 1932. Zürich, Techn. Hochsch.) Lb.

**Otto Zeitschel und R. Eck, I. Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl.** Bei der Identifizierung des in den Geraniumölen vorkommenden Menthons hat man nicht auf die große Invertierungsneigung der Menthone gegenüber Alkalien u. Säuren Rücksicht genommen. Schon die Verseifung der Öle mußte das ursprünglich vorhandene Menthon weitgehend verändern, so daß die Identifizierung als Semicarbazon oder Oxim in v e r s e i f t e n Ölen zu Trugschlüssen führen mußte. Eine neue Prüfung der Vff. hat in der Tat ergeben, daß in den ursprünglichen Geraniumölen nicht l-Menthon, sondern l-Isomenthon vorkommt. — Die aus einem Réunion-Geraniumöl isolierten Fraktionen von  $Kp_{70-80^\circ}$  wurden vereinigt, zeigten  $Kp_{760}$  203 bis 210°,  $D_{15}$  0,893,  $\alpha_D = -35^\circ 41'$ ,  $VZ. 25$  u. enthielten nach dem  $NH_2OH$ -Verf. 53% Keton  $C_{10}H_{18}O$ . Eine Probe besaß nach der Verseifung nur noch  $\alpha_D = -7^\circ 32'$ . Die ungesätt. Anteile wurden mit 2%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. unter Eiskühlung restlos abgebaut, das  $MnO_2$  unter Kühlung durch Disulfid gel.,  $H_2SO_3$  mit  $CaCO_3$  abgestumpft, sodann mit Dampf dest. Das menthonartig riechende Öl zeigte  $\alpha_D = -74^\circ 15'$ , war also im wesentlichen l-Isomenthon, denn d-Isomenthon besitzt nach BECKMANN u. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 847)  $[\alpha]_D = +93,2^\circ$ . — Zur weiteren Charakterisierung des l-Isomenthons wurde die Menthonfraktion des v e r s e i f t e n Geraniumöls reduziert; aus dem erhaltenen Mentholgemisch wurden die durch Inversion entstandenen, derselben Mentholreihe zugehörigen beiden Isomeren, d-Menthol u. l-Neomenthol, rein isoliert. Arbeitsweise vgl. Original. Schließlich erhalten: l-Neomenthylacetat, F. 36,5 bis 37,5°,  $[\alpha]_D = -44^\circ 40'$  in A. (d-Verb. vgl. C. 1926. II. 2710). d-Menthylbenzoat, F. 54—55°,  $[\alpha]_D = +89^\circ 30'$  in A.; daraus d-Menthol, F. 43—44°,  $[\alpha]_D = +48^\circ$  in A. — Aus d- u. l-Menthylbenzoat: d,l-Menthylbenzoat, F. 31,5—32°. Daraus d,l-Menthol, F. 35,5—36,5° (vgl. l. c.). (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 365—69. 30/4. 1932.) Lb.

**Otto Zeitschel und Harry Schmidt, II. Über das  $\Delta^1$ -Dehydroisopulegol aus Citral.** Der von VERLEY (Bull. Soc. chim. France [3] 21 [1899]. 408) durch Cyclisierung des Citrals erhaltene u. als  $\Delta^1$ -Dehydropulegol (Methylisopropylidencyclohexenol) aufgefaßte Alkohol wird wohl heute richtiger als  $\Delta^1$ -Dehydroisopulegol (Methylisopropenylcyclohexenol) (nobenst.) formuliert. Er soll  $Kp_{12}$  96—97°,  $D. 0,9461$ ,  $n_D^{16} = 1,497$  besitzen u. durchdringend nach Orangen u. Bergamott riechen. Wegen dieser Geruchsanzeige haben Vff. die Darst. des Alkohols wiederholt. Die Ausbeuten betragen (neben viel Harzen) 25—30% u. sind wohl auf Konto des vorhandenen oder neu gebildeten Nerals (des geometr. Isomeren des Citrals) zu setzen, welches allein zur Cyclisierung fähig ist. Rohprod. nach Zusatz von Soda mit Dampf dest.,



Destillat mit  $B_2O_3$  behandelt, nach Abdest. der indifferenten Anteile aus den Boraten regenerierten Alkohol über das saure Phthalat gereinigt. Ausbeute wegen starker W.-Abspaltung gering. Der reine Alkohol zeigte  $Kp_{760}$  218—219°,  $D. 1,0471$ ,  $n_D^{20} =$

1,49269,  $M_D = 46,85$  (ber. 46,77), opt.-inakt.; er riecht nicht nach Orangen u. Bergamott, sondern schwach minzig, dem Isopulegol ähnlich. — *Acetat*, Kp.<sub>760</sub> 234—235°, D.<sup>150</sup> 0,9702,  $n_D^{20} = 1,47407$ ,  $M_D = 55,90$  (ber. 56,01), VZ. 285, schwach, monthylacetatartig riechend. — Die Bromtitration des Alkohols ergab für  $\bar{m}$  stimmende Werte. In der Kälte werden leicht 2 HCl angelagert; das *Hydrochlorid* ist im Vakuum destillierbar, blieb aber fl. Der Alkohol spaltet beim Erhitzen mit starken Säuren oder noch besser mit einem Körnchen J leicht W. ab u. geht in *Cymol* über. Daher stößt die Oxydation des Alkohols zum Keton auf Schwierigkeiten. Auch mit  $CrO_3$  in Aceton wurde nur sehr wenig eines nach Piperiton u. Pulegon riechenden *Ketons* erhalten; *Semicarbazon*, Blättchen, F. 193°. — Hydrierung des Alkohols mit Ni ergab unter Aufnahme von 2 H<sub>2</sub> ein stark nach Nomenthol riechendes fl. *Mentholgemisch* von Kp.<sub>760</sub> 214—218°, D.<sup>15</sup> 0,9095,  $n_D^{20} = 1,46589$ . Daraus durch  $CrO_3$ -Oxydation fast reines *Isomenthon*, Kp.<sub>766</sub> 210—212°, D.<sup>15</sup> 0,904,  $n_D^{20} = 1,45392$ ; *Semicarbazon*, F. 212°. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 370—73. 30/4. 1932.)

LINDENBAUM.

**Otto Zeitschel und Karl Todenhöfer, III.** *Über einen neuen festen d,l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl.* Bei der Aufarbeitung der Abfallöle von der Terpeneoldarst. aus amerikan. Pineöl wurden die Alkohole in Form der schwer flüchtigen Borsäureester abgetrennt. Bei der Verseifung letzterer mit sd. Sodalg. blieb auffallenderweise ein größerer Teil unangegriffen, auch nach Zusatz von NaOH. Dieses Borat zeigte, aus Aceton umkrystallisiert, F. 119—122° u. wurde erst durch sd. alkoh. KOH glatt verseift. Das durch Dampfdest. gewonnene neue *d,l-Fenchol* zeigte nach Reinigung über die *Phthalestersäure* (aus Bzn.-Bzl., F. 169—169,5°) u. Dampfdest. Kp.<sub>770</sub> 201,4°,  $[\alpha]_D = -0,20^\circ$  in A., zu spröder Krystallmasse erstarrend, F. 38—39°. *Acetat*, Kp.<sub>5</sub> 79°, E.  $-0,5^\circ$  zu spröder, steinharter M., D.<sup>15</sup> 0,9744,  $n_D^{20} = 1,45602$ ,  $\alpha_D = -0^\circ 7'$ , VZ. 285,6. *Formiat*, aus Leichtbenzin derbe Blätterdrusen, F. 21°, E. 20,2°, Kp.<sub>760</sub> 207 bis 208°, D.<sup>15</sup> 0,996,  $n_D^{20} = 1,46092$ ,  $\alpha_D = -0^\circ 11'$ , VZ. 308, zur Charakterisierung u. Reinigung des Alkohols vorzüglich geeignet. *Phenylcarbammat*, Nadelchen, F. 104°. — Das zum Vergleich dargestellte *l-Fenchylformiat* zeigte Kp.<sub>6</sub> 77°, D.<sup>15</sup> 0,993,  $\alpha_D = -76^\circ$ , VZ. 302,4, in Kältegemisch erstarrend, F.  $-13^\circ$ . — Durch  $CrO_3$ -Oxydation des neuen Fenchols entstand *d,l-Fenchon*, Kp.<sub>5</sub> 76°, D.<sup>20</sup> 0,944,  $n_D^{20} = 1,46241$ ,  $\alpha_D = +2,25^\circ$ . *Oxim*, aus Chlf.-A. (2 : 1) derbe Krystalle, F. 157,5—159°. Daraus folgt, daß sich das neue Fenchol von dem bekannten nur durch eine andere räumliche Stellung des OH unterscheidet. Die geringe Drehung der verschiedenen Präparate ließ sich bisher nicht ganz ausschalten. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 374—76. 30/4. 1932. Leipzig-Miltitz, Lab. der SCHIMMEL & Co. A.-G.)

LINDENBAUM.

**Heinrich Berger, Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure.** Durch trockene Dest. von abietinsäurem Na mit NaOH entsteht unter starker Gasentw. ein öliges, bald erstarrendes Destillat, aus welchem Vf. 2 feste KW-stoffe isoliert hat. Das Gas enthält hauptsächlich CH<sub>4</sub> u. H, jedoch in keinem festen Vol.-Verhältnis. Da nun dem einen der beiden KW-stoffe Formel C<sub>18</sub>H<sub>22</sub> zukommt, so ist die Zers. vielleicht wie folgt zu formulieren: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>. In der Tat gab die Analyse eines bei niedriger Temp. gewonnenen Gases annähernd darauf stimmende Werte. Der CH<sub>4</sub>-Geh. steigt mit der Temp. infolge weitergehender Zers. des Rk.-Gemisches. — Die erwähnten KW-stoffe ließen sich durch A. trennen. Der schwerer I. (F. 104°) besitzt Formel C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>; die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. gab in Eg. stimmende, dagegen in Bzl. ganz abnorme Werte. Es könnte sich um ein Tetrahydroreten handeln. BAMBERGER u. LODTER (1887) u. später VIRTANEN (C. 1920. III. 924) haben durch Red. des Retens ein fl. Tetrahydroreten erhalten. Bei dem neuen KW-stoff könnten die 4 H auf 2 Kerne verteilt sein, während das synthet. Prod. wahrscheinlich nur in einem Kern hydriert ist. Ein anderer Grund für den festen Zustand des neuen KW-stoffs kann die opt. Aktivität sein. Verss., durch oxydativen Abbau des KW-stoffs seine Konst. zu ermitteln, waren erfolglos. Es gelang nur, durch Dest. desselben mit S *Reten* zu erhalten. Auch Verss., durch Hydrierung des Retens ein festes Tetrahydroderiv. darzustellen, schlugen fehl, da Reten weder bei Verwendung von Pd-BaSO<sub>4</sub> noch von Pt-Mohr H aufnahm. — Der KW-stoff C<sub>18</sub>H<sub>22</sub> könnte indessen auch ein 2,3,2'-Trimethyl-4'-isopropylidiphenyl sein. Vf. hat dieses vom Retenchinon aus zu synthetisieren versucht, aber die Aufspaltung des Chinons ergab an Stelle der erwarteten Retendiphensäure nur schmierige Prodd., u. das von FOGELBERG (C. 1927. II. 2299) angegebene Verf. kommt präparativ nicht in Frage. — Die Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. des zweiten isolierten KW-stoffs (F. 86°) gaben keine eindeutigen Werte. Es kommt Reten, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, oder Isopropylphenanthren, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>, in Frage; ersteres ist wahrschein-

licher, obwohl der niedrige F. dagegen spricht. Durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation gab der KW-stoff ein dem Retenchinon sehr ähnliches Chinon. Bei der Dest. mit S wurde er unverändert zurückgewonnen. Zur Entscheidung für die eine oder andere Formel wollte Vf. 2-Isopropylphenanthren synthetisieren. Direkte Bromierung des Phenanthrens zum 2-Bromderiv. gelingt nicht, u. das nach SCHMIDT u. JUNGHANS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 3558) dargestellte 2-Bromphenanthrenchinon ließ sich weder nach dem FITTIGSchen noch nach dem ULLMANNschen Verf. mit  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  kondensieren. Schließlich hat sich Vf. der PSCHORRSchen Phenanthrensynthese bedient. *m*-Bromphenylelessigsäure wurde mit *o*-Nitrobenzaldehyd zur  $\alpha$ -[*m*-Bromphenyl]-*o*-nitrozimtsäure kondensiert, von welcher beide Formen isoliert werden konnten. Die trans-Säure wurde zur Aminosäure reduziert u. weiter wie üblich verfahren. Es resultierte ein Gemisch von *Bromphenanthrencarbonsäuren*, welches nicht zerlegt werden konnte. Auch die Abspaltung des  $\text{CO}_2\text{H}$  gelang nicht. — Da das oben erwähnte Trimethylisopropylidiphenyl nicht dargestellt werden konnte, hat Vf. gleichsam als Modellvers. das *Di-o-tolyl* mit S erhitzt. Schon bei  $250^\circ$  erfolgte ziemlich glatte Dehydrierung unter Bldg. von *Phenanthren*. Dies ist bemerkenswert, weil bei Dehydrierungen mit S Ringschlüsse noch nicht beobachtet worden sind. Dagegen wird *Di-o-tolyl* durch Se auch bei  $25^\circ$  erhitzt nicht dehydriert. Da nach DIELS u. KARSTENS (C. 1928. I. 794) *Abietinsäure* auch durch Se zu Reten dehydriert wird, darf man als sicher annehmen, daß in ihr der Phenanthrenring vorgebildet ist.

Versuche. 30 g *Abietinsäure* in 60 g A. gel., 10 g NaOH in 12 ccm W. zugegeben, A. u. W. im Vakuum abdest., gepulverte M. aus einer Cu-Retorte im Vakuum bei  $240\text{--}280^\circ$  dest. Bei späteren Verss. wurde einfach ein Gemisch von Kolophonium u. NaOH oder auch KOH verwendet. Halbfestes Destillat abgesaugt, auf Ton gestrichen, wiederholt aus A. umkristallisiert. Schwerer l. Teil:  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ , Nadelchen, F.  $104^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Leichter l. Teil:  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$  oder  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ , Blättchen, F.  $86^\circ$ . — *Chinon*  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Aus KW-stoff  $86^\circ$  mit  $\text{CrO}_3$  in sd. Eg. Aus A. rote Nadeln, F.  $195^\circ$ ; Misch.-F. mit Retenchinon  $187^\circ$ . Mit *o*-Phenylendiamin in Eg. ein *Chinoxalinderiv.*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2$  oder  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , aus A.-Chlf. gelbe Nadeln, F.  $163^\circ$ ; Misch.-F. mit Retenchinoxalin  $163^\circ$ . — *m*-Brombenzylchlorid. Aus *m*-Brombenzylalkohol u.  $\text{SOCl}_2$  oder besser durch Chlorieren von sd. *m*-Bromtoluol. Kp.  $119^\circ$ . — *m*-Bromphenylelessigsäure. Voriges in A. mit wss. KCN-Lsg. 2 Stdn. gekocht u. mit konz. KOH verseift. Aus W., F.  $100^\circ$ . —  $\alpha$ -[*m*-Bromphenyl]-*o*-nitrozimtsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$ . 15,5 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 25,4 g bei  $130^\circ$  getrocknetes *K-m*-Bromphenylacetat u. 2 g  $\text{ZnCl}_2$  in 180 g Acetanhydrid 24 Stdn. in  $\text{CO}_2$ -Strom auf W.-Bad erhitzt, mit 20%ig. Sodalsg. neutralisiert, bis zur Lsg. erwärmt, Filtrat mit 5 Voll. W. verd. Beim Stehen fiel die *trans-Säure* aus F.  $238\text{--}239^\circ$ ; mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blauviolett. Aus dem Filtrat durch fraktioniertes Fällen mit verd. HCl die *cis-Säure*, F.  $164^\circ$ ; mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot (Bldg. des Indons). — *trans*- $\alpha$ -[*m*-Bromphenyl]-*o*-aminozimtsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$ . Vorige in verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  gel., in sd.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. gegossen, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  übersätt.,  $\frac{1}{4}$  Stde. erhitzt, Filtrat neutralisiert. Aus Toluol, F.  $155^\circ$  (Zers.). — *Bromphenanthren-9-carbonsäuren*,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ . Lsg. voriger in verd. NaOH mit  $\text{NaNO}_2$  versetzt, in eisgekühlte verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getropft, unter Erwärmen mit Cu-Paste geschüttelt,  $\text{NH}_4\text{OH}$  zugegeben, Filtrat mit HCl gefällt, Nd. aus Eg. umkristallisiert. (Journ. prakt. Chem. [2] 133. 331—49. 30/4. 1932. Köln, Univ.) LINDENBAUM.

G. Dupont und J. Allard, *Autoxydation und antioxygene Wirkung*. Schon früher war festgestellt worden, daß die Autoxydation der *Abietinsäure* nicht — wie das Massenwirkungsgesetz verlangt — mit abnehmender, sondern — wenigstens in den ersten Stadien — mit zunehmender Geschwindigkeit verläuft. Es entsteht primär ein Oxyd der *Abietinsäure* (A  $\rightarrow$  AO), das ein Peroxyd (AO) $_2$  liefert. Dieses kann nach dem Schema (AO) $_2$  + 2 A  $\rightarrow$  3 AO 3 Moll. Oxyd geben, die ihrerseits — wenigstens zum Teil — die Rk. weiterführen. Diese Autokatalyse haben Vff. nunmehr an einer größeren Zahl von Terpenderiv. u. an Äthylenverb., niemals jedoch an sauerstoffhaltigen Verb., wie Benzaldehyd u. Furfurol, beobachtet. Untersucht wurden: *Abietinsäure*, *Pinen*, *Nopinen*, *Caren*, *Limonen*, *Linolensäure*; jedoch ist bei keinem Körper die Autokatalyse so deutlich wie bei der *Abietinsäure*, was auf eine Desaktivierung des Primäroxids zurückgeführt wird. — Es werden weiter Verss. bei Ggw. von Katalysatoren mitgeteilt (Ni-, Mn-, Fe-, Hg-, am besten Co-*Abietat*; doch sind auch die *Acetate* u. Oxyde wirksam). Die Oxydation bei Ggw. eines Katalysators verläuft wie eine sehr schnelle Autokatalyse. Aus den Messungen wird geschlossen, daß zuerst ein Primäroxid AO, dann ein Oxyd AO $_2$  auftritt. Letzteres kann weiterreagieren, aber nur mit sehr



Aus Chlf.-Pac. Krystalle, F. 165—167°. (Bull. Imp. Forestry Experim. Station Nr. 31. 4 Seiten. 1931. Sep.)

LINDENBAUM.

L. Mascarelli und D. Gatti, *Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls und seiner Derivate.*

XI. *Neue Derivate des 2-Methyldiphenyls und Einfluß des CH<sub>3</sub> auf die Reaktionen des NH<sub>2</sub> in 2'-Stellung.* (X. vgl. C. 1932. I. 2713.) Die Unters. über den Einfluß des Substituenten in 2-Stellung auf die Rkk. der Aminogruppe in 2'- werden fortgesetzt. Die neu dargestellten Verbb. sind Derivv. des 2-Methyldiphenyls. — *2-Nitro-2'-methyldiphenyl*, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, aus *o*-Jodtoluol u. *o*-Jodnitrobenzol durch Erhitzen unter Rückfluß u. unter Röhren auf 215—220° unter Verwendung von Naturkupfer (nach ULLMANN) neben *2,2'*-Dinitrodiphenyl (F. 124°); schwach gelb, F. 57—58°. *2-Amino-2'-methyldiphenyl*, NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, durch Red. der vorigen Verb. mit Sn + HCl. Kp.<sub>17</sub> 157—158°, F. 37°. Das Hydrochlorid beginnt bei 128° zu schmelzen, Zers. bei 130—131°. — *2-Chlor-2'-methyldiphenyl*, Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, aus diazotiertem 2-Amino-2'-methyldiphenyl mit CuCl. Gelbes Öl, Kp.<sub>50</sub> 174°, Kp.<sub>755</sub> 276°. Es wird weder Bldg. von Carbazol noch von Diphenylenoxyd beobachtet. — *2-Brom-2'-methyldiphenyl*, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, aus diazotiertem 2-Amino-2'-methyldiphenyl mit CuBr. Hellgelbes Öl, Kp.<sub>27</sub> 156—157°, Kp. 285—286° (Zers.). — *2-Jod-2'-methyldiphenyl*, J·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, aus diazotiertem 2-Amino-2'-methyldiphenyl mit KJ. Schwach gelbliches, dichtes Öl. Kp. 186—187°. Hat die Tendenz bei 38—39° fest zu werden. — *2-Cyan-2'-methyldiphenyl*, CN·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>; aus diazotiertem 2-Amino-2'-methyldiphenyl u. Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>. Schwach gelbes Öl, Kp.<sub>63</sub> 213—214°. Hat die Tendenz, fest zu werden. — Auch hier findet, wie in den anderen Fällen keine Bldg. von Carbazol oder Diphenylenoxyd statt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 15. 89—91. 3/1. 1932. Turin, Univ.)

FIEDLER.

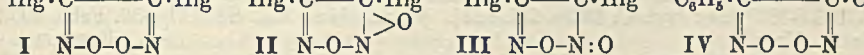
M. Milone, *Spektrographische Untersuchungen einiger heterocyclischer Verbindungen.*

Vf. untersucht die Absorption von Furazanen (1,2,5-Oxidiazolen), 1,2,4-Oxidiazolen u. 1,3,4-Oxidiazolen im Ultraviolett. Es werden Diagramme folgender Verbb. gegeben: *Methylaminofurazan*, F. 73°; *Phenylaminofurazan*, F. 99°; *Diphenylfurazan*, F. 98°; *Methyl-p-methoxyphenylfurazan*, F. 66°; *3-Methyl-5-phenylazoxim*, F. 57°; *5-Methyl-3-phenylazoxim*, *Diphenylazoxim*, F. 108°; *Methylphenyloxiazol*, F. 67°; *Diphenyloxiazol*, F. 138°. Aus den Diagrammen ergibt sich, daß die selektive Absorption des Lichtes nicht allein von der Struktur des Fünfringes abhängig ist, sondern auch von der Natur der Seitenkette. (Gazz. chim. Ital. 62. 154—58. Febr. 1932. Turin, Univ.)

FIEDLER.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime.* 83. Mitt. (82. vgl. C. 1932. I. 1786.)

Die bis jetzt bekannten Dihalogenglyoxime sind nicht zu den entsprechenden Peroxyden dehydrierbar. Durch Einw. von Brom u. Jod auf *Knallquecksilber* kann man die *Peroxyde des Dibrom- u. Dijodglyoxims* erhalten, denen von HOLLEMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 1403) u. SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 643) Formel I



u. dann von WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1903]. 4192) Formel II resp. nach A. WERNER Formel III zugeschrieben wurde. Beim Dibromperoxyd sind leicht beide Bromatome zu substituieren, bei der Einw. von Ammoniak oder Anilin oder Hydrazin jedoch findet Ringöffnung statt unter Bldg. von *Diaminoglyoxim* resp. *Dianilino-glyoxim* resp. *Dihydrazinoglyoxim*. Diese Ringöffnung kann als indirekter Beweis für die Furoxanstruktur der Verbb. gelten. Es ist Vf. gelungen, die bisher unbekannt *Monochlorperoxyde* R(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)Cl durch Dehydrierung der *Monochlorglyoxime* mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> herzustellen. *Phenylchlorperoxyd* (*4-Phenyl-5-chlor-1,2,3,6-dioxiazin*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (IV), aus Phenylchlorglyoxim mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> unter Eiskühlung. F. 66—67°. Verändert sich beim Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> nicht, wodurch die Furoxanformel ausgeschlossen ist. Beim Erhitzen mit NaOH in alkoh. Lsg. entsteht *Phenylathoxyperoxyd*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 82—83° (vgl. WIELAND, LIEBIGS Ann. 328 [1903]. 253). Wird zu *Phenylathoxyperoxyd* verseift. F. 134° (Zers.). — *Methylchlorperoxyd*, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, durch Dehydrierung von *Methylchlorglyoxim* mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Fl. Dichter als W. (Gazz. chim. Ital. 62. 127—31. Febr. 1932. Turin, Univ.)

FIEDLER.

A. Vianello, *Untersuchungen über Dioxime.* 84. Mitt. (83. vgl. vorst. Ref.) In der Literatur werden 3 Verbb. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>·C(:NOH)(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)·C(:NOH)·CH<sub>3</sub> aus dem Peroxyd des Diacetylglyoxims beschrieben: 1. F. 139—140° (vgl. BEHREND, TRYLLER, LIEBIGS Ann. 283 [1894]. 231) von STEFFENS (LIEBIGS Ann. 309 [1899].

246) „Verb. von Tryller“ genannt. 2. F. 189—190° (vgl. BEHREND, SCHMITZ, LIEBIGS Ann. 277 [1893]. 327) von STEFFENS (l. c.) „Verb. von Schmitz“ genannt. 3. F. 145° (vgl. PONZIO, RUGGERI, C. 1924. I. 2136). Vf. weist nach, daß die Verb. von BEHREND u. TRYLLER in allen Eigg. ident. ist mit der Verb. von PONZIO u. RUGGERI, die in reinem Zustand bei 145° (nicht bei 139—140°) schm., ein *Dibenzoylderiv.* vom F. 165° (nicht 160°) liefert u. mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in ein *Diperoxyd* vom F. 187° übergeht. Vf. nimmt an, daß der Verb. vom F. 145° wahrscheinlich die Struktur I eines *Dioxidiazins* u. dem Isomeren vom F. 189—190° Struktur II eines *Furoxans* zukommt.

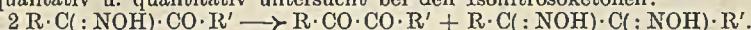
$$\begin{array}{ccc} \text{I} & \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3 & \text{II} \\ & \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} & \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\ & & \text{III} \\ & \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 & \text{IV} \\ & \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} & \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{ONO}_2 \\ & & \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$$

Diese Annahme wird theoret. ausführlich begründet. — *Dioxim des 4,5-Diacetyl-1,2,3,6-dioxidiazins*, CH<sub>3</sub>·C(:NOH)(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)C(:NOH)·CH<sub>3</sub> (I), aus Aceton nach BEHREND u. TRYLLER (l. c.); über das Hydrochlorid gereinigt, oder nach PONZIO u. RUGGERI (l. c.) aus Methylchlorglyoxim hergestellt, schm. es bei 145°. *Dibenzoylderiv.*, CH<sub>3</sub>·C(:NO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)·C(:NOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>3</sub>, F. 165°. *Diperoxyd* III, F. 187°. Vf. erhält die Verb. vom F. 145° auch durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf Diacetylperoxyd (vgl. Gazz. chim. Ital. 37 [1907]. II. 65). — *Dioxim des Diacetylfuroxans*, CH<sub>3</sub>·C(:NOH)[(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)O]C(:NOH)·CH<sub>3</sub>, durch Einw. von NaHCO<sub>3</sub> auf *Methylnitroglyoxim* nach BEHREND u. SCHMITZ (l. c.), F. 189—190°. *Dibenzoylderiv.*, CH<sub>3</sub>·C(:NOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)[(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O)O]C(:NOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>3</sub>, durch Erhitzen des *Dioxims* mit Benzoylchlorid auf 100°. F. 220° (Zers.), Erweichen einige Grade tiefer. Das *Dioxim des Diacetylfuroxans* liefert bei der Einw. von NaOH *α-Oximinopropionsäure*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, F. 181°; *Ag-Salz*. *α-Oximinopropionsäure* entsteht auch aus *Methyloxyglyoxim* (vgl. C. 1927. I. 2988); da sie aber nicht bei der Zers. des *Dioxims des Diacetylfuroxans* entstehen kann, so fehlt der einzige Beweis, der zugunsten der von STEFFENS (l. c.) vorgeschlagenen Formel sprechen könnte. — Durch Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf das *Dioxim des Diacetylfuroxans* entsteht eine Verb. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, F. 114—115°. Dieselbe Verb. erhielt BEHREND u. SCHMITZ (vgl. LIEBIGS Ann. 277 [1893]. 329) mittels HNO<sub>3</sub> u. schlugen Formel IV für die Verb. vor. Da Vf. gezeigt hat, daß aus dem *Dioxim des Diacetylfuroxans* nicht *Methyloxyglyoxim* entsteht, so scheint diese Formel unwahrscheinlich. Das *Dioxim des 4,5-Diacetyl-1,2,3,6-dioxidiazins* wird sowohl durch HNO<sub>3</sub> wie durch N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in das *Diperoxyd* III überführt. Deshalb können die beiden Verbb. auch nicht geometr. Isomere sein. — Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf *Methylnitroglyoxim* unter schwachem Erhitzen entsteht das 2-Benzoylderiv. des *Methylchlorglyoxims*, CH<sub>3</sub>·C(:NOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·C(:NOH)·Cl, F. 186—187° (vgl. C. 1927. I. 2991). Ammoniak in äth. Lsg. führt *Methylnitroglyoxim* in *Methylaminoglyoxim*, F. 183—184° über (vgl. C. 1922. III. 881). (Gazz. chim. Ital. 62. 131—38. Febr. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

G. Longo, Untersuchungen über *Dioxime*. 85. Mitt. (84. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht das Verh. von Glyoximen gegen Phenylisocyanat. Es werden 2 Moll. Phenylisocyanat addiert zu *Dicarbanilderiv.*, die als Ester der Phenylcarbaminsäure aufgefaßt werden können. Mit verd. NaOH zers. sich die Verbb. in CO<sub>2</sub>, *Diphenylharnstoff* u. das Ausgangsglyoxim. Die *α*-Form der Glyoxime reagiert leichter mit Phenylisocyanat als die *β*-Form. Anders verhalten sich die Aminoglyoxime gegen Phenylisocyanat. Die *β*-Formen addieren 2 Moll. Phenylisocyanat, die *α*-Formen 3 Moll. Bei den *β*-Formen lagert sich 1 Mol. an die Aminogruppe an, das andere an die Oximinogruppe in 2-Stellung; die beiden Oximinogruppen sind also nicht gleichwertig. Die Verbb. verhalten sich gegen Phenylisocyanat wie Amidoxime. Beim Benzoylieren der *β*-Aminoglyoxime wird nur eine Oximinogruppe in 1-Stellung benzoyliert; die noch freie Aminogruppe, sowie die Oximinogruppe in 2-Stellung können noch Phenylisocyanat addieren. Die *α*-Aminoglyoxime addieren 3 Moll. Phenylisocyanat, was sich durch ihre Struktur als Acylderiv. des Formoxyamidins erklärt (vgl. C. 1932. I. 1098). — *Dicarbanilderiv. des Methylglyoxims*, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·C(:NOCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·C(:NOC·NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·H, durch Erhitzen von *Methylglyoxim* mit *Phenylisocyanat* auf dem W.-Bade F. 156—157° (Zers.). Spaltet sich beim Kochen mit W. langsam in CO<sub>2</sub>, *Diphenylharnstoff* u. *Methylglyoxim*, schneller in Ggw. von A. u. NaOH. — *Dicarbanilderiv. des Dimethylglyoxims*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O, analog aus *Dimethylglyoxim*. F. 195—196°

(Zers.); wasserfrei F. 198° (Zers.). Zers. analog der vorigen Verb. — *Dicarbanilid*eriv. des  $\beta$ -Methylphenylglyoxims,  $C_{22}H_{20}O_4N_4$ , aus Phenylisocyanat u.  $\beta$ -Methylphenylglyoxim. F. 175—176° (Zers.). Ziemlich beständig gegen sd. W., wird durch verd. alkoh. NaOH hydrolysiert zu *Diphenylharnstoff*,  $CO_2$  u.  $\beta$ -Methylphenylglyoxim. — *Dicarbanilid*eriv. des  $\alpha$ -Phenylglyoxims,  $C_{22}H_{18}O_4N_4$ , durch Einw. von Phenylisocyanat auf  $\alpha$ -Phenylglyoxim, F. 136° (Zers.). Wird durch sd. W. leicht hydrolysiert. — *Dicarbanilid*eriv. des  $\beta$ -Phenylglyoxims,  $C_{22}H_{18}O_4N_4$ , analog aus  $\beta$ -Phenylglyoxim, F. 146 bis 147° (Zers.). Wird durch sd. W. hydrolysiert. — *Dicarbanilid*eriv. des  $\alpha$ -Methylbenzoylglyoxims,  $C_{22}H_{18}O_4N_4$ , aus Phenylisocyanat u.  $\alpha$ -Methylbenzoylglyoxim, F. 141 bis 142° (Zers.). Sd. W., schneller warme verd. Alkalien hydrolysieren zu  $\alpha$ -Methylbenzoylglyoxim. — *Dicarbanilid*eriv. des  $\beta$ -Methylbenzoylglyoxims,  $C_{23}H_{18}O_4N_4$ , F. 153 bis 154° (Zers.). Wird durch sd. W., schneller durch warme, verd. Alkalien hydrolysiert zu  $\beta$ -Methylbenzoylglyoxim. — *Dicarbanilid*eriv. des *Aminoglyoxim*,  $C_{16}H_{15}O_4N_5$ , durch Erhitzen von *Aminoglyoxim* mit *Phenylisocyanat*, F. 172° (Zers.). Wird in der Wärme durch verd. alkoh. NaOH hydrolysiert zu *Aminoglyoxim*. — *Dicarbanilid*eriv. des *Methylaminoglyoxims*,  $C_7H_{17}O_4N_5$ , aus *Methylaminoglyoxim* u. *Phenylisocyanat*, F. 191—192° (Zers.). Beständig gegen sd. W., wird durch verd. Alkali in der Wärme hydrolysiert zu  $CO_2$ , *Diphenylharnstoff* u. *Methylaminoglyoxim*. — *Dicarbanilid*eriv. des *1-Benzoylmethylaminoglyoxims*,  $C_{24}H_{21}O_5N_5$ , aus dem *1-Benzoylderiv.* des *Methylaminoglyoxims* mit *Phenylisocyanat*, F. 179—180° (Zers.). — *Dicarbanilid*eriv. des  $\beta$ -Phenylaminoglyoxims,  $C_{22}H_{19}O_4N_5$ , aus  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim u. *Phenylisocyanat*, F. 190° (Zers.). — *Dicarbanilid*eriv. des *1-Benzoyl- $\beta$ -phenylaminoglyoxims*,  $C_{29}H_{29}O_5N_5$ , aus dem *1-Benzoylderiv.* des  $\beta$ -Phenylaminoglyoxims u. *Phenylisocyanat*, F. 185° (Zers.). *Tricarbanilid*eriv. des *Oxims* des *Benzoylformoxyamidins*,  $C_{29}H_{24}O_5N_6 = C_6H_5 \cdot C(:NOCONHC_6H_5) \cdot C(NHOCNHC_6H_5)(:NCONHC_6H_5)$ , aus dem  $\alpha$ -Phenylaminoglyoxim (*Oxim* des *Benzoylformoxyamidins*),  $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(NHOH)(:NH)$  (vgl. C. 1932. I. 1098) mit *Phenylisocyanat*, F. 161—162° (Zers.). Wird durch w. verd. Alkalien zers. unter Bldg. von *Diphenylharnstoff* u. *Phenylaminofurazan*, F. 99° (vgl. C. 1923. III. 1489). (Gazz. chim. Ital. 62. 139—47. Febr. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

E. Durio und M. A. Rollier, *Untersuchungen über Dioxime*. 86. Mitt. (85. vgl. vorst. Ref.) Vff. schlagen vor, das von deutschen Autoren gebrauchte Wort „Disproportionierung“ durch „disassociazione“ zu übersetzen, um eine Rk. zu bezeichnen, bei der 2 Moll. einer Verb. sich unter Einw. des Erhitzens oder eines Katalysators in 2 Moll. anderer Verb. umwandeln, gewöhnlich nach dem Schema: 2 ABC  $\rightarrow$  ABB + ACC. Es werden Beispiele aus dem Gebiet der Dioxime angeführt, u. die Rk. wird qualitativ u. quantitativ untersucht bei den Isonitrosoketonen:



Es zeigt sich, daß Disproportionierung (disassociazione) nur erfolgt, wenn R u. R' beide aliph. sind. Beim Erhitzen mit verd. HCl oder  $H_2SO_4$  auf 30—50° erfolgt Disproportionierung bei folgenden Isonitrosoketonen:  $\beta$ -Oximino- $\gamma$ -oxobutan (*Isonitrosomethyläthylketon*),  $\gamma$ -Oximino- $\beta$ -oxopentan (*Isonitrosomethylpropylketon*),  $\beta$ -Oximino- $\gamma$ -oxopentan (*Isonitrosodiäthylketon*),  $\gamma$ -Oximino- $\beta$ -oxohexan (*Isonitrosomethylbutylketon*). Keine Disproportionierung findet statt bei folgenden Ketonen: *Isonitrososaceton*,  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -oxo- $\alpha$ -phenylpropan (*Isonitrosäthylphenylketon*),  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -phenylpropan (*Isonitrosomethylbenzylketon*),  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-tolylpropan,  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-methoxyphenylpropan,  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -oxo- $\alpha$ -p-äthoxyphenylpropan. Letzteres Isonitrosoketon,  $C_{11}H_{13}O_3N$ , wurde aus *p*-Äthoxybenzoldiazoniumchlorid u. *Isonitrososaceton* nach BORSCHÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 741) hergestellt. F. 134°. Daß die Disproportionierung als bimolekulare Rk. verläuft, zeigt Vf. experimentell am Beispiel des *Isonitrosomethyläthylketons*. (Gazz. chim. Ital. 62. 148—54. Febr. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

Julius von Braun, *Umformungen des Cocains*. II. (I. vgl. C. 1918. I. 549.) Vom Cocain ausgehend, konnte über die durch die erste Unters. bekannten Zwischenglieder XI, XII u. XIII das *Norhomotropin* XIV gewonnen u. weiter in XV u. IV verwandelt werden. Seine pharmakolog. Unters. (W. HEUBNER) zeigte im Gegensatz zu III kaum noch eine Analogie mit dem Cocain, ihre anästhesierende Wrkg. war minimal. Die Verhältnisse wiederholen sich, wenn man vom bicycl. Tropan- zum monocycl. Piperidinskelett übergeht. Die anästhet. Wrkg. von Verb. vom Typus A nimmt beim Entfernen von  $CO_2R$  aus dem Mol. genau so ab, wie beim Cocain, wenn es in Tropacocain übergeht, u. umgekehrt sind Verb. vom Typus B ebenso gegenüber Verb. vom Typus C schwächer, wie II gegenüber dem carboxäthylfreien  $\gamma$ -Benzoyloxypropyl-nortropan. —



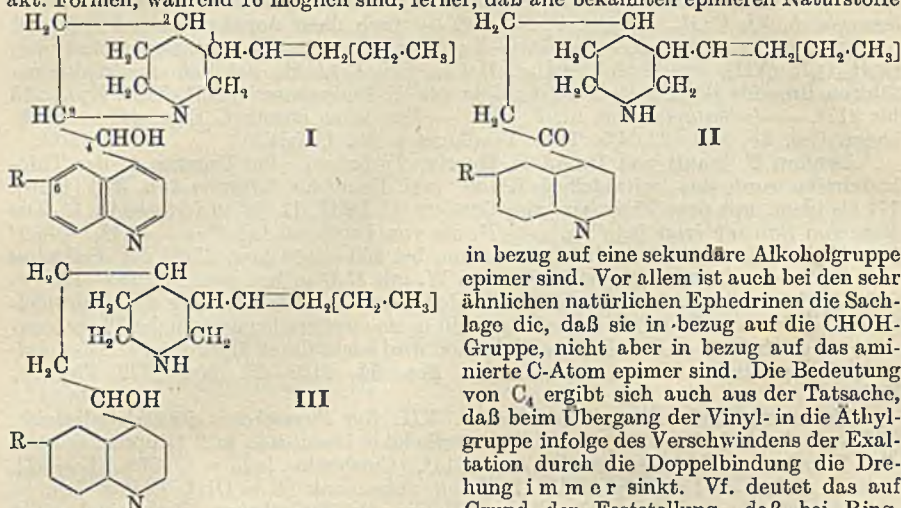


$C_{11}H_{21}O_3N$ , aus dem  $\beta$ -Piperidylcarbinol XVI +  $\beta$ -Jodpropionsäureester; Kp.<sub>0,3</sub> 146 bis 148°. — Gibt mit  $C_6H_5COCl$  das Chlorhydrat der Benzoylverb.  $C_{18}H_{25}O_4NCl$  (V); aus A., F. 187°, mit p-Nitrobenzoylchlorid sein p-Nitroderiv.,  $C_{18}H_{25}O_4N_2Cl$ , aus A., F. 164° u. mit  $SnCl_2$  u. NaOH die p-Aminobenzoylverb., Dichlorhydrat,  $C_{18}H_{28}O_4N_2Cl_2$ , F. 96°. Beide Acylderivv. besitzen nur sehr schwache anästhesierende Eig. —  $\alpha$ -Pipicolylalkin (XVII) gibt mit  $\beta$ -Jodpropionsäureester  $\alpha$ -Oxyäthylpiperidyl- $\beta$ -propionsäure-äthylester,  $C_{12}H_{23}O_3N$ ; Kp.<sub>0,2</sub> 145—147°. — Chlorhydrat der Benzoylverb. VI,  $C_{18}H_{28}O_4NCl$ , F. 140°. — Chlorhydrat der p-Nitrobenzoylverb., F. 131°. — Dichlorhydrat der p-Aminobenzoylverb. VI,  $C_{19}H_{30}O_4N_2Cl_2$ , F. 80—82°. — Auch diese Acylderivv. sind anästhet. nur ganz gering wirksam. — N-Methyl-N- $\gamma$ -benzoyloxypropyl- $\beta$ -aminopropionsäureester,  $C_{15}H_{23}O_3N$  (VII), aus 2 Moll.  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  + 1 Mol. des reaktionsfähigen Bromids  $Br \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  in der W.-Badkanone +  $C_6H_5COCl$  (Kp.<sub>15</sub> 215 bis 217°. — Jodmethylat, aus A., F. 124°. — Hat keine anästhet. Eig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 888—93. 4/5. 1932. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Lyndon F. Small und David E. Morris, *Thebainon*. Bei Unters. in der Thio-kodidreihe wurde das „schwefelfreie Keton“ (vgl. PSCHORR, LIEBIGS Ann. 373 [1910]. 17) als ident. mit dem *Thebainon* von SCHÖPF (C. 1931. II. 2879) festgestellt. — Die Base von SCHÖPF zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -45,7^\circ$ , die von PSCHORR  $[\alpha]_D^{28} = -46,4^\circ$ ;  $-46,9^\circ$  (in 95%ig. A.). — Beide Jodmethylate schm. bei 250—251° bzw. 251°; das Jodhydrat vom *Thebainon* (SCHÖPF) krystallisiert aus W. mit  $H_2O$  u. hat zwei FF. 163—165° u. 257—260° wie das „schwefelfreie Keton“-Jodhydrat. — Die Struktur des „schwefelfreien Ketons“ von PSCHORR ist so festgestellt u. eine weitere Isomerie in der *Thebainon*-reihe ausgeschaltet. — Das richtige *Thebainon* wird leicht durch Hydrolyse von  $\beta$ -Äthylthiokodid erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2122—23. Mai 1932. Virginia, Univ.) BUSCH.

Hermann Emde, *Über Diastereomerie*. VII. Zur Stereochemie der Chinaalkaloide. (VI. vgl. C. 1930. II. 3568.) Die 12 Chinaalkaloide lassen sich in 2 Gruppen ordnen, die Vinylbasen (Cinchonidin  $[\alpha]_D = -111^\circ$ , Cinchonin  $[\alpha]_D = +229^\circ$  [R = H], Cuprein  $[\alpha]_D = -175^\circ$ , Cupreidin Drehung unbekannt [R = OH], Chinin  $[\alpha]_D = -145^\circ$ , Chinidin  $[\alpha]_D = +237^\circ$  [R =  $OCH_3$ ] u. die Hydrobasen (Hydrocinchonidin  $[\alpha]_D = -98^\circ$ , Hydrocinchonin  $[\alpha]_D = +205^\circ$ , Hydrocuprein  $[\alpha]_D = -155^\circ$ , Hydrocupreidin  $[\alpha]_D = +255^\circ$ , Hydrochinin  $[\alpha]_D = -142^\circ$ , Hydrochinidin  $[\alpha]_D = +234^\circ$ ), die den Vinylbasen entsprechen, aber an Stelle der Vinylgruppe die Äthylgruppe enthalten. In I sind die Atome 1, 2, 3 u. 4 Asymmetriezentren, doch dürfte die geringe Asymmetrie bei 2 zur Drehung nichts Wesentliches beitragen. Da der arom. N des Chinolinrestes schwächer bas. ist als der alicycl. des Chinuclidinsystems, tragen die Monosalze der Chinaalkaloide die Säure an letzterem. Sie reagieren lackmusalkal., die mit 2 Moll. Säure hingegen lackmussauer, gegen Kongo neutral. Die Monosalze haben stets ein geringeres Drehvermögen als die Disalze; das Maximum liegt für starke Säuren bei etwas mehr als 2 Äquivalenten, für schwache erst bei großem Überschuß; das Drehvermögen nimmt bei weiterwachsender Säurekonz. wieder ab. Das zeigt Vf. noch am bisher nicht untersuchten Hydrocinchonidin. Diesen Effekt zeigen nur diejenigen Derivv., die das Asymmetriezentrum 4 mit der Carbinolgruppe enthalten. Denn die Chinatoxine (II), in denen  $C_3$  u.  $C_4$  nicht mehr asymm. ist, geben den Effekt nicht (z. B. dreht das Di-Salz des Hydrocinchonins so stark wie das Monosalz; vgl. auch HESSE, LIEBIGS Ann. 178 [1875]. 263) — wohl aber die ihnen entsprechenden Alkohole, die Chinicinole (III), wofür folgende Zahlen angeführt werden: (+)-O-Äthyl-dihydrocupreidin dreht als Base in A.  $[M_D] = +343^\circ$ , als Monosalz bzw. Disalz in W. 307 bzw. 620°; die analogen Zahlen sind für (+)-Dihydrochinicinol 286, 394, 609, für (+)-N-Methyldihydrochinicinol 321, 347, 605, für (+)-N-Äthyl-dihydrochinicinol 327, 335, 617. Da die Toxine gegenüber den biogenen Alkaloiden stark verminderte Drehung zeigen ( $[M_D]$  für Cinchonin +50, für Chinicin +149, für Hydrocinchonin +127, für Hydrocupreidin -20, für Hydrochinin -30°), können die Asymmetriezentren 1 u. 2 für die Drehung der Alkaloide nur von untergeordneter Bedeutung sein. Also ist  $C_2$  verantwortlich für den Säureeffekt u. für die Drehung der biogenen Alkaloide. — Analoges ergibt das Prinzip der opt. Superposition, das Vf. im Gegensatz zu FREUDENBERG (C. 1931. I. 3452) trotz des Fehlens einer allgemein gültigen Formulierung für wertvoll hält. Um übereinstimmende Zustände zu haben, werden die gut krystallisierten Dihydrobromide der Basen in W. verglichen. Es wurden an den Dihydrobromiden der folgenden 4 Paare die angegebenen  $[M_D]$  bestimmt: Cinchonidin -513, Cinchonin +744, Chinin -888, Chinidin +1021, Hydrocinchonidin -421, Hydrocinchonin +650, Hydro-

chinin —745, Hydrochinidin +953°. Der absol. Betrag der Rechtsdrehungen ist stets größer als der der entsprechenden Linksdrehungen. Im Sinne von HUDSON kann man die Differenzen der absol. Beträge als Summe des Beitrags  $a$  von  $C_4$  u. der Beiträge  $(b + c + d)$  der anderen Asymmetriezentren auffassen. Es ergibt sich dann, daß  $a > (b + c + d)$ , u. daß letztere Summe (bis auf das zweite Paar 67) annähernd konstant ist (116, 115, 104), woraus zu folgern ist: Die 12 Chinaalkaloide sind in bezug auf  $C_4$  paarweise epimer. Für diese Epimerie spricht auch das Vork. von stets nur 2 opt. akt. Formen, während 16 möglich sind, ferner, daß alle bekannten epimeren Naturstoffe



in bezug auf eine sekundäre Alkoholgruppe epimer sind. Vor allem ist auch bei den sehr ähnlichen natürlichen Ephedrinen die Sachlage die, daß sie in bezug auf die CHOH-Gruppe, nicht aber in bezug auf das aminierte C-Atom epimer sind. Die Bedeutung von  $C_4$  ergibt sich auch aus der Tatsache, daß beim Übergang der Vinyl- in die Äthylgruppe infolge des Verschwindens der Exaltation durch die Doppelbindung die Drehung immer sinkt. Vf. deutet das auf Grund der Feststellung, daß bei Ring-

systemen sich Liganden häufig so beeinflussen, als ob sie unter Ausschaltung des Ringes direkt miteinander verknüpft wären, durch Aufhören der Einw. der Vinyl- auf die sekundäre Alkoholgruppe, die beide Substituenten desselben Ringes sind. Auch die Drehungserhöhung durch Ersatz von Wasserstoff an  $C_2$  durch Methoxyl wird auf Grund einer solchen direkten Beeinflussung über den Chinolinring hinweg gedeutet. Die Ergebnisse widersprechen der bisherigen Auffassung in bezug auf das Asymmetriezentrum 3.

V e r s u c h e. Cinchonidin läßt sich vom anhaftenden — durch Fluoreszenzprobe leicht kenntlichen — Chinin am besten durch Krystallisation des Tetrasulfats aus W. oder der Base aus A. befreien. Das *Dihydrobromid*,  $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2 HBr$ , krystallisiert als Dihydrat aus höchstens 60° h. W. *Hydrocinchonidin* läßt sich von Hydrochinin durch Krystallisation der Base aus A. oder der Dihydrobromide aus W. befreien, was auch für andere Isomerenpaare das beste Trennungsverf. darstellt. Die reine Base, in W. fast unl., in absol. A. bei 20° 1:200 l., hat F. 237°. *Dihydrobromid*,  $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2 HBr$ , mit 2 H<sub>2</sub>O, krystallisiert monoklin hemiedr. (vgl. SPAENHAUER, C. 1931. I. 3239). *Hydrocinchonin*,  $C_{19}H_{24}ON_2$ , läßt sich im Gegensatz zu der Angabe von HESSE (LIEBIGS Ann. 214 [1882]. 5) bei 160° mit 25%ig. HCl (unter teilweiser Zers.) aus Hydrocinchonidin gewinnen; unverändertes Ausgangsmaterial wird als Monotartrat abgetrennt. F. 112°. *Chlorhydrat*,  $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HCl$ , aus der alkoh. Lsg. der Base u. essigesterischen HCl beim Eindunsten, F. 230° (Rotfärbung),  $[M]_D^{20}$  (in W.) +142°. — *Cinchonindihydrobromid*,  $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2 HBr$ . Aus der Base (Reinigung des käuflichen Prod. aus gewöhnlichem A.). Aus W. wasserfrei; rhomb. — *Hydrocinchonindihydrobromid*,  $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2 HBr$ . Aus der Base (aus A. F. 266°) mit HBr bei höchstens 60°. Aus W. wasserfrei. *Monochlorhydrat*,  $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HCl$ , krystallisiert mit 1,5 Mol. H<sub>2</sub>O,  $[M]_D^{20} = +515^\circ$ . — *Chinindihydrobromid*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2 HBr$ , krystallisiert mit 2 H<sub>2</sub>O, ebenso das leicht verwitternde *Hydrochinindihydrobromid*,  $C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot 2 HBr$ . *Hydrochininmonohydrobromid*,  $C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot HBr$ , krystallisiert gleichfalls mit 2 H<sub>2</sub>O. — *Chinindihydrobromid*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2 HBr$ , krystallisiert mit 2 H<sub>2</sub>O, *Hydrochinindihydrobromid*,  $C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot 2 HBr$ , mit 2,5 Moll. H<sub>2</sub>O (nimmt aus der Luft nur 2 Moll. H<sub>2</sub>O wieder auf); es bildet aus W. Nadeln. Hydrochinidin selbst fällt aus wss. Salzlsgg. mit NH<sub>3</sub> oder Alkalien mit 2,5 H<sub>2</sub>O aus. (Helv. chim. Acta 15. 557—76. 2/5. 1932. Basel u. Königsberg, Univ.)

BERGMANN.

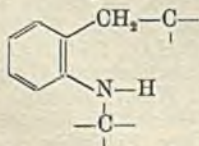


*Quebrachin*]. Wegen der Behauptung von WARNAT (C. 1931. II. 856), daß das *Isoyohimbin* von HAHN u. BRANDENBERG (C. 1927. I. 2550. 2551) mit *Yohimbin* ident. sei, wurden die Angaben über *Isoyohimbin* erneut nachgeprüft, d. h. die Aufarbeitung der techn. Endlaugen nach der gegebenen Vorschrift wiederholt. Jedesmal resultierte das völlig gleiche *Athylin* vom F. 243°. Auch die Verseifung u. Wiederveresterung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  führte zu Stoffen, die völlig mit denen übereinstimmten, die früher von HAHN u. BRANDENBERG angegeben worden waren. Abgesehen von der unterschiedlichen Verseifbarkeit, ist der überzeugendste Unterschied zwischen *Yohimbin* u. *Isoyohimbin* der F. ihrer Äthylne: 189 u. 243°. — *Isoyohimbin* ist somit weder mit *Yohimbin*, noch mit  $\alpha$ -*Yohimbin* ident. u. auch weiterhin als Nebenalkaloid des *Yohimbins* anzusehen. Die Unterschiede zwischen *Isoyohimbin* u. *Yohimbin* bzgl. der Krystallgestalt der Säuren u. deren Drehungen sind indessen derart gering, daß darauf keine Unterscheidung gegründet werden kann. — Was Vff. lange Zeit als *Yohimboensäure* annahm, waren die aus dem *Yohimbäthylin* vom F. 189° der Endlaugungewonnenen, langen Prismen, in denen auch die  $\beta$ -*Yohimboensäure* kristallisierte. — Die eingehende Unters. dieses  $\beta$ -*Yohimbins* hat ergeben, daß hier ein Gemisch von *Yohimbin* u. einem weiteren, noch nicht isolierten Alkaloid vorliegt. — Da bei den Unters. über die Identität von *Quebrachin* u. *Yohimbin* ebenfalls uneinheitliche *Yohimboensäure* benutzt worden war, ist der früher gezogene Schluß falsch; die von FOURNEAU u. PAGE (Bull. Sciences pharmacol. 21 [1914]. 7) festgestellte Identität von *Yohimbin* u. *Quebrachin* besteht zu Recht. — Als *Isomere des Yohimbins* existieren somit *Isoyohimbin*, *Alloyohimbin*, *Yohimben*, *Corynanthin*,  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -*Yohimbin*. In der Zusammenstellung von HAHN u. SCHUCH (C. 1930. II. 1085) braucht daher nur an Stelle von *Quebrachin* *Yohimbin* gesetzt zu werden, während  $\beta$ -*Yohimbin* zu streichen ist. — Drehung des *Isoyohimbins* ist in A. + 57,1°, in Pyridin + 108,8°.

Versuche. *Isoyohimbäthylin*, Vereinfachung seiner Gewinnung aus der techn. Endlaugung, wenn auf gleichzeitige Isolierung von *Yohimbin* u. *Alloyohimbin* verzichtet wird, vgl. Original; Krystalle, aus 50%ig. A., F. 243°. — Wird von 2-n., 4-, 6-n. u. 50%ig. KOH nicht angegriffen; gibt erst mit alkoh. KOH *Isoyohimboensäure*; Reindarst. über das *Anhydrid*; F. 268–269° (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +146^\circ$  (in 1%ig. Pyridinlsg.); *Yohimboensäure*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +138,8^\circ$ . — *Isoyohimbinchlorhydrat*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 299–300° (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +100^\circ$  (in W.,  $c = 0,93$ ). — *Yohimbinchlorhydrat*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +102,9^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). —  $\alpha$ -*Yohimbinchlorhydrat*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +55^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). — *Isoyohimbinbase*, aus 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 238° (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +108,8^\circ$  (in Pyridin,  $c = 1,01$ ). — *Yohimbin*, F. 235°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +107,9^\circ$  (in Pyridin). —  $\alpha$ -*Yohimbin*, F. 235°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9,3^\circ$  (in Pyridin);  $-22,5^\circ$  (in A.). — *Isoyohimbäthylin* aus 50%ig. A., F. 243° (Zers.). — *Yohimbäthylin*, F. 189°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 714–17. 4/5. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

Georg Hahn und Fritz Just, *Über Yohimbealkaloide*. VII. *Der oxydative Abbau des Diacetylyohimbins mit Salpetersäure*. (VI. vgl. C. 1930. II. 1085.) Der Abbau des *Diacetylyohimbins* mit  $\text{HNO}_3$  führt zu Bernsteinsäure u. einer zweiten Säure, deren Konst. auf synthet. Wege entschieden wurde: Der Ringschluß, der mit *o*-Toluidin u.  $\text{HNO}_2$  zum Indazol führt (vgl. v. AUWERS, C. 1920. III. 350), u. die nachträgliche Nitrierung bzw. der ebenso glatt verlaufende Indazolringeschluß, ausgehend vom *5-Nitro-o-toluidin*, führte zu einem Prod., das mit dem durch Decarboxylierung der Abbausäure gewonnenen ident. war. Danach ist die Abbausäure eine *6-Nitroindazolmonocarbonsäure*, deren  $\text{COOH}$ -Gruppe in 3 durch die Methylierbarkeit des Abbauesters bewiesen wird. — Es ist sehr unwahrscheinlich, daß der Indazolring als solcher bereits im *Yohimbinmol.* vorhanden ist. Näherliegend ist die Annahme, daß eine durch Abbau entstandene *o*-Aminophenyllessigsäuregruppierung durch die, bei der Rk. dauernd vorhandene  $\text{HNO}_3$ , eine Stabilisierung zum Indazolkomplex erfahren hat. Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine  $\text{HNO}_3$ -Oxydation von *Diacetylyohimbin* bei Ggw. größerer Mengen Harnstoff vorgenommen, wodurch die angenommene Wrkg. der  $\text{HNO}_3$  ausgeschlossen war; da so nur Bernsteinsäure, aber keine *Nitroindazolcarbonsäure* auftrat, ist die gemachte Annahme richtig. — Die Tatsache, daß nur aus *Diacetylyohimbin*, nicht aber aus *Yohimbin* selbst, *Indazolcarbonsäure* erhalten wird, legt einen Zusammenhang zwischen dem acetylierten N u. der Indazolbildung nahe nach folgendem Rk.-Mechanismus: Die am N sitzende Acetylgruppe ist außerordentlich säureempfindlich; sie wird in salpetersaurer Lsg. sofort abgespalten; die entstehende sekundäre



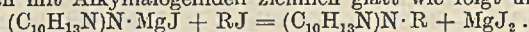
säure auftrat, ist die gemachte Annahme richtig. — Die Tatsache, daß nur aus *Diacetylyohimbin*, nicht aber aus *Yohimbin* selbst, *Indazolcarbonsäure* erhalten wird, legt einen Zusammenhang zwischen dem acetylierten N u. der Indazolbildung nahe nach folgendem Rk.-Mechanismus: Die am N sitzende Acetylgruppe ist außerordentlich säureempfindlich; sie wird in salpetersaurer Lsg. sofort abgespalten; die entstehende sekundäre

NH<sub>2</sub>-Gruppe wird nitrosiert u. schließt mit der schon vorhandenen CH<sub>2</sub>-Gruppe in o-Stellung am selben Benzolkern den Indazolring. Der in der Indazolcarbonsäure gefaßte N ist also der im Yohimbin als latent bezeichnete, der die anomale Acetylierung erfahren hat. — Die zum Indazol-Ringschluß notwendige CH<sub>2</sub>-Gruppe in o-Stellung zum latenten N ist anscheinend entsprechend nebenst. Formulierung schon vorhanden gewesen.

Versuche. *Diacylyohimbin* gibt mit verd. HNO<sub>3</sub> (1:1) auf dem W.-Bade *Bernsteinsäure u. 6-Nitroindazolcarbonsäure-3*. — *Monoaminumsalz der Bernsteinsäure*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N; aus CH<sub>3</sub>OH, F. 158—159°. — *Succinimid*, aus der Abbausäure vom F. 183° mit NH<sub>3</sub> bei 195°; aus Aceton, F. 123,5—124°. — *6-Nitroindazolcarbonsäure-3*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, gelbliche Krystalle, F. 245° (Zers.). Aus Eg. wird die Säure als Acetat C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH erhalten; F. 277—282° (Zers.). — *Athylester*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus dem Acetat in A. + HCl auf dem W.-Bad; F. 264—266°; l. in Soda u. 2-n. NaOH mit rot-oranger Farbe. — *6-Nitroindazolcarbonsäure-3* gibt bei 280—285° *6-Nitroindazol*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; Nadeln, aus h. Eg. + W., F. 178° (Zers.). — Die decarboxylierte Abbausäure gibt in 2-n. NaOH mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *1-Methyl-6-nitroindazol*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; aus A. + W., F. 159°. — *N-Methyl-6-nitroindazolcarbonsäureäthylester-3*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>; aus Nitroindazolcarbonsäureäthylester in 2-n. NaOH + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aus CH<sub>3</sub>OH, F. 178°. — Oxydationsverss. mit Yohimbin u. Yohimboasäure, ohne Harnstoffzusatz ausgeführt, ergaben keine 6-Nitroindazolcarbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 717—24. 4/5. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

A. Orechow und S. Norkina, *Über die Alkaloide von Anabasis aphylla*. IV. *Über N-Alkylderivate des Anabasins, sowie über das angebliche Vorkommen von Methylanabasin in Anabasis aphylla*. (III. vgl. C. 1932. I. 1667.) *N-Methylanabasin* wird durch Erhitzen des *Anabasins* mit H·CHO u. H·CO<sub>2</sub>H glatt erhalten. Bei durchgreifender Methylierung mit CH<sub>3</sub>J entsteht das *Hydrojodid des N-Methylanabasinjodmethylats*. Zur Darst. der höheren N-Alkylderiv. des Anabasins ist das übliche Verf. unter Verwendung der Alkylhalogenide wenig geeignet. Läßt man aber CH<sub>3</sub>MgJ auf Anabasin einwirken, so reagiert dieses als sek. Amin unter CH<sub>3</sub>-Entw. u. Bldg. von (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N)N·MgJ, welches sich mit Alkylhalogeniden ziemlich glatt wie folgt umsetzt:



So konnten *Methyl-, Äthyl-, Allyl- u. Benzylanabasin* mit befriedigenden Ausbeuten gewonnen werden. Diese Homologen sind farblose Öle u. unterscheiden sich von der Stammsubstanz durch ihre geringere Beständigkeit, indem sie sich bald unter Dunkel-färbung zers. ausen pharmakolog. verhalten sie sich in manchen Punkten anders. — Vff. haben sodann untersucht, ob *N-Methylanabasin* in *Anabasis aphylla* vorkommt. Sie haben große Mengen des Krautes extrahiert, aber keine Spur der Methylbase auffinden können, ebensowenig in „techn. Anabasinulfat“ der Alkaloidfabrik in Tschimkent. Demnach enthält *Anabasis aphylla* außer *Lupinin* u. *Anabasin* bestimmt keine andere niedrig sd. Base. Die Angaben von SMITH (C. 1932. I. 1668) sind zweifellos unrichtig. Das hier vorgeschlagene Verf. zur Isolierung des *N-Methylanabasins*, nämlich Ausäthern der wss. Lsg. des Alkaloidgemisches, ist völlig unbrauchbar. Verss. mit Gemischen von *Anabasin* u. seinem Methylderiv. haben ergeben, daß man sowohl aus der wss. als auch aus der äth. Schicht immer Gemische beider Basen zurückerhält. Ferner schm. das *Methylanabasinpikrat* nicht bei 222—223°, sondern bei 237—238°. SMITH hat wahrscheinlich ein Gemisch von *Anabasin* u. *Lupinin* in Händen gehabt.

Versuche. *N-Methylanabasin*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. 1. Je 1 Mol. *Anabasin*, 40%<sub>ig</sub>. Formalin u. H·CO<sub>2</sub>H 7 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, mit NaOH stark alkalisiert, ausgeäthert u. fraktioniert. 2. *Anabasin* mit 1 Mol. CH<sub>3</sub>MgJ umgesetzt, schließlich gekocht, nach Zugabe von CH<sub>3</sub>J über Nacht stehen gelassen, mit verd. HCl zers., mit NaOH alkalisiert, ausgeäthert usw. Kp., 121°, Kp.<sub>760</sub> 268°, D.<sub>20</sub> 1,0148, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5328, M<sub>D</sub> = 53,59, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -84,34°. *Pikrat*, aus Ä., F. 237—238° (Zers.). *Pikrolonal*, aus A. gelbe Nadelchen, F. 234—236° (Zers.). *Chloromercural*, aus W. Nadelchen, F. 129° (Zers.). In Ä. mit HCl-Gas das *Hydrochlorid*, krystallin, äußerst hygroskop. — *Hydrojodid des N-Methylanabasin-Py-jodmethylats*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Durch 4-std. Kochen von *Anabasin* mit CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>OH. Aus A. gelbliche Nadelchen, F. 245—247°. Wss. Lsg. stark lackmussauer. — *N-Äthylanabasin*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. *Anabasin* wie oben mit CH<sub>3</sub>MgJ, darauf mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br umgesetzt, 1-mal dest. Prod. in 10%<sub>ig</sub>. HCl mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. nitrosiert, nach längerem Stehen alkalisiert, ausgeäthert u. fraktioniert. Kp., 123—124°, D.<sub>20</sub> 1,0395, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -63,5°. *Pikrat*, aus W. gelbe Nadeln, F. 186—187°. *Pikrolonal*, aus W. gelbe Tafeln, F. 218° (Zers.). — *N-Allylanabasin*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ebenso mit C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br;

1-mal dest. Prod. mehrmals mit W. geschüttelt, wodurch das II. Anabasin entfernt wird.  $K_p$ , 123—124°,  $[\alpha]_D^{20} = -71,19^\circ$  in A. *Pikrat*, aus A., F. 189—190°. *Pikrolonat*, aus A., F. 195—197°. — *N-Benzylanabasin*,  $C_{17}H_{20}N_2$ . Mit Benzylchlorid. Rohprod. 1-mal fraktioniert, höhere Fraktion in 10%ig. HCl ausgeäthert, alkalisiert, wieder ausgeäthert usw.  $K_p$ , 170—171°, zu Krystallen erstarrend, F. 47—48°,  $[\alpha]_D^{20} = -22,5^\circ$  in A. *Pikrat*, aus A., F. 185°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 724—29. 4/5. 1932. Moskau, Pharmazeut. Inst.)

LINDENBAUM.

I. E. Orlow, *Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Harmalin und Harmin*. Die Best. der 1. Dissoziationskonstante des Harmalins ließ sich dadurch ausführen, daß das Harmalin als solches ein Indicator darstellt, mit Umschlag bei  $p_H = 9,2$  bis 11,0. Das Ion ist gelb, die undissoziierte Verb. farblos. Bei  $p_H = 10$  ist das Harmalin zur Hälfte dissoziiert:  $K = 10^{-4,2}$ . Eine zweite Dissoziationskonstante des Harmalins existiert nicht; die Verb. ist also eine monovalente Base. Die Harminbase ist wl. in W. Die 0,00017 Mol.-Lsg. ist noch klar, die 0,00033 Mol.-Lsg. trübe. Die *K*-Best. erfolgte colorimetr., durch Best. des  $p_H$  einer Lsg. von 30 cem verd. 5 cem 0,01 Mol. Harmin-HCl + 0,5 cem 0,01-n. NaOH + 5 Tropfen Neutralrot.  $K = 10^{-6,05}$ . Eine zweite Dissoziationskonstante besitzt das Harmin nicht. (Bull. Wiss. Chem.-Pharm. Forsch.-Inst. [russ.] 1931. 277—81.)

SCHÖNFELD.

H. Wunschendorff und P. Braudel, *Chemische Untersuchung des Kaliumatractylats*. Aus der Wurzel der in den Mittelmeerländern sehr verbreiteten Distelart *Atractylis gummifera* L. hat LEFRANC (1869) ein Glykosid isoliert, welches die giftige Wrkg. der Wurzel verursachen soll, u. *Kaliumatractylat* (I) genannt. Später (1906) hat ANGELICO diesen Befund bestätigt. Über die Toxizität von I vgl. PITINI (C. 1920. IV. 614). Als Bruttoformel wird von LEFRANC  $C_{60}H_{106}O_{35}S_4K_4$ , von ANGELICO  $C_{30}H_{52}O_{18}S_2K_2$  angegeben. Beide haben festgestellt, daß I hydrolyt. in einen vergärbaren Zucker (wahrscheinlich Glykose), Valeriansäure,  $H_2SO_4$  u. eine harzige Substanz gespalten wird. — Vff. haben die Wurzel im wesentlichen nach der Vorschrift von LEFRANC verarbeitet. 1 kg lieferte 6,5 g rohes I, welches nach Umkrystallisieren aus 56-gradigem A. absol. rein war. Fast weiße, prismat. Kryställchen, bitter schmeckend, wl. in k., leichter l. in h. W. u. A., unl. in neutralen Lösungsm. Wss. Lsg. stark sauer. F. 172 bis 173° (bloc),  $[\alpha]_D = -64,39^\circ$  in 56-gradigem A. Entwickelt beim Erhitzen an der Luft nach Valeriansäure riechende Dämpfe, bläht sich bei 192° auf u. verbrennt. K. wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche u. ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. zunächst nicht, wohl aber nach mehrtägigem Stehen, schneller nach Kochen, sofort nach Zusatz von Mineralsäure; gleichzeitig Geruch nach Valeriansäure u. Trübung. Mit  $BaCl_2$  gibt die wss. Lsg. keinen, aber nach Zusatz von etwas HCl u. Kochen reichlichen Nd. von  $BaSO_4$ . Farbkr.: Mit konz.  $H_2SO_4$  gelb, orange, violett; mit FRÖHDES Reagens orangegelb, auf Zusatz von W. violett; mit konz.  $H_2SO_4$  u. darüber Formalin blauer Ring, Formalin blau,  $H_2SO_4$  blutrot; durch Erwärmen mit A. u. einem Stüchchen KOH, Zusatz von Resorcin u. W. schön grün. Beim Veraschen hinterläßt I 20,7%  $K_2SO_4$ . Zahlreiche Analysen nach Trocknen bei 100° ergaben die Bruttoformel  $C_{15}H_{25}O_9SK$ , also fast übereinstimmend mit den obigen Formeln. Das lufttrockene I enthält kein Krystallwasser. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 758—63. 1931.)

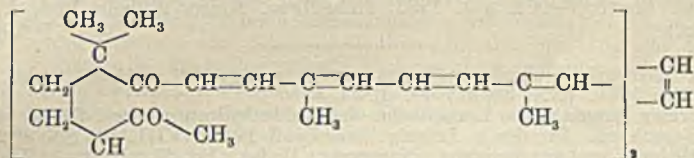
LINDENBAUM.

H. Wunschendorff und P. Braudel, *Kaliumatractylat*. (Vgl. vorst. Ref.) Das in wss. Lsg. stark saure *Kaliumatractylat* (I) löst sich in verd. NaOH u. Soda ( $CO_2$ -Entw.) u. enthält keine phenol. Funktion, sondern offenbar eine  $CO_2H$ -Gruppe, da es sich mit Phenolphthalein glatt titrieren läßt. Die einfache Bruttoformel (vorst. Ref.) ist also zu verdoppeln:  $C_{30}H_{50}O_{18}S_2K_2$ . — Um die Natur des Zuckers festzustellen, wurde I mit verd. HCl,  $H_2SO_4$  oder  $H_3PO_4$  2 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt, nach Erkalten vom unl. Harz filtriert, Filtrat zur Entfernung der Valeriansäure ausgeäthert, mit verd. NaOH neutralisiert u. der gel. Ä. verdampft. In der Lsg. wurde *d-Glykose* nachgewiesen; diese wurde auch in Substanz isoliert. Quantitative Bestst. nach BERTRAND ergaben 21,36%. Für obige Formel u. 1 Mol.  $C_6H_{12}O_6$  berechnen sich 21,43%. I wird auch durch Emulsion hydrolysiert. Die Rk. ist anfangs sehr schnell, wird dann langsamer u. bleibt schließlich stehen; nach 20 Tagen wurden 60% der berechneten Glykosemenge gefunden. — Die bei der Hydrolyse von I gebildete Valeriansäure kann durch Ausäthern oder Dampfdest. isoliert werden u. wurde mit Sicherheit identifiziert. Quantitative Bestst. durch Titrieren ergaben 12,06%; obige Formel verlangt für 1 Mol. Valeriansäure 12,14%. — Außerdem entstehen bei der Hydrolyse 42,4% eines gelblichen, in W. u. Ä. unl., in A. u. besonders in Alkalien ll. Harzes u.  $H_2SO_4$ . Letztere ist zweifellos esterartig an das Mol. gebunden u. sättigt außerdem das K ab, wie sich aus dem Gemisch

des beim Veraschen verbleibenden  $K_2SO_4$  ergibt. Die hydrolyt. Spaltung von I kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:  $C_{30}H_{50}O_{15}S_4K_2 + 4 H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_2 + 2 KHSO_4 + C_{15}H_{24}O_6$ . Die Bruttoformel von I kann aufgel. werden in  $C_{18}H_{29}(CO_2H)(O \cdot C_6H_{11}O_5)(O \cdot SO_3K)_2(O \cdot CO \cdot C_4H_9)$ . (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 764—70. 1931. Algier, Fac. de Méd. et de Pharm.)  
LINDENBAUM.

**C. Charaux und J. Rabaté**, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung der Gattung Salix*. IV. *Chemische Konstitution des Salipurposids*. (III. vgl. C. 1931. II. 1710.) *Salipurposid*,  $C_{21}H_{22}O_{10}$ , u. *Salipurpol*,  $C_{15}H_{12}O_8$ , enthalten 2 H weniger als Phloridzoxid,  $C_{21}H_{24}O_{10}$ , u. Phloretin,  $C_{15}H_{14}O_5$ . Letzteres wird bekanntlich durch Alkalien in Phloroglucin u. Phloretinsäure (p-Hydrocumarsäure) gespalten u. besitzt die Konst. (p)  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_3^{2,4,6}$ . — Vff. haben daraufhin das Salipurpol der alkal. Spaltung unterworfen. Diese gelang glatt durch  $2\frac{1}{2}$ -std. Kochen von 0,4 g mit 3 g KOH u. 10 cm W. Lsg. genau neutralisiert, etwas  $NaHCO_3$  zugeben u. ausgeäthert. Der Extrakt lieferte *Phloroglucin*, F. 222° (bloc). Aus der wss. Lsg. wurde durch Ansäuern u. Ausäthern p-Cumarsäure,  $C_6H_5O_3$ , erhalten, aus W. (Kohle) Krystalle, F. 226°. Ein Vergleichspräparat wurde nach dem von BOUGAULT (Dissert., Paris 1902) angegebenen Verf. durch Kochen von Aloo mit verd. NaOH dargestellt. Ferner wurden beide Präparate durch Na-Amalgam in h. wss. Lsg. zu p-Hydrocumarsäure, F. 129°, reduziert. Salipurpol besitzt folglich die Konst. (p)  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_3^{2,4,6}$ , u. Salipurposid wäre als *Dehydrophloridzoxid* zu bezeichnen. — Vers. am Hund haben ergeben, daß Salipurposid, gleich dem Phloridzoxid, starke Glykosurie hervorruft. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 814—20. 1931.)  
LINDENBAUM.

**Richard Kuhn und Hans Brockmann**, *Über die ersten Oxydationsprodukte des  $\beta$ -Carotins*. (Vgl. C. 1932. I. 3073.)  $\beta$ -Carotin gibt mit kleinen Mengen Chromsäure unter gelinden Bedingungen tieffarbige Oxydationsprodd., die durch Angriff auf die endständigen Doppelbindungen des konjugierten Systems entstehen. Die für 1,5-Sauerstoffatome berechnete Menge  $CrO_3$  gibt 10% eines  $\beta$ -Oxycarotins,  $C_{40}H_{58}O_3$  (F. 184°), orangefarbene Nadeln mit blauem Metallglanz (aus Bzn. mit Methanol), das drei scharfe Banden zeigt (in Hexan 476, 446, 419; bzgl. Benzin, Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , vgl. das Original).



Diazomethan u. Hydroxylamin reagierten nicht,  $SbCl_3$  gibt in Chlf. eine tiefblaue Lsg. (Bande bei 589  $\mu\mu$ ). Bei der Verteilung zwischen Benzin u. 90%ig. Methanol bleibt  $\beta$ -Oxycarotin in ersterem; nach der Methode von ZEREWITINOFF gibt es reichlich 1 Mol. Methan. Aus Bzl.-Benzin wird es an  $Al_2O_3$  adsorbiert, nicht dagegen an  $CaCO_3$ . An letzterem bleibt ein dunkelrotes Oxydationsprod. (Nadeln, nach wiederholter Adsorption aus Bzl.-Methanol) vom F. 233°, das in 90%ig. Methanol bei der Verteilung geht, in Benzin bei 471, 443, 417  $\mu\mu$  u. nach Zusatz von  $SbCl_3$  bei 487  $\mu\mu$  absorbiert.  $\beta$ -Oxycarotin zeigt starke Vitamin A-Wrkg. — 5 g pro Tag u. Ratte wirken kaum schwächer als  $\beta$ -Carotin. Im  $\beta$ -Oxycarotin ist noch ein Iononring vorhanden, der bei der Autoxydation u. weiteren  $CrO_3$ -Oxydation durch Veilchengeruch kenntlich wird. Ein Iononring kann offenbar ohne Verlust der Wrkg. im Carotin verändert werden. — Mit 4 At. Sauerstoff (in Form von  $CrO_3$ ) gibt  $\beta$ -Carotin  $\beta$ -Carotinin,  $C_{40}H_{58}O_4$ , aus Bzl. u. Benzin carmesinrote, sechseckige Blättchen von blauem Glanz, F. 174—175°. Es geht bei der Verteilung in den Alkohol u. läßt sich aus Benzin durch  $Al_2O_3$  u.  $CaCO_3$  adsorbieren.  $SbCl_3$  gibt in Chlf. eine grünblaue Lsg. (Bande bei 452  $\mu\mu$ ). Methyl-MgJ, Diazomethan u. alkoh. Kali reagieren nicht, dagegen konnte ein *Dioxim*,  $C_{40}H_{58}O_4N_2$ , aus A. F. 198°, gewonnen werden. Obenstehende Formel erklärt, daß bei weiterer Oxydation kein Ionon auftritt u. daß Carotinin langwelliger als  $\beta$ -Carotin, ähnlich dem Lycopin absorbiert (in Hexan 500; 466; 436; bzgl. anderer Lösungsmm. vgl. das Original). Die Carbonyle zwischen Doppelbindungen u. quaternären C-Atomen reagieren offenbar nicht mit Hydroxylamin, wofür auch die Tatsache spricht, daß Carotinin u. sein Dioxim dieselben Absorptionsbanden haben. Carotinin hat keine Wachstumswrkg. Seine Gewinnung stützt die Annahme von KUHN u. WINTERSTEIN (C. 1932. I. 3049), daß die natürlichen Carotinoidcarbonsäuren Oxydationsprodd. der Carotinoide mit





stattfindet. Wenn eine Abstufung dieses Materials erforderlich ist, so sollen die kleineren Partikel zu unterst liegen, wo geringere Filmbldg. herrscht. Die Geschwindigkeit des Durchflusses ist das beste Mittel zur Kontrolle der Kontaktzeit u. Reinigung. Innerhalb gewisser Grenzen wird durch langsames Durchfließen einer hochkonz. Lsg. die Kontaktzeit stärker vergrößert als bei umgekehrten Bedingungen. Bei Verlängerung der Kontaktzeit kann die Geschwindigkeit des Durchflusses ohne Verminderung der Reinigung vergrößert werden. Wachstum u. Wrkg. eines Films sind abhängig von bestimmtem P- u. N-Geh., z. B. C/N = 15 u. C/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 10. N-Fixierung findet im Filter statt, bewirkt aber das Wachstum eines Films von geringem N-Geh. u. schwacher Reinigungskraft. Ein niedriges Verhältnis von C/N u. hohe Konz. an organ. Substanz fördert schnelle Entw. des Films u. Erreichen großen Reinigungsvermögens; wegen der starken Filmentw. sollten diese Bedingungen nach Möglichkeit nur in den ersten Monaten der Filterbenutzung innegehalten werden. Bei einem Verhältnis C/N = 15 oder geringer bewirkt ein Filter von 5 Fuß Tiefe, gefüllt mit grobem Kiessand oder Klinkersteinen, vollkommene Reinigung einer 0,2%ig. Zuckerlsg. bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 100 Gallons pro Yard u. Tag. Ist C/N = 50—100, so wäre ein tieferes Filter erforderlich, doch werden durch Zufügung von N bessere Resultate erzielt als durch Vertiefung des Filters. (Biochemical Journ. 25. 1419—46. 1931. Rothamsted, Experimental Station, Department of General Microbiology.) KOBEL.

### E., Enzymchemie.

**Peter Rona, Nelly Neuschwander-Lemmer und Harry Fischgold, Dilatometrische Untersuchungen bei Fermentprozessen. II. Mitt. Studien an Di- und Trisaccharidspaltungen.** (I. vgl. C. 1931. II. 1151.) Für die fermentative Lactose- u. Cellobiosespaltung durch *Emulsin* wurde pro Millimol eine Volumenabnahme von 4,2 cmm gefunden. Bei der Spaltung von *Raffinose* durch *Emulsin* in *Galaktose* u. *Saccharose* betrug die Volumenabnahme 4,04 cmm pro Millimol, während sie bei der Spaltung von *Raffinose* durch *Saccharase* oder verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *Fructose* u. *Melibiose* 6,5 bzw. 6,4 cmm pro Millimol betrug. Die dilatometr. Unters. der Maltosespaltung u. Synthese in konz. Säuren (BLEYER u. SCHMIDT) ergab bei Verss. mit 22-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowohl bei der „Synthese“, als bei der „Spaltung“ eine Volumenzunahme, bei Verss. mit 10-, 8,3-, sowie 7,1-n. HCl bei der Synthese eine Volumenzunahme, bei der Spaltung eine Volumenabnahme, doch konnte die Einstellung eines Gleichgewichtes auch hier nicht beobachtet werden. Die Volumenabnahme bei Spaltung von *Cellobiose* u. *Lactose* durch ca. 8-n. HCl ist erheblich geringer, als bei der fermentativen Hydrolyse. — Die Unters. der Volumenänderung bei der *Mutarotation* ergab für *Galaktose* u. *Glucose* die folgenden Werte:

	Volumenwert der Mutarotation von der α-Form zum Gleichgewicht	Volumenwert der Mutarotation von der β-Form zum Gleichgewicht	Daraus berechneter Volumenwert der Umwandlung der α-Form in die β-Form
Galaktose . . . . .	-0,345	+0,056	0,401
Glucose . . . . .	+0,249	-0,148	0,397

Der Volumenwert für die vollkommene Umwandlung der einen Modifikation in die andere ist also bei Galaktose u. Glucose der gleiche. Unter Einbeziehung des Mutarotationswertes des glucosid. verknüpften Zuckers in die Volumenwerte der Spaltung ergibt sich, daß die Volumenwerte der Disaccharide, die in einfach glucosid. Bindung miteinander verknüpft sind, nahe beieinander liegen (3,5—4,26 cmm pro Millimol), u. daß bei den doppelt glucosid. verknüpften Zuckern (*Saccharose*, *Raffinose*) der Wert wesentlich höher liegt (6,25—6,75). (Biochem. Ztschr. 247. 257—74. 27/4. 1932. Berlin, Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ., Charité.) KOBEL.

**R. Ammon, Die synthetisierende Wirkung von Fermenten.** Es wird an Hand der vorliegenden diesbezüglichen Arbeiten gezeigt, daß sehr wahrscheinlich die fermentative Synthese eine Umkehrung der Hydrolyse ist, welcher ersterer derselbe Fermentreaktionsmechanismus zugrunde liegen muß wie der letzteren. (Angew. Chem. 45. 357—59. 21/5. 1932. Berlin, Univ., Pathol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Juozas Osja Giršavičius, Einige Eigenschaften des Enzyms Glyoxalase.** Nach früheren Unters. (vgl. C. 1930. II. 3585) darf die Wrkg. der Glyoxalase nur an der Bldg. der Rk.-Prod. (Milchsäure bzw. Mandelsäure) gemessen werden, da Methylglyoxal bzw. Phenylglyoxal mit vorhandenen Proteinen reagieren. Die Säure wird

mit Amylalkohol extrahiert u. polarimetr. bestimmt, wobei die Drehung durch Zusatz von Uranylacetat (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Lsg. in 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. NaOH) nach WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 2892) erhöht wird. — Toluol scheint die Glyoxalase zu hemmen. — Im Gegensatz zu KUHN u. HECKSCHER (C. 1927. I. 612), welche optimale Wrkg. bei  $pH = 8,2$  fanden, wird das  $pH$ -Optimum zwischen  $pH = 6$  u. 7 gefunden. (Biochemical Journ. 26. 155—61. 1932. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

**J. Stanley Kirk** und **J. B. Sumner**, *Krystallisierte Urease. Herstellung von Mchl aus Jackbohnen*. Es wird eine (von F. A. LENTZ, Berlin) gebaute Mühle mit Mahlscheiben aus Porzellan beschrieben. Bei Verwendung dieser Mühle wird jede Verunreinigung durch Schwormetalle sowie das Heißwerden des Mahlgutes vermieden. Mit der Mühle ist ein kleiner Sichter verbunden. — Vor dem Mahlen sollen die Jackbohnen in dünner Schicht auf einem Tuch ausgebreitet u. 2 Wochen bei 75° F (23,9° C) getrocknet werden. Dann werden sie auf einer Kaffeemühle grob gemahlen, u. die Schalen entfernt. Erst dann wird auf der Porzellanmühle unter ständigem Absichten des feinen Mehles gemahlen. (Ind. engin. Chem. 24. 454—55. April 1932. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) HESSE.

**Henry Tauber** und **Israel S. Kleiner**, *Studien über krystallisierte Urease*. IV. Die „antitryptische“ Eigenschaft der krystallisierten Urease. (III. vgl. C. 1931. II. 3499.) Im Gegensatz zu den früheren Befunden der Vff. hatten WALDSCHMIDT-LEITZ u. STEIGERWALD (C. 1932. I. 2961) gefunden, daß krystallisierte Urease durch Trypsin nicht inaktiviert wird. Diesen Befund bestätigen Vff. (für Trypsin u. 0,5-mol. Phosphatpuffer bei  $pH = 7$ ). Jedoch haben WALDSCHMIDT-LEITZ u. STEIGERWALD den von Vff. wie auch von SUMMER vorgenommenen Zusatz von Gummi zu den Ureasesgg. unterlassen. In Ggw. von Gummi, der Urease in Lsgg. vor Inaktivierung beim Stehenlassen schützt, wird aber die Urease durch Trypsin (u. in besonders starkem Maße durch gereinigtes Trypsin) zerstört. Es ergab sich, daß akt. Trypsin u. auch durch Kochen inaktiviertes Trypsin als Schutzkolloide für die Urease wirken. Dadurch erklären sich auch die Befunde von WALDSCHMIDT-LEITZ, daß eine gummierte Ureaseslg. sich in Ggw. von Trypsin 3 Tage lang hält. — Vff. erklären diese Ergebnisse folgendermaßen. Eine hemmende Gruppe der Urease („Antitrypsin“) verbindet sich mit dem Trypsin unter Bldg. einer irreversibel inakt. Trypsinverb., welche die Urease nicht anzugreifen vermag u. welche ungeschwächte ureolyt. Wrkg. hat. In Ggw. von Gummi kann diese Verb. nicht gebildet werden, weil der Gummi sich mit einem Teil des Ureasemoleküls verbunden hat; die trypt. Wrkg. ist so nicht beeinträchtigt u. die Urease wird trypt. abgebaut. Diese Befunde sprechen für die Eiweißnatur der Urease. (Journ. gen. Physiol. 15. 155—60. 1931. New York, Homeopath. Medic. College u. Flower Hosp.) HESSE.

**Joseph Fine**, *Über den Einfluß von Serum auf Enzyme unter besonderer Berücksichtigung seiner Wirkung auf Trypsin*. Der Einfluß von Serum auf Enzyme kann folgendermaßen aussehen: 1. Das Serum enthält das Enzym. Hier zeigt sich eine deutliche Beschleunigung (z. B. Diastase). 2. Das Serum beschleunigt die enzymat. Wrkg., ohne das Enzym zu enthalten. Das ist wahre Beschleunigung (z. B. Invertase bei  $pH = 4$ ). 3. Das Serum enthält das Enzym, die Beschleunigung ist aber größer als seiner Menge entspricht (z. B. Lipase). 4. Das Serum hemmt das Enzym. — Die Wrkg. des Serums ist ausreichend erklärt durch  $pH$ -Änderung (z. B. Pepsin) oder durch Enzymadsorption durch die Serumproteine (Trypsin) oder durch beide Faktoren. Es besteht viel Ähnlichkeit zwischen der antitrypt. Wrkg. des Serums u. der Antitoxinwrkg. Beide — die immunolog. Antikörper u. Antitrypsin — sind Proteine, die durch Adsorption wirken u. beide steigen auf Injektion der entsprechenden „Antigene“ an. Jedoch ist diese Wrkg. bei Trypsininjektion nur schwach. Die Antikörper sind mit dem Globulin des Serums verbunden, Antitrypsin hängt hauptsächlich mit dem Albumin zusammen. Eine Analyse der freien u. Formolsäurezahlen zeigt, daß die hemmende Wrkg. des Serums bei Trypsin gegen die freie Säurebldg. gerichtet ist u. daß die anfänglich niedrige Formolsäureproduktion nur das Ergebnis des Fehlens von Substrat für die Peptidase des Trypsins ist. (Biochemical Journ. 25. 647—69. 1931. Freetown, Sierra Leone, West-Afrika, Sir ALFRED LEWIS JONES Lab.) WEID.

**P. Rondoni**, *Über den Einfluß der Phosphatide auf proteolytische Fermente*. Untersucht wurde der Einfluß von synthet. hergestellten (G. SCHICHT A. G., Aussig) Distearinlecithin u. Distearincephalin auf die verschiedenen Proteasen. Durch das Lecithin werden Proteinase sowie Carboxypolypeptidase gehemmt. Die Hemmung bezieht sich aber nur auf die Aktivierung durch Enterokinase; auf bereits aktiviertes Enzym ist

Lecithin fast ohne Einfluß. Cephalin hemmt die Proteinase sehr deutlich, ist aber ohne Wrkg. auf die Carboxypolypeptidase. *Dipeptidase* wird von beiden Phosphatiden deutlich u. fast in gleichem Ausmaße gehemmt. Gegen *Aminopolypeptidase* sind beide Phosphatide wirkungslos. *Kathepsin* wird bei Spaltung von Gelatine sowohl in Ggw. von H<sub>2</sub>S als in Ggw. von Glutathion durch die Phosphatide aktiviert. Lecithin wirkt aber nicht allein als Aktivator, sondern nur in Ggw. von H<sub>2</sub>S oder Glutathion; es kann also die Wrkg. der beiden Zookinasen nicht ersetzen. Die Wrkg. von Kathepsin auf *Clupein* wird durch Lecithin nicht beeinflusst. — Vf. meint, man könne annehmen, daß die Wrkg. der Phosphatide unspezif. u. rein physikal. ist u. auf Adsorptionsvorgängen zwischen kolloidalem Enzymträger u. Aktivator einerseits u. Substrat andererseits beruht. Da in den Zellen stets Phosphatide u. zwar in molekularen Verbänden mit Eiweiß u. Kohlenhydraten vorkommen, ist anzunehmen, daß alle Vorgänge, welche den Zustand der Phosphatide verändern, auch von Einfluß auf die Enzymwrkgg. sind. (Ztschr. physiol. Chem. 207. 103—10. 20/4. 1932. Mailand, Univ. u. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) HESSE.

J. B. S. Haldane und Kurt G. Stern, Allgemeine Chemie der Enzyme. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1932. (XII, 367 S.) 8°. = Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwiss. Reihe. Bd. 28. M. 22.—; geb. M. 23.50.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

Ernest Anderson, *Die Pflanzenkummis*. Kurze Übersicht der Kenntnisse über Entstehung, Zus., Eigg. (Journ. chem. Education 9. 853—58. Mai 1932. Tucson [Arizona], Univ.) SKALIKS.

Minoru Mashino und Shunsuke Nishimura, *Studien über die Zusammensetzung des Sojabohnenproteins nach der Butylalkoholextraktionsmethode*. Vff. untersuchten die Zus. des Sojabohnenproteins nach der Butylalkoholextraktionsmethode von DAKIN (Journ. biol. Chemistry 44 [1920]. 499). Sojabohnen wurden mit P Ae. extrahiert u. mit CH<sub>3</sub>OH gereinigt; das Prod. enthielt 62% Rohprotein u. wurde mit 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. Das zersetzte Prod. wurde mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisiert u. im Vakuum konzentriert, wobei als erstes Prod. Tyrosin kristallisierte. Das Filtrat wurde 97 Stdn. mit n-Butylalkohol extrahiert. Aus dem Extrakt wurden Arginin u. Histidin als Pikrolonate, Lysin als Pikrat aus dem mit Phosphorwolframsäure erhaltenen Nd. isoliert. Aus dem Filtrat des Aminosäurend. wurden Asparagin-, Glutamin- u. Oxyglutaminsäure isoliert. Leucin wurde aus dem l. Teil, Prolin aus dem unl. Teil des Butylalkoholextraktes isoliert. Aus Sojabohnen, deren Öl mit P Ae. extrahiert wurde, die aber nicht mit CH<sub>3</sub>OH nachgereinigt waren, ließen sich die Aminosäuren nicht durch Butylalkohol extrahieren. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 433B. Nov. 1931. Yoyohata.) SCHÖNF.

Minoru Mashino und Tadao Shishido, *Studien über die Zusammensetzung des Sojabohnenproteins nach der Estermethode*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Proteine der Sojabohnen wurden nach der Estermethode untersucht, indem der Vers. gemacht wurde, die Methylester der Aminosäuren aus Sojabohnenprotein zu destillieren. Die Bohnen wurden mit P Ae. vom Öl befreit, mit CH<sub>3</sub>OH gereinigt, mit 38%ig. HCl zers. u. dann auf bekanntem Wege weiter behandelt. Beim Verdampfen der äther. Lsg. der Methylester kristallisierte eine Verb. unbekannter Zus. vom F. 78° (monoklin), l. in W., Ä., CH<sub>3</sub>OH, Bzl., unl. in P Ae. Die Substanz des Mol.-Gew. 266 entsprach der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Die aus dem Sojaprotein isolierte Glutaminsäure hatte die [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 12,4°. Außerdem wurden Valin, Leucin, Prolin u. Phenylalanin isoliert. (Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 34. 433B—34B. Nov. 1931.) SCHÖNFELD.

Leopold Schmid und Erwin Kotter, *Der Farbstoff der Königskerzenblüten (Flores verbasci)*. Der Farbstoff der Königskerzenblüten erwies sich als α-Crocein. Der Name „Anthochlor“ ist also aus der Literatur zu streichen. Zur Isolierung des Farbstoffes werden die Blüten entweder mit sd. A. oder besser mit Eg. extrahiert. Aus der Eg.-Lsg. fällt das Glucosid des Farbstoffes mit Ä. in hellgelben Flocken aus. Nach Hydrolyse mit 10%ig. HCl wurde der Farbstoff durch Ausschüteln mit Ä. von der wss. Zuckerslg. getrennt u. mit Bicarbonatlg. der äth. Lsg. wieder entzogen. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung wurden 3,5 g Rohprod. aus 1 kg Blüten erhalten. Aus diesem Rohprod. läßt sich mit Bzl. ein cadmiumgelbes, lösliches Prod. abtrennen. Der zurückbleibende rote Farbstoff zeigte nach Umkrystallisieren aus Pyridin (Blättchen mit Metallglanz) den F. 284—285° (Zers.) u. erwies sich als α-Crocein. Aus-



Steigerung der Assimilation u. der Ableitung der Assimilate zur Folge, so daß sich eine Abhängigkeit der Assimilationsgeschwindigkeit von der Intensität der Stickstoffbindung durch die Knöllchenbakterien vermuten läßt. Blattfarbbestimmungen geben ein gutes Bild über die äußeren Hungererscheinungen der Leguminosen. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde Abt. A 24. 129—67. 1932. Breslau, Univ., Agrikulturchem. u. Bakteriolog. Inst.)

LINSER.

**J. Bodnár und Alexander Terényi**, *Biochemie der Brandkrankheiten der Getreidearten*. IV. Mitt. *Wirkungsmechanismus der Quecksilbersalze auf die Weizensteinbrandsporen* [*Tilletia Tritici* (Bjerk.) Winter]. (III. vgl. C. 1931. I. 1626.) Die Steinbrandsporen adsorbieren aus 0,01—0,1%ig. Lsgg. von  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$  u.  $Hg(CH_3CO_2)_2$  eine bedeutende Menge Hg (z. B. aus 0,1%ig. Lsgg. 3,65, 2,58, 10,15% Hg); aus  $Hg(CN)_2$ -Lsg. wird kein Hg adsorbiert. Die Hg-Adsorption ist irreversibel u. erfolgt nach der Gleichung  $x = k(e - x)^n$  wie bei den Cu-Salzlsgg. (vgl. l. c.). Sporen, welche Hg adsorbiert haben, keimen auf  $Ca(NO_3)_2$ -Lsg. nicht aus. Auf feuchtem Boden keimen die mit  $Hg(CH_3CO_2)_2$ , jedoch nicht die mit  $HgBr_2$  u.  $HgCl_2$  vorbehandelten. Das unterschiedliche Verh. hängt von der Lipoidlöslichkeit der Hg-Halogenide ab, welche in die Sporen eindringen u. diese abtöten. Bei  $Hg(CH_3CO_2)_2$  wird nur das Hg-Ion adsorbiert u. im Boden wieder ausgewaschen. Wegen der größeren Lipoidlöslichkeit ist  $HgBr_2$  auch giftiger als  $HgCl_2$ . Es tötet die Sporen schon in einer Konz. von 0,4% NaCl hemmt die Wrkg. des  $HgCl_2$  infolge Dissoziationsverminderung. (Ztschr. physiol. Chem. 207. 78—92. 20/4. 1932. Budapest, Kgl. Ung. Pflanzenbiochem. Inst.) GÜG.

**Georg Lockemann**, *Die Begründung der wissenschaftlichen Desinfektion durch Robert Koch*. Histor. Darst. (Angew. Chem. 45. 273—76. 9/4. 1932. Berlin, Inst. R. KOCH.)

SCHNITZER.

**Kunio Tanaka**, *Studien über die Wirkung von Metallen und Metallsalzen auf Mikroorganismen*. Die baktericide u. agglutinierende Wrkg. von Metallsalzen auf Bakterien ist abhängig von der Rk. des Mediums. Wenn die Acidität des Mediums größer ist als die des isoelekt. Punktes des Bakterienproteins, so geht die baktericide Wrkg. des Metallions verloren; bei zu stark alkal. Rk. wird das Metallion als Hydroxyd ausgefällt, so daß dadurch auch eine Verminderung der Wrkg. verursacht werden kann. Nur bei einer bestimmten Acidität ist die baktericide Wrkg. von Metallionen ihrer Konz. proportional. Unregelmäßigkeiten bzgl. der agglutinierenden u. baktericiden Wrkg. von Salzen können durch Zunahme der Acidität infolge Hydrolyse der Salze selbst erklärt werden. Die baktericide Wrkg. der stärker positiven Metallionen, wie Zn u. Pb, wird bei viel niedrigerer Acidität beeinflusst, als die der schwächer positiven Ionen, wie Cu. Die baktericide Wrkg. eines akt. Metallsalzes wird nur dann vermehrt durch Zufügung eines Metalls, das stärker positiv ist als das des Salzes, wenn es für die Wrkg. des akt. Metallions günstige Aciditätsbedingungen schafft. Grampositive Bakterien scheinen in ihrem Verh. gegenüber der baktericiden Wrkg. von Metallsalzen bei Aciditätsveränderungen des Mediums weniger empfindlich zu sein. (Journ. Biochemistry 13. 81—105. 1931. Tokyo, Imperial Univ., Bacteriological Inst.) KOBEL.

**Ph. Lasseur, M. Pierret, A. Dupaix und C. Maguitot**, *Bemerkungen über die baktericiden Fähigkeiten metallischen Silbers*. Bei der oligodynam. Wrkg. des Ag spielt die Form des Metallstückes keine Rolle, abgesehen von den Fällen, in denen die Form Ursache einer ungleichmäßigen Verteilung werden kann. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1024—26. 14/3. 1932.)

OPPENHEIMER.

**R. Etinger-Tulczynska und W. Ulrich**, *Über die keimtötende Wirkung von Gemischen verschiedener Monochlorderivate von Phenolhomologen*. Prüfung der Desinfektionswrkg. von Phenol, *p*-Chlor-*m*-kresol, Chlorxylenol u. Chlorthymol an verschiedenen Bakterienarten. Als überraschender Befund ergibt sich, daß die Gemische: Chlorxylenol + Chlorthymol, Chlorkresol + Chlorxylenol, Chlorkresol + Chlorthymol wesentlich höhere Desinfektionswirkungsgradwerte besitzen, als die Einzelbestandteile. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 113. 437—44. 16/1. 1932. Berlin, ROB. KOCH-Inst.) OPPENH.

**Alfred Bertho und Hans Glück**, *Über den Atmungsprozeß der Milchsäurebakterien*. Zur Unters. der *Dehydrase* erwiesen sich Milchsäurebakterien als besonders geeignet, da sie keine *Katalase* enthalten. Das Fermentmaterial bildeten die Stämme *Bact. acidophilus*, *Bact. Delbrücki* u. *Bact. iugurti*; als Donator wurde Glucose verwendet; die  $O_2$ -Aufnahme wurde manomet. gemessen. Der absorbierte  $O_2$  ging quantitativ in  $H_2O_2$  über. Nur bei sehr langen Verss. war weniger  $H_2O_2$  vorhanden, als dem absorbierten  $O_2$  entspricht, wahrscheinlich infolge Rk. des  $H_2O_2$  mit dem aus Zucker gebildeten Methylglyoxal. Die Atmung wurde durch zehnfache Variation des  $O_2$ -Druckes

nicht geändert, der *Q*-Wert (emm absorbierter O<sub>2</sub> pro mg Trockensubstanz u. Stde.) lag bei 30—40 u. stieg in Ausnahmefällen auf 100. *Cyanid*, *CO* u. *Urethan*, Stoffe, die die Atmung anderer Zellen hemmen, hemmen den O<sub>2</sub>-Verbrauch der Milchsäurebakterien nicht. *Jodessigsäure* hemmt die Atmung. Ebensowenig wie der O<sub>2</sub>-Verbrauch werden *Chinin*- u. *Methylenblau*red. durch CO, Cyanid oder Narkotika gehemmt. Die relativen Red.-Geschwindigkeiten für O<sub>2</sub>, Chinin u. Methylenblau verhalten sich bei *Bact. acidophilus* wie 1:4:2,5 u. sind ähnlich bei *Bact. Delbrücki*. Der respirator. Quotient CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ist 0,5, entsprechend der Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemäß der Gleichung: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O + 12O<sub>2</sub> = 6CO<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wogegen früher MEYERHOF einen respirator. Quotienten von 1 fand, was auf lange Vers.-Zeiten u. anderes Milieu zurückzuführen ist. Zur Frage, ob das Dehydrasesystem den Zucker direkt angreift oder nur C<sub>3</sub>-Verb., die aus dem Zucker entstehen, ist bemerkenswert, daß die Glykolyse in Ggw. von 1/500-n. Jodessigsäure vollständig gehemmt wird, während noch eine geringe meßbare Atmung stattfindet. Die Dehydrase greift also den Zucker direkt an, mindestens in dem Ausmaße, in dem die Atmung bei Jodessigsäurevergiftung noch besteht. Bei Zusatz von *Milchsäure* u. *Methylglyoxal* statt Glucose fanden Vf. eine geringfügige Atmung, *Dioxyaceton* u. *Glycerinaldehyd* wurden gut veratmet. Spektr. wurde festgestellt, daß in den verwendeten Milchsäurebakterien die in anderen Zellen sichtbaren Hämäne (Cytochrom) fehlen. Die Bakterien enthielten auch keine *Peroxydase* u. *Indophenoloxydase*. (LIEBIGS Ann. 494. 159—91. 20/4. 1932. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

KOBEL.

**Eudoxie Bachrach** und **Jeanne Roche**, *Die langdauernde Einwirkung von Kaliumchlorid führt zu einer Verlagerung des Wärmeoptimums für Hefezellen.* (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1023—24. 14/3. 1932.)

OPPENHEIMER.

**M. Giordani**, *Aktivierung des Gärungszyms durch Rubidiumchlorid.* Vom Co-Enzym getrennte Zymaselsgg. werden durch RbCl aktiviert, am stärksten in Ggw. von 0,035—0,049% RbCl. Höhere Dosen wirken zunehmend schwächer. (Annali Chim. appl. 22. 153—56. März 1932. Rom, Univ.)

OHLE.

**Béla Tankó**, *Über die Bildung von Acetoin durch Termobacterium mobile Lindner.* (Vgl. NEUBERG u. KOBEL, C. 1932. I. 3453.) *Termobacterium mobile* bildet wie Hefe aus Zucker in Ggw. von Acetaldehyd *Acetoin* (Acetylmethylcarbinol) (I). Die Bldg. von I wurde nachgewiesen mit heranwachsenden Mikroben sowie bei Verwendung von Massenkulturen. Vf. erzielte unter den von ihm verwendeten Versuchsbedingungen eine Überführung von rund 40% des zugefügten Acetaldehyds in I. I wurde nachgewiesen als *p-Nitrophenylsazon*, durch Überführung in *Diacetyl* nach LEMOIGNE-NACH NIEL u. durch Darst. des bisher nicht bekannten *2,4-Dinitrophenylsazons*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol-Eg. orangefelbe, sehr kleine Nadelchen vom F. 327°. *2,3-Butylenglykol* wurde nicht gefunden. (Biochem. Ztschr. 247. 482—85. 27/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biochemie.)

KOBEL.

**M. Giordani**, *Phosphorylierung der Galaktose.* I. Vf. weist nach, daß *Galaktose* in Ggw. von Glucose oder Fructose von untergäriger Bierhefe u. Reinkulturen von *Saccharomyces cerevisiae* vergoren wird. Fructose beeinflusst die Vergärbarkeit der Galaktose stärker als Glucose. Die günstigsten Bedingungen sind: 15 ccm einer 70%ig. Hefeaufschlammung auf 200 ccm einer höchstens 5%ig. Zuckerls., enthaltend 0,5% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. 0,2% NaHCO<sub>3</sub>; pH = 6,2—6,5. (Annali Chim. appl. 22. 148—53. März 1932. Rom, Univ.)

OHLE.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**Shinichi Okajima**, *Spektralanalyse von Metallen, besonders Schwermetallen, in verschiedenen Teilen von Organen bei Japanern.* Mit Hilfe der spektrograph. Methode werden die Organe qualitativ untersucht. Cu, Fe, Mn u. Zn, ferner Na, Ca, Mg, seltener Pb u. Hg werden wie bei Europäern verteilt gefunden. Außerdem ließ sich in Organen von Japanern Bi, Al u. Ag feststellen. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 13. 417 bis 426. 1931. Kioto, Univ., III. Med. Klin.)

OPPENHEIMER.

**G. Roussel** und **Dufour-Deflandre**, *Kupferreserven in der fötalen Leber bei den Wirbeltieren.* Histochem. Nachweis des Cu läßt sich durch *Diphenylcarbazid* erbringen (rötlich-violette Färbung infolge Bldg. einer Komplexverb.). (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 260—61.)

OPPENHEIMER.

**Dorothy Moyle Needham**, **Joseph Needham**, **Ernest Baldwin** und **John Yudkin**, *Eine vergleichende Untersuchung über Phosphagen mit Bemerkungen über den*

*Ursprung der Wirbelliere.* Systemat. Unters. über den Phosphatengeh. von Avertebraten. *Argininphosphat*, das in muskulären Teilen fast aller untersuchten Klassen u. Arten gefunden wurde, ist offenbar sowohl mit der Cilien-, als auch muskulären Tätigkeit verknüpft. *Kreatinphosphat* kommt nicht nur bei Wirbeltieren vor, sondern existiert auch schon bei Echinodermen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 110. 260—94. 1/4. 1932. Cambridge, Biochem. Lab.)

OPPENHEIMER.

**F. May**, *Beitrag zur Kenntnis des Glykogen- und Galaktogengehaltes (tierisches Sinistrin) bei Helix pomatia.* (II. Abhandlung.) (I. vgl. C. 1931. I. 3695.) Ein aus Weinbergschnecken isoliertes Polysaccharidgemisch, dessen Darst. eingehend beschrieben wird u. das nach früheren Unters. ein nur aus Galaktose bestehendes Polysaccharid enthielt, deshalb als *Galaktogen* bezeichnet, wurde auf die spezif. Drehung des nicht-invertierten u. des invertierten Materials, auf den Aschegeh. u. auf den Galaktosegeh. des invertierten Materials nach der Schleimsäuremethode von VAN DER HAAR untersucht. Die Auswertung der spezif. Drehungsbestst. des nichtinvertierten Polysaccharidgemisches u. der Schleimsäureanalyse ergab einen Galaktosegeh. von 17,45 bzw. 17,89%. Die Auswertung der Bestst. der Drehung des invertierten Polysaccharidgemisches zeigte, daß außer Glykogen u. Galaktogen keine weiteren Polysaccharide nach der PFLÜGERSchen Methode in der Weinbergschnecke isoliert werden können. Die aus dem Galaktogen gewonnene Galaktose wird als  $\beta$ -Galaktose angesehen. (Ztschr. Biol. 92. 319—24. 27/2. 1932. Erlangen, Physiol. Inst. d. Univ.)

MAHN.

**F. May**, *Über den Galaktogengehalt der Eier von Helix pomatia.* (III. Abhandlung.) (II. vgl. vorst. Ref.) Das aus den Eiern der Weinbergschnecke isolierte Polysaccharid (Gewinnung der Eier u. Darst. des Polysaccharides ausführlicher geschildert) erwies sich durch negativen Ausfall der TROMMERSchen u. Jod-Rk., durch Isolierung von Galaktosazon u. durch die folgenden quantitativen Bestst. als reines *Galaktogen*. Die Eier enthielten 6,02% Galaktogen, bezogen auf frische Substanz u. 37,8% Galaktogen, bezogen auf organ. Substanz der Eier. Die mittlere spezif. Drehung des Galaktogens wurde in Übereinstimmung mit früheren Verss. zu  $\alpha_D = -22,73^\circ$  u. die spezif. Drehung der aus invertiertem Galaktogen gewonnenen Galaktose zu  $\alpha_D = +53,6^\circ$  ermittelt. Bestst. des Galaktosegeh. im invertierten Galaktogen ergaben nach der Schleimsäuremethode 109,8% u. nach der Zuckerbest. von WILLSTÄTTER-SCHUDEL 108,9%. (Ztschr. Biol. 92. 325—30. 27/2. 1932. Erlangen, Physiol. Inst. d. Univ.)

MAHN.

**Arnold Weissberger** und **Herbert Bach**, *Über das Pigment der Goldfischhaut.* Kurze Mitt. über Verss. zur Isolierung. — Im Vakuumexsiccator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Schuppen u. Flossen geben ihr Pigment leicht u. vollständig an Petroläther ab. Die goldgelbe Lsg. zeigt mit  $\text{SbCl}_3$  Carotinoidrk. u. reagiert ebenso wie der nach dem Abdampfen des Lösungsm. hinterbleibende Rückstand mit Luftsauerstoff unter Bldg. eines farblosen Prod. Beim Behandeln der petroläther. Lsg. mit methylalkohol. Kali geht ein Teil des Pigmentes in die alkal. Schicht. Diese gibt ihn nach dem Ansäuern wieder an Petroläther ab. (Naturwiss. 20. 350. 13/5. 1932. Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.)

SKALIKS.

**M. Pickens**, **G. O. Spanner** und **L. Bauman**, *Die Zusammensetzung von Gallensteinen und ihre Löslichkeit in Hundegalle.* Der Durchschnittsgeh. von Gallensteinen an *Cholesterin* beträgt nach den vorgenommenen Reihenunterss. 94%. Die Löslichkeit der Gallensteine in Hundegalle beruht auf deren geringem Cholesteringeh. (Journ. biol. Chemistry 95. 505—07. März 1932. New York, Columb. Univ., Presbyt. Hosp.)

OPP.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**E. B. Womack** und **F. C. Koch**, *Versuche über die Extraktion des Hodenhormons aus Geweben und Angaben über die quantitative Verteilung des Hormons.* (Vgl. KOCH, C. 1931. I. 3367.) Während früher die tägliche Injektion von Extrakt aus 150—250 g Stierhoden für 1 Hahneneinheit notwendig war, genügt jetzt Extrakt aus 25—50 g. Diese Verbesserung ist durch die Verfeinerung der Kammwachstumsmethode u. durch weitere Reinigung des Extrakts erreicht worden. Diese immer noch sehr geringe Ausbeute konnte durch keine der zahlreich versuchten neuen Aufschlußwege (z. B. Säurehydrolyse, Trypsinverdauung) erhöht werden. Vielleicht ist ein Teil des Hormons in einer gebundenen Form vorhanden, die andere chem. oder physiol. Eigg. hat als das Hormon selbst. Eigenartigerweise ist der fötale Hoden relativ am hormonreichsten, es genügt hiervon etwa Extrakt aus etwa 15 g täglich; von 2 Jahre alten Tieren sind 15—20 g, von reifen Stieren 25 g u. von alten Tieren 25—50 g Hodengewebe erforderlich. In den Hoden von Schafböcken wurde nur sehr wenig Hormon



nachgewiesen. Der Geh. scheint nach der Jahreszeit zu schwanken. — Stierblut ist hormonarm, erforderlich Extrakt aus 600 cem täglich. — In pflanzlichen Gebilden konnte das Sexualhormon nicht aufgefunden werden. Untersucht wurden Weizen, Hefe, Spinat. (Endocrinology 16. 267—72. Mai/Juni 1932. Chicago, Univ., Dep. of Physiol. Chem.)

WADEHN.

**E. B. Womack und F. C. Koch**, *Der Hodenhormongehalt des Menschenharns.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Harn wird auf  $\frac{1}{5}$  eingengt, das Konzentrat mit 20 cem konz. Salzsäure auf 1 l ursprünglichen Harn versetzt, mit Bzl. einmal ausgeschüttelt u. dann im Extraktionsapp. mit frischem Bzl. 30—36 Stdn. ausgezogen. Die Bzl.-Extrakte werden unter vermindertem Druck völlig eingengt, der Rückstand wird in 100 cem Ä. pro l ursprünglichen Harn aufgenommen u. mit  $\frac{1}{10}$  Vol. 10%ig. Natronlauge kräftig durchgeschüttelt; die alkal. Abtrennung wird mit Ä. ausgezogen u. der Rückstand von den Ä.-Fraktionen in Öl gel. — Der Harn von Knaben unter 7 Jahren enthielt kein Hormon (Extrakt aus 600 cem Harn täglich), im Harn von jungen Männern (14—20 Jahre) war ebensoviel Hormon wie bei erwachsenen Männern. Der Harn reifer Frauen u. Schwangerer hatte denselben Geh. an wirksamer Substanz wie Männerharn. Theelin wirkt nicht auf den Hahnenkamm. (Endocrinology 16. 273—77. Mai/Juni 1932. Chicago, Univ., Dep. of Physiol. Chem.)

WADEHN.

**B. Frattini und M. Maino**, *Zur Frage der Isolierung des Testikelhormons.* (Vgl. BUTENANDT, C. 1932. I. 829.) Vff. behaupten, als Erste das Testikelhormon kristallisiert erhalten zu haben. Allerdings war bei ihnen 1 Hahneneinheit erst in 0,5 mg des Krystallisats enthalten, während bei BUTENANDT 0,0001 mg des Krystallisats 1 Hahneneinheit enthielt. (Angew. Chem. 45. 324—25. 30/4. 1932. Mailand, Inst. Biochem. Italiana.)

WADEHN.

**H. L. Fevold, F. L. Hisaw und S. L. Leonard**, *Die Hormone des Corpus luteum. Trennung und Reinigung der drei aktiven Substanzen.* (Vgl. C. 1930. II. 1238 u. 1931. II. 1307.) Es sind 3 Corpus luteum-Hormone zu unterscheiden: das *Relaxin*, das *Corporin* (ident. mit dem *Progestin* von CORNER) u. das *mucifizierende Hormon*. — Neutraler A. extrahiert Relaxin aus dem Corpus luteum-Gewebe nicht, wohl aber die beiden anderen Hormone. Angesäuertes A. (20 cem konz. Salzsäure pro Liter A.) extrahiert alle 3 Hormone. Zur Gewinnung des Corporins wird am besten sd. angesäuertes A. verwandt, Relaxin wird dadurch zerstört. — Die Trennung der 3 in einem Auszug befindlichen Hormone voneinander beruht darauf, daß Relaxin in 99%ig. A. unl. ist, während hierin die beiden anderen Hormone sich leicht lösen. Corporin löst sich in Ä. u. PAe., worin das mucifizierende Hormon sich nicht löst. — *Corporin* ist wenig l. in W., es ist gegenüber verd. Säuren auch bei Siedehitze beständig; sehr unbeständig ist es im alkal. Milieu bei  $p_H =$  über 9. Es ist empfindlich gegenüber  $O_2$ , sogar gegen Luft bei Raumtemp. — Das *mucifizierende Hormon* ist l. in Ä. u. Methylalkohol u. Pyridin, schwerer in Aceton. Es ist gut l. in W. bei  $p_H$  über 7, in saurem W. treten stabile kolloide Lsgg. auf. Mit Corporin u. Relaxin verglichen ist es verhältnismäßig stabil. Gegenüber Alkalien ist es aber ebenfalls empfindlich, so geht die Aktivität in Lsgg. von  $p_H$  über 9,5 allmählich zurück. Kurzes Kochen in saurer Lsg. schädigt nicht. In wss. Lsg. ist es gegen  $H_2O_2$  u. verd.  $HNO_3$  beständig. Formaldehyd, Benzoylchlorid u.  $HNO_3$  zerstören es. Pepsin u. Trypsin greifen es nicht an. Durch Pikrinsäure, Trichloressigsäure u. Gerbsäure wird das Hormon nicht ausgefällt. Diese letzteren Eigg. zeigen, daß das Hormon nicht den peptidähnlichen Charakter wie das Relaxin hat. — **Gewinnung.** Die neutralisierten u. filtrierten alkoh. Auszüge aus 1 kg Corpus luteum werden bei 40—50° u. vermindertem Druck zur Paste eingengt. Paste in 500 cem A. aufnehmen, Filtrat einengen, Rückstand in W. aufnehmen u. mit gleichem Vol. Aceton versetzen, die ausfallenden Phosphatide entfernen, Filtrat einengen u. Rückstand in A. lösen. Diese rohe Zubereitung enthält etwa 1000 Meerschweincheneinheiten Relaxin, 125 Ratteneinheiten mucifizierendes Hormon u. 30 Kanincheneinheiten Corporin. A.-Lsg. einengen, Rückstand mit 250 cem absol. A. ausziehen, mehrere Stdn. stehen lassen, das *Relaxin* setzt in Flocken ab, die leicht abzutrennen sind. Die Trennung des Corporins vom mucifizierenden Hormon verläuft nicht so glatt, da bei Ggw. von Lipoiden das letztere Hormon sich auch etwas in Ä. löst. Die alkoh. Lsg. wird nach der Entfernung des Relaxins auf ein kleines Vol. eingengt u. zum Konzentrat 100 cem Ä. gegeben. Der ausfallende Nd. enthält 60—70% des *mucifizierenden Hormons* u. fast kein Corporin. Der Nd. wird abentrifugiert u. in wenig Ä. gel. Die äth. Lsg. wird zur Trockne gebracht u. mit 100 cem trockenem Ä. ausgezogen; ein kleiner Nd. bleibt zurück, der mit dem ersten Nd. vereint wird. Durch mehrfaches Wiederholen

des Vorganges werden 90% des mucifizierenden Hormons abgetrennt. Der corporin-haltige Rückstand wird in 50 ccm Methylalkohol gel., die Lsg. in Eis gestellt u. Cholesterin ausgefroren. Zur methylalkoh. Lsg. 5 ccm W. geben u. dann 3-mal mit dem gleichen Vol. PAe. ausziehen. PAe.-Auszüge vereinen, mit 90%ig. Methylalkohol waschen; das *Corporin* ist in den Methylalkoholfraktionen erhalten. Methylalkohol verdampfen, Rückstand in PAe. lösen u. die Lsg. zur Entfernung der Fettsäuren mit verd. Alkali u. W. waschen. Das Endprod. ist akt. in 15—20 mg Dosis (entsprechend 25—50 g Gewebe). Es wird am besten in absol. A. im Dunkeln aufbewahrt. — Die absol. alkoh. Lsg., die das *mucifizierende Hormon* enthält, wird mit 3 Voll. Ä. versetzt, der Nd. verworfen. Lsg. zur Paste einengen u. diese in Eg. lösen. Zur Lsg. in Eg. werden 3 Voll. Ä. u. 4 Voll. PAe. gegeben. Das Hormon fällt in Eg. gel. aus. Diese Eg.-Lsg. abtrennen u. Eg. vorsichtig verdampfen. Es bleibt eine braune, wachsige M., von der 8 mg (verteilt in 4 Injektionen auf 4 Tage) wirksam sind. Das Hormon wird in absol. A. gel. aufbewahrt. Es hält sich so 1 Jahr lang unverändert. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 254—62. Jan. 1932. Univ. of Wisconsin, Dep. of Zoology.) WADEHN.

**George E. Johnson und Joanna Seiler Challans**, *Versuche mit Corpus luteum-Hormon bei ovariectomierten Ratten und Eichhörnchen*. Nach der Entfernung beider Ovarien kommt es bei der tragenden Ratte zum Abort, beim Eichhörnchen (*Citellus tridecemlineatus pallidus*) zur Resorption der Föten. Injektion von Corpus luteum-Extrakt nach CORNER konnte in der Mehrzahl der Fälle die Schwangerschaft bis zur Geburt aufrecht erhalten. (Endocrinology 16. 278—84. Mai/Juni 1932. Manhattan, Kansas, Kansas State Coll.) WADEHN.

**Hans Heller und Peter Holtz**, *Die Bedeutung der Hypophyse für den Geburtsablauf*. Am Ende der Schwangerschaft erfolgt eine vermehrte Abgabe von Pituitrin aus der Hypophyse, zugleich wird der Uterus für Pituitrin sensibilisiert. Am isolierten Meerschweinchenuterus wirkten eiveißfreie Vorderlappensexualhormonpräparate (Prolan, Prähormon) sensibilisierend für Pituitrin; kristallisiertes Östrin hatte keinen derartigen Effekt; Adrenalin erschläft den Uterus während des größeren Teils der Schwangerschaft, stimuliert ihn aber kurz vor der Geburt; die Steigerung des K.-Geh. in der TYRODE-Lsg. wirkt sensibilisierend. (Journ. Physiol. 74. 134—46. 8/2. 1932. Cambridge, Pharmacol. Lab.) WADEHN.

**R. T. Agnoli**, *Versuche über Hypophysenhormone*. IV. *Beziehungen zwischen Hypophysenhormon und Vitamin C*. Skorbut. Meerschweinchen erhielten verschiedene Hormonzubereitungen des Hypophysenvorderlappens, darunter Prolan u. Präphyson. Irgendeine Beeinflussung des Skorbutes war nicht wahrzunehmen. Zwischen den Hypophysenvorderlappenhormonen u. dem Vitamin C besteht kein Zusammenhang. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 44. 47—53. Jan. 1932. Genua, Univ., Pharmacol. Inst.) WADEHN.

**R. T. Agnoli**, *Versuche über Hypophysenhormone*. V. *Einwirkung der Hypophysenhormone auf die Keimung von Samen von Lupinus albus L.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Länge der Wurzeln keimender Lupinen wurde in verschiedenen Zeitabständen gemessen. Ein vom Vf. bereiteter Lipoidauszug aus Hypophyse hatte eine wachstumsbeschleunigende Kraft. Die übrigen Hormonpräparate, darunter Thyroxin u. ein Thymus-extrakt, hatten keinen Effekt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 44. 55—62. Jan. 1932.) WADEHN.

**A. Hughes Bryan und David W. Gaiser**, *Der Einfluß der Nahrung und des Wachstumshormons des Hypophysenvorderlappens auf die Wachstumsgeschwindigkeit von halbjungen Ratten*. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Ratten, die eine ausgesucht wachstumsfördernde Kost erhielten u. von denen ein Teil noch Wachstumshormon erhielt, wurde geprüft. In einer zweiten Serie erhielten Ratten n. Futter u. ein Teil von ihnen ebenfalls Wachstumshormon. Die mit Wachstumshormon behandelten Tiere wuchsen im Durchschnitt genommen in beiden Serien am schnellsten. — Die Wachstumsgeschwindigkeit wird von 3 Faktoren bestimmt: der Kost, dem Wachstumshormon u. einem Individualfaktor. Je zweckmäßiger die Kost u. je wirksamer das Wachstumshormon ist, um so schneller ist das Wachstum u. auch um so übereinstimmender ist es bei den verschiedenen Tieren. Der Individualfaktor spielt eine wesentliche Rolle. Es kommt nicht selten vor, daß einige nicht mit Wachstumshormon behandelte Tiere ebenso schnell wachsen wie die best wachsenden, mit Hormon behandelten Tiere derselben Kostgruppe. (Amer. Journ. Physiol. 99. 379—90. 1/1. 1932. Harvard Med. School, Lab. for Surg. Res.) WADEHN.

**Leo R. Himmelberger**, *Ein Schilddrüsenhormon im Blut und Harn bei Gravescher Krankheit*. Vorl. Mitt. Mäuse erhielten Harn oder Serum von Patienten mit GRAVESscher Krankheit injiziert. Die Leber dieser Tiere ist danach glykogenfrei. Diese Erscheinung ist diagnost von Wert. (Endocrinology 16. 264—66. Mai/Juni 1932. Flint, Mich., HURLEY Hosp., Lab. of Pathol. a. Bact.) WADEHN.

**Hykes**, *Der Einfluß des Thyroxins auf Seeigel*. (Vgl. C. 1930. II. 1240.) Die Einw. des Thyroxins wurde auch bei Embryonen in fortgeschrittenen Entwicklungsstadien untersucht. Seine Wrkg. war meist eine hemmende, doch waren auch Perioden, in denen es entwicklungsbeschleunigend wirkte, zu beobachten. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 333—36. 1931.) WADEHN.

**Ph. Barral und J. Roux**, *Enthält Insulin in sich selbst ein spezifisches Antigen?* Es ist möglich, Meerschweinchen mit gereinigtem Insulin (*Iloglandol* ROCHE) zu sensibilisieren, so daß sie bei einer zweiten Insulininjektion anaphylakt. Shock erleiden. Die Injektion von Serum oder Pankreaseiweiß brachte bei den mit reinem Insulin sensibilisierten Tieren eine anaphylakt. Wrkg. nicht hervor. Ebensovienig war ein anaphylakt. Effekt durch Insulininjektion zu erreichen bei Tieren, die mit Eiweißstoffen verschiedener Herkunft sensibilisiert worden waren. Insulin selbst scheint also ein spezif. Antigen zu enthalten. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 292—93. 1931.) WAD.

**Samuel Soskin**, *Ist die Existenz eines extrapankreatischen (zellulären) Insulins im Hunde nach der Pankreasentfernung erwiesen?* TUTTLE deutet die Resultate einer früheren Arbeit des Vf. dahin, daß sie die Existenz eines extrapankreat. Insulins erwiesen. Es werden eine Reihe von Gründen aufgezählt, wonach die Schlüsse TUTTLES irrtilmlich sind. (Science 75. 382. 8/4. 1932. Chicago, MICHAEL REESE Hosp.) WAD.

**D. B. Dill, H. T. Edwards, Marcel Florkin und R. W. Campbell**, *Eigenschaften des Hundeblutes*. Das Serum des Hundeblutes besitzt nur  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{5}$  des Pufferungsvermögens vom Menschenblut, dagegen haben die beiden Blutarten in toto das gleiche Pufferungsvermögen. Hunde- u. Menschenhämoglobin besitzen also den gleichen Pufferwert. Die Verteilung von Chloriden u. Bicarbonat zwischen Zellen u. Plasma ist in beiden Blutarten ebenfalls nahezu die gleiche. Hundeblut hat einen 4,8% höheren NaCl-Geh., u. die O<sub>2</sub>-Dissoziationskurve weicht von der des Menschenblutes etwas ab. Der CO<sub>2</sub>-Druck des arteriellen Blutes ist bei Mensch u. Hunde ungefähr gleich hoch, doch ist letzteres etwas stärker sauer u. hat ein geringeres CO<sub>2</sub>-Bindungsvermögen. Die Fähigkeit der Hunde, besser O<sub>2</sub> von den Lungen zu den Geweben zu transportieren, ist mit den Eigg. des Blutes nicht zu erklären. (Journ. biol. Chemistry 95. 143—52. Febr. 1932. Boston, Harvard Univ., Fatigue Lab.) OPPEHEIMER.

**Ralph G. Smith und Helen R. Sternberger**, *Diffusibles und nichtdiffusibles Calcium im Blutserum nach intravenöser Injektion von Calciumsalzen*. Nach Injektion von CaCl<sub>2</sub> oder Ca-Gluconat- oder Ca-Lactatlgg. nimmt der Ca-Geh. im Serum zu. Hierbei ist das Verhältnis von diffusiblem zu nichtdiffusiblem Ca (bestimmt durch Ultrafiltration) gegenüber der Norm kaum verändert. Da der Proteingeh. sich nicht ändert, muß angenommen werden, daß das Serumeiweiß in der Norm keinesfalls mit Ca gesätt. ist, sondern die Fähigkeit hat, unter entsprechenden Bedingungen mehr Ca zu binden. Daß ein solcher Vorgang unabhängig von dem Austausch zwischen Blut u. Geweben ist, beweist der Befund des genannten Ca-Verhältnisses im Serum nach Zusatz von CaCl<sub>2</sub> in vitro. (Journ. biol. Chemistry 96. 245—57. April 1932. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. of Mat. med.) OPPEHEIMER.

**Eric Ponder**, *Über einige Korrekturen in den Gleichungen der Kinetik einfacher Hämolyse*. Zu exakter Best. des Hämolyseeffekts mit einfachem Lysin (*Saponin*) wird die Benutzung des Stufenphotometers (PULFRICH-ZEISS) empfohlen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für die Zeit-Verdünnungskurve werden mit den nach der Formel  $dP/dt = 0$  (wobei *P* Hämolyse in Prozenten, *t* die Zeit bedeutet) berechneten Werten verglichen. Die Divergenzen ergeben sich aus Verzögerungen bei der Mischung, die als Korrekturen einzusetzen sind. Einige weitere Ableitungen beschäftigen sich mit der Hemmungswrkg. durch Hämoglobin u. Plasma u. mit dem Lysinverbrauch (in diesem Falle Saponin) bei der Hämolyse. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 110. 1—17. 1/2. 1932. New York, Univ.) SCHNITZER.

**Eric Ponder**, *Kinetik der Hämolyse im Amboceptor-komplementsystem*. Quantitative Unterss. über *Immunhämolyse* mit Variation von Komplement- u. Amboceptor-dosis u. mathemat. Ableitung. Es ergibt sich, daß das hämolyt. System aus Amboceptor, Blutzellen u. Komplement als ein System eines einfachen Hämolysins betrachtet werden kann, in dem das Komplement auf Grund seiner Adsorption an die roten Zellen

als Hämolyysin, ähnlich dem Saponin wirkt. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 110. 18—45. 1/2. 1932. New York, Univ.) SCHNITZER.

**Ph. Barral und J. Rousset**, *Veränderungen im Schwefelgehalt des Harns im Verlauf generalisierter desquamativer Dermatosen.* (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 294 bis 295. 1931.) OPPENHEIMER.

**Margot Zeyen**, *Das Verhalten der Ameisensäureausscheidung im Harn nach Zufuhr von Histidin.* Ausscheidungswerte der Ameisensäure schwanken bei Stoffwechsellgesunden zwischen 8,7 u. 47,5 mg pro Tag (Mittel 27,9 mg). Verabfolgtes Na-Formiat erscheint bis zu 10% im Urin. Kleinere Mengen werden jedoch offenbar verbrannt. Bei Leberparenchymschädigungen mitunter höhere Ameisensäurewerte im Urin. *Histidinbelastung* führt nur nach größeren Mengen zu vermehrter Ameisensäureausscheidung. Stark vermehrte Ausscheidung bei einem Fall von Icterus simplex nach Zufuhr von 20 g *Glykokoll.* (Ztschr. klin. Med. 120. 128—40. 5/4. 1932. Berlin, Char., II. Med. Klin.) OPPENHEIMER.

**F. Reimann und F. Fritsch**, *Klinische und experimentelle Untersuchungen über die Bedeutung des in der Nahrung enthaltenen Eisen.* III. Mitt. (II. vgl. C. 1932. I. 3197; vgl. auch C. 1931. I. 3582.) An mehreren Vers.-Personen konnte gezeigt werden, daß eine Zufuhr großer Mengen von eisenreicher Nahrung (Leber) durch längere Zeit den Blutbefund eisenempfindlicher Anämien erheblich bessern kann. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Nahrungseisen u. Eisenpräparaten (FeCl<sub>2</sub>) besteht nicht. Das Nahrungseisen wird im Magendarmkanal in Ferroeisen umgewandelt, vorwiegend im Magen mit Hilfe von HCl u. Fermenten. Nur etwa 1/4—1/3 der Gesamteisenmenge der Nahrung wird in Ferroeisen übergeführt u. so verwertet. Nur das Ferroeisen scheint demnach für die Resorption u. weitere Verarbeitung im Organismus von Bedeutung zu sein. (Ztschr. klin. Med. 120. 16—39. 5/4. 1932. Prag, Deutsche Univ., Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**Oscar F. Boyd, Carlos L. Crum und J. F. Lyman**, *Über die Absorption von Calciumseifen und den Zusammenhang von Nahrungsfett und Calciumausnutzung bei der weißen Ratte.* Wenn junge Ratten, die täglich 30—40 mg Calcium zu speichern vermochten, zu einem sonst fettfreien u. Ca-armen Futtergemisch Calciumseifen in einer Menge entsprechend 37—56 mg Ca erhielten, war die Ausnutzung bei Calciumstearat 25%, bei Calciumpalmitat 38%, bei Calciumoleat 90%, bei einem Gemisch der Calciumseifen der Fettsäuren von Speck 72%, wobei im allgemeinen Ca u. die Fettsäuren in stöchiometr. Mengenverhältnis resorbiert werden. Bei Zulage der Ca-Seifen in Höhe von 20—32,5 mg ber. auf Ca war die Ausnutzung 45 bzw. 65 bzw. 91%. Wurde Fett u. Calcium (CaCl<sub>2</sub>) zusammen verabreicht, so stieg die Acidität im Darmtraktus, die Ca-Resorption wurde erhöht, ebenso diejenige des Phosphors, u. der Verlust an Seifen durch die Fäces verringerte sich. Es wird geschlossen, daß mäßige Mengen von Fett in der Nahrung eine günstige Auswrgk. auf die Resorption von Ca u. P haben durch Aufrechterhaltung eines günstigen Säuregrades im Darmtraktus u. daß Ca-Seifen der Palmitin- u. Ölsäure unter diesen Bedingungen gut ausgenutzt werden. (Journ. biol. Chemistry 95. 29—41. Febr. 1932. Columbus, Univ., Labor. Agricult. Chem.) SCHWAIB.

**Sotaro Kurisu**, *Eine experimentelle Untersuchung über die Wirkung von Vitaminmangel auf die Infektion von Ascaris lumbricoides und dessen Entwicklung.* Mit reifen Eiern von *Ascaris lumbricoides* wurden weiße Ratten u. Schweine bei entsprechender Fütterung infiziert. Aus den Beobachtungen ist zu entnehmen, daß der A-Mangelzustand eine Disposition der Tiere herbeiführt, in welcher ihre Widerstandsfähigkeit gegen diese Infektion merklich verringert ist. (Sei-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 10. 7—8. 1931. Kobe, Inst. f. Tropenkrankheiten.) SCHWAIBOLD.

**Emile André und Raoul Lecoq**, *Über die Reserven einiger Knorpelfische an Vitamin A und D.* Die Aktivität der Leberöle einiger Knorpelfische beträgt:

	Seymnus Lichia	Centrina vulpecula	Raja batis
Vitamin A . .	90	40	30
Vitamin D . .	40	35	25

wenn man die Wirksamkeit des Kabeljaulebertrans mit 100 festsetzt. Die antirachit. Wirksamkeit dieser Leberöle ist größer als die des Lebertrans eines Knochenfisches, des *Merluccius Merluccius* LINNÉ (RANDOIN, ANDRÉ u. LECOQ, C. 1928. II. 1684). Die Anwesenheit von Vitamin A u. D in der Leber der Knorpelfische scheint in keiner Weise die besondere Natur ihres Skeletts zu beeinflussen. Übrigens zeigt das Vorhandensein von knöchigen Gebilden, wie Zähnen u. Hautplatten, daß sie befähigt sind, n. Knochen-

gewebe hervorzubringen. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 912—14. 7/3. 1932.) WAGNER-JAUREGG.

**Sehei Ohsawa**, *Studien über Verbreitungsbefunde der Fettsubstanzen des Gehörorgans bei experimenteller Avitaminose A*. In den verschiedenen Teilen des Ohres von Ratten, die mit A-freiem Futter ernährt waren, wurden erhebliche Verschiedenheiten der Art der abgeschiedenen Fettsubstanzen gegenüber n. Tieren festgestellt. Die Menge war meist bei den Vers.-Tieren geringer. Die Ergebnisse werden als weiterer Beleg dafür angesehen, daß A-Avitaminose allgemeine Fettstoffwechselstörungen hervorruft. (Sci-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 10. 5—7. 1931. Tokyo, Jikeikai med. Fakult., histolog. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Leslie J. Harris**, *Über die Wirkungsweise des Vitamins D. Die Theorie über die Wirkung auf die Parathyreoidea: Klinische Hypervitaminose*. Aus zahlreichen eigenen, teilweise noch unveröffentlichten Arbeiten u. solchen anderer Autoren wird aufgezeigt, daß Vitamin D in verschiedener Dosierung u. bei verschiedensten Lebewesen eine Erhöhung der wirklichen Ca-Absorption (Aufnahme abzüglich der Gesamtausscheidung) bewirkt u. damit Hypervitaminose D einen unmittelbaren Gegensatz der Vorgänge bei der Hypo- u. Avitaminose darstellt. Da die Wrkg. des Hormons der Parathyreoidea nicht in einer Erhöhung der Ca-Absorption besteht, sondern die Hypercalcämie hierbei auf Kosten des Ca der Knochen herbeigeführt wird, muß angenommen werden, daß die Wrkg. des Vitamin D im wesentlichen nicht nur in einer Anregung der Parathyreoidea besteht. Die Wrkgg. der Hypervitaminose D sind beim Menschen die gleichen wie bei Vers.-Tieren, doch liegt beim Menschen die tox. Dosis nicht sehr weit von der therapeut. Die klin. Folgerungen aus diesen Ergebnissen werden aufgezeigt. (Lancet 222. 1031—38. 14/5. 1932. Cambridge, Univ., Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

**Etsuo Takamiya**, *Untersuchungen über das Vitamin D. III. Antirachitische Aktivierung von Ergosterin durch die Einwirkung von Ozon und Ausführungen über die chemische Natur von Vitamin D*. (Vgl. C. 1930. II. 2149; 1931. II. 1876.) (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 18—19. 1931.) SCHWAIBOLD.

**Walter Bauer, Alexander Marble und Dorothy Claflin**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von bestrahltem Ergosterin. I. Seine Wirkung auf den Calcium-, Phosphor- und Stickstoffstoffwechsel von normalen Personen*. An mehreren Versuchspersonen wurden vor u. nach Eingabe von bestrahltem Ergosterin eingehende Stoffwechsellunters. vorgenommen. Kleine Dosen (<30 mg täglich) hatten keinen merklichen Einfluß auf den Ca- u. P-Stoffwechsel. Dosen von 30 mg täglich verursachten alsbald Erhöhung der Ca- u. P-Ausscheidung mit den Fäces, während die entsprechenden Mengen im Harn sanken. Später sank die facale Ausscheidung u. erhöhte sich diejenige durch die Nieren. Das Ca- u. P-Gleichgewicht wurde nur wenig beeinflusst. Nach Aussetzen der Ergosterinzufuhr wurden diese Verhältnisse bald wieder n. Der Geh. des Serums an Ca u. P wurde durch die Ergosterintherapie nicht stark beeinflusst, die N-Ausscheidung wurde nicht beeinflusst, auch nicht die Menge des Cholesterins im Blutplasma. Durch Eingabe von täglich 30 mg bestrahlten Ergosterins traten keine unerwünschten Erscheinungen auf. (Journ. clin. Investigation 11. 1—19. Jan. 1932. Boston, Mass., General Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Walter Bauer und Alexander Marble**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von bestrahltem Ergosterin. II. Seine Wirkung auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel von Personen mit Calciummangelkrankungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) In einem Fall von Osteoporosis wurden durch Eingabe von bestrahltem Ergosterin verbunden mit einer Ca-reichen Ernährung sehr günstige Wrkgg. erzielt (Stoffwechsellunters.). Desgleichen wurde ein Fall schwerer Osteomalacie mit Tetanie (Störungen im Ca- u. P-Stoffwechsel) alsbald günstig beeinflusst. Ca- u. P-Absorption wurde in beiden Fällen stark erhöht. — Die Einw. auf Ca- u. P-Stoffwechsel wird bei solchen patholog. Verhältnissen mit niedrigeren Dosen erreicht als eine Einw. bei n. Personen. (Journ. clin. Investigation 11. 21—35. Jan. 1932.) SCHWAIBOLD.

**Walter Bauer und Alexander Marble**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von bestrahltem Ergosterin. III. Die Wirkung der Verabreichung von bestrahltem Ergosterin auf die Bildung von Knochenbälkchen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Durch entsprechende Verss. an Katzen mit Calciumphosphatmangel in den Knochen wurde festgestellt, daß bei Verabreichung eines an Ca reichen Futters die Zahl der Knochenbälkchen erhöht wird. Diese Erhöhung ist stärker, wenn außerdem noch bestrahltes Ergosterin gegeben wird. (Journ. clin. Investigation 11. 37—45. Jan. 1932.) SCHWAIBOLD.

**Walter Bauer, Alexander Marble und Dorothy Clafin**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von bestrahltem Ergosterin. IV. Bei Hypothyreoidismus.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Eingabe von täglich 5 mg an bestrahltem Ergosterin an Personen mit parathyreoider Tetanie verursacht Abnahme der Ca-Ausscheidung durch Fäces, Erhöhung der Ca-Ausscheidung durch die Niere, erhöhten positiven Ca-Stoffwechsel, Erhöhung des Serum-Ca, erhöhte P-Ausscheidung durch Fäces, Erhöhung der P-Ausscheidung durch die Nieren, Verminderung des positiven P-Stoffwechsels, Erhöhung des C/P-Faktors im Serum, die Symptome der Tetanie verschwinden. Bei geringer Ca-Zufuhr bleiben diese Wrkgg. aus. Nach Vf. sind diese Wrkgg. nicht durch eine Stimulation der Parathyreoidea bedingt, sondern in direkter Beziehung zur Ca-Aufnahme. (Journ. clin. Investigation 11. 47—62. Jan. 1932.) SCHWAIBOLD.

**P. A. Levene**, *Anreicherung von Vitamin B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>*. Die gleiche Menge Vitaminmaterial wirkt nicht in allen Monaten gleich auf das Wachstum, im Juli u. August abnorm wenig, im September abnorm hoch. Ersteres dürfte mit den klimat. Verhältnissen zusammenhängen, letzteres wird auf eine kompensierende Rk. zurückgeführt. Im folgenden werden daher die Wachstumseffekte mit dem n. Wachstum im selben Monat verglichen. Im Oktober verhielt sich die Wachstumsgeschwindigkeit nach täglicher Dosis von 0,3 g Hefe in 24 Tagen zur n. wie 1,4:1, nach einer Dosis von 0,4 g wie 1,7:1. Im April war ersteres Verhältnis 1,5:1. Von einem alkoh. Hefeeextrakt brachten 0,030 g pro Tag n. Wachstum hervor, höhere Dosen beschleunigten das Wachsen, u. zwar 0,060 g pro Tag ebenso stark (1,7:1) wie 0,400 g trockener Hefe. Von Hefepreßsaft genügen zur Erhaltung des n. Wachstums schon 0,0063 g täglich, während das Verhältnis von gefördertem zu n. Wachstum bei 0,0175 g 1,8:1, bei 0,125 g 2,42:1 war. Mit Aceton läßt sich aus dem Preßsaft prakt. das ganze akt. Material ausfällen. Fällung u. Preßsaft zeigten in täglichen Dosen von 0,05 g das gleiche Verhältnis (2:1). Die Adsorption an Silicagel bei p<sub>H</sub> = 3 u. die Elution bei p<sub>H</sub> = 9,8 lieferte ein Material, dessen Minimaldosis zur Erreichung n. Wachstums sich zu der aus rohem Material wie 3:25 verhielt; jedoch war keine analoge Verbesserung bzgl. der Wachstumssteigerung eingetreten, so daß offenbar durch Adsorption u. Elution die verschiedenen Wachstumsfaktoren nicht in gleicher Weise konz. worden sind. Etwas besser wurden die Ergebnisse, als für die Adsorption Preßsaft benutzt wurde: 0,005 g steigerten das Wachstum im Verhältnis 1,7:1. Durch Fällen der wss. Lsg. des Silicagelprod. mit HJ-haltigem A. konnte gleichfalls keine Verbesserung erreicht werden — andere Wege führten zu Präparaten, die nur für kurze Zeit wirksam waren. Es zeigte sich, daß das erhaltene Material im wesentlichen den hitzestabilen, antineurit. Faktor, das Filtrat von Silicagel den hitzestabilen Antipellagrafaktor enthielt (GOLDBERGER u. Mitarbeiter, C. 1928. II. 1685; CHICK u. ROSCOE, C. 1928. II. 1685; NARAYANAN u. DRUMMOND, C. 1930. II. 581). Wenn genügend von dem letzteren der Nahrung zugesetzt wurde (in Form von rohem Material, das im Autoklaven auf 140° erhitzt worden war), genügte bereits weniger als 0,0001 g vom antineurit. Konzentrat (B<sub>1</sub>), um das Wachstum aufrecht zu erhalten. Jedoch muß überraschenderweise diese Minimaldosis beträchtlich vergrößert werden, ehe eine Wachstumssteigerung erzielt werden kann. Ein Präparat von B<sub>1</sub> zeigte C 34,71, H 5,36, N 6,80, P 3,00, auf aschefreies Prod. berechnet, C 39,85, H 6,15, N 7,80, P 3,44. Aus der das Vitamin B<sub>2</sub> enthaltenden Lsg. wurde durch Fällen mit Aceton ein Präparat erhalten, das für sich selbst unwirksam war, aber mit der B<sub>1</sub>-Fraktion gemischt Wachstumswrk. zeigte. Eine kleinere Anreicherung wurde noch durch Fällen der wss. Lsg. mit HJ-haltigem A. erzielt. In diesem Stadium wurden die Vers. abgebrochen. (Journ. biol. Chemistry 95. 317—26. Febr. 1932. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) BERGMANN.

**O. Kauffmann-Cosla, O. Vasilco und S. Oeriu**, *Experimentelle Untersuchungen über die Avitaminose B und die Bedeutung des Faktors B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in der Oxydation der Zelle.* In B-Mangelvers. an einem Hunde wurden Erscheinungen wie in früheren Vers. (vgl. C. 1932. I. 3459) hervorgerufen (Erhöhung des Harnkoeff. C/N usw.). Es wurde festgestellt, daß orale Verabreichung von frischer Bierhefe die patholog. Erscheinungen im allgemeinen Stoffwechsel beseitigt, wobei es sich nur um den wasserlöslichen Faktor handelt. In gleicher Weise wirkt Insulin, wodurch erneut ein Nachweis für die Störung des Kohlehydratstoffwechsels durch B-Mangel erbracht ist. Nur der Faktor B<sub>1</sub> (wasserlöslich, hitzestabil) hat diese Wrkg., nicht aber der P—P-Faktor (wasserlöslich, hitzestabil). (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 164. 608—20. 10/3. 1932. Bukarest, Med. Fakultät.) SCHWAIBOLD.

**J. Tillmans, P. Hirsch und J. Jackisch, Das Reduktionsvermögen pflanzlicher Lebensmittel und seine Beziehung zum Vitamin C. III. Der Gehalt der verschiedenen Obst- und Gemüsesorten an reduzierendem Stoff.** (II. vgl. C. 1932. I. 1924.) Vergleichende Verss., aus Lebensmitteln Auszüge mit dem 2,6-Dichlorphenolindophenol reduzierenden Stoff (*R*) zu erhalten, zeigten, daß aus einem bestimmten Ausgangsmaterial ein bestimmter, begrenzter Betrag an *R* in Lsg. geht, die Höchstmenge am besten durch Auskochen mit verd.  $H_2SO_4$ , durch Mazerieren mit k. W. im allgemeinen nicht die ganze Menge, in manchen Fällen wenig oder nichts. Die Höchstwerte an *R* ergaben, verglichen mit dem aus der Literatur bekannten Vitamin C-Geh. weitgehende Paralleltät, einige Unstimmigkeiten bei Konserven waren durch gel. Metallsalze zu erklären. Bei Blattgemüsen ergab sich kein Anhalt, daß an *R* auch andersartige reduzierende Stoffe als der aus Citronensaft beteiligt sind. Die Jodtitration lieferte bei frischen Pflanzenauszügen meistens Übereinstimmung mit *R*, in manchen Fällen, besonders auch bei älteren Auszügen, höhere Werte, sie ist also weniger spezif. als die Farbtitration für den reduzierenden Stoff, der als Träger der C-Vitaminwrkg. angesehen wird. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 241—67. März. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

GROZSFELD.

**J. Tillmans, P. Hirsch und H. Dick, Das Reduktionsvermögen pflanzlicher Lebensmittel und seine Beziehung zum Vitamin C. IV. Über die Reversibilität der Oxydationen des reduzierenden Stoffes im Citronensaft.** (III. vgl. vorst. Ref.) Die erste Oxydationsstufe des reduzierenden Stoffes (*R*) im Citronensaft, bei der die antiskorbut. Wirksamkeit noch vorhanden ist, ist reversibel.  $H_2S$  stellt in frisch oxydiertem Citronensaft schnell die ursprünglichen Titrationswerte gegen 2,6-Dichlorphenolindophenol wieder her. Reversible Oxydation von *R* tritt mit diesem Farbstoff mit  $J_2$  u.  $H_2O_2$  ein, wird aber bei längerem Stehen des oxydierten Saftes allmählich irreversibel.  $Cl_2$  bewirkt neben reversiblen teilweise auch irreversible Veränderungen,  $O_2$  (Luft) irreversible Oxydation, wobei gleichzeitig Unterschiede zwischen *R* u. der Jodtitration auftreten. — Hinweis auf die von SZENT-GYÖRGYI (C. 1930. I. 400) isolierte *Hexuronsäure*, die vielleicht mit *R* identisch ist. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 267—75. März 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

GROZSFELD.

**J. Tillmans, P. Hirsch und J. Jackisch, Das Reduktionsvermögen pflanzlicher Lebensmittel und seine Beziehung zum Vitamin C. V. Die antiskorbutische Wirkung verschiedener Auszüge der Gurke.** (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch k. W. u. sd. verd.  $H_2SO_4$  bereitete Auszüge aus frischen Gurken wurden in bestimmten Mengen an Meerschweinchen verfüttert; dabei auftretende Unterschiede mit der Titration waren beim k. wss. Auszug durch Vorliegen einer gewissen Menge des reduzierenden Stoffes (*R*) in der reversibel oxydierten, nach  $H_2S$ -Behandlung titrierbaren Form bedingt. Damit hängt zusammen, daß *R* in Gurkensaft u. Gurkenauszug viel schneller der Oxydation durch  $O_2$  unterliegt als im Citronensaft. Die Verss. bestätigten wieder, daß die antiskorbut. Wirksamkeit mit *R* parallel geht u. durch *R* bedingt ist. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 276—83. März 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

GROZSFELD.

**Susumu Tatsuzawa, Über den Gehalt an reduziertem Glutathion in Organen von Kaninchen während einer Acidose und Alkalose.** (Sei-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 11. 4—5. Nov. 1931. Tokio, Med. Coll. physiol. Labor.)

OPPENHEIMER.

**R. A. Kocher und Harold C. Torbert, Die Wirkung der Aufnahme von Harnstoff auf die Stickstoffverteilung im Harn bei „endogenem“ Stickstoffmangel.** Beim gesunden Menschen, der fast völlig N-frei ernährt worden war u. dementsprechend nur etwa 3 g N pro Tag im Harn ausschied, trat von 30—50 g aufgenommenem Harnstoff über 90% innerhalb 1—2 Tagen, der Rest in den folgenden 2 Tagen als Harnstoff im Harn wieder auf. Dementsprechend war der Harnstoffgeh. des Blutes angestiegen. — Weder die sonstige N-, noch die S-Ausscheidung, noch der respirator. Stoffwechsel wurden durch die Harnstoffaufnahme irgendwie beeinflusst. (Journ. biol. Chemistry 95. 427 bis 439. März 1932. Carmel-by-the-Sea, Grace Deere Velie Metabol. Clinic.) F. Mf.

**Robert Gordon Sinclair, Über den Stoffwechsel der Phosphorlipide. V. Der Zusammenhang zwischen der Menge des aufgenommenen Fettes und dem Grad des Ungesättigtheits der Phosphorlipide und der Neutralfette in den Geweben der Ratte.** (IV. vgl. C. 1932. I. 3460.) Bei Verfütterung von kleinen Mengen Lebertran neben einem sonst fettfreien oder fettarmen Futtermittel tritt eine außerordentliche Erhöhung der Jodzahl der Fettsäuren der Phosphorlipide auf gegenüber dem Befund bei Ernährung mit dem Grundfutter allein. Es bestand ein quantitativer Zusammenhang zwischen der täglich verfütterten Menge Lebertran u. der Jodzahl der genannten Fettsäuren unabhängig

von der Wachstumskurve u. dem Körpergewicht der Vers.-Tiere. Diese Wrkg. ist bei den in der Leber enthaltenen Lipoiden viel größer als bei denjenigen der Skelettmuskulatur. Auch Speck u. in geringerem Maße Cocosnußöl erhöhen die Jodzähl. Die hierbei benötigten Mengen an verfüttertem Fett haben keine merkbare Wrkg. auf das Neutralfett des Organismus. Der mögliche Zusammenhang zwischen geringem Wachstum u. geringem Ungesättigtsein der Fettsäuren der Phosphorlipoiden u. andere Fragen werden besprochen. (Journ. biol. Chemistry 96. 103—25. April 1932. Rochester, New York, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

**Hitoshi Kurokawa**, *Beeinflussung der Lebertätigkeit des Kaninchens durch Chlormethanverbindungen*. Die Leberveränderungen werden bei Zufuhr von Chlf., Methylchlorid, Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff mit zunehmender Zahl der Cl-Atome im Molekül stärker. Die Feststellung der Leberfunktionsstörung erfolgte durch Best. von Serumbilirubin, Harnurobin u. Urobilinogen. (Sei-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 11. 2—3. Nov. 1931. Tokio, Med. Fak. pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

**Max Biebl**, **Hiram E. Essex** und **Frank C. Mann**, *Untersuchungen über die Physiologie der Leber*. XXIII. Die Aufgabe der Leber bei der Zerstörung oder Inaktivierung von Nicotin. In Durchströmungsverss. mit isolierter Leber u. Extremitäten wurde die bedeutend stärkere Nicotinentgiftungsfähigkeit der Leber gezeigt. (Amer. Journ. Physiol. 100. 167—72. 1/3. 1932. Rochester, Minn., Mayo Foundat. Div. of Exper. Surg. a. Path.) OPPENHEIMER.

**Hermann Freund**, *Die Stellung der Pharmakologie in Forschung und Unterricht*. (Fortschr. Therapie 8. 193—98. 10/4. 1932. Münster, Westf., Univ., pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

**A. J. Clark**, *Die Wechselwirkung zwischen Arzneimittel und Zelle*. Allgemeines über das Wesen der pharmakolog. Wrkg. der Arzneimittel. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 184—85. 5/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**J. Marsalek**, *Über die synergistische Wirkung des Radiumchlorids und Histamins*.  $2 \cdot 10^{-4}$  mg  $RaCl_2$  u. 6—8-mal so viel Histamin wirken am isolierten Meerschweinchenuterus bei Zusatz zu 150—250 cem Tyrodelsg. gleichsinnig; es kommt aber nicht zu einer potenzierten, sondern nur zu einer zusätzlichen Wirkungszunahme. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 332—33. 1931. Brünn, Univ., radiol. Inst.) OPPENHEIMER.

**Sven Rönnell**, *Zur Pharmakologie des Santoninsäureamids*. Qualitativ gleicht die Wrkg. des Amids der des Santonins, quantitativ ist sie viel schwächer. Der Wirkungsmangel der Santoninsäure u. ihres Na-Salzes wird der Carboxylgruppe zugeschrieben. (Skand. Arch. Physiol. 63. 278—84. Febr. 1932. Stockholm, Karolín. Inst. pharmakol. Abt.) OPPENHEIMER.

**R. N. Chopra**, **B. B. Dikshit** und **J. S. Chowhan**, *Berberin und Berberin enthaltende Pflanzen in Pharmakologie und Therapie*. Berberin ist bei Malaria unwirksam, zeigte aber therapeut. Wrkgg. bei Leishmaniosis. (Indian med. Gazette 67. 194—97. 1932. Calcutta, School of trop. Med.) OPPENHEIMER.

**Shigeyoshi Ni-itsu**, *Pharmakologische Untersuchungen über Barbitursäurederivate*. Minimal tödliche Dosen für die Maus, Einfluß auf verschiedene Funktionen des peripheren u. zentralen Nervensystems u. des Kreislaufs von Veronal, Amytal, Benzyläthyl-, o-Oxybenzyläthyl-, p-Methoxybenzyläthyl- u. 3,4-Methylendioxybenzyläthylbarbitursäure werden festgestellt. (Sei-I-Kwai med. Journ. 50. Nr. 9. 1—3. 1931. Tokio, Med. Coll. Dep. of Pharmakol.) OPPENHEIMER.

**R. C. Garry**, *Pharmakologische Eigenschaften von Isoamyläthylbarbitursäure (Amytal)*. (Brit. med. Journ. 1932. I. 421—22. 27/2. 1932. Glasgow, Univ., Inst. of Phys.) OPP.

**George L. Sheehan**, *Der Gebrauch von Natriumamylal als Narkotikum in der Krebstherapie*. Vf. empfiehlt Na-Amytal (Isoamyläthylbarbitursäures Na) auf Grund prakt. Erfahrungen als intravenös anwendbares Narkotikum. (Radiology 17. 1243—48. Buffalo.) KREBS.

**Alice F. Maxwell**, *Klinische Studie über den postoperativen Wert der Schlafmittel der Barbitursäurereihe*. Kontrolle des Blutdrucks,  $CO_2$ -Spannung, Blutzuckers, Rest-N-Geh., Grundstoffwechsel usw. zeigen, daß zur Vor- u. Nachbehandlung bei Operationen Allonal, Luminal, Veronal u. Amytal geeignet sind u. auch in Kombination mit Pyramidon genügend analget. wirken, um Opium u. seine Derivv. zu ersetzen. (Amer. Journ. Obstetrics Gynecology 22. 579—95. 1931. San Francisco, Univ. of Calif., Med. School.) OPPENHEIMER.

**S. Katzenelbogen**, *Verteilung von Calcium zwischen Blut und Cerebrospinalflüssigkeit im Schlaf nach Diallylbarbitursäuregaben*. Der Ca-Geh. des Blutes wie des Liquors



hat im Schlaf, der durch Schlafmittel eingeleitet wird, die Tendenz zu sinken. Ein absolut gesetzmäßiges Verh. ließ sich nicht feststellen. Für die Annahme, daß die Durchgängigkeit der Blut-Liquorschranke für Ca in oder durch den Schlaf verändert sei, sind keine Anhaltspunkte gegeben. (Arch. Neurol. Psychiatry 27. 154—58. Jan. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Hosp., Dep. of intern. Med.) OPPENHEIMER.

**Etienne Chabrol, R. Charonnat, M. Maximin und R. Waitz, Untersuchungen über die gallentreibende Wirkung von einigen Derivaten der Fettsäurereihe mit niedrigem Molekulargewicht.** Die Monochloressigsäure ist die einfachste organ. Verb., die eine deutliche u. konstante gallentreibende Wrkg. besitzt. Der Ersatz der Carboxylgruppe durch eine Amino-, Alkohol- oder Methylgruppe hebt die gallentreibende Wrkg. völlig auf. Monobromessigsäure wirkt stark gallentreibend, genaue Bestst. werden durch die starke Giftwrkg. der Verb. gestört. Glykokoll, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Cyanessigsäure u. Malonsäure haben keine gallentreibende Wrkg. Verwandt wurde stets 1 g Substanz intravenös auf 20 kg Hund. Brom- u. Jodäthyl wirkten deutlich auf die Gallensekretion. Chloroform u. Tetrachlorkohlenstoff hatten keinen gallentreibenden Effekt bei Inhalation, Chloroform auch nicht bei intravenöser Zuführung. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 15—16. 1931.) WADEHN.

**Etienne Chabrol, R. Charonnat, M. Maximin und R. Waitz, Über die gallentreibende Wirkung der Chloride der Essigsäure.** Verwandt wurden die Na-Salze der Säuren; die Höhe der Dose wurde auf das Mol.-Gew. bezogen. Am stärksten wirkte die Monochloressigsäure, gar nicht Essigsäure u. Dichloressigsäure; Trichloressigsäure wirkt deutlich gallentreibend. Es besteht also keine Abhängigkeit zwischen der Zahl der Cl-Substituenten u. der gallentreibenden Wrkg. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 17—18. 1931.) WADEHN.

**Pearce, Die Behandlung der menschlichen Trypanosomiasis durch Tryparsamid.** (Rev. Hygiène Méd. prévent. 54. 345—51. Mai 1932.) OPPENHEIMER.

**M. Adant, Zur Arsenoresistenz der Trypanosomen.** Trypanosomen (Tryp. pecauidi) wurden der Einw. von Toxalbuminen ausgesetzt, die nach der Methode von LEVADITI durch Fixierung von Tryparsamid an Leberextrakt von Mäusen erhalten worden waren. Die durch diese Behandlung nicht abgestorbenen Trypanosomen wurden Mäusen injiziert. Durch Injektion von 0,02—0,025 g Tryparsamid pro 20 g Maus wurden diese Trypanosomen im Blute der Maus ebenso schnell vernichtet wie es mit Trypanosomen geschieht, die nicht vorbehandelt sind. Eine Resistenz war also durch die genannte Einw. in vitro des LEVADITI-Extraktes nicht erzielt worden. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 57—58. 1931.) WADEHN.

**Walter I. Lillie und Harry L. Parker, Retrobulbäre Neuritis infolge von Thalliumvergiftung.** (Journ. Amer. med. Assoc. 98. 1347—49. 16/4. 1932. Rochester, Mayo Clin. Sect. on ophthal.) OPPENHEIMER.

**Else Petri, Zur Kenntnis der pathologisch-anatomischen Gehirnschäden bei akuter Veronalvergiftung.** (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 284. 84—91. 14/4. 1932. Sommerfeld-Osthavelland, Tuberkulose-Krkh.) OPPENHEIMER.

**A. Oriol Anguera, Fisicoquímica fisiológica.** Madrid: Tip. Artistica 1932. (XXVI, 613 S.) 8°. 30.—

**Vincenzo De Domenico, Sulla efficacia della essenza di bergamotta nel trattamento delle febbri intermittenti.** Reggio Calabria: A. Giuli 1930. (32 S.) 8°.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**W. Peyer, Die Auffindung, Konservierung und Prüfung der Heilpflanzen.** Kulturgeschichtlicher Rückblick u. Übersicht. Auffinden von Heilpflanzen in ältester u. neuerer Zeit, Konservierung durch Trocknen u. andere Methoden; Prüfung: Tausendkörnergewicht, Best. des Vol. von Früchten; Mineralstoffbest., Sinnenprüfung, Best. der Gerbstoffe, Saponinbest., Capillaranalyse u. biol. Methoden. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 72. 117—18. 132—35. 138—39. 4/3. 1932. Halle.) P. H. SCHULTZ.

**E. Léger, Das Mutterkorn des Roggens und seine Präparate. Zusammensetzung, Untersuchung.** Übersicht über die Fortschritte in der Erforschung der Bestandteile u. der Unters.-Methoden von Mutterkorn u. -präparaten seit 1911. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 15. 354—65. 1/4. 1932.) DEGNER.

**Ludwig Kroeber, Das Gänseblümchen. — Bellis perennis L.** Bericht über die Anwendung in der älteren Medizin u. in der Volksheilkunde. Nach Unterss. des Vf.

ist *Bellis perennis* L. eine Saponindroge von sehr erheblichem hämolyt. Titer. (Apoth.-Ztg. 46. 447—48. 1931. München-Schwabing.)

HERTER.

**Ludwig Kroeber**, *Über Saponin in Bellis perennis* L. Prioritätsanspruch gegenüber ROSENTHALER (C. 1931. II. 3634) auf Grund von vorst. ref. Arbeit. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 745. 19/11. 1931. München.)

HERTER.

**A. S. Cardoso Pereira**, *Pharmazeutisch-chemische Notizen*. I. Mitt. Die Darst. der *Dijodstearolsäure* aus Olivenöl wird beschrieben. (Revista Chim. pura applicada, Porto [3] 4. 140—52. Lissabon.)

WILLSTAEDT.

**A. S. Cardoso Pereira**, *Pharmazeutisch-chemische Notizen*. II. Mitt. Die *Acetylsalicylsäure*. Darst., chem. u. physiol. Eigg., Handelsformen usw. werden besprochen. (Revista Chim. pura applicada, Porto [3] 5. 45—53. Lissabon.)

WILLSTAEDT.

**F. W. Nifardy** und **E. C. Billheimer**, *Mechanismus der Stabilisierung von Äther durch Kupfer*. Ätherperoxyde entstehen durch Oxydation von Ä. durch Luft-O<sub>2</sub>; zuerst entsteht eine Zwischenverb., welche später zum wahren Peroxyd, sei es durch Luft, sei es durch Autoxydation, oxydiert wird. Das Zwischenprod. scheint mit Ä. zusammen zu destillieren; es stellt kein wahres Peroxyd dar u. zeigt nicht die Peroxydrk. der U. S. P. Kontakt von Luft-O<sub>2</sub> oder das Zwischenoxydationsprod. enthaltendem Ä. mit einer Cu-Oberfläche in verlöteten Behältern führt zur Beseitigung dieser Stoffe aus dem Ä. (metall. Cu reagiert schneller mit Luft-O<sub>2</sub> als Ä.). Peroxydhaltiges Ä. wird beim Lagern in verlöteten Behältern mit der Zeit peroxydfrei, unter gleichzeitiger Bldg. von Säurespuren (Essigsäure); in Cu-Behältern wird diese Zers. beschleunigt. Peroxydfreier Ä. bleibt im Kontakt mit Cu unendlich lange Zeit unverändert. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 112—13. Febr. 1932. New York.)

SCHÖNFELD.

**Bruno Roßmann**, „*Cholofrey*“, ein neues Gallenmittel. Angabe über Zus. im Vergleich mit 22 anderen Gallenmitteln (nach GEHES Codex) u. über Indicationen. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 260—62. 28/4. 1932.)

DEGNER.

—, *Neu registrierte Spezialitäten*. S. 687: *Salix*-Tabletten: Acetylsalicylsäure-tabletten von 0,30 g. — *Pommade M. A. R. C. O.*: Vaseline flav., Bals. peruv., Mandelöl, Benzoetinktur, Bismuth. subgallicum. — *Anti-cors „Cora“*: Salicylsäure, Campheröl, gelbe Vaseline, gelbes Wachs. — S. 798: *Schistol*: Ammoniumdithiolat. — S. 895—896: *Hémaphore*: Oxyhämoglobin, Blutserum, Schweinemagenextrakt, Citronen- u. Orangensaft, Orangenschalenöl, Sirup. simplex, Glycerin. — *Néo-Rhinol*: Trichlorisobutylalkohol 1 g-%, p-Aminobenzoesäureäthylester 1 g-%, Menthol, Linalylacetat, Eugenol, sterilisiertes fl. Paraffin. — *Dragées Graindorge*: Eucalyptol 2 mg, Menthol 2 mg, Cocain. hydrochlor. 1 mg, Sacchar. je Tablette, gefärbt mit Methylviolett BB u. Viktoriascharlach 3 R. — *Crayon Tryen*: Olivenöl, Schweineschmalz, Jod 10 g-%, Schwefel, Chinolin, KOH 15 g-%, W., je Stift. — *Fatigin-Tabletten*:  $\alpha$ -Bromisovalerianylharnstoff 200 mg, Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon 100 mg, Baldrianextrakt 10 mg, Stärke, je Tablette. — *Ichthyocônes*: Suppositorien mit je 300 mg Ichthyol u. Kakaobutter je Stück. — S. 980: *Cholinocilhine*: Cholinchlorhydrat 10 mg, Lecithin 50 mg, NaCl 8 mg, Aqua dest. ad 1 ccm. Ampullen zu 2 ccm. — *Véritable tisane de Jouvence*: Juglandis fol., Salviae fol., Parietariae herba, Mercurialis herba, Menthae fol., Frangulae cort., Stigmata Maydis, Fraxini fol., Anisi fruct., Serpylli herb., Foeniculi fruct., Vitis viniferae fol., Ulmariae flos, Artemisiae vulg. herba, Sennae fol. — S. 989: *Emulsion „Cooper“* (Lab. COOPER, Melun): Ol. Jecoris Aselli, Glycerin, Tragant, Gummi arabicum, Carrageen, Vanillin, Benzaldehyd, Calc. u. Natr. hypophosphoros., Acid. salicyl., Kalkwasser, W. — *Sirup Saintbois „Cooper“* (Herst. ders.): Kal. o-guajacolsulfonic., Tct. Droserae, Tct. Belladonnae u. Aconiti je 200 mg je Eßlöffel, 100 mg je Kaffeelöffel, Tct. Polygalae, Äthylmorphinhydrochlorid 16 mg je Eßlöffel, 8 mg je Kaffeelöffel, über Kakao dest. A., Tolubalsamsirup, Frauenhaarsirup. — *Tisane Dupuy „Cooper“* (Herst. ders.): Frct. Anisi, Radix Glycyrrhiz., Fol. Sennae, Rad. Smilac. chinens., Rhiz. Iridis, Fol. Fraxini excels., Rad. Sarsaparill. — *Vin du Docteur Clément „Cooper“* (Herst. ders.): Coffein 45 mg je 50 ccm Fl. (pro liquoris cyatho) (75 mg je 50 ccm Wein), Natr. benzoic., Natr. arsenicic. 1,5 mg je 50 ccm, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cort. Cinchonae, Fol. Cocae 180 mg je 50 ccm Fl., Cort. Aurant., Muskatellerwein. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 687. 798. 895—96. 980. 989. 1931.)

HARMS.

**Henry G. Greenish** und **Eldred J. Holder**, *Ein Autoklav für Pharmazeuten*. Beschrieben wird ein Autoklav, der sich für den Kleinbetrieb, zur Sterilisierung von Injektionen u. anderen Arzneiformen, sowie Gefäßen eignet. Er gestattet Erhitzung in Wasserdampf unter Druck bei Temp. bis zu 136°. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 355—56. 30/4. 1932.)

DEGNER.

**R. F. Hunwicke**, *Entkeimung durch Filtration*. Beschrieben u. besprochen werden Saugfiltereinrichtungen, wie sie zur Entkeimung solcher Fl. (z. B. Injektionen) dienen können, die ihrer chem. Natur nach eine Entkeimung durch Hitze nicht vertragen: das Berkefeldfilter, dessen Bauart gewisse Fl.-Verluste bedingt, Porzellanfilter, von denen das in der als „L3“ bezeichneten Porosität in stande ist, nicht nur Bakterien, sondern auch die meisten, sonst filtrierbaren, Virus zurückzuhalten u. die Seitzfilter, die ein schnelles Arbeiten gestatten; zur Entkeimung kommt die Filterscheibe „EK“ in Frage. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 350—52. 30/4. 1932.) DEGNER.

**H. Eschenbrenner**, *Über Konservierung von Augentropfen mit dem Propylester der p-Oxybenzoesäure (Nipalol)*. (Vgl. C. 1931. II. 1588.) Lsgg. von Borsäure, Alaun, Dionin, Eserin, Euphthalmin + Cocain, Holocain, Homatropin, KCl, Cocain, Larocain, NaCl + Novocain, Novocain, Pantocain, Pilocarpin, Psicain, Skopolamin u. ZnSO<sub>4</sub> bzw. den gebräuchlichen Salzen der genannten Basen in W. mit einem Zusatz von 0,04% Nipalol (p-Oxybenzoesäurepropylester) in den für Augentropfen gebräuchlichen Konz. hielten sich während der Beobachtungsdauer (3 Monate) steril u. unzers., trotzdem sie beim Gebrauch unzählige Male der Infektion ausgesetzt wurden. — Bei Atropinsalzlsgg. ist eine 0,1%/ig. Nipalol-Na-Lsg. zu verwenden. — Reizerscheinungen am Auge wurden nie beobachtet. — Lsgg. ohne den genannten Zusatz zeigten schon nach wenigen Tagen Infektion, teilweise durch pathogene Keime. (Apoth.-Ztg. 47. 630—31. 25/5. 1932. Hamburg, Apoth. des Krankenh. St. Georg.) DEGNER.

**August Karreth**, München, *Gelatinehaltige, Schaum entwickelnde Präparate für medizinische und ähnliche Zwecke*. Die Präparate haben die Form von Pillen u. dgl. u. bestehen aus wss. Gelatine oder einem anderen Kolloid von einer solchen Konz., daß sie bei gew. Temp. eine feste M. bilden, die etwa bei Körpertemp. schm. Die Pillen u. dgl. besitzen zwei oder mehrere Teile, von denen der eine einen gasentwickelnden Stoff, z. B. NaHCO<sub>3</sub> u. der andere eine Säure oder ein saures Salz enthält. Bei der Anwendung wird dann durch die Körpertemp. die M. zum Schmelzen gebracht, so daß durch die Rk. von Salz u. Säure sich CO<sub>2</sub> entwickelt u. somit Schaumbldg. entsteht. (E. P. 368 423 vom 17/12. 1930, ausg. 31/3. 1932. D. Prior. 23/12. 1929.) SCHÜTZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Halbbare, übersättigte Calciumgluconatlösungen*, in Abänderung der D. R. PP. 472 346, 503 423 u. 537 026, 1. dad. gek., daß man konz. Ca-Gluconatlsgg. mit einem verhältnismäßig kleinen Prozentsatz von Ca-Salzen der Monocarbonsäuren aus Polyaldosen versetzt, h. abfüllt u. — bevor sich Krystallkeime im Gefäß gebildet haben — vollständig abschließt. 2. dad. gek., daß man konz. Ca-Gluconatlsgg., denen andere therapeut. verwendbare l. Stoffe zugesetzt sind, mit einem verhältnismäßig kleinen Prozentsatz von Ca-Salzen der Monocarbonsäuren aus Polyaldosen versetzt, h. abfüllt u. — bevor sich Krystallkeime in dem Gefäß gebildet haben — vollständig abschließt. — 3. dad. gek., daß man zur Vernichtung der Krystallkeime die vollständig abgeschlossene Lsg., gegebenenfalls in Abständen wiederholt, so lange erhitzt, bis keine Krystallbldg. mehr auftritt. (D. R. P. 550 439 Kl. 30 h vom 15/10. 1930, ausg. 11/5. 1932. Zus. zu D. R. P. 472 346; C. 1929. I. 2798.) SCHÜTZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von 1-Oxyphenyl-2-aminoalkoholen*. 1. Oxypropiofenonarakyläther werden halogeniert u. die Prodd. mit Alkylaminen bzw. Aralkylaminen umgesetzt, worauf man die Aminoketonäther katalyt. hydriert. — Z. B. wird *o*-Benzylxypropiofenon (Kp., 158°, F. 50—51°) in Ggw. von CaCO<sub>3</sub> in Methylenchlorid mit Br<sub>2</sub> bromiert u. nach Einengen der M. u. Aufnehmen in A. das Prod. mit *Methylbenzylamin* (I) umgesetzt. Durch Hydrierung des Prod. erhält man *o*-Oxyphenylmethylaminopropanol, F. des Hydrochlorids 176°. — In gleicher Weise wird *m*-Benzylxypropiofenon (dargestellt nach GRIGNARD aus Äthyl-Mg-Bromid u. *m*-Benzylxybenzaldehyd zum *m*-Benzylxyphenyläthylcarbinol, Kp.<sub>0,5</sub> 160—162°, welches mit CrO<sub>3</sub> zum *Keton* oxydiert wird, Kp.<sub>0,5</sub> 153—155°) über die *Bromverb.* mit I umgesetzt u. das Prod. hydriert, wobei *m*-Oxyphenylmethylaminopropanol erhalten wird, F. 185—186° (Hydrochlorid? d. Ref.). — *p*-Benzylxypropiofenon (F. 100—101°) liefert in gleicher Weise über die *Bromverb.* (F. 80°) u. das *p*-Benzylxymethylbenzylaminopropanol (F. 58—60°) das *p*-Oxyphenylmethylaminopropanol, F. des Hydrochlorids 212°. — Aus *3,4*-Dibenzylxypropiofenon (F. 66°) wird über die *Bromverb.* (F. 93—94°) durch Einw. von I eine *Verb.* erhalten, deren Hydrochlorid bei 170° schm. Dieses gibt bei der katalyt. Hydrierung *3,4*-Dioxyphenylmethylaminopropanol, F. des Hydrochlorids 190—191°. — Statt I kann man auch z. B. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

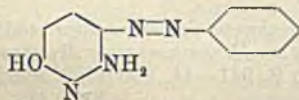
zur Umwandlung der Bromverb. verwenden u. die Prodd. anschließend hydrieren. — Die Verb. finden therapeut. Verwendung. (E. P. 367 951 vom 8/12. 1930, Auszug veröff. 24/3. 1932. D. Prior. 6/12. 1929.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von Oxyphenylaminolkoholen*. Durch Einw. von Benzylbromid auf *o*-Oxypropiofenon in Ggw. von Na-Äthylat erhält man *o*-Benzylxypropiofenon, Kp., 158°, welches mit Butylnitrit (I) in Ä. unter gleichzeitigem Einleiten von HCl-Gas in *o*-Benzylxyisonitrosopropiofenon übergeht, F. 89°. Durch Pd u. H<sub>2</sub> läßt sich hieraus *o*-Oxyphenylpropanolaminhydrochlorid darstellen, F. 217° (Zers.). — Aus *m*-Benzylxypropiofenon erhält man mit I die Isonitrosverb. vom F. 128°, die mit Ni u. H<sub>2</sub> *m*-Benzylxyphenylpropanolamin liefert, F. 125° (Hydrochlorid?). Durch Hydrierung mit Pd u. H<sub>2</sub> unter schwach erhöhtem Druck *m*-Oxyphenylpropanolamin, F. des Hydrochlorids 180°. — Aus *p*-Benzylxypropiofenon erhält man mit I die Isonitrosverb. vom F. 135°, die bei der Hydrierung in *p*-Oxyphenylpropanolamin übergeht, F. des Hydrochlorids 207°. — 3,4-Dibenzylxypropiofenon liefert über die Isonitrosverb. (F. 117°) das Dioxiphenylpropanolamin, F. des Hydrochlorids 178°. — Aus *p*-Benzylxybutyrophenon wird über die Isonitrosverb. (F. 123—124°) das *p*-Oxyphenylaminobutanol erhalten, F. des Hydrochlorids 211°. Statt I kann man auch Propylnitrit verwenden; ferner kann man die Nitrosierung mit KNO<sub>2</sub> u. HCl-Gas bewirken. Ferner kann man Ausgangsstoffe verwenden, in denen die OH-Gruppen durch Acetylreste geschützt sind. — Hierzu vgl. auch E. P. 367951; vorst. Ref. (E. P. 368 613 vom 1/6. 1931, Auszug veröff. 31/3. 1932. D. Prior. 31/5. 1930.)

ALTPETER.

**Pyridium Co.**, übert. von: **Edmond T. Tisza** und **Bernard Joos**, New York, V. St. A., *Ersatz einer Aminogruppe in Phenylazo- $\alpha,\alpha$ -diaminopyridin durch Hydroxyl*. Man kocht die Verb. mit stark dissoziierenden Mineralsäuren, z. B. HCl (2,5%/ig.)



oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,5%/ig) etwa 1 Stde. Das Prod., Krystalle aus Aceton, Zus. nebenst. Formel, hat F. 242°, ist swl. in W., Ä., wl. in Chlf., CCl<sub>4</sub>, Toluol, l. in CH<sub>3</sub>OH, A., Aceton; es besitzt bactericide Wrkg.

— Die Verb. entsteht auch durch Kupplung von 2-Oxy-6-aminopyridin mit Diazobenzolchlorid. (A. P. 1 856 601 vom 11/7. 1929, ausg. 3/5. 1932.)

ALTPETER.

**E. R. Squibb & Sons**, New York, übert. von: **Walter G. Christiansen**, Bloomfield, V. St. A., *Darstellung von Verbindungen aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon und Äthylisopropylbarbitursäure* durch Umsetzung im Verhältnis 1:1 oder 2:1, z. B. in Aceton. Die Prodd. werden nach Abdest. des Lösungsm. noch etwa 15 Min. auf 98° erhitzt. (A. P. 1 856 620 vom 19/5. 1928, ausg. 3/5. 1932.) ALTPETER.

**Eli Lilly & Co.**, übert. von: **Horace A. Shonle**, Indianapolis, *Herstellung von wasserfreien Alkalisalzen 5,5-disubstituierter Barbitursäuren*. Die Alkalimetallsalze von Barbitursäuren, die in 5-Stellung Äthyl oder Allyl, sowie eine aliph. Gruppe mit nicht weniger als 3 u. nicht mehr als 8 C-Atomen tragen, werden auf möglichst hohen Trockengeh. (0,1—0,2% W.) gebracht. Die Salze sind haltbar, in wss. Lsg. zu Injektionen geeignet u. ll. Man verwendet z. B.: Diallyl-, Isopropyläthyl-, Isopropylallyl-, *n*-Butyläthyl-, *n*-Butylallyl-, sek.-Butyläthyl-, sek.-Butylallyl-, *n*-Amyläthyl-, Cyclopentenyläthyl-, Cyclohexenyläthyl-, *n*-Heptyläthyl-, sek.-Heptyläthylbarbitursäure. (E. P. 364 041 vom 21/6. 1930, Auszug veröff. 28/1. 1932. A. Prior. 22/6. 1929.) ALTP.

**Eli Lilly & Co.**, übert. von: **Horace A. Shonle**, Indianapolis, V. St. A., *Darstellung von löslichen Salzen von Barbitursäuren*. Man stellt die Na-, NH<sub>4</sub>-, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>-, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH-, Ca-, Mg- usw. Salze von Barbitursäuren her, die in 5-Stellung einen gesätt. aliph. oder cycloaliph. Rest (C = 4—7), sowie eine Äthyl- oder Allylgruppe tragen. Die entsprechenden Barbitursäuren sind in C. 1930. II. 912—913 bereits beschrieben. — Die Salze haben gesteigerte hypnot. Wrkg. u. sind intravenös injizierbar. (E. P. 365 135 vom 16/8. 1930, Auszug veröff. 11/2. 1932. A. Prior. 19/8. 1929.)

ALTPETER.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin, *Herstellung hochwirksamer Hormonpräparate*. Man verwendet Gemische von verschiedenen Hormonpräparaten, z. B. 5—10 Mäuseeinheiten (ME.) Placentahormon u. 45—40 ME. aus Harn gewonnenes Hormon, wobei eine potenzierte Wrkg. beobachtet wird. (E. P. 367 753 vom 20/8. 1930, Auszug veröff. 24/3. 1932. D. Prior. 29/8. 1929.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Willy Ludwig**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von physiologisch wirksamen Stoffen der Ovarien*

und Placenten in wasserlöslicher Form aus alkoh. Auszügen von Ovarien u. Placenten, dad. gek., daß man diese Auszüge nach Entfernen des A. in wss. Lsg. mit eiweißfallenden Metallverbb. behandelt. — Man führt die Fällung z. B. mit einem Gemisch von Pb-Acetat u. Eisendialysat aus. — Die Prodd. sind in W. l., stickstofffrei. (D. R. P. 546 118 Kl. 12p vom 4/4. 1926, ausg. 10/3. 1932.) ALTPEETER.

**N. V. Organon**, Oss, Holland, *Abtrennung von Sexualhormonen aus menschlichen oder tierischen Körperflüssigkeiten oder Organen*. Man extrahiert die Ausgangsstoffe mit flüchtigen Lösungsm., befreit den Auszug vom Lösungsm. u. löst den Rückstand in zu Injektionen geeigneten Fll. (W.). (E. P. 368 244 vom 28/8. 1930, Auszug veröff. 31/3. 1932. D. Prior. 14/10. 1929.) ALTPEETER.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Desinfektionsmittel*. Verd. Säuren, sauren Salzen u. anderen Stoffen von saurer Rk., z. B. verd. HCl, Essig- oder Citronensäure, werden geringe Mengen von Rhodaniden, z. B. NaCNS, zugesetzt. Die Desinfektionskraft der sauren Lsgg. wird durch den Zusatz erheblich verstärkt. (F. P. 717 958 vom 29/5. 1931, ausg. 16/1. 1932. D. Prior. 3/6. 1930.) KÜHLING.

**Theodor Sabalitschka**, Berlin, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus Acetanisidin für sich oder in Mischung mit Trägerstoffen, wie ZnO, Stärke, Talkum o. dgl. Acetanisidin besitzt nicht die zerstörenden Wirkg. der freien Phenole u. reagiert nicht mit Eiweißstoffen. (A. P. 1 845 059 vom 17/6. 1927, ausg. 16/2. 1932. D. Prior. 18/6. 1926.) KÜHLING.

[russ.] Nordkaukas. Inst. für spezielle u. techn. Kulturen, Arzneipflanzen u. aromat. Pflanzen u. ihre Verarbeitung. Krasnodar: Druckerei Limanski 1932. (153 S.). Rb. 3.

## G. Analyse. Laboratorium.

**H. V. Houseman**, *Eine einfache Methode für die Berechnung des Mischungsverhältnisses verschiedener Substanzen bekannter Zusammensetzung zur Herstellung einer Mischung gewünschter Zusammensetzung*. (Journ. chem. Education 9. 941—44. Mai 1932. Menlo Park [Calif.], Menlo Junior College.) SKALIKS.

**George W. Batchelder** und **Loren C. Hurd**, *Silber-Wismutlegierungen in der quantitativen Analyse*. Ag-Bi-Legierungen werden statt der meist verwendeten Ag-Cu-Legierungen als Untersuchungsmaterial im Unterricht der quantitativen Analyse empfohlen. Die Methode zur Herst. von 30 Proben mit Ag-Gehh. von 5—50% wird angegeben. 2 Jahre lang aufbewahrte Proben zeigten keinerlei Veränderung. (Journ. chem. Education 9. 929—31. Mai 1932, Madison [Wisconsin], Univ.) SKALIKS.

**Josef Pirsch**, *Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunktniedrigung*. Die prakt. Durchführung der Mol.-Gew.-Best. erinnert teilweise an die bekannte Methode von RAST mit Campher als Lösungsmittel. Die wesentliche Verbesserung besteht darin, daß es Vf. gelungen ist, statt des bisher einzig für diese Methode verwendbaren Camphers andere Stoffe zu finden, die zum Teil niedriger schmelzen u. zum Teil eine noch größere molare F.-Erniedrigung zeigen als Campher, nämlich Camphen: F. 49°, mol. F.-Erniedrigung ca. 31, Pinenchlorhydrat: F. 124°, mol. F.-Erniedrigung ca. 45,5, Nindibromid: F. 170°, mol. F.-Erniedrigung ca. 80,5, Borneol: F. 204°, mol. F.-Erniedrigung ca. 35,9. An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, daß die angegebenen Stoffe gute Resultate ergeben. Die niedrig siedenden Lösungsm. haben dabei den Vorteil, daß auch das Mol.-Gew. von Stoffen, die sich schon bei verhältnismäßig tiefer Temp. zersetzen, bestimmt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 862—65. 4/5. 1932. Wien, Pharmazeut.-chem. Univ.-Lab.) DÜS.

**Josef Pirsch**, *Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen von Flüssigkeiten*. Durch das Auffinden von Lösungsm. mit hohen molekularen F.-Depressionen u. tiefliegender FF. (vgl. vorst. Ref.) war die Voraussetzung gegeben, die exakte Durchführung der Mikro-Mol.-Gew.-Best. auch auf Fll. mit hoher Dampftension auszudehnen. So konnte unter anderem bei der Größenbest. der molaren F.-Erniedrigung von Camphen sogar mit Ä. als Testsubstanz der noch gute Wert von 30,4 statt 31,08 erhalten werden. Dabei gelangten 0,406 mg Ä. u. 18,523 mg Lösungsm. zur Anwendung. Weitere Beispiele im Original! Um Substanzverluste beim Einwiegen der leichtflüchtigen Fl. zu vermeiden, wird die Fl. durch Erwärmen u. wieder Abkühlen einer einseitig geschlossenen, an der offenen Seite zu einer Haarcapillare ausgezogenen Capillare in den weiteren Teil dieses Gefäßes gebracht, derart, daß die in der Haarcapillare befindliche Luftschicht die Fl. am Herausdampfen hindert. Die so gefüllte Capillare wird mit der feinen

Spitze nach abwärts in das F.-Rohr fallen gelassen, in dem sich bereits das eingewogene Lösungsm. (Camphen) befindet. Dann wird das F.-Rohr zugeschmolzen u. durch Erhitzen des Doppelrohrs an verschiedenen Stellen mit einem Mikrobrenner dafür gesorgt, daß beide Substanzen sich gut mischen. Dann wird die F.-Best. am W.-Bade vorgenommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 865—68. 4/5. 1932. Wien, Pharmazeut.-chem. Univ.-Lab.)

DÜSING.

**Hans Brüning**, *Verbesserungen an Thermoregulatoren*. Vf. beschreibt einen Thermoregulator, bei dem im Gegensatz zu den gewöhnlichen Konstruktionen an der Kontaktstelle zwischen Hg u. Pt keine Verschmutzung auftritt, da das Abreißen des Funkens im H<sub>2</sub> erfolgt. Eine einfache Anordnung des App. zum direkten Anschluß an das Netz mittels eines Gegensinnschalters wird beschrieben. Ein Thermostat für kleine Vers.-Gefäße u. für Temp. von +20 bis +1000° wird beschrieben. Für Temp. von 20 bis 350° wird ein doppelwandiges Gefäß, das am Boden mit capillarer Ableitung versehen ist, zwischen Innen- u. Außenwand mit Hg gefüllt. Vers.-Kolben u. Thermometer befinden sich im Innenraum des Gefäßes u. werden mit Asbest gegen die Außenluft abgeschlossen. Das Ganze wird in einen an beiden Seiten überstehenden elektr. Ofen gesetzt u. der Zwischenraum mit Asbest ausgefüllt. An die aus dem Ofen herausragende Capillare wird der oben erwähnte Thermoregulator angeschmolzen. Bei 30° betragen die größten Abweichungen  $\pm 0,05^\circ$ , bei 350°  $\pm 0,7^\circ$ . Höhere Temp. lassen sich erreichen, wenn man den Gefäßzwischenraum mit Luft ausfüllt u. deren Ausdehnungsvermögen zur Betätigung eines Regulators benutzt. Für das Ausdehnungsgefäß wird Supremaxglas u. über 650° Quarzglas verwendet. Das Abreißen des Funkens des Thermoregulators erfolgt im Hochvakuum. Größte Abweichungen bei 400°  $\pm 2^\circ$ , bei 1000°  $\pm 5^\circ$ . (Chem. Fabrik 5. 17—19. 20/1. 1932. Jena, Anorgan. Abt. des Chem. Inst. der Univ.)

DÜSING.

**A. Beckel**, *Verfahren zur Erzielung eines bestimmten Wärmegrades von Wasserbädern*. Zwei Ströme von k. W., zweckmäßig Leitungswasser, u. w. W. bestimmter Temp. (25—40°), das aus einem kontrollierten Warmwasserbehälter entnommen wird, werden unter Kontrolle ihrer Zuflußgeschwindigkeit (Zeiger auf Regulierhähne, z. B. Schraubenquetschhähne aufgeschraubt oder Glashähne mit verlängertem Griff) in einen gläsernen „Mischer“ (Hersteller: Firma E. GREINER, Düsseldorf) eingeleitet, der mit einem in  $\frac{1}{3}$  eingeteilten Thermometer versehen ist. Durch Einstellung der Hähne kann in kürzester Zeit konstante Temp. des W. erreicht werden. Der evtl. zur Beheizung des Warmwasserbehälters verwendete Brenner ist zweckmäßig von einem mit Löchern versehenen Schutzmantel umgeben. (Chem.-Ztg. 56. 331—32. 27/4. 1932. Düsseldorf.)

R. K. MÜLLER.

**Hans Wollenberg**, *Ein neuer Extraktionsapparat für feste Körper*. Das Extraktionsgut lagert auf einem Rost oder Sieb, unter dem eine Flügelschraube angeordnet ist, die mit Hilfe eines geeigneten Antriebs (z. B. eines Motors mit Kegolradübertragung) in Bewegung gesetzt ist. (Chem.-Ztg. 56. 332. 27/4. 1932. Berlin NW. 21.)

R. K. MÜ.

**Fr. N. Schulz**, *Ein einfacher Soxhletapparat für größere Mengen*. Beschreibung u. Abbildung eines aus Weißblech gefertigten Extraktionsapp., der sich für Extraktionen mit Ä., Chlf., Bzl. u. A. bewährt hat. (Biochem. Ztschr. 247. 474—75. 27/4. 1932. Jena, Physiolog.-Chem. Abt.)

KOBEL.

**W. J. Blackie**, *Ein neuer Apparat zur kontinuierlichen Extraktion pflanzlicher Stoffe mit Äther unter tropischen Bedingungen*. Das Extraktionsgefäß mit Dampfrohr u. Heber ist sowohl mit dem Rückflußkühler als auch mit dem Dest.-Kolben durch Schliche mit Hg-Fallen verbunden. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 129—30. 15/4. 1932. Suva, Fidschi, Landw. Abt., Chem. Lab.)

R. K. MÜLLER.

**J. A. C. Teegan und Nancy Hayes**, *Die Anwendung der Elektrometerröhre zur Messung hoher Widerstände*. Der Anodenruhestrom einer Elektrometerröhre von PHILIPS wird auf Null kompensiert an einem Galvanometer, das pro Skalenteil  $10^{-6}$  Å anzeigt. Der Spannungsabfall eines Akkumulators über den zu messenden Widerstand steuert nun durch das Gitter den Anodenstrom. Durch ein Potentiometer wird das Gitter so aufgeladen, daß der gleiche Anodenstrom erhalten wird. Widerstände bis zu  $10^7$  Megohm können so gemessen werden. (Nature 129. 508. 2/4. 1932. Cork, Univ. Coll.)

LORENZ.

**W. E. Roseveare**, *Interferenzmethode für optische Ablesung bei Manometern, Galvanometern usw.* Mit Hilfe einer Interferenzmethode gelingt es, bei Spiegelablesung an einem 3 m langen opt. Hebel eine Genauigkeit von 0,003 mm zu erreichen. Ein Glasmembranmanometer wird konstruiert, bei dem der Ablesungsfehler nach der

Interferenzmethode 0,0002 mm Druck beträgt, u. das in beiden Richtungen einen Atmosphärendruck aushält. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 202—05. Jan. 1932. Madison, Wisconsin.)

**F. Bähring**, *Über Weißmessungen mit einer Photozelle*. Eine Weißmeßvorr. ist beschrieben, die als Indicator die Zelle T 125 von O. PRESZLER, Leipzig, benutzt. Vergleichsmessungen mit den Photometern werden mitgeteilt. Die notwendige Anzahl Lagen des zu prüfenden Stoffes, der Einfluß des Lichteinfallwinkels u. der Bindungen auf die Weißmeßresultate wurden untersucht. (Melliands Textilber. 13. 137—38. 210—12. 264—65. Mai 1932.)

**J. B. Charters**, *Das Blankometer und seine Anwendung bei der Abmusterung nahezu weißer Farbtöne*. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. 15. 3—15. Jan. 1932. — C. 1932. I. 2869.)

**Friedrich L. Hahn**, *Mögliches und Unmögliches in der potentiometrischen Analyse*. Stellungnahme zur Arbeit von A. SANFOURCHE (C. 1931. II. 1833) über die potentiometr. Titrierung von  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_3PO_4$  mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, bei welcher die Absättigung der dritten Stufe, also bei  $p_H = 12,4$  mit der Chinhydronelektrode festgestellt wurde. Vf. zeigt, daß dies unmöglich ist, da nur bei ungewöhnlich großen Reagenszusätzen bei allergrößter Meßgenauigkeit eine Best. möglich wäre. Vf. findet für die viel zu große Durchbiegung der von SANFOURCHE gemessenen Kurven die Erklärung, daß das in Form von Chinhydrone zugesetzte Hydrochinon als einbas. Säure mititriert wurde. Im Anschluß an diese Frage wird an Hand von Berechnungen gezeigt u. durch Beispiele belegt, 1. unter welchen Bedingungen bei der Titration einer Säure (Base) überhaupt noch ein Wendepunkt in der Reagens-Potentialkurve auftreten kann, 2. wie groß die Unsicherheit bei der Potentialmessung höchstens sein darf, wenn eine Best. durchgeführt werden soll u. 3. wie die Dinge liegen bei Säuregemischen, bei mittleren Stufen mehrbas. Säuren u. bei anderen Titrationsarten. (Angew. Chem. 45. 77—80. 23/1. 1932. Frankfurt, Chem. Inst. d. Univ.)

**Joseph L. Mayer**, *Die Einstellung von volumetrischer Schwefelsäurelösung*. Ca.  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  wurde nach den drei in der U. S. Pharmacopoeia angegebenen Methoden eingestellt. Nach der K-Bitartratmethode ergab sich als Faktor: 0,998 760. Die Einstellung mit wasserfreiem  $Na_2CO_3$  ergab den Faktor: 1,00 135. Der nach der  $BaSO_4$ -Methode gewonnene Faktor betrug 1,00 175. (Journ. Amer. pharm. Assoc. 20. 651—53. 1931. New York, Research and Analytical Lab., LOUIS K. LIGGETT Co.) DÜS.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**F. Feigl und E. Fränkel**, *Beiträge zur analytischen Verwertung von Katalysen-Reaktionen*. 1. *Nachweis von Pd und anderen Pt-Metallen durch katalyt. Red. von Ni-Salzen*. Anknüpfend an die Unters. von PAAL u. FRIEDERICI (vgl. C. 1931. II. 1837), die gezeigt hatte, daß bei der Red. von Ni-Salzlsgg. mit  $NaH_2PO_2$  geringe Pd-Mengen stark katalyt. wirken, arbeiten Vff. folgenden Pd-Nachweis aus: Zu 10 ccm einer Lsg., die 0,0015  $\gamma$  Pd enthielt, wurden 0,1 g festes Ni-Acetat u. hierauf 1 ccm einer 90%ig.  $NaH_2PO_2$ -Lsg. zugesetzt. Diese Lsg. sowie eine Blindprobe wurden in kochendes W. gestellt. Nach 20 Min. hatte sich aus der Pd-haltigen Lsg. Ni als Staub oder Spiegel abgesetzt, während die Blindprobe noch grün blieb. Grenzkonz. 1:6 600 000 000. Zusatz von KJ hebt die katalyt. Wrkg. von Pd-Salzen vollständig auf. In gleicher Weise wie Pd wurden Pt, Os, Ru u. Rh untersucht. Mit Ausnahme von Rh zeigen die genannten Metalle ähnliche katalyt. Wrkg., jedoch nicht in so großen Verdünnungen wie Pd, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß Verunreinigungen von Pd, die in den anderen Pt-Metallen vorhanden sind, für deren katalyt. Wrkgg. verantwortlich zu machen sind. — 2. *Nachweis von Mn durch katalyt. Oxydation zu Permanganat in alkal. Lsg.* Dieser Mn-Nachweis ist die Umkehrung eines von FILIMANOWITSCH (vgl. C. 1931. II. 1721) entdeckten katalyt. Cu-Nachweises. In einem Reagensglas werden zu 2 ccm 1%ig.  $CuSO_4$ -Lsg. ein Tropfen der Probelsg. u. dann 8—10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOBr-Lsg. zugefügt. Nach kurzem Kochen färbt sich die über dem Nd. stehende Fl. je nach Mn-Geh. mehr oder weniger intensiv rotviolett. Erfassungsgrenze: 2,5  $\gamma$  Mn. Grenzkonz.: 1:25 000. Soll neben Ni oder Co Mn nachgewiesen werden, so ist es notwendig, der zu prüfenden Lsg. eine die Menge des vorhandenen Ni bzw. Co übersteigende Cu-Menge zuzusetzen u. erst dann mit KOBr zu erhitzen. Durch gesonderte Verss. wurde festgestellt, daß die Metallsalze (Cu, Co, Ni), welche eine Überführung von Mn(IV) in Mn(VII) durch Hypobromit bewerkstelligen, auch in stande sind, alkal. Hypobromitlsgg. zu zersetzen, während die nicht wirksamen Metalle (Bi, Pb, Cd, Fe, Mn u. Ba)

auf Hypobromit ohne Einfluß sind. Vff. nehmen daher an, daß die O-übertragende Wrkg. bestimmter Metalle bei der Bldg. von Permanganat aus Mn-Salz u. Hypobromit darauf beruht, daß an der Oberfläche der betreffenden Metalloxyde bzw. -oxydhydrate die Zerlegung von Hypobromit gemäß  $\text{NaOBr} \rightarrow \text{NaBr} + \text{O}$  erfolgt u. der gebildete atomare O die Oxydation von Mn(II) zu Mn(VII) bewerkstelligt. — 3. *Nachweis von Ag durch katalyt. Red. von Mn(III)- und Ce(IV)-Salzen.* Der Ag-Nachweis beruht auf einer AgCl-Katalyse von R. LANG (vgl. C. 1927. II. 779). 0,6 g  $\text{MnSO}_4$  werden in 60 ccm W. u. 20 ccm konz. HCl gel., 10 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zugefügt. Von dieser Lsg. wurden jeweils 15 ccm mit 50 ccm HCl (1:3) verd. u. davon in 2 benachbarte Vertiefungen einer Tüpfelplatte je 3 Tropfen gebracht; in eine der Vertiefungen gibt man einen Tropfen der Probelsg., in die andere einen Tropfen W. Je nach der Ag-Menge erfolgt eine mehr oder weniger schnelle Entfärbung. Erfassungsgrenze: 0,4  $\gamma$  Ag. Grenzkonz.: 1:120 000. Andere Ausführung: 0,25 g Ceriammoniumnitrat werden mit 10 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  zusammen gebracht u. diese Lsg. mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. In 2 Vertiefungen einer Tüpfelplatte kommen je 3 Tropfen obiger Lsg. u. 2 Tropfen verd. HCl. Dann wird je 1 Tropfen der Probelsg. bzw. W. zugefügt u. auf Entfärbung der orangeroten Cerilsg. geachtet. Erfassungsgrenze: 0,05  $\gamma$  Ag. Grenzkonz.: 1:1 000 000. — 4. *Nachweis von Sulfit durch die induzierte Oxydation von Ni(II)-Hydroxyd.* Der Nachweis beruht auf der bekannten Autoxydation der  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Aus einem Probetropfen bzw. aus wenigen mg fester Substanz wird das nachzuweisende  $\text{SO}_2$  durch Ansäuern freigemacht u. vermag dann infolge der erwähnten Autoxydation u. Induktion schwarzes Ni-Dioxydhydrat zu bilden, wenn es auf eine kleine Menge frisch gefälltes, alkalifrei gewaschenes  $\text{Ni(OH)}_2$  trifft. Bei kleinen  $\text{SO}_2$ -Mengen ist eine Umfärbung des grünen  $\text{Ni(OH)}_2$  nur schwer zu erkennen; macht man aber von der Bldg. von Benzidinblau aus Benzidinacetat durch höhere Metalloxyde Gebrauch, so lassen sich dadurch sehr kleine Sulfitmengen erkennen. Erfassungsgrenze: 0,4  $\gamma$   $\text{SO}_2$ . Grenzkonz.: 1:125 000. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 539—46. 20/4. 1932. Wien, II. Chem. Univ.-Lab.)

DÜSING.

**Hermann Wüstner**, *Zum Nachweis von Sauerstoff in organischen Flüssigkeiten durch Jod.* Vff. gesteht J. PICCARD (C. 1922. IV. 476) die Priorität der Anwendung von Jod zum Nachweis von gebundenem Sauerstoff in organ. Fl. zu, hält jedoch die von ihm (C. 1932. I. 2491) angegebene Ausführungsform für praktischer. Wie in der ersten Arbeit schon ausgeführt, gilt die Rk. mit Jod nur mit gewissen Einschränkungen. In schwefelhaltigen organ. Fl. tritt mit Jod bei Abwesenheit von Sauerstoff eine Rotfärbung, bei Ggw. von Sauerstoff eine Braunrotfärbung ein. S-haltige organ. Fl. existieren aber nur in sehr geringer Anzahl u. sind nach Ansicht des Vfs. durch ihren stechenden Geruch schon genügend charakterisiert. (Ztschr. analyt. Chem. 88. 194 bis 195. 1932. Chemnitz.)

ROMAN.

**A. G. Bajtschikow**, *Bestimmung von Bromiden in Gegenwart von Jodiden und Chloriden.* Prinzip der Methode: Das Bromid wird mit  $\text{KMnO}_4$  in saurem Medium oxydiert, das freie  $\text{Br}_2$  mit  $\text{Chlf.}$  oder  $\text{CCl}_4$  extrahiert. Jodid wird zu Jodat oxydiert u. stört nicht die Br-Best. Bei Ggw. größerer Chloridmengen bildet sich bei der Oxydation der Bromide auch etwas  $\text{Cl}_2$ , das vom Chlf. mitsamt dem  $\text{Br}_2$  aufgenommen wird. In diesem Falle wird die  $\text{Chlf.}$ -Lsg. in saurem Medium mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  behandelt, wobei  $\text{Br}_2$  u.  $\text{Cl}_2$  in Bromid u. Chlorid übergeführt werden u. in die wss. Lsg. übergehen. Aus dieser Lsg. wird wiederum  $\text{Br}_2$  durch Permanganat in Freiheit gesetzt, in  $\text{Chlf.}$  aufgenommen u. titriert. Die Methode gestattet die Br-Best. in Ggw. von Jodiden u. beliebig großen Chloridmengen mit einer Genauigkeit von 3,5—4,0% u. sie läßt sich zur Analyse von natürlichen (Bohr-) Wässern anwenden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 8. Nr. 15/16. 54—58. 1931.)

SCHÖNFELD.

**M. J. Murray** und **A. W. Avens**, *Die Entfernung von Bromiden und Jodiden zum Nachweis von Nitraten.* Vff. empfehlen, bei dem Nachweis von  $\text{NO}_3'$  als Dinitrosoferrosulfat die störenden  $\text{Br}'$  u.  $\text{J}'$  statt mit gesätt. aber verhältnismäßig dünnen  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ -Lsgg. auszufällen, diese Ausfällung mit einer Lsg. von 7,8 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  u. 25 ccm 4-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , aufgefüllt zu 100 ccm, auszuführen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 58. 15/1. 1932. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

DÜSING.

**Louis P. Mayrand**, *Der Gebrauch von Aluminium und Stannochlorid bei der Gutzeit-schen Arsenprobe.* Vff. empfiehlt, bei der As-Probe nach GUTZEIT zur Entw. von akt. H statt Zn u. HCl Al-Pulver u. HCl zu verwenden, da Al viel leichter in As-freiem Zustand zu erhalten ist als Zn. Um durch Lokalelementbildg. eine flotte u. gleichmäßige H-Entw.



zu begünstigen, wird dem Rk.-Gemisch  $\text{SnCl}_2$  zugefügt. Arbeitsvorschrift: 1 g Al-Pulver (ungefähr Sieb Nr. 20) wird in das Red.-Gefäß gegeben, dazu kommen 50 ccm 5%ig. HCl, die 0,8 ccm  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. (40 g  $\text{SnCl}_2$  in 60 ccm konz. HCl) enthalten. Zuletzt wird die zu untersuchende Lsg. zugegeben u. der App. verschlossen. Das Rk.-Gemisch wird in k. W. gekühlt. Rk.-Dauer: 1 Stde. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 637 bis 643. 1931.)  
DÜSING.

**J. Stalé**, *Beitrag zur Analyse der Arseniate mittels Jodometrie*. Durch Sättigung der Titrationsfl. mit NaCl bei dem Verf. von ROSENTHALER (vgl. C. 1906. II. 1523) kann der Zusatz an HCl auf  $\frac{1}{5}$  des Vol. vermindert, in großem Vol. titriert u. dadurch Stärke als Indicator verwendet werden. Arbeitsvorschrift für Pb-Arseniatpasten. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 23. 72—76. 1932. Lausanne, Etablissement fédéral de chim. agricol.)  
GROSZFELD.

**A. B. Cargill**, *Über die Bestimmung des Phosphors in legierten, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Stählen*. Man löst in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$ , HCl u.  $\text{H}_2\text{F}_2$ , fügt  $\text{NH}_4\text{OH}$  bis zur beginnenden Ausscheidung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zu, löst wieder in  $\text{HNO}_3$  u. fällt in üblicher Weise mit Molybdat. (Chemist-Analyst 21. Nr. 2. 5. März 1932. Dunkirk, N. Y.)  
L. WOLF.

**E. Bertrand**, *Reagenspapier zum Nachweis und zur Schnellbestimmung des Molybdäns in Stählen*. Bringt man einen Tropfen einer sauren Molybdänsalzlsg. auf ein Stück Filterpapier, das mit einer dünnen Schicht Wolframsäure  $\text{W}_3\text{OH}_2\text{O}$  bedeckt ist u. versetzt die Stelle mit  $\text{SnCl}_2$ -Lsg., so erscheint sofort ein graublauer Ring, der von einem helleren Kreis umgeben ist. Die Intensität u. die Schnelligkeit des Auftretens der Färbung sind proportional dem Mo-Geh. Si, Fe, Mn, Cr, Ni, Co, V, Ti u. Al in Spezialstählen stören die Rk. nicht, ebensowenig HCl,  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vermindert die Intensität der Färbung. Cu kann vernachlässigt werden. W wird durch möglichst wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Lsg. gehalten. Arbeitsgang: 1 g Stahl wird im 125 ccm-Meßkolben in 30 ccm eines Gemisches von 500 ccm HCl, 25 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gel., mit 15 ccm  $\text{KClO}_3$  (50 g/l) oxydiert, das Cl durch Kochen vertrieben, die Lsg. auf 75 ccm verd., abgekühlt u. genau auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Lsg. wird 1 Tropfen zur Rk. verwandt. Zur quantitativen Best. des Mo stellt man sich eine Reihe Lsgg. bekannten Mo-Geh. her, mit denen man den Verlauf der Rk. vergleicht. (Bull. Soc. chim. Belg. 41. 98—103. Febr. 1932. Herstal, Lab. de la F. N.)  
ECKSTEIN.

**J. Ledrut und L. Hauss**, *Über die permanganometrische Bestimmung des Kobalts*. Verf. beruht auf der prakt. Unlöslichkeit des Co-Oxalats in Ggw. von Ameisensäure. Die Co-Lsg., die kein  $\text{NO}_3'$  oder  $\text{NH}_4'$  enthalten darf, wird mit etwa 35 ccm  $\text{HCOOH}$  auf 100 ccm Lsg. versetzt. Man erwärmt auf 70°, fällt das Co mit etwa dem 3—4-fachen der theoret. Menge 2%ig. Na-Oxalatlsg. u. läßt den Nd. 6—7 Stdn. auf dem W.-Bad stehen. Dann wird er 2—3-mal mit 25 ccm 25%ig.  $\text{HCOOH}$  dekantiert, auf einem Jenaer Glasfiltertiegel bis zum Verschwinden der Oxalsäurerk. mit derselben Säure ausgewaschen u. im 800 ccm-Becherglas bei 70° mit 100 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel.; man verd. mit 3,3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 600 ccm, erwärmt auf 70° u. titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ . (Bull. Soc. chim. Belg. 41. 104—14. Febr. 1932.)  
ECKSTEIN.

**Friedrich L. Hahn**, *Ein katalytischer Nachweis für höchst verdünnte Silberlösungen [zugleich Vorlesungsversuch]*. Es wird ein Verf. beschrieben, das gestattet, olygdynam. Ag-Konz. unmittelbar zu erkennen u. zu messen. Die Methode beruht darauf, daß die Red. von  $\text{HgCl}_2$  durch Natriumhypophosphit bei Ggw. von Ag katalyt. beschleunigt wird. 11 g  $\text{HgCl}_2$  werden zu 200 ccm gel. u. dabei mit soviel  $\text{Br}_2$ -W. versetzt, daß die Lsg. eben gelblich gefärbt ist. 50 ccm molares  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 3,4 ccm  $\frac{1}{15}$ -mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. 16,6 ccm  $\frac{1}{15}$ -mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  werden auf 200 ccm verd.; die Lsg. ist auf  $\text{pH} = 3$  gepuffert. Alle verwendeten Gefäße werden unter 2-n. HCl aufbewahrt, die durch  $\text{Br}_2$  deutlich gelb gefärbt ist. Die Gefäße werden vor Benutzung nur ausgespült, nicht ausgetrocknet. Ausführung: In 2 Bechergläser (50 ccm) kommen je 1 ccm  $\text{HgCl}_2$ -Lsg., in 2 andere je 2 ccm Hypophosphit u. 20 ccm reines W. bzw. Ag-Lsg. Diese beiden Proben gießt man nun gleichzeitig in die Sublimatgläser u. darauf zum Mischen noch 2—3 mal hin u. her. Dann füllt man sie in Reagensgläser u. stellt diese in ein Farbton-Nephelometer. Bei 1  $\gamma$  Ag/l ist nach 3—4 Min. der Unterschied gegen reines W. gut erkennbar; er erreicht bei 7—8 Min. einen Höchstwert u. klingt dann langsam ab. Steigert man die Ag-Konz. auf das 5 bis 10-fache, so ist der Effekt ohne jedes Hilfsmittel zu erkennen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 840—42. 4/5. 1932. Frankfurt a. M.,  
DÜSING.

## Organische Substanzen.

**Andrew Chalmers**, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen*. Die Methode ist für C-Bestst. in Cellulose u. anderen organ. Verb., die keine Halogene, keinen N u. keinen S enthalten, brauchbar. Ein Erlenmeyerkolben von bekanntem Vol. ist durch eingeschlifften Spezialstopfen verschließbar u. durch ihn gleichzeitig mit einem Hg-Manometer verbunden. Im oberen Teil dieses Stopfens ist ein Thermometer aufgehängt, dessen unterer Teil bis fast auf den Boden des Erlenmeyerkolbens reicht. 0,07 bis 0,1 g der zu analysierenden Substanz werden naß durch Zufügen von 2 g  $\text{CrO}_3$  u. 10 ccm k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im geschlossenen App. verbrannt. Nach erfolgtem Temp.-Ausgleich wird am Manometer das entwickelte  $\text{CO}_2$ -Vol. abgelesen u. daraus der C-Geh. berechnet. Best.-Dauer: 30 bis 45 Min. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 1—2. 15/1. 1932. Buffalo, N. Y., Du Pont Rayon Co.) DÜSING.

**Ralph T. K. Cornwell**, *Bemerkung über die Mikrodumaschemethode zur Bestimmung von Stickstoff*. Vf. gibt eine genaue Vorschrift zur Einstellung der Heizung u. des  $\text{CO}_2$ -Stromes nach der Verbrennung der zu analysierenden Substanz, um zu hohe N-Werte, wie sie nach der Arbeitsweise von PREGL erhalten werden, zu vermeiden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 42. 15/1. 1932. Washington, D. C., National Institute of Health, U. S. Public Health Service.) DÜSING.

**H. D. Young und O. A. Nelson**, *Das binäre System Kohlenstofftetrachlorid-Äthylendichlorid. Seine Siedepunkte und spezifischen Gewichte als Hilfe bei der Analyse*. Vff. geben in Tabellen u. Diagrammen für die verschiedenen möglichen Gemische von  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  die D.D. u. die Kpp. an, um so die schnelle Analyse von Gemengen beider Stoffe auf physikal. Wege möglich zu machen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 67—69. 15/1. 1932. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) DÜS.

**T. v. d. Linden**, *Die thermische Analyse ternärer Gemische isomerer Verbindungen. Bemerkung zur Arbeit Otto Wylers: Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole*. Die von WYLER (C. 1932. I. 2574) benutzte Methode zur quantitativen Best. der isomeren Dinitrobenzole in einem Gemisch, in dem der Geh. an m-Verb. bereits chem. ermittelt worden ist, wird vom Vf. einer Kritik unterzogen. Da die Schmelzfigur der isomeren Dinitrobenzole eine ideale ist, müssen die Isothermen jeder Schmelzfläche geradlinig sein u. der gegenüberliegenden Seitenfläche des Schmelzprismas parallel laufen. Die Abweichung der WYLERschen Isothermen von der Idealität dürfte durch Bestimmungsfelder bedingt sein. Für die Analyse des Gemisches der Dinitrobenzole würde sich die Methode der Best. erster u. zweiter Erstarrungspunkte am besten eignen (v. d. LINDEN, Journ. Chim. physique 10 [1912]. 454; KOHMAN u. ANDREWS, C. 1926. I. 298). (Helv. chim. Acta 15. 591—92. 2/5. 1932. Amsterdam, Univ.) BERGMANN.

**Barnett F. Dodge**, *Colorimetrische Bestimmung von Methanol*. Vf. zeigt, daß bei der colorimetr. Best. von Methanol durch Oxydation mittels Permanganat zu Formylaldehyd u. Best. der Aldehydmenge mittels des modifizierten SCHIFFSchen Reagenses kleine Mengen von Dimethyläther stören. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 23—24. 15/1. 1932. New Haven, Conn., Chemical Engineering Department, Yale Univ.) DÜSING.

**M. J. Johnson**, *Die Bestimmung von kleinen Mengen von Äthyl- und Butylalkohol*. Die Schnellmethode zur Best. von kleinen Mengen A. u. Butylalkohol besteht darin, daß die Alkohole durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert werden, die entstandenen Säuren abdestilliert u. mit eingestellter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lauge titriert werden. Auf die Anwesenheit von Aceton, das bei Bakterienkulturen auftritt, wird Rücksicht genommen, da auch dieses in geringem Maße bei der angegebenen Behandlung oxydiert wird. Mengen, die so bestimmt werden können: 3—15 mg, Best.-Dauer: 40 Min. Es wird eine Rechnungsweise angegeben zur Ermittlung beider Alkohole in Gemischen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 20—22. 15/1. 1932. Madison, Univ. of Wisconsin.) DÜSING.

**F. M. Archibald und C. M. Beamer**, *Die Bestimmung von Isopropylalkohol in Äthylalkohol*. Die Methode zur Best. des Verhältnisses von A. zu Isopropylalkohol beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von NaOH in beiden Alkoholen. Eine ungefähr 30%ig., genau eingestellte NaOH-Lauge wird zum Alkoholgemisch zugesetzt, u. nach mehrmaligem Umschütteln u. Behandeln im W.-Bad wird eine bestimmte Menge der alkoh. Lsg. abpipettiert u. der Geh. an NaOH titrimetr. bestimmt. Ein Diagramm gibt dann auf Grund der verbrauchten Säuremenge das Verhältnis beider Alkohole an.

(Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 18—20. 15/1. 1932. Linden, N. J., Standard Oil Comp. of New Jersey.)  
DÜSING.

### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**C. Brugeas**, *Eine neue Reaktion auf Aconitin und die Aconit-Gesamtalkaloide*. Man gibt zu dem alkal. Chlf.-Extraktionsrückstand nach STAS 1 cem  $H_2SO_4$  (D. 1,75), erhitzt 5 Min. auf sd. W., fügt einen Resorcinkrystall zu u. erhitzt 20 Min. weiter, worauf beständige Rotviolettfröbung (Rk. von MONTI) eintritt; nach Erkalten wird dann mit gesätt.  $Na_2CO_3$ -Lsg. neutralisiert u. entweder farblose Lsg. mit blauer Fluorescenz (Aconitin) oder purpurfarbige Lsg. mit stark grüner Fluorescenz (Aconit-Gesamtalkaloide) beobachtet. (Ann. Falsifications 25. 147—49. März 1932. Grenoble, Lab. Municipal.)  
GROSZFELD.

**J. Sivadjan**, *Über die Identifizierung des Corynanthins*. Corynanthin, ein Alkaloid der Rubiacee *Pseudocinchona africana*, wahrscheinlich ein Isomeres des Yohimbins ( $C_{21}H_{26}N_2O_2$ ), stimmt in allen Farbrk. mit diesem überein, so daß eine Unterscheidung beider mittels Farbrk. bis jetzt nicht möglich ist. FRÖNDE: beide blau, MANDELIN: beide violett, MEILLÈRE (verd. Zuckerlsg. + konz.  $H_2SO_4$ ): beide violett. Vf. fand 2 neue Farbrk.: 1. zu einer Lsg. der Alkaloide einige mg Vanillin oder Piperonal u. dann konz.  $H_2SO_4$  zufügen: schöne violette Färbung; 2. in ein kleines (Hämolyse-)Röhrchen 2 cem Epichlorhydrin, dann einige mg der Alkaloide u. ebensoviel Chloranil geben, kochen, Fl. färbt sich bräunlich; nach dem Erkalten 1—2 Tropfen  $HNO_3$  zufügen: Umschlag in kirschrot. (Journ. Pharm. Chim. [8] 15. 352—53. 1/4. 1932. Lab. f. therap. Chem., Inst. Pasteur.)  
DEGNER.

**Arthur K. Parpart, William R. Amberson und Dorothy R. Stewart**, *Bestimmung der Hämoglobinkonzentration in verdünnten Lösungen*. Für die Hämoglobinbest. wird eine Methode angegeben, die sich des opt. Pyrometers in bestimmter Anordnung bedient. Maximaler Fehler 1%. (Biol. Bull. Marine biol. Lab. 61. 518—24. Dez. 1931.)  
OPPENHEIMER.

**J. Wohlgenuth**, *Bemerkung zu der Arbeit von E. Herzfeld: „Über den Nachweis diastatischer Wirkungen im Urin.“* Vf. betont die Brauchbarkeit seiner Jodstärke-methode gegenüber der Osazonprobe von HERZFELD (C. 1932. I. 424) bei genauer Innhaltung seiner Vorschrift. (Biochem. Ztschr. 247. 465. 27/4. 1932. Berlin.) SIMON.

**P. Lambin**, *Histologische Darstellung fixierten Thoriumdioxids in den Organen*. Das relativ ungiftige kolloidale Thoriumdioxid (*Thorotrast*) wird vom reticulo-endothelialen Gewebe festgehalten. (Compt. rend. Soc. Biol. 109. 66—69. 1932. Louvain, Univ., clin. méd.)  
OPPENHEIMER.

**Henry H. Lichtenberg**, *Tryptophanreaktion bei tuberkulöser Meningitis*. Die Farbrk. im Liquor spinalis (Zusatz von HCl, Formaldehyd, Übersichtung mit  $NaNO_2$ -Lsg., violetter Ring) ist für die tuberkulöse Grundlage der Meningitis anscheinend spezif., so daß die diagnost. Brauchbarkeit der Rk. gegeben ist. (Amer. Journ. Diseases Children 43. 32—39. Jan. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Pediat.) OPP.

**Julius Grant**, *Untersuchung von Arzneistoffen und Chemikalien mittels ultravioletten Lichts*. (Chemist and Druggist 116. 421—23. 16/4. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**J. Chevalier**, *Die Aschen der Heilpflanzen*. Bedeutung der Spektralanalyse für die Unters. von Pflanzenaschen. Nachweis geringster Mengen katalyt. wirkender Metalle, z. B. Cu in Belladonna, Zn in Polygonum aviculare. Menge u. Zus. der Asche von Heilpflanzen ist wesentlich abhängig von Boden, klimat. Verhältnissen, Zeit der Ernte. Es erscheint verfehlt, den Reinheitsgrad von Drogen nach der Aschenmenge u. den Löslichkeitsverhältnissen zu beurteilen. (Recherches et Inventions 13. 79—81. März 1932.)  
P. H. SCHULTZ.

**W. Peyer**, *Die Unterscheidung arzneilich verwendeter Teere*. Zusammenstellung der Löslichkeitsverhältnisse von Pix betulina, -Fagi, -Juniperi, -liquida, -Lithanthracis. Gang zur Identifizierung. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 72. 184—85. 8/4. 1932. Halle.) P. H. S.

**P. N. Schürhoff**, *Prüfung des Anis auf Schierblühenfrüchte*. Der Nachweis von Coniumverunreinigung im Anis durch direkte Mikrosublimation von Coniumhydrochlorid ist wegen des Auftretens eines Sublimats von Ammoniumchlorid aus den Anisfrüchten nicht anwendbar. — Verwendung von 1%ig. Chloranilbenzolsg. für die Mikrosublimation (bei isoliertem Conium Empfindlichkeit bis 1 : 100 000) ist zum Nachweis von Verunreinigungen im Anis gleichfalls ungeeignet. Isoliert man das Conium nach D.A.B. 6, so genügt der sehr empfindliche Nachweis mit Jodjodkalium. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 270. 145—48. März 1932.)  
P. H. SCHULTZ.

**Hans Will**, *Die Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen*. Krit. Stellungnahme zur Methode des D. A. B. 6. (Apoth.-Ztg. 47. 216—18. 20/2. 1932. Berlin, Hageda-Akt.-Ges.)  
SCHÖNFELD.

**D. Jatrides und G. Thomis**, *Über eine neue allgemeine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Chinin*. Man geht von einer Lsg. aus, die 100 Tabletten pro  $\frac{1}{2}$  l enthält u. verwendet für die Best. 25 ccm, entsprechend 5 Tabletten zu je 0,20 g Chininchlorhydrat. Die filtrierte Lsg. wird mit 5 ccm 15%ig. NaOH versetzt u. mit genau 50 ccm Chlf. ausgeschüttelt, schnell filtriert, man verd. 20 ccm Filtrat mit dem doppelten Vol. A., setzt 3 Tropfen Lackmuslg. (0,5%) zu u. titriert mit 0,5-n. HCl auf eine  $p_H = 4,5-5$  entsprechende Farbe. Diese wird leicht bereitet durch Lösen von 1 g Chininchlorhydrat in 50 ccm neutralem Chlf., 100 ccm neutralem A. u. 12,5 ccm dest. W. u. Zugabe des Indicators (während der Analyse). Die Methode ist allgemein verwendbar, auch für die Alkaloidbest. in Chinarinde. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 15. 230—42. 1/3. 1932.)  
SCHÖNFELD.

**J. Perelmann**, *Über den Einfluß indifferenten Pulver auf die Alkaloidbestimmung im trockenen Belladonnaextrakt*. Vf. zeigt, daß in einem durch Zusatz von Süßholzpulver getrockneten Belladonnaextrakt eine Alkaloidadsorption stattfindet; doch wird die quantitative Best. dadurch nicht beeinflußt. Die in einigen Fällen erhaltenen niedrigeren Werte sind der Unzulänglichkeit der angewendeten Unters.-Methoden zuzuschreiben. Prakt. annehmbare Resultate werden nach dem Verf. des Arzneibuches der U. d. S. S. R. erzielt. Die zuverlässigste Methode ist die für die Unters. von Drogenpulver allgemein übliche, vom Vf. für seine Unters. modifizierte Methode nach FROMME. (Pharmaz. Zentralhalle 78. 145—53. 10/3. 1932.)  
P. H. SCHULTZ.

**Hans Will**, *Zur Bestimmung des Senföls in Samen Sinapis D. A. B. 6.* Das im Senfsamen enthaltene Öl wird bei der Dest. nach D. A. B. 6 weder vollständig übergetrieben noch vollständig absorbiert. Es erweist sich als notwendig: 1. ein Zusatz von 10 ccm A. in den Destillierkolben, 2. Eintauchen des Kühlerendes in die vorgelegte Fl., 3. Überdest. einer größeren Menge als vorgeschrieben. (Apoth.-Ztg. 47. 351. 19/3. 1932. Hageda.)  
P. H. SCHULTZ.

**Georg Lockemann und Werner Ulrich**, *Adsorption und Desinfektion*. IV. Mitt. *Wertbestimmung von Phenolderivaten nach verschiedenen Verfahren*. (III. Mitt. vgl. ORNSTEIN, C. 1926. II. 1073.) Es ist unmöglich, ein Wertbest.-Verf. für Desinfektionsmittel anzugeben, das allen Ansprüchen für Allgemeingültigkeit genügt. Verss. mit *Thymol*, *Chlorkresol*, *Chlorxylenol*, *Chlorthymol* nach verschiedenen Prüfungsverf. an verschiedenen Bakterienarten zeigen, daß die ermittelten Werte fast nie miteinander übereinstimmen. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 113. 475—81. 16/1. 1932. Berlin, Inst. Rob. Koch, chem. Abt.)  
OPPENHEIMER.

**H. Gottschalk**, *Eine einfache Standardmethode für oligodynamische Versuche mit Silber*. Um oligodynam. Verss. mit Silber reproduzierbar zu gestalten, wird vorgeschlagen, gereinigte Silbermünzen zu verwenden. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 122. 400—03. 1931. Frankfurt a. M., Hyg. Inst. d. Univ.)  
CHARGAFF.

**J. W. Hamner**, *Über die biologische Prüfung glycerinhaltiger Digitalispräparate*. Die Spaltung gel. Digitalisglykoside wird durch 20—35%ig. Glycerinzusatz erheblich zurückgehalten; auf die therapeut. Verwendung hat dieser Zusatz keinen nachteiligen Einfluß. Vf. untersucht den Einfluß auf die Ergebnisse biolog. Prüfungsmethoden u. kommt dabei zu grundlegend anderen Feststellungen wie FOCKE (C. 1929. II. 1320). Direkte Einw. 15—20%ig. Glycerin-Ringerlsg. bewirkt Herzstillstand. Bei der „langfristigen Froschmethode“ aber wird die Injektionslg. unmittelbar von der Lymphfl. verd., so daß der Glyceringeh. des Blutes niemals 1% übersteigt, eine Konz., die keinen nennenswerten Einfluß auf das Froschherz ausübt. — Die Absorption des Digitalisgiftes wird durch Glycerin nicht gehindert. Verss. beweisen, daß die Analysenergebnisse durch Glycerin nicht beeinflußt werden. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 65—74. April 1932. Stockholm.)  
P. H. SCHULTZ.

**E. Agasse-Lafont**, *Le laboratoire moderne du praticien*. Paris: Vigot frères 1932. (570 S.) Cart.: 70 fr.

[russ.] **A. B. Taubman**, *Leitfaden für Laboratoriumsarbeiten über die physikalische Chemie der Kolloide und die Flotationstheorie*. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat (Verlag für Nichteisenmetalle) 1932. (68 S.) Rbl. 1.20.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**N. S. Pushaj**, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. Ausführliche Behandlung der auf Kondensation, Absorption durch Fl. u. Adsorption an Aktivkohlen u. Silicagel beruhenden Verf. der Lösungsm.-Rückgewinnung. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. Nr. 20. 5—15. 1931.) SCHÖNFELD.

**A. H. M. Andreasen**, *Mahlungsfeinheitsgrade in der Technik*. Vortrag über Feinmahlung in der Technik unter Berücksichtigung der Kornverteilung bei den verschiedenen Mahlapparaturen. (Teknisk Tidsskr. 62. Kemi. 6—8. 12—15. 20—23. 1932. Kopenhagen.) J. SCHMIDT.

**W. Roy Elliot**, *Technische Destillation*. Vf. leitet aus der Theorie der fraktionierten Dest. Formeln für die Berechnung der Ausmaße von Fraktionierkolonnen ab. (Canadian Chem. Metallurgy 16. 83—87. April 1932. Shawinigan Chemicals Ltd.) R. K. M.

**Crosby Field**, *Quecksilberdampf bei der technischen Wärmeübertragung*. Vorteile der Heizung mit Hg-Dampf, Betriebsbedingungen u. neuere Entw. (Chem. metallurg. Engin. 39. 216—17. April 1932. New York, BABCOCK & WILCOX Co.) R. K. MÜLLER.

**John J. Grebe**, *Verbindungen vom Diphenyltyp für Heizung auf hohe Temperatur*. Vf. gibt einen Überblick über die Grundlagen, die Wärmeübertragungsbedingungen u. die prakt. Ausführung der Heizung mit Diphenyl u. Diphenyloxyd mit Tabellen für Druck, Wärmeinhalt u. D. der gesätt. Dämpfe dieser Stoffe bei Temp. bis 526 bzw. 450°. (Chem. metallurg. Engin. 39. 213—16. April 1932. Midland, Mich., DOW CHEMICAL Co.) R. K. MÜLLER.

**Soc. des Etablissements Barbet**, Frankreich, *Trennen von flüchtigen Stoffen*. Es wird eine für die Verarbeitung der nach dem Verf. des Hauptpatents erhaltenen konz.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. geeignete Kolonne beschrieben, mit Hilfe deren unmittelbar wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  erzeugt werden kann. (F. P. 39 937 vom 17/7. 1930, ausg. 19/3. 1932. Zus. zu F. P. 620 332; C. 1927. II. 473.) DREWS.

**Augustinus Edvard Jonsson**, Schweden, *Filteranordnung für Vakuumtrockenanlagen*. Das Filter enthält eine Anordnung, welche die automat. Reinigung der Filteröffnungen gestattet. Die Trockentrommel steht mit der Vakuumherstellungsanlage auf dem Wege über das Filter in Verb. Die gesamte Anlage wird näher beschrieben. (F. P. 722 700 vom 9/9. 1931, ausg. 23/3. 1932. Schwed. Prior. 25/9. 1930.) DREWS.

**Comptoir de l'Industrie Cotonnière**, Frankreich, *Filterkerze für die Filtration von Viscose o. dgl.* Es wird eine Aufbringungsart des Filtergewebes auf die Kerze beschrieben. (F. P. 721 990 vom 27/8. 1931, ausg. 10/3. 1932.) DREWS.

**L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Trennen von Gasgemischen*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß während der Trennungsperiode die Fl. aus dem Verflüssiger in den Niederdruckteil des Trennungapp. geführt wird, nachdem sie zuvor eine Anzeigevorr. passiert hat. (F. P. 39 925 vom 28/6. 1930, ausg. 19/3. 1932. Zus. zu F. P. 703 862; C. 1931. II. 1461.) DREWS.

**Carbon Dioxide Co., Ltd.**, Liverpool, und **Edgar Rouse Sutcliffe**, Newton-Le-Willows, *Verfestigen von Kohlensäure*. Das in die Entspannungsanlage führende Ventil wird automat. abgedrosselt, sobald der Druck in der Anlage einen gewissen einstellbaren Wert überschreitet. Die Anlage wird näher beschrieben. (E. P. 369 670 vom 31/12. 1930, ausg. 21/4. 1932.) DREWS.

**William Thornton Comer**, Atlanta, *Kontinuierliche Herstellung von fester Kohlensäure*. Die durch Expansion der fl.  $\text{CO}_2$  erhaltene feste  $\text{CO}_2$  wird in der Expansionskammer durch eine Schraubenschnecke verdichtet u. aus der Anlage entfernt. (E. P. 369 629 vom 23/12. 1930, ausg. 21/4. 1932. A. Prior. 28/12. 1930.) DREWS.

**Lothar Wolf und Karl Kunze**, Halle, *Entfernung der öl- oder fetthaltigen Ausscheidungen in den Heizkammern dampfbeheizter Trockenvorrichtungen gemäß D. R. P. 478 637*, dad. gek., daß die Heizkammern zunächst durch Einw. eines wenig konz., im Kreislauf geführten Lösungsm. einer Vorreinigung unterworfen werden, u. festgestellt wird, ob Verluste an Lösungsm. durch Undichtigkeiten in den zu reinigenden Kammern eingetreten sind, worauf dann durch Nachspülen die Reste des Lösungsm. entfernt u. die endgültige Reinigung mit einem hochkonz. Lösungsm. nach dem im Hauptpatent

beschriebenen Verf. vorgenommen wird. (D. R. P. 549 804 Kl. 82a vom 18/12. 1930, ausg. 2/5. 1932. Zus. zu D. R. P. 478 637; C. 1930. I. 2601.) DREWS.

Paul F. Scholbe, Detroit, Michigan, übert. von: Edward E. Sorensen, Detroit, Kältemittel für Kompressionskältemaschinen, bestehend aus 60 Teilen Äthylbromid u. 40 Teilen Äthylchlorid. (A. P. 1 845 355 vom 10/8. 1928, ausg. 16/2. 1932.) JOHAW.

Paul F. Scholbe, Detroit, Michigan, übert. von: Edward E. Sorensen, Detroit, Kältemittel für Kompressionskältemaschinen, bestehend aus 80% Äthylalkohol u. 20% Kohlendioxidäthylester. (A. P. 1 845 356 vom 24/8. 1928, ausg. 16/2. 1932.) JOHAW.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: William S. Calcott, New Jersey, Frank A. McDermott, Delaware, Kühlflüssigkeit, bestehend aus Alkoholen, denen zur Verhinderung des Rostens aromatisches Diamin zugesetzt werden. Daneben können noch Aminoverb. u. Fettsäuren sowie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugesetzt werden. (A. P. 1 851 493 vom 11/9. 1928, ausg. 29/3. 1932.) JOHAW.

Allen Rogers, Industrial chemistry: a manual for the student and manufacturer. 5th ed. (in 2 Vol.) Vol. I, Inorganic. London: Macmillan 1932. (655 S.) 8°. 30 s. net.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Joseph Mage und Georges Batta, *Die Maasnebel*. Das Sachverständigengutachten über die Ursachen der im belg. Maastal in der Zeit vom 1. bis 5/12. 1930 in Zusammenhang mit starkem Nebel aufgetretenen Todesfälle kommt zu dem Schluß, daß die Vergiftungen wahrscheinlich durch SO<sub>2</sub> bzw. SO<sub>3</sub> hervorgerufen worden sind. In einzelnen Fällen wurde die Wrkg. dieser Gase durch das gleichzeitige Auftreten von HF verstärkt. Die Oxydation des SO<sub>2</sub> aus der Kohleverbrennung kann durch eine Vereinigung ungünstiger meteorolog. Bedingungen u. durch die Ggw. von diese Oxydation beschleunigenden Stoffen erklärt werden. (Ind. chim. Belge [2] 3. 103—11. 162—72. April 1932.) R. K. MÜLLER.

E. A. Elshy, *Verhütung der Silicosis*. Ausführungen über den Gewerbeschutz gegen Silicosis. (Trans. ceramic Soc. 31. 131—48. April 1932.) SALMANG.

F. Flury und F. Zernik, *Über die Giftigkeit des Thiophens*. (Vgl. DITMAR, C. 1932. I. 112.) Reinstes Thiophen ist bei an sich gleichartiger Wrkg. noch giftiger als reines Benzol. Eine erheblich verstärkte Giftigkeit irgendeines Benzol-Thiophen-Gemisches gegenüber Benzol kommt nach Ansicht der Vf. nicht in Frage. Dagegen liegt in der Technik die Möglichkeit einer Erhöhung der Giftigkeit des Benzoldampfes durch die Ggw. von ungesätt. S-haltigen Verunreinigungen vor. (Chem.-Ztg. 56. 149. 20/2. 1932.) ELLMER.

P. Mecke, *Schwarze Schutzanstriche und deren Lösungsmittel in hygienischer Beziehung*. (Vgl. BEGER, C. 1932. I. 852.) Nach vom Vf. angestellten Verss. sind Anstriche, die Bzl. u. somit auch Phenole oder sogar Teer enthalten, zum Anstrich von Behältern, die zur Aufbewahrung von Trinkwasser, gechlort oder nicht gechlort, sowie von anderen zum Genuß bestimmten Fll. dienen, nicht zu gebrauchen. (Gesundheitsing. 55. 188—90. 16/4. 1932. Unna i. Westf.) FRANK.

Richard Henry Sansome, Hampton, Middlesex, *Feuerlöschflüssigkeit*, bestehend aus einem Gemisch von 60—90% Brommethyl u. 10—40% Pentachloräthan zusammen mit N<sub>2</sub> als Druckgas. (E. P. 369 003 vom 25/3. 1931, ausg. 7/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

E. Berghausen Chemical Co., übert. von: Alfred Berghausen, Cincinnati, Ohio, *Schaumstabilisierungsmittel für Feuerlöschmittel*, erhalten durch Extraktion von Leguminosen, insbesondere der Art *Medicago sativa*, wie Alfalfa, u. zwar zuerst in neutraler Lsg. u. dann in schwach alkal. Lsg. (A. P. 1 848 042 vom 15/8. 1928, ausg. 1/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

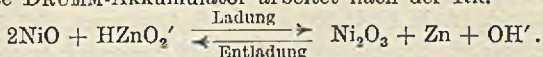
## III. Elektrotechnik.

A. R. Matthis, *Versuche mit lufttrocknenden Öllacken für die Elektrotechnik*. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 688—93. März 1932.) SCHEIFELE.

A. M. Roach, *Isolierende Ölfirnisse*. 3 Gruppen von Isolierölfirnissen: 1. Filmüberzug auf dem zu isolierenden Material. (Emaildraht, gefirnißte Kernbleche, Stoffe, Seide u. Papier). 2. Imprägniertes Fasermaterial im aufgespulten Zustande. Anforderungen u. Arbeitsverf. 3. Firnisse für Vollendungsarbeiten. Prüfung. Vergrünen von Firnisüberzügen infolge Säurebildg. bei der Öloxydation, durch Elektrolyse u.

durch Hochspannungsentladungen. (Oil Colour Trades Journ. 81. 1245—46. 29/4. 1932.) KÖNIG.

A. J. Allmand, *Die Drummfahrzeugbatterie*. Der im Eisenbahnbetrieb in Irland schon verwendete DRUMM-Akkumulator arbeitet nach der Rk.



Die positive Platte besteht aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_3$ , für die negative Platte wird Ni-Drahtnetz verwendet, auf dem sich bei der Ladung Zn abscheidet, als Elektrolyt dient eine Lsg. von ZnO in KOH. Der Ersatz des im EDISON-Akkumulator verwendeten Fe durch Zn bedingt eine wesentliche Erhöhung der Spannung bei Vermeidung von anod. Polarisation. Eine Zelle vom Gesamtgewicht von 50,8 kg, die mit 0,296 effektiven Wattstdn./kg/Min. geladen ist, kann im n. Betrieb bei 400 Amp. u. 1,65 V. entladen werden, jedoch kann die Stromstärke auch auf 1000 Amp. erhöht werden bei einer Leistung von 0,485 Wattstdn./kg/Min. Die Selbstentladung ist sehr gering. Die mittlere Stromausbeute beträgt 92—93%, die mittlere Lade- u. Entladespannung 2,03 bzw. 1,65 V., die Energieausbeute demnach prakt. 75%. Die Polarisationsverluste treten in der Hauptsache an der positiven Platte auf. Die Konz. von KOH u. ZnO richtet sich nach den Zwecken, für die die Zelle bestimmt ist. (Nature 129. 386—87. März 1932.) R. K. MÜLLER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Elektrodenofen für Salze, die Ausmauerungen angreifen*, dad. gek., daß ein zur Aufnahme dieser Salze bestimmter metall. Tiegel von einer durch Elektroden heizbaren, die Ausmauerung nicht angreifenden Salzmasse umspült ist, die sich in dem zwischen Tiegel u. Mauerwerk angeordneten Ringraum befindet. — Ein Durchbrennen der Heizelektroden bei höheren Salzbadtemp. wird vermieden. Als die Ausmauerung nicht angreifendes Salz kommt z. B.  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Frage. (Schwz. P. 149 549 vom 31/7. 1930, ausg. 16/11. 1931. D. Prior. 24/8. 1929.) GEISZLER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Johannes Antonius Maria van Liempt**, Eindhoven), *Thermoelement*, dessen einer Schenkel in der Hauptsache aus W, Mo oder aus einer Legierung dieser Metalle u. dessen anderer Schenkel in der Hauptsache aus einer Pt-Rh-Legierung besteht. — Der W oder Mo enthaltende Schenkel wird vorteilhaft aus einem Einkrystall hergestellt, um zu verhindern, daß der Draht bei Temp. über 1000° spröde wird. Das Element besitzt bei gleichem Temp.-Unterschied an den Heiß- u. Kaltlötstellen eine doppelt so hohe EK. als ein Thermoelement aus Pt u. Pt-Rh. (Oe. P. 123 929 vom 14/4. 1930, ausg. 25/2. 1932. Holl. Prior. 4/5. 1929.) GEISZLER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Johannes Antonius Maria van Liempt**, Eindhoven), *Elektrische Glühlampe oder Entladungsröhre*, dad. gek., daß der Stoff der Einschmelzdrähte einkrystallin. ist. — Als Material für die Einschmelzdrähte kommt vorzugsweise W in Frage, das sich wegen seines hohen Ausdehnungskoeff. besonders zum Einschmelzen in Glas von hohem F. eignet. Vor den gewöhnlichen gezogenen Wolframeinschmelzdrähten besitzen Einkrystalldrähte den Vorteil der Freiheit von Oberflächenrissen, was einen absol. dichten Abschluß gewährleistet. (D. R. P. 548 825 Kl. 21f vom 8/11. 1930, ausg. 20/4. 1932. Holl. Prior. 30/11. 1929.) GEISZLER.

**De Forest Radio Telephone & Telegraph Co.**, Jersey City, New Jersey, übertr. von: **Frederick L. Hunter jr.**, Towaco, New Jersey, *Elektronenröhre*. Zur Entfernung der Gasreste bringt man in der Röhre beim Auspumpen ein Gemisch aus einem jodhaltigen Kaliumsalz, z. B. KJ u. einer Mg-Ca-Legierung zur Verdampfung, indem man die Mischung vorzugsweise durch Elektronenbombardement erhitzt. Das Verf. dient gleichzeitig zur Aktivierung der Kathode. (A. P. 1 849 527 vom 10/5. 1924, ausg. 15/3. 1932.) GEISZLER.

**International General Electric Co. Inc.**, New York und **Allgemeine Electricitäts-Ges.**, Berlin, *Einführen von metallischem Barium in Elektronenröhren*. Um das Ba vor der Einführung in die Röhre an der Luft verarbeiten u. aufbewahren zu können, dest. man das möglichst reine Metall im Vakuum oder in einer Atmosphäre aus inerten Gasen (Edelgasen) bei einer Temp. von über 1150° um. Man kann auch das Ba in einem Strom von Edelgasen schm. oder bis auf eine Temp. kurz unterhalb des F. erhitzen, auf 400° rasch u. dann langsam abkühlen. Durch diese Behandlung sollen sich die immer vorhandenen Verunreinigungen (Carbide u. Nitride) gleichmäßig in der Grund-

masse verteilen, wodurch das Metall widerstandsfähig gegen die Einw. des Luftsaauerstoffs wird. Es läßt sich in diesem Zustand leicht zu Drähten oder Bändern pressen oder walzen. Vor der Verformung u. Einführung in die Röhre überzieht man das Metall mit einem Schutzüberzug von Paraffin oder Öl. Diese Stoffe stören bei der Verflüchtigung des Ba in der Röhre nicht. (E. P. 367 792 vom 19/8. 1930, ausg. 24/3. 1932. D. Prior. 20/8. 1929.)

GEISLER.

**Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Berlin, *Kathodenstrahlenröhre für Höchstspannungen*, dad. gek., daß unter Benützung von für Elektronen durchlässigen, aber für Ionen undurchlässigen Zwischenelektroden, z. B. Metalldiaphragmen, die den Entladungsraum vakuumdicht unterteilen, die Geschwindigkeit der Elektronen in an sich bekannter Weise stufenweise gesteigert u. gleichzeitig eine entsprechende Steigerung der Ionengeschwindigkeit u. dadurch ein störendes Bombardement der Kathode durch positive Ionen verhindert wird. — Man kann z. B. zwei oder mehrere Entladungsgefäße in geradliniger Fortsetzung zu einer Röhre so vereinigen, daß die einander zugekehrten Elektroden aus einer Metallfolie bestehen. (D. R. P. 547 124 Kl. 21g vom 16/10. 1927, ausg. 19/3. 1932. A. Prior. 20/10. 1926.)

GEISLER.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**A. Lode**, *Ein Fall von Wasserblüte im Tristacher See in Tirol*. Beschreibung einer von schmutzigrüner Verfärbung, Trübung u. starkem trüben Geruch begleiteten Wasserblüte, deren biol. Aufklärung mangelhaft erfolgt ist. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 339—42. März 1932. Innsbruck, Bundesanst. f. Lebensmittelunters.) MANZ.

**Edward Bartow und Otis Melvin Weigle**, *Zink in der Wasserversorgung*. Vortrag. 12 Wasserproben aus dem Zinkgrubenbezirk Missouri-Kansas-Oklahoma enthielten 0,9—50 mg/l Zn; das zinkhaltige W. wurde von Tieren, zum Teil auch von Menschen ohne ersichtliche Nachteile getrunken. Nach Verss. mit Ratten wurde bei steigendem Zn-Geh. des W. die Aufnahme eingeschränkt, bei Mengen von 500 u. 1000 mg/l wurde auch Nahrungsaufnahme u. Gewichtszunahme geringer; auch bei 1 g/l ergaben sich außer erhöhter Reizbarkeit der Tiere an warmen Tagen keine Schädigungen. (Ind. engin. Chem. 24. 463—65. April 1932. Iowa City, Iowa Univ.) MANZ.

**Pilod und Codvelle**, *Wirkung des metallischen Kupfers auf die Keime des Trinkwassers*. Bei Berührung mit Cu erreichte dest. W. den Aktivitätstypus (1 ccm W. tötet in 24 Stdn. bei 37° 0,2 ccm einer Coliemulsion mit 10 Millionen Keimen im ccm) bei 18° in 4 Stdn. (bei 0° in 6 Tagen, bei 37° in 72 Stdn.). Licht ist ohne Einfluß, O<sub>2</sub> unentbehrlich. Die Aktivität kann im W. nach Entfernung des Metalls über 1,5 Jahre erhalten bleiben. Auch Typhus-, Paratyphus-, Dysenterie-, Cholera- und Enterokokken u. selbst Staphylokokken u. Streptokokken werden getötet; am widerstandsfähigsten war B. pyocyanicus. Die Wrkg. ist umgekehrt proportional der Verd. des W., die Temp. von großer Bedeutung, bei 37° 1000fache Wrkg. wie bei 0°. Kristalloide, wie NaCl, KJ, Zucker (1:1000) hindern nicht, Pepton (5:100), Eialbumin (1:100), komplexe, organ. Verbb. (Urin) heben die Aktivität des W. auf. Die Aktivierung des W. eignet sich besonders für Konservierung größerer Mengen, z. B. von Regenwasser; die Spuren Cu sind daraus, wenn nötig, durch Filtration durch Baumwolle oder Sand leicht wieder zu entfernen. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 497 bis 500. 1/2. 1932.)

GROSZFELD.

**Karl Henning**, *Zu dem Aufsatz: Bedeutung der Membranfilter für die Filtration von Wasser, insbesondere Trinkwasser*. Die von HOFFMANN (vgl. C. 1932. I. 1937) empfohlenen Membranfilter sind wegen ihrer geringen Ergiebigkeit für größere Leistung nicht wirtschaftlich verwendbar. (Angew. Chem. 45. 296—97. 16/4. 1932.) MANZ.

**W. Hoffmann**, *Zu dem Aufsatz: Bedeutung der Membranfilter für die Filtration von Wasser, insbesondere Trinkwasser*. Die Verwendung von Membranfiltern ist mit Rücksicht auf das reinere, keimfreie Filtrat für Sonderzwecke bei größeren Anlagen, auch neben der üblichen Vorfiltration, u. bei Kleinanlagen gerechtfertigt. (Angew. Chem. 45. 296—97. 16/4. 1932.) MANZ.

**F. M. Wieninger**, *Über die Untersuchung von Kesselspeisewasser und Kesselwasser*. Vf. bespricht Berechnung der Chemikalienzusätze, Einstellung u. Kontrolle der Enthärtung durch Unters. von Roh-, Rein- u. Kesselwasser nach bekannten Methoden. (Wohschr. Brauerei 49. 91—95. 99—102. 26/3. 1932. München, Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) MANZ.

**Karl Hennies**, *Das Kesselspeisewasser*. Vf. erläutert die bekannten Verf. der



Rohwasserunters., die Enthärtungsverf. u. die Kontrolle des enthärteten u. des Kesselwassers. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 72. 214—16. 264—65. 19/3. 1932.) MANZ.

V. B. Harley-Mason, *Die Behandlung des Kesselspeisewassers*. Vortrag. Besprechung der bei der Kesselspeisung störenden Bestandteile des W. u. der bekannten Verf. zur Beseitigung. (Chem. Age 26. 351—52. 16/4. 1932.) MANZ.

Camille Chardonnet, Frankreich, *Wasserfilter*. Die an die W.-Leitung o. dgl. angeschlossene Vorr. enthält drei Filterrahmen, in denen sich Filtermasse von abnehmender Durchlässigkeit befindet. Die Vorr. wird näher beschrieben. (F. P. 722 218 vom 31/8. 1931, ausg. 14/3. 1932.) DREWS.

Josef Muchka, Wien, *Verfahren zur kontinuierlichen Sterilisierung der kohlenhaltigen Kontaktsubstanzen bei der Sterilisierung von Wasser mittels überschüssigen Chlors und Kohle*, dad. gek., daß die Sterilisation der kohlenhaltigen M. gleichzeitig mit der Entchlorierung des W. durchgeführt wird, indem die Entchlorierungsmasse dem für Sandfilter bekannten Umwälzverf. unterworfen wird. Evtl. wird die Umlagerung der Entchlorierungsmasse mit Hilfe der Strömungsenergie des zu entchlorierenden W. durchgeführt, zweckmäßig, indem das noch überschüssige Chlor enthaltende W. bei seinem Eintritt in die Entchlorierungsvorr. den Teil der Entchlorierungsmasse, die am längsten entchlorierend gewirkt hat, durch Düsenwerkf. ansaugt. Vgl. F. P. 696342; C. 1931. I. 1805. (D. R. P. 549 415 Kl. 85b vom 13/5. 1930, ausg. 27/4. 1932. Oc. Prior. 14/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

A. Ringel, Vergasungserscheinungen in Abwasserkanälen und anderen Hohlräumen. Ihre Erkennng., Messg. u. Beseitigung. Düsseldorf: Ed. Lintz 1932. (139 S.) gr. 8°. nn. M. 6.—

## V. Anorganische Industrie.

Bernhard Neumann, *Zur Schwefelsäurekatalyse*. V. (IV. vgl. C. 1930. I. 2290.) Vf. hatte gezeigt, daß oxyd. Substanzen immer dann gute  $\text{SO}_3$ -Katalysatoren sind, wenn das betreffende Metall in mehreren Oxydationsstufen auftreten kann u. das als Zwischenprod. gebildete Metallsulfat rasch gebildet u. wieder zers. werden kann. Es wird nun die Frage aufgeworfen, ob die Leichtigkeit, mit der Metallsulfate therm. zers. werden, ein Maß für die katalyt. Wirksamkeit des betreffenden Metalles ist. Die Reihenfolge der therm. Zersetzbarkeit ist etwa die folgende:  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ ,  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ ,  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ ,  $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$ . Diese Reihenfolge stimmt mit der Reihenfolge der katalyt. Wirksamkeit nicht sehr gut überein.  $\text{CuO}$  u.  $\text{TiO}_2$  fallen aus der Reihe völlig heraus, sie sind verhältnismäßig schlechte Katalysatoren. Es ist also nicht der Dissoziationsdruck der Sulfate ausschlaggebend für die Brauchbarkeit eines Katalysators, sondern es spielt die mehr oder weniger leichte  $\text{O}_2$ -Abgabe oder -Aufnahme bei den oxyd. Katalysatoren eine Rolle. Das für  $\text{V}_2\text{O}_5$  geltende Rk.-Schema wäre unter diesen Gesichtspunkten:  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4 + \text{SO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$ . Einige Dissoziationsmessungen u. Bldg.-Wärmen der Literatur gestatten eine Übersicht, aus der zu entnehmen ist, daß tatsächlich eine Parallelität zwischen katalyt. Wirksamkeit u. Zers.-Druck der Oxyde besteht. Einige Oxyde fallen allerdings aus der Reihenfolge heraus, diese Unregelmäßigkeiten finden aber in folgenden Fällen ihre Erklärung: Cr darf nicht als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Rechnung gesetzt werden, sondern als höheres Oxyd,  $\text{MnO}_2$  ist nur bis  $550^\circ$  wirksam, da es dann in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dissoziiert, u. Pb katalysiert nicht als  $\text{PbO}_2$ , da bei der Katalyse Sulfat gebildet wird. Es werden ferner  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_3$  u. einige Mischkatalysatoren auf ihre Wirksamkeit untersucht. Mit  $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  bekommt man etwas bessere Resultate als mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mit  $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  etwas schlechtere. Es wird schließlich die Abhängigkeit der katalyt. Wirksamkeit des  $\text{V}_2\text{O}_5$  von der Verteilung kurz besprochen;  $\text{V}_2\text{O}_5$  zeigt die für die chem. Katalyse typ. Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Temp. am ausgeprägtesten. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 304—11. Mai 1932. Breslau, Inst. f. Chem. Technol. d. Techn. Hochsch.) JUZA.

S. Skowronski und M. A. Mosher, *Selen und Tellur*. Die Methode, die in den meisten amerikanischen Cu-Raffinerien zur Gewinnung von Se u. Te aus dem Anodenschlamm verwendet wird, wird beschrieben. Die elektr. Leitfähigkeit von Cu sinkt von 100,6 auf 99,0 bei 0,0098% Se u. auf 97,5 bei 0,204% Se; auf 99,9 bei 0,0104% Te u. auf 99,0 bei 0,195% Te (Zwischenwerte siehe Original). Die Elektrolyse von Te nach MATHERS u. TURNER (C. 1928. II. 1146) wird kurz besprochen. Es folgt eine

Bibliographie amerikan. Sammelreferate über Se u. Te. (Trans. electrochem. Soc. 61. 9 Seiten. 25/4. 1932. Perth Amboy, N. J., Raritan Copper Works. Sep.) LORENZ.

**Niagara Electro Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Gustav Baum**, Weibstein, *Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd*. Eine Persulfatlg. wird in dünner Schicht kontinuierlich über die erhitzte Oberfläche eines Metalles geleitet. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Oberfläche des Metalles völlig von der Fl. bedeckt ist. Das Metall muß gegen die Endlg. beständig sein. Die  $H_2O_2$ -Dämpfe werden in der Strömungsrichtung der Fl. mit solcher Geschwindigkeit abgezogen, daß die Fl.-Schicht stets erhalten bleibt. (A. P. 1 854 327 vom 10/7. 1928, ausg. 19/4. 1932. Oe. Prior. 11/7. 1927.) DREWS.

**Jones Chemical Co., Inc.**, Mc Dade, Louisiana, übert. von: **Coulter W. Jones**, Mc Dade, Louisiana, und **John J. Grebe**, Midland, *Gewinnung von Jod aus Laugen*. Die das J vornehmlich als Jodide enthaltenden Laugen werden angesäuert, elektrolysiert u. zur Entfernung des J mit einem Luftstrom behandelt. (A. P. 1 853 621 vom 26/8. 1929, ausg. 12/4. 1932.) DREWS.

**L'Azote Français**, Frankreich, *Trocknen von Stickoxyde enthaltenden Gasen*. Die Trocknung erfolgt stufenweise in zwei Wärmetauschern u. einem mit k Lauge beschickten Kühler. Läßt man die Stickoxyde zwecks Gewinnung von Kalksalpeter auf Kalk einwirken, so dient die aus dem ersten Wärmetauscher entweichende Luft zur Entwässerung der Kalkteilchen. Der zweite Wärmetauscher wird mit den aus der Kühlanlage entweichenden Gasen betrieben. Die Kühler werden so eingestellt, daß eine nicht verd.  $HNO_3$  anfällt, welche bei  $-10^\circ$  nicht gefrierbar ist. (F. P. 722 354 vom 28/11. 1930, ausg. 16/3. 1932.) DREWS.

**Soc. Générale de Fours à Coke Systèmes Lecocq**, Brüssel, *Herstellung von Ammoniumsulfat*. Das aus den Zentrifugen usw. stammende Washwasser wird nicht sofort in den Sättiger gelassen, sondern erst mehrfach zum gleichen Zweck verwendet. Nur ein kleiner Teil der Wasser wird in den Sättiger geführt. (Belg. P. 359 553 vom 4/4. 1929, Auszug veröff. 23/10. 1929.) DREWS.

**Metallgesellschaft A.-G.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Phosphor oder Phosphorsäureanhydrid*. Die Ausgangsstoffe, z. B. Tricalcium- oder Al-Phosphat, werden ohne Zusatz von Kohle oder Si enthaltenden Stoffen bei erhöhter Temp. mit freiem Si unter solchen Bedingungen in Ggw. von  $O_2$  reagieren gelassen, daß die zum Schmelzen der Charge erforderliche Wärme durch die Rk. geliefert u. daß der P als solcher oder als Anhydrid erhalten wird, während die Schlacke den gewünschten  $SiO_2$ -Geh. aufweist. An Stelle des Si können entsprechende Legierungen, wie Ferrosilicium, Verwendung finden. Der Geh. der Schlacke an  $SiO_2$  kann durch Zusatz von  $SiO_2$ , z. B. in Form von Quarz, erhöht werden. (F. P. 721 360 vom 14/8. 1931, ausg. 2/3. 1932. D. Prior. 18/8. 1930. Schwz. Prior. 6/2. 1931.) DREWS.

**Swann Research Inc.**, Birmingham, übert. von: **John N. Carothers** und **Stephen P. Huger**, Anniston, *Gewinnung von Phosphorsäure*. Ein Gemisch aus Phosphatgestein, Koks, Fe-haltigem Material u. Bauxit wird bei Temp. geschm., bei denen sich eine fl. Schlacke bildet. Die fl. Nebenprodd., wie Schlacke u. Ferrophosphor, werden aus dem Ofen abgezogen. Phosphat, Koks u. Bauxit werden in solchen Mengen benutzt, daß eine zementartige Schlacke entsteht. (A. P. 1 853 406 vom 28/2. 1927, ausg. 12/4. 1932.) DREWS.

**N. V. Electro-Chemische Industrie**, Roermond, *Elektrolytische Herstellung von Percarbonaten und Perboraten*. Man arbeitet mit Anoden aus Cr-Stahl der V2A-Serie. (Holl. P. 26 297 vom 28/8. 1928, ausg. 15/4. 1932.) DREWS.

**General Carbonalpha Co.**, Wilmington, *Thermische Zersetzung kohlenoxydhaltiger Gase mit Hilfe eines Katalysators*. Zu F. P. 709 470; C. 1931. II. 2917 ist nachzutragen, daß zwangsläufig der Katalysator proportional der Gasmenge eingeführt wird u. zur Regulierung der Rk. veränderliche Anteile an festen Rk.-Prodd. mit Hilfe der Abgase abgeführt werden. (D. R. P. 549 532 Kl. 12i vom 16/4. 1931, ausg. 28/4. 1932. F. Prior. 16/4. 1930.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walther Haag**, **Leo Schlecht** und **Walter Schubardt**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Ruß* durch therm. Zers. von C-Verbb. in Ggw. von Metallcarbonylen, insbesondere der Fe-Gruppe, dad. gek., daß KW-stoffe, insbesondere Olefine, Diolefine, Acetylene u. dgl., als Ausgangsstoffe verwendet werden. (D. R. P. 549 848 Kl. 22f vom 15/7. 1930, ausg. 26/4. 1932.) DREWS.

**Heinrich Paweck**, Wien, *Elektrolytische Alkali- und Chlorgewinnung*. Man arbeitet mit Diaphragmen aus Alkalichlorid, die durch Pressen, Stampfen, Gießen eines Salzbreies oder einer feuerfl. Schmelze in die gewünschte feste Form gebracht sind. Dem Alkalichlorid können geringe Mengen von Zement, Ziegelmehl, Wasserglas bzw. SiO<sub>2</sub>, Wasserglasbestand, Ätzkalkali o. dgl. zugesetzt werden. (Oe. P. 127 596 vom 23/3. 1931, ausg. 11/4. 1932.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkalicarbonaten*. In fl. NH<sub>3</sub> befindliches Alkalichlorid wird in Ggw. von W. bei oberhalb der Zers.-Temp. des Alkalicarbonats liegender Temp. mit dem W.-Geh. der Lsg. entsprechenden Mengen von CO<sub>2</sub> oder Verbb. von CO<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> behandelt. Als Nebenprod. wird NH<sub>4</sub>Cl gewonnen. (F. P. 721 307 vom 13/8. 1931, ausg. 2/3. 1932. D. Prior. 19/8. 1930.) DREWS.

**Alexis C. Houghton**, Bartlett und **James G. Miller**, Lone Pine, *Gewinnung von Soda*. Die Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. andere Salze enthaltenden Laugen werden zunächst auf einen unter 4% liegenden Geh. des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> heruntergebracht. Alsdann läßt man durch Abkühlen den größten Teil des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Dekahydrat kristallisieren. Letzteres wird bis zur Bldg. von Monohydrat erhitzt, von der Mutterlauge getrennt, gewaschen u. calciniert. Verschiedene Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (A. P. 1 853 275 vom 28/12. 1929, ausg. 12/4. 1932.) DREWS.

**Soc. An. Alcalina**, Seilles-Andenne, *Herstellung von Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat und löslichen Magnesiumsalzen*. MgCO<sub>3</sub> wird in einer Lsg. eines Na-Salzes suspendiert u. mit CO<sub>2</sub> unter Druck behandelt. (Hierzu vgl. F. P. 688 493; C. 1931. I. 130.) (Belg. P. 359 115 vom 19/3. 1929, Auszug veröff. 25/9. 1929.) DREWS.

[russ.] **W. M. Kusnetzow**, Fabrikation von Aluminiumsulfat. Moskau-Leningrad: Staatl. Chem.-Techn. Verlag 1932. (55 S.) Rbl. 0.75.

[russ.] **I. N. Kusminych**, Fabrikation von Kammereschwefelsäure. Moskau-Leningrad: Staatl. Chem.-Techn. Verlag 1932. (95 S.) Rbl. 0.50.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**Bernhard Neumann**, *Die Glasur der Terra sigillata*. Geschichte der Terra sigillata u. ihrer Erforschung. Vf. stellt Verss. über einen Geh. an Alkali u. an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Ursache der Glasurbldg. an. Ein höherer Alkaligeh. als im Scherben war chem. nachweisbar. Ebenfalls war B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden. Dünnschliffe zeigten, daß eher von einer gefritteten Schicht als von einer Glasur gesprochen werden konnte. Durch Schmelzverss. wurde gezeigt, daß es sich um eine Alkali-Borsäure-Eisenglasur handelt. (Sprechsaal 65. 253—55. 273—75. 291—93. 7/4. 1932. Breslau, Chem.-techn. Inst. d. T. H.) SALMANG.

**Jobst Heintze**, *Über die Umwandlungen von Glasuren und das Mischen zweier Glasuren*. Stöchiometr. Berechnungen. (Keram. Rdsch. 40. 254—55. 19/5. 1932. Bunzlau.) SALMANG.

**Bernard B. Kent**, *Das Emaillieren von Gußeisen*. Nach einer Besprechung der Herst. der geeigneten Emaillemischung wird die Zus. des zum Emaillieren verwendeten Gußeisens erörtert. Ferner wird auf die Reinigung der Gußstücke mit dem Sandstrahlgebläse, auf das Auftragen der Emaille auf die Gußstücke, sowie auf das Trocknen u. Brennen der Emaille eingegangen. Die hierbei auftretenden Schwierigkeiten werden kurz gestreift. (Foundry Trade Journ. 46. 243—44. 21/4. 1932.) EDENS.

**Hugo Hermann**, *Gemenge und Glasfluß*. Allgemeine Ausführungen über den Einfluß des Gemenges auf die Glasbildg. u. auf Inhomogenitäten. (Glashütte 62. 358—59. 23/5. 1932.) SALMANG.

**Hans Jebesen-Marwedel**, *Ursprung und Verhalten von Blasen und Schlieren in ruhender und strömender Glasschmelze*. Die Aussaigerung von Schmelzfluß aus dem schmelzenden Gemenge ist kaum zu befürchten. Bei der Läuterung durchstoßen die aufsteigenden Blasen das schlierige Glas nicht sofort, sondern heben u. strecken die Schlieren während des Aufsteigens. Zerteilung von Schlieren ist äußerst schwierig u. tritt in der techn. Glasschmelze kaum ein. Die die Schmelze bildenden Schlieren bilden „difforme“ Systeme. Die Aufstiegmöglichkeiten von Blasen in der viscosen Schmelze werden von **W. Gottschall** berechnet. Wegen der hohen Viscosität u. der verhältnismäßig langsamen Strömung ist diese nie turbulent, sondern immer laminar, weil die REYNOLDSsche Zahl nicht erreicht wird. Die durch Auflösung von Sand, Schamotte usw. entstandene Schlieren wird in vielen Bildern in ihrer Entw. gezeigt. Häufung der

Blasen geht oft mit Schlierenhäufung einher, die verschiedene Zus. haben u. unter Gasabgabe miteinander reagieren. An Bildern wird die Bldg. von Strudeln, Quellpunkten u. auf einander abrollenden Schichten gezeigt. In der Nähe des feuerfesten Materials entstehen tonerdereiche Lsgg., die sich dem Glasstrom nur unwillig beimischen u. im parallelstrahligen Licht deutlich auffallen. Die Blasenbldg. an feuerfestem Material läßt sich bildlich verfolgen, ebenso die Bldg. von Galleblasen im Glasstrom, die als Salzblasen im Glase vorkommen können. (Glastechn. Ber. 10. 257—79. Mai 1932. Gelsenkirchen.) SALMANG.

**P. Gilard**, *Die Durchsichtigkeit des Glases*. Ausführungen über die Wellenlehre des Lichts, seine Brechung, Dispersion, Absorption bestimmter Wellenlängen u. Einfluß der Zus. der Gläser auf solche Eigg. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 7. 397—401. 426—29. 15/4. 1932. Cristalleries de Val St. Lambert.) SAL.

**Paul Hatschek**, *Unsichtbares Licht*. Kurzer Bericht über Anwendungsmöglichkeiten von Gläsern, die für ultraviolette oder ultrarotes Licht undurchlässig oder besonders durchlässig sind. (Photogr. Industrie 30. 365. 6/4. 1932.) FRIESER.

**René Dubrisay**, *Die Tonkolloide und ihre Anwendung in der Keramik*. (Céramique [1] 35. 113—17. Mai 1932. Conservatoire national des arts et métiers.) SAIMANG.

**V. Charrin**, *Aufbereitung der Kaoline*. Bericht über die Schlammverff. (La Nature 1932. I. 462—64. 16/5. 1932.) SALMANG.

**Clyde E. Williams**, *Verwendung von Metallen bei höheren Temperaturen beim Brennen und Trocknen von Tonwaren*. Bericht über die Erfahrungen mit Metallen als Unterlage u. als zur Verstärkung dienende Einlage in feuerfesten Steinen. (Ceramic Ind. 18. 308. 310. Mai 1932. Columbus, Ohio.) SALMANG.

**Des. Steiner**, *Feinkornaufbau und Qualitätseigenschaften der Zemente*. Wiedergabe von Diagrammen über Feinheitsgrad des Mahlguts, Festigkeiten in Abhängigkeit vom W.-Zusatz, Abbindezeiten u. Mahlfineinheit. Das Feinste bewirkt die frühen Festigkeiten. (Zement 21. 230—33. 246—48. 21/4. 1932.) SALMANG.

**K. Koyanagi**, *Zum Erhärtungsproblem des Portlandzements*. (Vgl. C. 1931. I. 1658.) Beim Ablösen von Kalk fand Vf. immer kryst. Hydrat, nie amorphes. (Zement 21. 42—59. 5/5. 1932.) SALMANG.

**Kurt Würzner**, *Beitrag zum Erhärtungsproblem*. (Vgl. C. 1931. II. 485. 2043.) Die Erhärtung hängt nicht nur von der Art der chem. Verbb. ab, sondern auch von den Umständen, unter denen sie in Rk. tritt. So kann man aus wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. gut erhärtende Massen herstellen. Das berichtigt aber nicht zur Aufstellung einer Formel für den Erhärtungsvorgang. Ohne Kontraktion im Bindemittel kann keine Erhärtung eintreten. Diese Kontraktion findet ihre Grenze in den zahlreichen nicht sofort reagierenden Körnchen u. in Sand. An der Erhärtung können sowohl Kristalle wie Kolloide beteiligt sein. Konz. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. kann aus Zement äußerst leicht zersetzliche Hydrosilicate, -aluminat u. -ferrite auslaugen, die durch hydrolyt. Spaltung bald Kalkhydrat, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden. Physikal. Vorgänge spielen also bei der Erhärtung eine mindestens ebenso wichtige Rolle wie chem. (Zement 21. 243—245. 28/4. 1932.) SALMANG.

**VI. Skola**, *Kombinierte Prüfungsmethoden*. Gleichzeitige Prüfung des Steins auf mehrere Eigg. gibt bessere Bilder seiner Verwendbarkeit im Betrieb. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 13. 167—74. April 1932. Aussig.) SALMANG.

**Eduardo Taylor**, *Mitteilung über die Bestimmung von Mehl in Zement*. Beschreibung einer Schlämrvorr. mit absol. A. (Rock Products 35. Nr. 7. 46—47. 9/4. 1932. Cebu, P. I. Cebu Portland Cement Co.) SALMANG.

**Bakelite Corp.**, New York, *Schleifmittel*, erhalten aus einem Schleifpulver, einem Bindemittel u. höherchlorierten Naphthalinen, die frei von Mono- u. Dichlornaphthalinen sind. (Belg. P. 363 729 vom 13/9. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930. A. Prior. 15/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

**O. Demaret**, Brüssel, *Verhindern des Beschlagens und Festhaftens von Wassertropfen an Glasscheiben* durch Überziehen derselben mit einer Celluloseschicht, der 12 bis 15 Vol.-% Glycerin zugesetzt sind. Vgl. Oe. P. 117830; C. 1930. II. 1270. (Belg. P. 363 609 vom 10/9. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

**O. Demaret**, Brüssel, *Verhindern des Beschlagens und Festhaftens von Wassertropfen an Glasscheiben* durch Auftragen einer sehr dünnen Schicht aus Nitrocellulose, A., CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>—CHCl<sub>2</sub>, Glycerin u. Nicotin in der doppelten Menge A. gel. (Belg. P. 364 097 vom 28/9. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

**O. Demaret**, Brüssel, *Verhindern des Beschlagens und Festhaftens von Wassertropfen an Glasscheiben* durch Überziehen derselben mit einer durchsichtigen Cellulosehaut, die man nachbehandelt durch etwa 1-std. Eintauchen in alkoh. Lauge, worauf mit W. klargewaschen wird. (Belg. P. 364 099 vom 28/9. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930. D. Prior. 2/7. 1926.) M. F. MÜLLER.

**Russell P. Heuer**, Hoverford, V. St. A., *Chromhaltige Ziegel*. Chromeisenerz wird fein gemahlen, mit wenig W., etwa  $2\frac{1}{2}\%$   $\text{NaHSO}_4$  u. etwa  $10\%$  feingepulvertem MgO innig gemischt, unter Druck geformt u. bei etwa  $1100^\circ$  gebrannt. (A. P. 1 845 968 vom 17/10. 1928, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

**Dyckerhoff & Widmann Akt.-Ges.**, Deutschland, *Betonröhren*. Die inneren Oberflächen der Röhren werden nacheinander mit 2 Asphaltsschichten belegt, von denen die erste mittels einer Asphaltemulsion (Kaltasphalt), die zweite mittels warmen Asphalts unter Verwendung von Zentrifugen erzeugt ist. Beide Schichten können Füllmittel enthalten. Der Kaltasphalt bricht sehr bald nach dem Aufbringen u. hinterläßt eine trockene Asphaltsschicht, auf welcher der warme Asphalt gut haftet. (F. P. 718 293 vom 5/6. 1931, ausg. 21/1. 1932. D. Prior. 14/6. 1930.) KÜHLING.

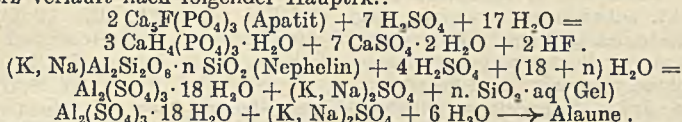
## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Lenglen und Milhiet**, *Die hygroskopischen Eigenschaften der Düngesalze und ihrer Gemische*. Durch Lagern in dünner Schicht an der Luft von bekanntem Feuchtigkeitsgeh. wird die W.-Aufnahme bestimmt. Die untersuchten Stoffe, Handelsware mit Ausnahme des NaCl, sind nach sinkender W.-Aufnahmefähigkeit geordnet:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  mit etwas  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Sylvinit,  $\text{KNO}_3$ , Harnstoff, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaCl, Superphosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Ferner wurden zusammengesetzte Düngesalze u. Laboratoriumsgemische untersucht u. gefunden, daß KCl die Gemische gegen feuchte Luft empfindlich macht, Harnstoff wirkt ähnlich. In granulierter Form, oder bei Zusatz von unl. Stoffen, wie  $\text{CaCO}_3$ , werden die Düngemittel widerstandsfähiger gegen feuchte Luft. (Superphosphate 5. 49—56. 1932.) L. WOLF.

**K. A. Nessmejanowa und W. P. Konzewitsch**, *Schwimmaufbereitung von Rohphosphaten des zentralen Tschernosiomgebietes*. Bericht über die bei niedrigprozentigen russ. Phosphoriten erzielten Erfolge. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschaj] 1931. 653.) SCHÖNFELD.

**S. I. Wolfkowitsch, L. Berlin, A. Winokurova und A. Ssalowa**, *Zum Chemismus der Zersetzung der Chibiner Apatit-Nephelinerze durch Schwefelsäure*. Zur Superphosphatfabrikation werden in Rußland Chibiner Apatit-Nephelinerze benutzt. Dieser Rohstoff unterscheidet sich erheblich von den übrigen russ. Phosphoriten organogenen Ursprungs, u. der Zweck der Unters. war, die Zers. der Einzelbestandteile des Apatit-Nephelins durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  klarzustellen. Das Erz ist gekennzeichnet durch kristalline Struktur des Apatits, eine innige Verwachsung des Apatits mit Nephelin, Ägirin u. Titanomagnetit, durch relativ hohe D. (ca. 3,2) u. hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Geh. (bis 39 bis  $40\%$ ), durch Abwesenheit von Carbonaten, was die Zers.-Energie herabmindert u. eine geringere Porosität des Superphosphats bedingt, langsamere Zers. des Apatits im Vergleich zu Phosphoriten gleichen Vermahlungsgrades, sehr rasche Zers. des Nephelins in Säuren, was gleichzeitig mit der Bldg. von Sulfaten des K, Na u. Al auch die Bldg. von kolloider Kieselsäure zur Folge hat, die langsame u. unvollständige Zers. des Titanomagnetits u. des Ägirins. Eine Unters. über die Zers. der Einzelminerale dieses Erzes u. von Gemischen dieser Mineralien mit flotiерtem Apatit mit  $40\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  u.  $0,9\%$  unl. Rückstand führten zu folgenden Schlüssen. Durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. durch Königswasser zers. sich am leichtesten u. vollständigsten das Nephelin; es folgte Apatit, dann Titanomagnetit u. schließlich Ägirin. Sowohl reiner Apatit wie das nicht angereicherte Apatit-Nephelinerz lassen sich bei hinreichender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Norm. u. feiner Zermahlung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prakt. vollständig zersetzen (bis zu 0,95—0,98). Die Zers. der Mineralien verläuft prakt. gleich in  $96\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. in Königswasser (in der Siedehitze). Die prakt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Norm. für die Zers. von Nephelin betrug 1,08, für Titanomagnetit 1,14, für Ägirin 0,37 Teile. Die Löslichkeit des Titanomagnetits nimmt ab mit der Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , während diejenige des Ägirins u. Nephelins innerhalb 20— $78\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unverändert bleibt. Längere Einw. der Reagentien (von 1—10 Stdn.) erhöhte nicht die Löslichkeit der Mineralien, manchmal erniedrigt sie sie sogar. Ein aus Apatit + Ägirin dargestelltes Superphosphat enthielt keine kolloidalen Stoffe, bei Ggw. von

Nephelin bilden sich dagegen Kieselsäuregele. Die Superphosphatbdg. aus dem Apatit-Nephelinergz verläuft nach folgender Hauptrk.:



(Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 8. Nr. 15/16. 1—8. 1931.) SCHÖNFELD.

**I. I. Kucuschkin**, *Besonderheiten der Arbeit mit Apatiten im Vergleich zu Phosphoriten*. Es werden die Ursachen des verschiedenen Verh. von reinen Apatiten u. gewissen russ. Phosphoriten bei der Superphosphatherst. erörtert. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 8. Nr. 15/16. 9—16. 1931.) SCHÖNF.

**Heinrich Erhard**, *Die italienischen Müllvergärungsverfahren*. Krit. Besprechung der Verff. von BOGGIANO-PICO u. BECCARI, wobei ersteres am günstigsten beurteilt wird. Beide Verff. eignen sich bisher nur zur Einführung in Ländern mit w. Klima, während sie in unseren Klimaten noch nicht durchführbar sind. (Ztschr. Gesundheits-techn. Städtehygiene 24. 107—14. März/April 1932. Berlin.) GRIMME.

**F. Roll**, *Die Gasdurchlässigkeit von Sanden und Böden in höheren Temperaturen und bei verschiedenen Gasen*. Die Gasdurchlässigkeit sinkt mit steigender Temp. u. nähert sich einem Endwert, der durch Korngröße u. Verdickung beeinflusst wird. Bei Unterss. mit CO<sub>2</sub>, Luft u. O<sub>2</sub> zeigte sich, daß CO<sub>2</sub> die Sandsäule leichter durchstreicht als Luft u. O<sub>2</sub>. Die Unterss. gehen bis zu Temp. von 1000°. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 23. 392—97. 1932. Leipzig.) W. SCHULTZE.

**H. J. Page**, *Untersuchungen über den Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf im Boden*. V. *Der Ursprung der Humussubstanz des Bodens*. (IV. vgl. C. 1932. I. 2504.) Die Anwesenheit großer N-Mengen in der Humussubstanz des Bodens spricht gegen die Entstehung aus Lignin. Vermutlich geht die Umsetzung des Lignins zu Humus in Ggw. von N-haltigen Verbb. vor sich, die sich in den Prozeß mit einschalten. Verss. darüber sind im Gange. (Journ. agricult. Science 22. 291—96. April 1932. Rothamsted.) W. SCHULTZE.

**R. P. Hobson** und **H. J. Page**, *Untersuchungen über den Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf im Boden*. VI. *Die Extraktion des organischen Bodenstickstoffes mit Alkali*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Alkaliextraktion lieferte in gleichem Maße ansteigende C- u. N-Werte von verschiedenen Böden. (Journ. agricult. Science 22. 297—99. April 1932. Rothamsted.) W. SCHULTZE.

**Robert A. Greene**, *Einfluß der Temperatur auf die Stickstoffestlegung durch Azotobacter*. Unterss. mit Reinkulturen von *Azotobacter agilis*, *A. vinelandiae*, *A. vitreus*, *A. woodstownii*, *A. beijerinckii* u. *A. chroococcum*. Die Temp. für die optimale N-Bindung lagen bei 23—35°. *Azotobacter*kulturen aus dem warmen Klima von Arizona zeigten bei höheren Temp. noch größere N-Bindung als solche aus kühleren Regionen. (Soil Science 33. 153—61. März 1932.) W. SCHULTZE.

**A. Balachowsky**, *Der insektentötende Wert der Emulsionen pflanzlicher Öle im Kampfe gegen die den Kulturen schädlichen Blattläuse*. Die aus 1,5 kg weißer Marseille Seife, 0,5—1 l Oliven- oder Erdnußöl (auch ranzigem) in 100 l w. bereitete Emulsion erwies sich als äußerst wirksames u. für die Pflanzen unschädliches Spritzmittel. (Bull. Matières grasses 15. 274—77. 1931.) GROSZSFELD.

**G. Goetze** und **W. Schleusener**, *Versuche zur Bekämpfung der Weidenblattkäfer*. Spritzungen mit zuckerhaltigen NaF-Lsgg. wirkten absolut sicher. (Ztschr. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz 42. 49—58. Febr. 1932. Landsberg/W.) GRIMME.

**F. Hengl**, **P. Reckendorfer** und **F. Beran**, *Zur Verwendung von Arsen- und Bleimitteln in der Rebschädlingsbekämpfung*. Bei Spritzung mit Pb-Arsenat betrug 5 Wochen nachher der Geh. der Trauben an As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch 0,8—5 mg, an Pb 0,7—6 mg/kg., in den Traubenmosten u. Weinen 0,1—1 mg As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 0,2—1,4 (Most) u. 0,15—1 (Wein) mg Pb. Der Pb-Geh. des Weines ist auch bei Berücksichtigung der ständigen Abnahme daran noch bedenklich. Durch Blauschönung war keine wesentliche Pb-Abnahme zu erreichen. Die prakt. Vorteile des Pb-Arsenates gegenüber anderen Mitteln scheinen überschätzt zu werden. Der As-Geh. ist bei Most u. Wein unbedenklich, erfordert aber bei Trauben ein Abwaschen vor dem Genuß. (Wein u. Rebe 13. 459—68. 1932. Wien, Bundesanst. f. Pflanzenschutz.) GROSZSFELD.

**George John Bouyoucos**, *Studien über das Dispersionsverfahren der Hydrometermethode zur Durchführung mechanischer Bodenanalysen*. *Mechan. Bodenanalysen* mit dem vom Vf. entwickelten Rührapp. (vgl. C. 1930. II. 3627). Ein 10 Min. langes Röhren lieferte den gleichen Dispersionsgrad wie ein 16-std. Schütteln nach der vom U. S. BUREAU OF SOILS vorgeschriebenen Methode. (*Soil Science* 33. 21—26. Jan. 1932. Michigan, Agricult. Exp. Stat.) W. SCHULTZE.

**George John Bouyoucos**, *Weitere Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen den Feinbestandteilen der Boden und ihren physikalischen Eigenschaften*. (Vgl. C. 1931. I. 512.) *Mechan. Bodenunterss.* Es bestehen gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen dem Geh. an Feinbestandteilen (Kolloide, Ton 0,0—0,005 m) u. dem Krümel- u. dem Flichschmelzpunkt u. der oberen Plastizitätsgrenze. (*Soil Science* 33. 27—40. Jan. 1932. Michigan, Agricult. Exp. Stat.) W. SCHULTZE.

**Amar Nath Puri**, *Ein neuer Hydrometertyp zur mechanischen Bodenanalyse*. Die Hydrometermethode von BOUYOUCOS (C. 1928. II. 2051) ist rein empir. u. entbehrt der wissenschaftlichen Grundlage. Vf. entwickelt eine neue Apparatur, der das aräomet. Prinzip zugrunde liegt. Die Sedimentation einer 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Bodensuspension (hergestellt mit  $\frac{1}{1}$ -n. NaCl-Lsg.) wird an der gleichzeitigen Senkung einer geeichten Spindel gemessen. Durch Vergleich mit Böden von bekannter mechan. Zus. erhält man den prozentualen Anteil der einzelnen Korngrößenklassen. (*Soil Science* 33. 241—48. April 1932. Lahore, India.) W. SCHULTZE.

**C. Pirot**, *Wasmes, Verarbeiten von löslichen Düngemitteln*. Das Düngemittel wird mit einem porigen oder adsorbierenden Gestein in einer Zerkleinerungsanlage behandelt. Auf diese Weise wird z. B. ein Alkalinitrat mit Ca-Phosphat behandelt. (Belg. P. 357 284 vom 9/1. 1929, Auszug veröff. 19/7. 1929.) DREWS.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.**, Gampel und Basel, *Streufähige Nitrophosphatdünger*. Die Nitrophosphate werden mit trockenen, nicht hygroskop. Streckmitteln vermischt. Man bringt letztere durch Erhitzen oder schwache Ölung zum Haften. (Belg. P. 356 562 vom 12/12. 1923, ausg. 25/6. 1929. Schw. Prior. 22/12. 1927.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Saatgutbeize, Konservierungs- und Desinfektionsmittel*, bestehend aus einer Mischung einer Alkoxyäthylquecksilberverb., insbesondere von Äthyl- oder Methoxyäthylquecksilberchloriden, -oxalaten u. -hydroxyden mit einem Streckungsmittel, wie Talkum, Soda, Kieselgur, Bicarbonat, gegebenenfalls unter Zusatz von Netzmitteln, wie naphtholpechsulfosaures Na. — Z. B. vernichtet eine Mischung von 4,5 g Methoxyäthylquecksilberoxalat u. 95,5 g Soda in 0,125<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Anwendung bei 30 Minuten Tauchdauer den Haferflugbrand vollständig. (Schw. P. 149 327 vom 24/3. 1930, ausg. 2/11. 1931. D. Prior. 6/4. 1929.) SAREE.

**Etablissements et Laboratoires Georges Truffaut, Soc. An.**, Versailles, und **La Radiotechnique, Soc. An.**, Paris, *Konservieren von Saatgetreide*, dad. gek., daß das Getreide zunächst bei ungefähr 35<sup>o</sup> getrocknet u. dann in der für die Aufbewahrung von Mehl bekannten Weise in Büchsen gefüllt wird, worauf diese evakuiert u. gegebenenfalls mit N<sub>2</sub> oder anderen inerten Gasen gefüllt werden. (D. R. P. 549 915 Kl. 53 c vom 17/10. 1929, ausg. 3/5. 1932. F. Prior. 10/11. 1928.) SCHÜTZ.

**Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, München (Erfinder: Franz Xaver Schwaebel), *Verfahren zur Herstellung verstäubbarer Pflanzenschutzmittel*, enthaltend wasserabstoßende Zusatzstoffe, z. B. Talkum, ölsäurehaltige Kieselgur, fetthaltige Bleicherde, Kreide oder Asbestpulver, dad. gek., daß den wirksamen Anteilen durch wasserlösliche hydrophile Zusätze, wie lignin- oder pechsulfosaure Salze, Casein, Dextrin oder Gummi arabicum, Wasserbenetzbarkeit erteilt bzw. vorhandene Benetzbarkeit verstärkt wird. Zweckmäßig werden die wirksamen Anteile zuerst mit den hydrophilen Stoffen imprägniert u. dann mit den wasserabstoßenden Trägerstoffen vermischt. Vorteil: erheblich gesteigerte Haftfestigkeit u. Wetterbeständigkeit. (D. R. P. 545 339 Kl. 45 l vom 19/2. 1930, ausg. 29/2. 1932.) GRÄGER.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin (Erfinder: Karl Görnitz u. Herbert Schotte), *Staubförmiges eiweißhaltiges Pflanzenschutzmittel*, gek. durch einen Geh. an gegerbten Eiweißstoffen. Vorteile: verbesserte Haftfestigkeit, Regenbeständigkeit, feinste Verstäubungsfähigkeit u. Fehlen von Hygroskopizität. (D. R. P. 541 689 Kl. 45 l vom 1/9. 1927, ausg. 14/1. 1932.) GRÄGER.

[russ.] P. I. Basanow, Fabrikation von Mineraldüngern. Moskau-Leningrad: Staatl. Chem.-Techn. Verlag 1932. (86 S.). Rbl. 0,70.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

H. Pinsl, *Neuere und zukünftige Eisengewinnungsverfahren*. Zusammenfassende Betrachtungen. (Metallbörse 22. 481—82. 513—14. 23/4. 1932. Amberg.) EDENS.

Arthur G. Mc Kee und Wm. A. Haven, *Moderne Entwicklungen auf dem Gebiete der Hochofenkonstruktion und des Hochofenbaues*. Zwei moderne Entwicklungsrichtungen, nämlich der Bau von Hochofen für eine tägliche Leistung von 1000 t, ferner die Verwendung von Hochofengas als Heizgas für Koksöfen, Stahlwerksöfen u. Wärmeöfen, werden eingehend besprochen. Insbesondere wird auf die durch diese Entw. bedingten Änderungen hinsichtlich des Hochofenbaues u. der zum Hochofenbetrieb gehörigen Anlagen, wie Gebläse, Gichtgasreinigung, Dampfkessel usw. näher eingegangen. (Trans. A. S. M. E. Iron and Steel 52. Nr. 7. 13—24. 1930. Cleveland, Ohio, Arthur G. Mc Kee & Co.) EDENS.

Geo. E. Butler, *Der moderne Hochofen*. Nach einer Besprechung der Entw. der Hochofen in Amerika wird auf die auf dem europäischen Festland verwendeten Hochofen größeren Ausmaßes eingegangen. Konstruktive Einzelheiten hinsichtlich des Aufbaues u. der Ausmauerung werden erörtert, ferner wird auf einige Besonderheiten des Hochofenprozesses (Erzaufbereitung, Wiedergewinnung des Gichtstaubes) eingegangen. Zum Schluß werden die engl. Hochofen besprochen. (Foundry Trade Journ. 46. 145. 177—79. 17/3. 1932.) EDENS.

George W. Tobin, *Der Betrieb moderner Hochofen*. Zusammenfassendes über die Vorteile großer Hochofenabmessungen, sowie über die Anlage der Gießhalle. (Blast Furnace Steel Plant 20. 257—58. März 1932.) EDENS.

Herman Sundholm, *Eine Anlage zur magnetischen Aufbereitung von Eisenerzen. Die Behandlung von minderwertigen Erzen*. Beschreibung der Anlage u. Angaben über die erzielten Resultate für die verschiedensten Erzsorten. (Iron Coal Trades Rev. 124. 4—5. 1/1. 1932.) EDENS.

P. J. Holmquist, *Der Einfluß der Mikrostruktur und der Röstung auf den Verlauf der Zerkleinerung bei gewissen Eisenerzen*. Die Absicht der gemeinsam mit S. Bruno durchgeführten Vers., durch vorhergehende Röstung von Fe-Erzen eine bessere Zerkleinerung u. effektivere Anreicherung zu erzielen, wurde in den meisten Fällen nicht erreicht. Als Ursache dafür wurde bei den Quarzsanderzen die feine Verteilung des Fe-Erzes, bei den glimmerartigen Erzen die Zers. während der Röstung festgestellt. Es wurde gefunden, daß die Röstung allgemein die Feinschlammldg. herabsetzt. Die einzelnen Erztypen zeigten charakterist. Zerkleinerungsdiagramme, die mit der Körnigkeit u. Härte der Erze in einem gewissen Zusammenhang stehen. Tabellen u. Diagramme im Original. (Jernkontorets Annaler 116. 119—48. 1932. Stockholm, Techn. Hochsch., Mineralog. Abt.) E. MAYER.

Ernst Jänecke, *Über die Gleichgewichte im System Fe—C—O*. Nach einer kurzen Besprechung der binären Systeme C-O, Fe-O u. Fe-C wird unter Benutzung verschiedener neuerer Arbeiten die früher (C. 1929. I. 1910) gegebene schemat. Darst. der idealen Gleichgewichte im System Fe-C-O zu einer quantitativ richtigen ergänzt. Die Gleichgewichte bei verschiedenen Drucken u. Temp. werden berechnet u. graph. wiedergegeben. Ferner werden in einer neuen Darst. die metastabilen Gleichgewichte von den stabilen scharf unterschieden. Für einige monovariante Gleichgewichte werden die Gleichungen für die Beziehungen von Druck u. Temp. angegeben, u. es wird die Bildungswärme von Fe<sub>3</sub>C berechnet. Von dem monovarianten Gleichgewicht mit Gas u. den festen Phasen Fe, Austenit, FeO wird gezeigt, daß es entgegen bisheriger Ansicht ein Druckmaximum im stabilen Gebiet bei etwa 820° aufweist. Die Beziehungen von Druck, Temp. u. Zus. des Gases zu den Bodenkörpern wird in graph. Darst. wiedergegeben, ferner wird eine räumliche Darst. der gesamten Gleichgewichte aufgestellt. Die hauptsächlichste Literatur über das System Fe-C-O wird zusammengestellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 257—90. 24/2. 1932. Heidelberg u. Oppau.) EDENS.

E. C. Bain, E. S. Davenport und W. S. N. Waring, *Das Gleichgewichtsschaubild von Eisen-Mangan-Kohlenstofflegierungen von handelsüblicher Reinheit*. Nach einer Besprechung des Systems Fe-Mn-C werden an Hand von Schmelzen mit C-Gehh. bis 1,5% u. Mn-Gehh. bis 15%, die durch geeignete Wärmebehandlung bei verschiedenen Temp. in den Gleichgewichtszustand gebracht waren, Schnittschaubilder für konstante Mn-



Gehh. bzw. für konstante C-Gehh. aufgestellt. Ferner werden Gefügediagramme aufgestellt für Legierungen, die von 950° in W. abgeschreckt bzw. an der Luft abgekühlt werden; ferner werden die Gebiete abgegrenzt, in denen der Austenit bei Wasserabschreckung u. bei Abkühlung in fl. Luft beständig bleibt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1932. Nr. 467. 24 Seiten. Kearny, N. J.; Res. Labor. United States Steel Corp.)

EDENS.

**W. Schut und J. D. Jansen**, *Untersuchungen über Ferrosilicium*. An Hand der einschlägigen Literatur u. eigener Verss. wird über die Bldg. von  $\text{PH}_3$  (u. manchmal von  $\text{AsH}_3$ ) bei der Berührung von Ferrosilicium mit W. oder feuchter Luft berichtet. Es zeigt sich, daß insbesondere Ferrosiliciumsorten mit 40—60% Si zum Zerfallen neigen u. daher infolge ihrer vergrößerten Oberfläche sehr gefährlich hinsichtlich der Bldg. von  $\text{PH}_3$  sein können. In einem weiteren Teil der Arbeit wird über die analyt. Best. des Si-Geh. von Ferrosilicium durch Ermittlung des spezif. Gewichtes, ferner durch Röntgenaufnahmen, berichtet. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 321—41. 15/3. 1932. Rotterdam.)

EDENS.

**Edgar Spetzler und Helmut Spitzer**, *Über die Entschwefelung des Thomasroheisens*. An Hand von prakt. Verss. wird die Entschwefelung des THOMAS-Roheisens auf der Fahrt vom Hochofen zum Mischer, ferner im Mischer, endlich auf der Fahrt vom Mischer zum Konverter untersucht. Diese Entschwefelung kann gefördert werden durch Zugabe von gebranntem Kalk in die Roheisenpfanne beim Abstich, ferner in den Mischer, außerdem durch eine vorübergehende Abstellung der Mischerbeheizung, endlich durch die Zugabe von sog. WALTER-Briketts in die Konverterpfanne. (Stahl u. Eisen 52. 233—35. 10/3. 1932. Rheinhausen, Ber. Nr. 223 Stahlwerksausschuß V. d. E.)

EDENS.

**Gustav Meyersberg**, *Einfluß der Bearbeitung auf die Ergebnisse des Biegeversuchs bei Gußeisen*. (Vgl. C. 1932. I. 2990.) An gußrohen, teilweise u. ganz abgedrehten Gußeisenstäben von 30 mm Durchmesser u. 600 mm Stützweite werden die Werte für die Durchbiegung, Biegefestigkeit u. Verbiegungszahl ermittelt, ferner wird an Hand von Häufigkeitssummen-Kurven die Streuung der Prüfungsergebnisse errechnet. Es zeigt sich bei den halb bearbeiteten Stäben eine kleine Steigerung der Durchbiegung u. der Biegefestigkeit im Vergleich zu den rohen Proben, während die Verbiegungszahl fast unverändert bleibt. Bei den ganz bearbeiteten Stäben wird nur bei der Durchbiegung u. der Verbiegungszahl, kaum aber bei der Biegefestigkeit, eine weitere Steigerung der Werte festgestellt. Die Streuung der Prüfergebnisse war nur bei den ganz abgedrehten Stäben verhältnismäßig gering, was darauf hindeutet, daß es hauptsächlich die Auslösung von Gußspannungen ist, die den bearbeiteten vom unbearbeiteten Miestab unterscheidet. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 511—12. April 1932. Berlin, Mitt. Edelgußverband, G. m. b. H.)

EDENS.

**Gustav Meyersberg**, *Einfluß der Probestabmaße auf die Ergebnisse des Biegeversuchs bei Gußeisen*. An unbearbeiteten Probestäben aus verschiedenen Gußeisensorten wird festgestellt, welchen Einfluß verschiedene Durchmesser (30, 18 u. 12 mm) u. verschiedene Verhältnisse (20, 15 u. 11,1) von Probenlänge zum Durchmesser auf die Werte für die Durchbiegung, Biegefestigkeit u. Verbiegungszahl ausüben. Durchbiegung u. Verbiegungszahl nehmen mit kleiner werdendem Durchmesser u. Längenverhältnis ab, während die Biegefestigkeit zunimmt. Der Hauptteil der Abnahme bei der Durchbiegung u. Verbiegungszahl entfällt auf den Einfluß der veränderten geometr. Probenverhältnisse u. läßt sich daher überschlägig nach dem HOOKEschen Gesetz berechnen. Die Zunahme der Biegefestigkeit ist allein auf den Einfluß der Gefügeänderung des Werkstoffes durch die veränderten Abkühlungsverhältnisse zurückzuführen. Die erforderlichen Zuschläge bei der Umrechnung der Werte des Biegevers. nach dem HOOKEschen Gesetz lassen sich aus aufgestellten Kurven entnehmen, wobei auch der Einfluß der Gußeisensorte Berücksichtigung findet. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 513—17. April 1932. Berlin, Mitt. Edelgußverband, G. m. b. H.)

EDENS.

**I. Musatti und G. Calbani**, *Die Prüfungsmethoden für graues Gußeisen und die Abnahme der Güsse*. Zusammenstellung der verschiedenen Festigkeitsproben u. der Abnahmebedingungen für Gußeisen in verschiedenen Ländern. (Metallurgia Italiana 24. 267—90. April 1932. Mailand, WISS.-TECHN. INST. ERNESTO BRED A.) R. K. M.

**A. W. Walker**, *Die Prüfung von Eisengußstücken*. Nach einer kurzen Besprechung der Faktoren, welche die Festigkeit von Gußeisen beeinflussen, wird des näheren auf die Normen u. die Durchführung der Biegeprüfung, des Zerreißvers. u. der Härte-

prüfung eingegangen. Zum Schluß wird ganz kurz die Herst. von Spezialgußeisen gestreift. (Foundry Trade Journ. 46. 233—35. 14/4. 1932.) EDENS.

**Hans Jungbluth und Paul A. Heller, Wandstärke und Biegefestigkeit des Gußeisens.** Schrifttumsangaben über die Biegefestigkeit u. Durchbiegung von Gußeisen bei Verwendung von Probestäben mit verschiedenen Durchmessern werden mit dem Ziel ausgewertet, die Unterschiede der Festigkeitseigg. durch mathemat. Gleichungen in Beziehung zueinander zu setzen. Die hierbei entwickelten Zusammenhänge geben ein einfaches Mittel an die Hand, um Zahlenunterlagen über Ergebnisse von Biegeverss., insbesondere hinsichtlich der Verbiegungszahl, krit. zu prüfen. Diese Zahl ist besonders wichtig als zuverlässiges Kennzeichen der Wandstärkenempfindlichkeit einer Gußeisensorte, die sich auch für Biegebeanspruchungen durch die Stellung des Werkstoffes im Gußeisenschaubild nach MAURER ausprägt. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 519—22. April 1932. Essen.) EDENS.

**Nicolas J. Wark, Veränderung der Zusammensetzung von Stahl und Schlacke beim Abstechen aus dem Ofen in die Pfanne und beim Vergießen in die Blockformen.** Die Wechselwrkkg. zwischen Stahl u. Schlacke beim Abstechen u. Vergießen von Elektro Stahl (Transformatorereisen, Cr- u. Cr-Ni-Stahl) aus einem 15 t-HEROULT-Ofen werden zahlenmäßig verfolgt, wobei insbesondere auf die Ungleichmäßigkeiten in der Zus. der Pfannenschlacke eingegangen wird. Infolge der metalloxydarmen Schlacke finden keine nennenswerten Wechselwrkkg. statt. Anders sind die Verhältnisse bei Stählen aus dem SIEMENS-MARTIN-Ofen, wie aus Verss. an Material aus einem 65 t-Kippofen u. einem 17 t-Ofen hervorgeht. Bei unsiliciertem weichem Flußstahl fällt gegen Ende des Gießens der Mn-Geh. ab, während P- u. S-Geh. zunehmen. Bei siliciertem Stahl dagegen tritt vielfach gegen Ende des Vergießens eine Mn-Zunahme u. eine Abnahme des Si-Geh. ein; der P-Geh. steigt je nach dem Flüssigkeitsgrad der Schlacke, der S-Geh. verändert sich kaum. Die Maßnahmen zur Verminderung der Wechselwrkkg. werden besprochen, ferner wird eine Gegenüberstellung der Zus. von Ofen- u. Pfannenschlacken verschiedener Stahlsorten, sowie die Verschiedenartigkeit der Zus. einer u. derselben Pfannenschlacke erörtert. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 503—10. April 1932. Krefeld-Rheinhafen, Ber. Nr. 225 Stahlwerksausschuß V. d. E.) EDENS.

**E. Goebel, Die Erzeugung basischen Siemens-Martin-Stahles nach dem Duplexverfahren in Verbindung mit Talbotöfen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.** Die Erzeugung bas. SIEMENS-MARTIN-Stahles nach dem Duplexverf. in Amerika, das in sauren Konvertern in Verb. mit bas. S-M-Kippöfen durchgeführt wird, wird erörtert. Es sind 2 Abarten in Anwendung, ein sog. Kalkverf., bei dem gebrannter Kalk zur Schlackenbildg. verwendet wird, u. ein sog. Kalksteinverf., bei dem nur Kalkstein im ungebrannten Zustand eingesetzt wird. Die beiden Verff. werden in metallurg. u. wärmetechn. Hinsicht miteinander verglichen, wobei sich eine Überlegenheit des 2. Verf. (Kalksteinverf.) infolge einer geringen Verbesserung der physikal. Eigg. des Stahles ergibt. Ein Vergleich der Wirtschaftlichkeit des Duplexverf. mit der des Roheisen-Schrott-Verf. fällt für amerikan. Verhältnisse zugunsten des ersteren aus. (Stahl u. Eisen 52. 340—44. 7/4. 1932.) EDENS.

**George A. Ellinger, Thermomagnetische Untersuchungen über das Anlassen eines gehärteten Stahles mit 0,75% C.** Nach einer Besprechung früherer Ergebnisse wird über Unterss. über die Änderung der Magnetisierung beim Anlassen eines in W. abgeschreckten Stahles mit 0,75% C berichtet. Sofort nach dem Anlassen wird eine Zunahme der Magnetisierung beobachtet, die beim Anlassen bei 200° während 6½ Stdn. auf ein Maximum anwächst. Es wird angenommen, daß diese Erscheinung auf die Behebung der Spannungen durch die Ausscheidung von überschüssigem C aus der festen Lsg. von C in  $\alpha$ -Eisen zurückzuführen ist. Der ausgeschiedene C soll bei Temp. zwischen 200 u. 300° in Fe<sub>3</sub>C übergehen, wobei dieser Übergang nach 1-std. Anlassen bei 300° vollendet ist. Die bei 235° festgestellte weitere Zunahme der Magnetisierung wird auf die Zers. des Restaustenits zurückgeführt; diese Zers. ist nach einem Anlassen von 45 Min. vollkommen. Bei höheren Temp. als 300° (bis 700°) wird keine weitere Änderung der Magnetisierung beobachtet, woraus geschlossen wird, daß keine weitere Gefügewandlung stattfindet, außer daß die Carbidgeilchen sich zu größeren Körnern zusammenballen. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 441—51. 1931. Washington.) EDENS.

**D. W. Frye, Die Nachprüfung der Wirksamkeit von Zementationsmethoden.** Allgemeine Betrachtungen über das Zementieren von Stahl mit gasförmigen u. festen Mitteln. (Iron Steel Canada 15. 4—5. Jan. 1932. Pittsburgh, Pa., Equitable Gas Co.) ED.

**A. Bramley und K. F. Allen**, *Die Entkohlung von Eisen und Stahl bei der Erhitzung in entkohlenden Gasen*. Es wird der Einfluß der Zus. des entkohlenden Gases auf die Entkohlung eines Stahles mit 1,08% sowie mit 1,30% C untersucht, wobei auf folgende Gasmischungen eingegangen wird: trockener u. feuchter  $H_2$ ,  $H_2$  mit verschiedenen Mengen an W.-Dampf, CO u.  $CO_2$ , CO +  $CO_2$  neben  $N_2$  u. W.-Dampf. Außerdem wird die Temp.-Abhängigkeit der Entkohlung untersucht, u. es werden die Diffusionsgesetze für die C-Diffusion erörtert. Ferner wird dann auf die Gefügeausbildung der entkohlten Stähle eingegangen. Die Entkohlung von sehr hoch C-haltigen Stählen u. von weißem Gußeisen in den verschiedensten Gasmischungen wird in Abhängigkeit von der Temp. untersucht, wobei insbesondere auf die Veränderung des Gefüges eines Stahles mit 2% C näher eingegangen wird. Hinsichtlich Einzelheiten der Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Engineering 133. 92—94. 123—26. 229—31. 305—06. 11/3. 1932.) EDENS.

**Erich Greulich**, *Der Einfluß einer vor der Wärmebehandlung vorgenommenen Kaltbearbeitung auf die Festigkeitseigenschaften von Stählen*. An 4 unlegierten Stählen (St C 16.61, St C 25.61, St C 45.61, St C 60.61), sowie an einem Ni-Stahl mit 0,18% C; 5,14% Ni, ferner an 2 rostfreien Stählen (0,19% C; 14,50% Cr; 0,56% Ni u. 0,37% C; 35,20% Ni; 10,50% Cr) wird der Einfluß einer Kaltverformung auf die Umwandlung des streifigen Perlits in körnigen Zementit beim Glühen untersucht u. die dadurch bedingte Abnahme der Streckgrenze u. Zugfestigkeit ermittelt. Ferner wird die Einw. der Kaltverformung auf den Vergütungsbeitrag durch Ausscheidungshärtung, deren Geschwindigkeit u. Temp.-Bereich erörtert. Bei den unlegierten Stählen mit mehr als 0,3% C wird durch die Kaltbearbeitung das Körnigwerden des Zementits u. damit die Erweichung des Stahles beim Glühen unterhalb  $A_1$  stark beschleunigt. Die C-Stähle verfestigen sich in diesem weichen Zustand stärker bei der Kaltbearbeitung u. entfestigen sich rascher beim Glühen im Entfestigungsgebiet als Stähle mit streifigem Perlit. — Bei den untersuchten austenit. Cr-Ni-Stählen war die auf der Ausscheidungshärtung beruhende Erhöhung der Streckgrenze u. Zugfestigkeit nach geringer Kaltverformung größer u. konnte in kürzerer Anlaßzeit u. in einem größeren Temp.-Bereich herbeigeführt werden als bei unverformten Stählen. Bei stärkerer Kaltwalzung — etwa mehr als 10% — nimmt der Vergütungsbeitrag ab, um schließlich ganz zu verschwinden. Bei sehr ungleichmäßiger Verformung kann die Carbidausscheidung beim nachherigen Anlassen zur Ribldg. führen. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 487—91. März 1932. Mannheim, Mitt. Versuchsinst. Isolations A.-G.) EDENS.

**Hans Bühler, Herbert Buchholtz und Ernst Hermann Schulz**, *Eigenspannungen bei der Wärmebehandlung von Stahl*. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 413—18. Febr. 1932. Dortmund, Mitt. Forsch.-Inst. Ver. Stahlwerke, A.-G. — C. 1932. I. 2990.) ED.

**Nils Årmann**, *Über hitzebeständigen Stahl*. Vortrag. Allgemeine Übersicht über die Zus. u. Eigg. der gegenwärtig verwendeten Stahlsorten. Diagramme u. Abbildungen. (Teknisk Tidskr. 62. Nr. 15. Bergsvetenskap. 25—32. 9/4. 1932.) E. MAYER.

**O. Hengstenberg**, *Einige Anwendungsbeispiele austenitischer hitzebeständiger Stähle*. (Nickel-Ber. 1932. 53—55. April. Essen.) EDENS.

**Karl Heinz Müller und Eugen Piowarsky**, *Wärmefestigkeit von legiertem und unlegiertem Stahlguß*. An unlegierten u. mit Cr, Cr-W, Cr-Ni, Cr-Mo-V legierten Stahlgußsorten werden Kerbzähigkeit, Fallhärte, Zugfestigkeit, Bruchdehnung u. Dauerstandfestigkeit bei Raumtemp. u. erhöhten Temp. bis 500° ermittelt. Die letzten 4 Eigg. werden mit steigendem C-Geh. u. durch Zusatz von Mn wenig verbessert, dagegen durch Cr, besonders in Verb. mit W oder noch besser Ni, wesentlich erhöht. Die Kerbzähigkeit verhält sich annähernd umgekehrt. Eine eindeutige Beziehung zwischen Kerbzähigkeit u. Fallhärte konnte nicht ermittelt werden. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 483—91. März 1932. Aachen, Mitt. Gieß.-Inst. T. H.) EDENS.

**Max Schmidt und Otto Jungwirth**, *Ein Beitrag zur Kenntnis hochhitzebeständiger Chromstähle*. An Stählen mit rund 22% Cr u. rund 30% Cr neben wechselnden C-Gehh. von 0,12—1,72% wird das Bruchaussehen u. der Biegewinkel nach verschiedener Glühbehandlung ermittelt, ferner werden die Brinellfestigkeiten der abgeschreckten Stähle in Abhängigkeit von der Abschrecktemp. bestimmt. Im geschmiedeten Zustand zeigen die Stähle mit 22% Cr u. 0,3—0,55% C bis 1000° das günstigste Verh., während oberhalb dieser Temp. die Zähigkeit aller untersuchten Stähle rasch verloren geht. Geringe Zusätze an W (2,8%), Mo (1,09%), V (1,15%), Co (1,91%) bringen keinen Vorteil. In gegossenem Zustand wirken sich Temp. über 1000° nicht ungunstig aus; beim wiederholten Glühen bei 1100° ist sogar eine Erhöhung der Biegefestigkeit fest-

zustellen. — Das Gefüge der Stähle mit 22% Cr wird ausführlich untersucht, u. es wird das prakt. Verh. der Stähle aus der Eigenart des Gefüges u. an Hand eines Teilschnittes durch das Zustandsschaubild Fe-Cr erklärt. Für die Verwendung von hitzebeständigen Cr-Stählen im geschmiedeten Zustand wird durch das Verh. im Dauerbetrieb die Temp.-Grenze bestimmt, während bei gegossenen Stücken der Widerstand gegen Verzunderung maßgebend ist. Daher sind Stähle mit 30% Cr für gegossene Teile vorzuziehen, Stähle mit 22% Cr für geschmiedete Stücke. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 419—26. Febr. 1932. Kapfenberg, Mitt. Vers.-Anst. Böhler-Gußstahlwerke, A.-G.) EDENS.

**F. M. Becket**, *Hoch chromhaltige Stähle in der chemischen Industrie*. Zusammenfassende Betrachtungen über die Entw. u. Verwendung von Stählen mit hohem Cr-Geh. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 49—52. 15/1. 1932. Electro Metallurg. Co.) EDENS.

**Paul Schafmeister und Andreas Gotta**, *Korrosionsversuche an kaltgewalztem säurebeständigem Chrom-Nickel-Stahl*. Es wird über Korrosionsvers. an 2 nichtrostenden Stählen (mit 0,10% C; 8,8% Ni; 17,6% Cr u. mit 0,10% C; 9,9% Ni; 17,1% Cr neben 2,8% Mo) in 13 u. 61% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berichtet, wobei auch der Einfluß einer Kaltverarbeit. des Materials bis 60% berücksichtigt wird. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Diagrammen zusammengestellt u. beweisen, daß die Korrosionsbeständigkeit der nicht rostenden Stähle von der Unversehrtheit ihrer passiven Schutzschicht abhängt. Diese Passivschicht bildet sich auch nach Verletzung oder Entfernung durch mechan. bzw. chem. Einw. sehr schnell wieder aus. Ganz besonders stark gilt diese Tatsache für das Verh. der Mo-haltigen Cr-Ni-Stähle in k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ferner wird festgestellt, daß eine Kaltbearbeitung ohne nachherige Vergütung die Beständigkeit gegen aktivierende Säuren verringert. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 427—30. Febr. 1932. Essen.) EDENS.

**N. A. Ziegler**, *Die Beständigkeit von Eisen-Aluminiumlegierungen gegen Oxydation bei hohen Temperaturen*. An Hand von Vers. an niedriggekohlten Stählen mit Al-Geh. bis 8%, die 2 Stdn. bei Temp. von 600—1100° an der Luft geglüht werden, wird festgestellt, daß schon durch 2% Al die Hitzebeständigkeit verbessert wird. Bei 4% Al ist die Verbesserung schon erheblich, bei 6% Al erreichen die Legierungen schon fast die Güte von Ni-Cr-Legierungen (80% Ni; 20% Cr) u. bei 8% Al verhalten sich die Stähle ebenso gut u. teils besser als die betreffenden Ni-Cr-Legierungen. Der C-Geh. bis 0,4% hat dagegen keinen nennenswerten Einfluß auf die Hitzebeständigkeit der mit Al legierten Stähle. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1932. Nr. 450. 4 Seiten. Febr. Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Mfg. Co.) EDENS.

**Prosper Detumeny**, *Die nichtoxydierbaren und nichtangreifbaren Stähle in den chemischen Industriezweigen*. Vortrag über die Entw., Zus. u. Eig. der Cr-, Cr-Ni-, Cr-Ni-Mo-, Cr-Ni-W- u. Cr-Ni-Si-Stähle. (Rev. Chim. ind. 41. 71—76. 101—05. April 1932.) R. K. MÜLLER.

**R. L. Duff**, *Legierte Stähle für Industriezwecke. Metallurgische Prüfverfahren und ihre erfolgreiche Anwendung*. Beschreibung der verwendeten Apparaturen. Zusammenfassende Besprechung über die von der Temp. abhängigen mechan. Eig. legierter Stähle, wie Kriechgrenze, Zerreißfestigkeit u. Kerbzähigkeit, sowie über die Methoden zur Ermittlung dieser Eig. u. über die hierzu verwendeten Apparaturen. (Trans. A. S. M. E. Petroleum mechan. Engin. 1930. Sond.-Nr. National Meeting Oct. 1930. 93—97. Elizabeth, N. Y., Standard Oil Development Co.) EDENS.

**W. Borchers**, *Manganhartstahl für hochbeanspruchte Verschleißteile in der Zementindustrie*. Zusammenfassendes über die mechan. Eig. u. die Verwendung von hochlegiertem Mn-Hartstahl. (Zement 21. 166—67. 24/3. 1932.) EDENS.

**E. R. Johnson und O. Bamberger**, *Die Verwendung legierter Stähle in Eisen- und Stahlwalzwerksanlagen*. Die Vorteile der Verwendung von legierten Stählen bei Walzwerksanlagen infolge ihrer besseren mechan. Eig., ihrer Verschleißfestigkeit u. ihres Korrosionswiderstandes werden im einzelnen besprochen. (Trans. A. S. M. E. Iron and Steel 52. Nr. 7. 5—9. 1930. Canton, Ohio.) EDENS.

**S. White**, *Die Erzeugung von Eisen- und Nichteisengußstücken für hochwertige Verbrennungsmaschinen*. (Foundry Trade Journ. 46. 176. 179. 17/3. 1932.) EDENS.

**Harry Hey**, *Die Darstellung von Zink durch Elektrolyse*. I. u. II. Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Zinkelektrolyse u. beschreibt die wichtigsten Stufen des Prozesses: Das Rosten der Schweifzinkerze, das Laugen u. Lösen des Zn aus dem Röstprod., die Reinigung der ZnSO<sub>4</sub>-Lsgg. u. die Elektrolyse der gereinigten Zn-Lsgg., wobei besonders die Faktoren, welche Stromausbeute u. Reinheit des Prod. beeinflussen, diskutiert werden. Zum Schluß behandelt Vf. kurz die Weiterverarbeitung des

Kathodenzinks u. der Rückstände. (Chem. Engin. Mining Rev. 24. 164—69. 197—205. 5/3. 1932.)

COHN.

—, *Aluminium, seine Legierungen und ihre Anwendung.* Geschichte des Al, Al-Erze u. ihre Verarbeitung zu reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nebst Verhüttung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eig. von Al, Zusammensetzung der Legierungen u. ihre Verwendung in der Industrie. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 5. 203—06. April 1932.)

NIKLAS.

R. B. Deeley, *Aluminium-Siliciumlegierungen, ihre Eigenschaften und Anwendungen.* Unterschied in dem Gefügebau von vergüteten Al-Si-Legierungen, erläutert an Mikroaufnahmen. Die Vergütung des Al-Si-Gusses erfolgt durch Behandeln der Schmelze mit einem Gemisch von Alkalisalzen oder durch Zulegiere von Alkali- u. Erdalkalimetallen. Einfluß von Verunreinigungen auf die Festigkeitseigg. von Al-Si-Legierungen, Schmelzverss. dieser Legierungen. Anwendung dieser Legierungen. (Metal Ind. [London] 40. 273—76. 4/3. 1932.)

NIKLAS.

A. J. Sidery, K. G. Lewis und H. Sutton, *Interkristalline Korrosion von Duralumin.* Vff. haben eine Reihe von Verss. ausgeführt, um den Einfluß von Überbeanspruchung u. von gewissen Modifikationen der Warmbehandlung auf die Neigung von Duralumin zur interkristallinen Korrosion zu ermitteln. Als korrodierende Fl. wurden benutzt: Seewasser (aus dem Ärmelkanal); 1-n. NaCl-Lsg.; wss. Lsg. von 1 Gew.-% NaCl + 0,5 Gew.-%  $\text{NaHCO}_3$ ; MYLIUSSches Reagens (1 Gew.-% NaCl + 3 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$  in W.); 1-n. NaCl-Lsg. mit 1 Gew.-% HCl; 1-n. NaCl-Lsg. mit 3 Gew.-% HCl. — Die Duraluminproben wurden in 3 Oberflächenzuständen, nämlich „wie nach der Warmbehandlung“, „mit dem Sandstrahlgebläse behandelt“, u. „mit der Drahtbürste behandelt“ (scratch-brushed) untersucht. Es ergab sich, daß es gelingt, im Laboratorium innerhalb kurzer Zeit interkristalline Korrosion zu erzeugen. Bei Vorverss. stellte sich heraus, daß einige der Reagenzien, nämlich die MYLIUSSache Lsg. u. die sauereren NaCl-Lsgg. bei nahezu allen Proben eine etwas atyp. interkristalline Korrosion hervorriefen; für kurzfristige Verss. erwies sich die 1-n. NaCl-Lsg. mit 1 Gew.-% HCl als am besten geeignet. Duraluminproben, die nach der Warmbehandlung an der Luft gealtert waren u. dann der Einw. eines korrodierenden Reagens unterworfen wurden, zeigten etwas größere Neigung zu interkristalliner Korrosion als solche, bei denen die Alterung nach der Warmbehandlung innerhalb des Reagens vor sich gegangen war. Die Verss. mit auf Zug beanspruchtem Material ergaben, daß Bearbeitung in der Kälte die Neigung zu interkristalliner Korrosion etwas erhöhte; es war aber kein Zusammenhang zwischen dieser Korrosionsneigung u. dem Drehungsgrad festzustellen. Bei der Beanspruchung auf Druck liegt ein krit. Gebiet bei 14,0—16,9 tons/in<sup>2</sup>. (= ~22,1—26,6 kg/qmm). Proben, die so beansprucht worden waren, zeigten erhöhte Korrosivität. — Bei den Verss. mit luftfreien Reagenzien war die Korrosion am stärksten in der Umgebung der „Wasserlinie“; ließ man Luftblasen an den in die Lsgg. eingetauchten Proben vorbeistreichen, so schien der Grad der Korrosion zuzunehmen. — Die Tendenz des Materials zur interkristallinen Korrosion war um so kleiner, je höher die Abschrecktemp. war; andererseits zeigten die in kochendem W. abgeschreckten Proben größere Neigung zu interkristalliner Korrosion, als die in k. W. abgeschreckten; dagegen bestand bei den von höheren Temp. aus abgeschreckten Proben größere Neigung zu oberflächlicher (gehöhrlicher) Korrosion. (Metal Ind. [London] 40. 373—76. 399—402. 1/4. u. 8/4. 1932.)

HARTNER.

H. M. St. John, *Die Warmbehandlung von Messing.* (Vgl. C. 1932. I. 1947.) Eine der Hauptfragen bei der Warmbehandlung von Messing ist die der Korngröße, auf die Vf. näher eingeht. Es wird besonders auf die Erreichung einer einheitlichen Korngröße, sowie auf die Beziehungen zwischen Temp. u. Kornstruktur hingewiesen. Die bei der Messingbearbeitung Verwendung findenden Ofenkonstruktionen, wie auch die verschiedenen Verf. der Warmbehandlung von Messing werden eingehend beschrieben. (Fuels and Furnaces 9. 787—94. 1931.)

ENGELBRECHT.

Floyd C. Kelley, *Zementierte Tantalcarbidwerkzeuge.* Beschreibung der Herst. von TaC durch Erhitzung von Ta mit C im  $\text{H}_2$ -Ofen bei 15—1600°; aus dem gemahlenen Carbid werden Werkzeuge durch Sintern unter Zufügung verschiedener Bindemittel geformt, mittels deren größtmögliche Schneidleistungen erreicht werden sollen. An Bindemitteln werden Co allein u. in Gemischen mit WC oder Mo, sowie Fe u. Ni einbezogen. Die Prüfung auf Schneidleistung erfolgt durch Schneidverss. an einem Stahlblock mit 3,5% Ni-Geh. unter konstanten Arbeitsbedingungen. Es werden ferner die Festigkeitseigg., die therm. u. elektr. Leitfähigkeit gemessen, die wesentlich von der Natur des Bindemittels abhängen. Zum Schluß werden an Schlißbildern die Strukturen

mit denjenigen von gesinterten Wolframcarbidgegenständen verglichen u. es wird darauf hingewiesen, daß die günstigste Zus. nur durch lange Betriebserfahrungen feststellbar ist. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 19. 233—46. Jan. 1932. Research Lab. Gen. Electr. Coy.)

ALTERTHUM.

**D. W. Dean**, *Die Anwendung von Elektronenröhren in der Stahlindustrie*. (Iron Steel Engineer 9. 124—27. März 1932. East Pittsburgh, Pa., Ind. Dep., Westinghouse Electric Mfg. Co.)

EDENS.

**Phillips Thomas**, *Ergänzende Bemerkungen und Versuchsvorfürhungen über lichtempfindliche Vorrichtungen*. (Iron Steel Engineer 9. 128—30. März 1932. East Pittsburgh, Pa., Res. Lab., Westinghouse Electric Mfg. Co.)

EDENS.

**W. C. White**, *Über Vakuumröhren und ihre industrielle Verwendung*. (Iron Steel Engineer 9. 131—32. März 1932. Schenectady, N. Y., Vacuum Tube Eng. Dep., General Electric Co.)

EDENS.

**L. F. Worden**, *Über die Verwendung von Elektronenröhren in der Stahlindustrie*. (Iron Steel Engineer 9. 136—38. März 1932. Pittsburgh, Pa., General Electric Co.) ED.

**Victor Paschkis**, *Elektrische Glüh- und Härteanlagen*. Eine Übersicht über die Fortschritte im Bau von Elektroöfen für Glüh- u. Härte Zwecke. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76. 359—63. 9/4. 1932. Berlin-Johannisthal.)

EDENS.

**Malcolm Clark**, *Widerstandsschweißen von nichtrostenden 18—8-Stählen*. Die hierbei auftretenden Schwierigkeiten u. ihre Behebung werden kurz erörtert. (Welding Engineer 16. Nr. 11. 33—34. 1931. Warren, Ohio, Taylor-Winfield Corp.)

EDENS.

**E. E. Halls**, *Einiges Chemisches aus der Industrie der Elektroplattierung*. Die Wichtigkeit laufender chem. Unters. der galvan. Bäder u. der gebrauchten Chemikalien wird betont. — Erwähnenswert sind Diagramme, die veranschaulichen, wie der Kp. von Trichloräthylen in dem Maße ansteigt, als es sich an gel. Ölen anreichert. (Chem. Age 26. 372—73. 23/4. 1932.)

KUTZELNIGG.

**R. J. Piersol**, *Elektrostatistische Verteilung bei der Chromplattierung*. (Vgl. C. 1932. I. 2233.) Erörterung der Stromlinienverteilung u. der Lage der Flächen gleichen Potentials auf Grund der LAPLACESchen Gleichung, mit Anwendung auf die Verchromung. (Metal Clean. Finish. 3. 965—69. 1931.)

KUTZELNIGG.

**Joachim Korpium**, *Über die Möglichkeit der Verwendung von Chromanoden bei der Verchromung*. Cr geht, wie von Vf. neuerlich nachgewiesen wird, anod. als  $\text{CrO}_3$  in Lsg., wobei die Stromausbeute 100% beträgt. Da die kathod. Stromausbeute aber nur 15% ausmacht, würde bei Verwendung von Cr-Anoden der  $\text{CrO}_3$ -Geh. in unerwünschter Weise steigen. Außerdem vermag die Cr-Anode im Gegensatz zu Pb-Anoden nicht, entstandenes Chromisalz zu oxydieren. Kombiniert man Cr- mit Pb-Anoden im entsprechenden Verhältnis, so treten diese Übelstände nicht auf u. die Badzus. bleibt konstant. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 227—28. 15/5. 1932. Berlin.) KUTZ.

**Rassow und L. Wolf**, *Das Hochsäure-Chromverfahren*. Das  $\text{SO}_4$ -freie „Hochsäurechrombad“, dessen Zus. nicht näher angegeben wird, gestattet, mit einem Fremdsäuregeh. bis zu 3,5%, bei hohen Stromdichten auch bis zu 4% zu arbeiten. Die Leitfähigkeit des neuen Bades ist günstiger als die der Sulfatbäder; ferner ist das Bad von der  $\text{CrO}_3$ -Konz. weitgehend unabhängig. Schwankungen zwischen 150 g/l u. 400 g/l beeinflussen die Ausbeute nur unwesentlich. Das Verf. arbeitet schon bei einer Stromdichte von 4 Amp./qdm gut. Leicht oxydierbare Metalle lassen sich ohne Zwischenschicht verchromen. Ein Fe-Geh. des Bades (z. B. 0,75%) stört nicht. Der Korrosions-schutz der Überzüge ist verbessert. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 30. 225—27. 15/5. 1932. Leipzig, Univ.)

KUTZELNIGG.

**Erich Pietsch**, *Zur Topochemie der Korrosion und Passivität*. III. (Theoretischer Teil mit Edith Josephy; experimenteller Teil mit Bruno Grosse-Eggebrecht und Wadim Roman.) (II. vgl. C. 1932. I. 907.) In Erweiterung der l. c. dargestellten Theorie wird wahrscheinlich gemacht, daß im Falle der Korrosion die zum eigentlichen Inlösunggehen des Materials führenden, auf den Primärakt (Adsorption an Korngrenzen u. Ähnlichem) folgenden Prozesse mit Ladungsaustausch verknüpft sind. Während es für die Betrachtung des Primäraktes der Korrosion ebenso wie bei der heterogenen Katalyse gleichgültig ist, ob die zur Adsorption gelangenden Partikel Neutralteilchen oder Ionen sind, hat diese Tatsache für den zweiten Schritt, den Übergang der Adsorptionsverb. in eine wahre chem. Verb. insofern eine Bedeutung, als diese Verb.-Bldg. hier mit Ladungsaustausch verknüpft sein kann. Dieser Vorgang wird am Beispiel des Inlösunggehens von mit Pt legiertem Zn in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erläutert:  $\text{SO}_4^{2-}$  u.  $\text{H}^+$  werden an der Phasengrenze Zn-Pt adsorbiert werden, u. zwar  $\text{SO}_4^{2-}$  am Zn u.  $\text{H}^+$

am Pt. Die durch die Bldg. der Adsorptionsverb.  $[Zn^{++}SO_4^{--}]$  im Zn-Gitter frei werdenden beiden negativen Ladungen werden über die benachbarten Pt-Partikel eine Entladung von  $2H^+$  zu  $2H$ -Atomen herbeiführen. Die beiden H-Atome rekombinieren zu molekularem  $H_2$ , der infolge seines gegenüber den H-Atomionen größeren ordnungsmäßig geringeren Adsorptionspotentials die Oberfläche verläßt. Ebenso wird der mit den Stabilitätsbedingungen des Gitters nicht mehr im Einklang befindliche Komplex  $[Zn^{++}SO_4^{--}]$  in Lsg. gehen. Somit spielen die den letzten Schritt besonders ermöglichenden Phasengrenzen die Rolle, die den sogenannten DE LA RIVESCHEN „Lokalelemente“ zugeschrieben wird. (Korrosion u. Metallschutz 8. 57—66. März 1932. Berlin, Physikal.-chem. Inst. Univ.)

ROMAN.

**U. R. Evans**, *Die Beziehungen der dünnen Filme zum Korrosionsproblem*. Es wird der Einfluß dünner Filme auf das Verh. gegen korrodierende Einflüsse erörtert. Die äußerst dünnen oxyd. Filme, die ein Metall passivieren oder verhältnismäßig korrosionsbeständig machen, sind unsichtbar, solange sie sich im engsten Kontakt mit der hochreflektierenden Oberfläche befinden; werden sie isoliert, so sind sie sichtbar. Die etwas stärkeren Filme, durch welche die Anlaßfarben bedingt sind, besitzen nur wenig schützende Eigg. Beide Typen dieser Filme sind isoliert u. untersucht worden. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß die Filme nur korrosionshemmend wirken, wenn sie das sog. „self-healing“-Vermögen besitzen, wobei diese Eigg. sehr stark von der Abscheidung sekundärer Korrosionsprodd. direkt auf der Metalloberfläche abhängt. Selbst wenn die Filme die Korrosion nicht verhindern, spielen sie eine Rolle hinsichtlich der Angriffsverteilung. Der Angriff findet nur statt an Stellen, die kein „self-healing“-Vermögen aufweisen, also vorzugsweise an solchen Stellen, an denen durch mechan. Einw. der Film zerstört oder die Korrosionsprodd. entfernt werden. (Journ. Inst. Metals 46. 7—24. Chem. Age 25. 244—46. Foundry Trade Journ. 45. 173—74. 184. 197—98. 1931. Cambridge, Univ.)

EDENS.

**S. C. Britton** und **U. R. Evans**, *Verteilung der Korrosion*. Korrosionsverss. an Stahlblech mit 0,34% C, 0,64% Mn, 0,2% Si, 0,025% S u. 0,027% P; Zinkblech mit 0,008% Pb, 0,011% Fe; Elektrolyteisen mit 0,03% C, 0,015% Mn, 0,011% S, 0,021% P, 0,07% Cu u. 0,01% Al u. reinem Eisen mit 0,02% C, 0,01% Mn, 0,01% Si, 0,017% S u. 0,02% Cu. Die eine Seite der Probe wurde poliert u. entfettet, eine Seite 24 Stdn. vor dem Vers. abgesägt, ein anderer Teil unmittelbar vor dem Vers. Als Korrosionsmittel diente 0,1-n.  $K_2SO_4$ -Lsg. mit Spuren von  $K_2Fe(CN)_6$  bzw.  $NH_4Cl$ -Lsg., die Wrkg. der Oxydschicht auf die Korrosion wurde beobachtet. (Trans. electrochem. Soc. 61. 15 Seiten. 1932. Sep.)

NIKLAS.

**E. Liebreich**, *Die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme des Eisens für den Korrosionsvorgang*. (Korrosion u. Metallschutz 8. 1—4. Jan. 1932. Berlin. — C. 1931. II. 1916.)

EDENS.

**Adolf Ackermann**, *Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes*. Vf. ergänzt seine früheren Ausführungen (vgl. Kolloid-Ztschr. 28 [1921]. 270). Beim Rosten von Eisen in salpetersäurehaltiger Luft entstehen nach Wochen bis Monaten in der Nähe des Eisens farblose, glasige, meist doppelbrechende u. leicht deformierbare Gebilde, die die verschiedensten einfachen u. kompliziertesten Formen aufweisen. Sie haben oft Ähnlichkeit mit Organismen. In 6 Tafeln wird in Mikrophotographien u. Zeichnungen eine Auswahl dargestellt. Ähnliche Formen entstehen beim Eintrocknen von Ferrinitrattropfen, besonders als sehr dünne farblose Fäden von großer Festigkeit. Sie enthalten neben viel Ammonitrat komplex gebundenes Eisen u. organ. Substanz. Vf. untersucht zum Vergleich gewöhnlichen Rost, der aus Eisen u. W. in Form von gleichgroßen kugeligen Körperchen von etwa  $1\mu$  Durchmesser entsteht. Da sich nicht zu alter Rost nach dem Zerquetschen mit Anilinfarben färben läßt, nimmt Vf. an, daß der Rost aus „Rostzellen“ zusammengesetzt ist, die im Innern aus organ. Substanz bestehen u. deren Außenhaut eine mit dem Alter wachsende Schicht von Ferrihydroxyd bildet. Letztere fehlt bei jungen Rostzellen noch ganz. Wenn nicht genau dieselben Rostzellen auch in einem sterilisierten System entstünden, wäre die einfachste Erklärung der Beobachtungen die, daß der Rost ein Organismus ist, wofür auch eine große Reihe seiner übrigen Eigg. sprechen. (Kolloid-Ztschr. 59. 49—55. April 1932.)

ERBE.

**Fried. Krupp Akt.-Ges. Friedrich-Alfred-Hütte**, Rheinhausen, Niederrhein (Erfinder: **Hugo Bansen**, Rheinhausen). *Verfahren und Vorrichtung zum Reduzieren von Eisenerzen in einem Schachtofen durch heiße Gase*. Verf. zum Reduzieren von Eisen-

erzen in einem Schachtofen durch im Gegenstrom geführte h. Gase, dad. gek., daß dem Reduktionsraum am unteren Endo h. KW-stofffreie Gase nur bei einer so hohen Temp. zugeführt werden, daß erst durch die bei der Red. entwickelte Wärme die volle Arbeitstemp. erreicht wird, u. daß den aus dem Reduktionsraum abziehenden Gasen im Vorwärmerschacht eine solche Beschleunigung erteilt wird, daß eine nennenswerte Kohlenstoffabscheidung nicht stattfindet. — Die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit im Vorwärmerschacht kann z. B. durch Zusatz von Gasen erfolgen, die frei von  $O_2$  sind. Außerdem kann der Vorwärmerschacht einen geringeren Querschnitt besitzen als der Reduktionsraum. Eine Verstopfung der Poren des Erzes durch den feinen C soll vermieden werden. Das reduzierende Gas hat auf diese Weise freien Zutritt in das Innere der Erzteilchen. (D. R. P. 548 381 Kl. 18a vom 21/9. 1928, ausg. 19/4. 1932.) GEISZLER.

**Aubert & Duval Frères**, Paris, *Durch Verstickten härtbare Stahl- und Gußeisenlegierung*. Die Legierung enthält außer der das Verstickten ermöglichenden Legierungs-komponente, z. B. Al, V, Mo, Ti, Si oder Mn, noch mindestens ein Element, das die Bearbeitbarkeit verbessert, wie z. B. 0,03—0,2% P oder S, oder beide zusammen. (Schwz. P. 149 752 vom 14/8. 1930, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 30/9. 1929.) GEISZLER.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Zementieren und Härten von Stahl, Eisen o. dgl.* Die Zementierung wird mit Hilfe von geschmolzenen Salzen bewirkt, in denen fein verteilte Kohle enthalten ist. Die zu behandelnden Gegenstände werden in dieses Bad eingetaucht u. darin bis zur Erreichung des gewünschten Effekts belassen. (Belg. P. 357 422 vom 17/1. 1929, Auszug veröff. 19/7. 1929. D. Prior. 2/4. u. 1/5. 1928.) DREWS.

**Lusifer Products Co.**, Cleveland, *Verbessern der Eigenschaften von Stahl*. Mit dem geschm. Stahl wird nach dem Ablassen der Schlacke aus dem Ofen eine albuminhaltige Substanz innig vermischt. (Belg. P. 357 928 vom 5/2. 1929, Auszug veröff. 19/8. 1929.) DREWS.

**Stahlwerk Hones G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Werkzeugstahl*. Der Stahl enthält 0,1—3% Cu, 0,1—3% Zr u. 0,1—3% Co. (Belg. P. 359 480 vom 29/3. 1929, Auszug veröff. 25/9. 1929. D. Prior. 8/11. 1924.) DREWS.

**Aubert & Duval Frères**, Paris, *Stahlmatrixen*. Die Matrixen bestehen aus oberflächlich mittels N behandeltem Stahl, der durch Wärmebehandlung eine hohe Festigkeit erhalten hat. (Belg. P. 357 927 vom 5/2. 1929, Auszug veröff. 19/8. 1929. D. Prior. 6/2. 1928.) DREWS.

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Destillationsverfahren zur Gewinnung von Zink und ähnlichen verflüchtigungsfähigen Metallen* im kontinuierlichen Drehofenbetrieb, dad. gek., daß die Red. u. Verdampfung des Metalls aus dem Material-Reduktionsstoffgemisch in einer Muffel vorgenommen wird, die in einem Drehofen eingebaut ist u. sich mit diesem dreht, u. daß die Rückstände des Muffelprozesses unter möglichst weitgehendem Gasabschluß aus der Muffel in den Drehofenraum ausgetragen werden, u. dann in diesem der in den Rückständen noch vorhandene Reduktionsstoff durch Verbrennung mit sauerstoffhaltigen Gasen zur Beheizung der Muffel ausgenutzt wird. — Durch das Verf. soll die Wirtschaftlichkeit des Muffelprozesses erhöht werden, indem die Wärmeökonomie u. das Metallausbringen verbessert werden. Zur Verlängerung des Reduktionsweges führt man die Beschickung in der Muffel hin u. zurück. Die abziehenden Drehofengase werden zur Vorwärmung der Beschickung ausgenutzt. Die Kondensation der Zinkdämpfe nimmt man im Drehofen vor. Die Abgase der Kondensation dienen zur Beheizung der Muffel. (D. R. P. 549 763 Kl. 40a vom 21/12. 1930, ausg. 30/4. 1932.) GEISZLER.

„**Berzelius**“ **Metallhütten-G. m. b. H.**, Duisburg-Wanheim (Erfinder: **Max Freise**, Angermund b. Düsseldorf, **Paul Hädrich**, Duisburg-Wanheim, **Joseph Köster**, Huckingen a. Rh., und **Friedrich Trostler**, London), *Verfahren zur Gewinnung von Zinn* aus zinnhaltigem Gut, wie Erzen, Hüttenoxyden o. dgl., mit oder ohne Geh. an Zn u. ähnlichen Metallen nach Patent 543 614, dad. gek., daß das reduzierte Metall aus der Beschickung durch naßmechan. Aufbereitung, zweckmäßig mittels Setzmaschine, abgeschieden, u. durch Saigern oder Eintränken o. dgl. in Blockform übergeführt wird. — Die Ausbeute an Blockmetall wird erhöht. Außerdem fällt ein reineres Metall an. (D. R. P. 546 978 Kl. 40a vom 24/6. 1930, ausg. 22/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 543 614; a. 1932. I. 2234.) GEISZLER.

**American Lurgi Corp.**, New York, übert. von: **Hermann Maschmeyer**, Bad Ems, *Verblasen von Kupferstein*, besonders von armem Stein im Schmelzkonverter auf Schwarzkupfer. Um eine Oxydation des Cu u. damit Verschlackungsverluste zu ver-



meiden, verbläst man die Charge mit geringer Windmenge pro Zeiteinheit. Zur Verhinderung des Einfrierens des Bades führt man dem Konverter Wärme von außen durch eine Hilfsheizung zu. (A. P. 1 853 627 vom 20/4. 1931, ausg. 12/4. 1932. D. Prior. 30/4. 1930.) GEISZLER.

**Norddeutsche Affinerie, Hamburg** (Erfinder: **Walter Schopper, Hamburg**), *Verfahren zur Gewinnung von Nickel oder Kobalt bzw. deren Salzen aus Erzen oder Hüttenprodd.*, besonders Rohspeisen, die neben Ni u. Co, Fe, Cu, Pb, Edelmetalle u. As u. Sb enthalten, gek. durch 1. einen Konzentrationsprozeß auf trockenem Wege, bei dem Cu, Fe, Pb u. Edelmetalle unter Bldg. eines Steines abgetrennt werden u. eine Ni-As-haltige Konzentrationsspeise gebildet wird, u. 2. einen Aufschluß der erhaltenen Ni-As-haltigen Konzentrationsspeise ohne vorherige Röstung mittels starker  $H_2SO_4$  ohne Anwendung von Druck, wobei arsenige u. antimonige Säure einerseits u. Metallsulfat andererseits gebildet werden. Die Metallsulfate werden daraufhin durch W. ausgelaugt, während die dreiwertigen As- bzw. Sb-Verbb. im Rückstand verbleiben. — Das Verf. eignet sich auch zur Aufarbeitung von Cu, Pb, Ni, Co, Fe u. Edelmetalle enthaltenden Steinen, die man zur Abtrennung des Ni, Co, As u. Sb in einer Konzentrationsspeise mit As enthaltenden Prodd. herunterschmilzt. Den Aufschluß der Speise führt man in gußeisernen Kesseln mit überschüssiger  $H_2SO_4$  durch, damit der Kesselinhalt nach beendigtem Aufschluß dünnfl. bleibt. (D. R. P. 545 836 Kl. 40a vom 10/9. 1930, ausg. 5/3. 1932.) GEISZLER.

**Aluminium Comp. of America, Pittsburgh, Pennsylvanien**, übert. von: **Francis C. Frary, Oakmont, Pennsylvanien, Raffination von Aluminium**. Zur Entfernung von Gasen, Schlackeeinschlüssen u. Oxydhäuten aus Al leitet man in das geschmolzene Metall gasförmiges  $TiCl_4$  ein. (A. P. 1 847 555 vom 16/2. 1931, ausg. 1/3. 1932.) GEI.

**American Magnesium Corp., Pittsburgh, Pennsylvanien**, übert. von: **Robert T. Wood, Lakewood, Ohio, Magnesiumlegierung** mit einem Geh. an Sn von 0,1—15,0% u. an Mn von 0,5—5%. Außerdem können noch 0,1—5,0% Pb, 0,1—10% Cd, 0,1—2% Ca u. 0,1—2% Ba einzeln oder zu mehreren zugegen sein. Die Werkstoffe besitzen hohe Plastizität, so daß sie sich gut schmieden u. pressen lassen. Außerdem sind sie widerstandsfähig gegen chem. Einflüsse. (A. P. 1 850 613 vom 12/9. 1931, ausg. 22/3. 1932.) GEISZLER.

**F. W. Berk & Co., Ltd., London, Raffinieren von geschmolzenen Metallen**. Die Raffinierung mit Hilfe von Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien erfolgt in einem Behälter, welcher mit einer hitzebeständigen Auskleidung eines Stoffes von hohem Si-Geh. versehen ist. Der C-Geh. dieses Stoffes liegt zwischen 5 u. 25%. (Belg. P. 360 784 vom 17/5. 1929, Auszug veröff. 20/11. 1929.) DREWS.

**L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, Schweißen von Nickel und seinen hochprozentigen Legierungen**. Während des Schweißens gibt man  $MnO_2$  oder solche Substanzen zu, welche bei der Schweißtemp.  $MnO_2$  bilden. (Belg. P. 358 474 vom 26/2. 1929, Auszug veröff. 19/8. 1929. F. Prior. 11/12. 1928.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Löten von Aluminiumlegierungen**. Das Lot enthält Halogensalze des K u. Li, z. B. 0,8—14 Teile  $LiCl$  auf einen Teil  $KF$  oder 1—5 Teile  $LiBr$  auf einen Teil  $KF$ . (Belg. P. 360 109 vom 24/4. 1929, Auszug veröff. 23/10. 1929. D. Prior. 12/6. 1928.) DREWS.

**John Thomas Willson, Farcroft, England, Überzugsmittel für Dampfkessel, Wasserkessel oder Rohrleitungen** zwecks Verhinderung des Schwitzens, bestehend aus 10 Pfund tier. Fctt,  $2\frac{1}{2}$  Pint gekochtem Leinöl,  $2\frac{1}{2}$  Pint rohem Maschinenöl, 1 Pfund Wachs (white wax), 1 Pfund Gummi arabicum u. 1 Pfund Harz. (E. P. 368 950 vom 19/2. 1931, ausg. 7/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

Ernst Diepschlag, Der Hochofen. Leipzig: Spamer 1932. (VIII, 313 S.) gr. 8°. = Der Industrieofen in Einzeldarstellungen. Bd. 6. M. 25.—; Lw. M. 27.—.

[russ.] **Nikolaj Alexejewitsch Isgaryschew, Darst. von elektrolytischem Eisen bei der Aufarbeitung von Titaneisenerz**. Moskau: Staatsdruckerei in Kalinin 1932. (31 S. Rbl. 0.75.)

[russ.] **W. I. Lajner, Chromieren von Metallen**. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat (Verlag für Nichteisenmetalle) 1932. (108 S.) Rbl. 1.25.

[russ.] **B. W. Stark, Theorie der metallurgischen Prozesse, I. Lieferung**. Moskau: Moskauer Stahlinst. 1932.

## IX. Organische Präparate.

**B. Lewi**, *Die Verfahren zur Synthese von Harnstoff*. Nach kurzer krit. Übersicht der bekannten Verff. wird über eine im russ. Institut für Düngemittel ausgearbeitete Methode zur Harnstoffsynthese berichtet. Ein Stahlautoklav wird mit 9 Moll. NH<sub>4</sub>-Carbamat, 1,5 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 9 Moll. NH<sub>3</sub> beschickt, schnell auf 160° erhitzt u. sofort wieder abgekühlt; nach Entfernung des NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> verbleibt ein Prod. mit 40% Harnstoff u. 60% NH<sub>4</sub>-Ortho- u. Pyrophosphat. 75% des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gehen in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 25% in NH<sub>4</sub>-Pyrophosphat über. Die Konversion beträgt nach NH<sub>3</sub> 53%, nach CO<sub>2</sub> 48%. Das Rk.-Prod. ist weiß u. enthält kaum 0,35% Fe. Bei Anwendung von V 2 A-Stahl dürfte jede Korrosion ausgeschlossen sein. Die innerhalb von Minuten ablaufende Rk. beruht in der Bindung des bei der Bldg. des Harnstoffs entstehenden W. durch das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Ggw. überschüssigen NH<sub>3</sub>. Die Rk. ist exotherm. Das bei 160° noch fl. Prod. erstarrt bei 80–100°, so daß eine Verdampfung überflüssig ist. Das Prod. stellt einen hochkonz. Mischdünger mit 31% N, 33% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 8% C dar. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 8. Nr. 15/16. 36–40. 1931.) SCHÖNF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx**, **Hermann Behncke** und **Karl Brodersen**, Dessau), *Verfahren zur Herstellung von für die Reduktion oder Hydrierung organischer Verbindungen geeigneten*, aus unedlen Metallen, wie Ni, Co, Cu oder ihren Gemischen bestehenden *Katalysatoren*, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. des Patents 546 828 die Metalle aus den Lsgg. ihrer Salze in Ggw. von wl. organ. Basen oder Säureamiden durch Behandlung mit H<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>-haltigen Gasen unter Druck bei Ggw. oder Abwesenheit eines Trägers zur Abscheidung bringt. Zweckmäßig arbeitet man in Ggw. katalyt. wirkender Metalle. — Z. B. werden 103 Teile NiSO<sub>4</sub> in 400 Tln. W. gel. u. mit 120 Tln. Pyridin versetzt. Zu dieser Mischung gibt man 110 Teile Kieselgur u. 2 Teile feinverteiltes Ni. Hierauf wird im Rührautoklaven bei ca. 100° u. 30–40 at durch H<sub>2</sub> das Metall auf dem Träger abgeschieden. Der Katalysator wird von der Fl. befreit u. kann in feuchtem Zustande oder nach dem Trocknen für katalyt. Reduktionen oder Hydrierungen verwendet werden. (D. R. P. 548 983 Kl. 12 o vom 29/4. 1927, ausg. 21/4. 1932. Zus. zu D. R. P. 546 828; C. 1932. I. 2874) **EBENL.**

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **George Frederick Horsley**, Norton-on-Tees, England, *Herstellung von Äthylalkohol aus Äthylen*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 548281; C. 1932. I. 2995 ist folgendes hinzuzufügen: An Stelle des besonders geeigneten Cd-Phosphats können auch Phosphate des Be, Al, Zn, Sn oder Pb als Katalysatoren verwendet werden. (E. P. 369 216 vom 15/12. 1930 u. 15/9. 1931, ausg. 14/4. 1932.) **R. HERBST.**

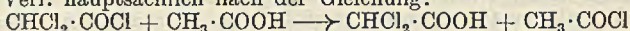
**Karl Emil Skärblom**, Schweden, *Herstellung von Äthylenglykol*. Äthylen, O<sub>2</sub> oder solchen enthaltende Gase u. W. werden in Ggw. von J<sub>2</sub> oder solches leicht abspaltenden Substanzen, wie HJ, KJ<sub>3</sub>, zur Rk. gebracht. Zur Hintanhaltung der Bldg. von Nebenprodd. wird zweckmäßig in Anwesenheit eines Oxydationskatalysators, beispielsweise eines Fe- oder Mn-Salzes, gearbeitet. Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch Erhöhung von Druck u. Temp. gesteigert. Vorzugsweise wird die Rk. in einem geschlossenen Gefäß bei 50° u. einem über dem gewöhnlichen liegenden Druck durchgeführt. (E. P. 369 141 vom 26/8. 1931, ausg. 7/4. 1932.) **R. HERBST.**

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung tertiärer Phosphorsäureester*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 523 802; C. 1931. II. 630 u. D. R. P. 529 808; C. 1931. II. 1921 ist folgendes nachzutragen: Durch Anwendung der Veresterungsverff. auf halogenierte Glykoläther u. gegebenenfalls außerdem auf halogenierte Alkohole u. Phenole werden einfache oder gemischte tertiäre Phosphorsäureester von halogenierten Monoalkyl- oder Monoaryl-glykoläthern der Äthylen-, Propylen- oder Butylenglykolreihe gegebenenfalls in Mischung mit tertiären Halogenalkyl- oder Halogenaryl-Phosphorsäureestern erhalten. Zu gleichen Prodd. gelangt man auch durch Einw. von Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub>, gegebenenfalls in Ggw. von Halogenüberträgern, auf die tertiären Phosphorsäureester von Monoalkyl- u. Arylglykoläthern, gegebenenfalls in Mischung mit Alkyl- oder Arylphosphorsäureestern. Es werden so aus POCl<sub>3</sub>, Glykolchlorhydrin, Äthylglykol Di-(chloräthyl)-äthylglykolphosphat (D.<sup>20</sup> 1,26, n = 1,453), aus POCl<sub>3</sub>, Glykolchlorhydrin, Methylglykol, Butanol Chloräthylmethylglykolbutylphosphat (Kp.<sub>13</sub> 195 bis 205°, D.<sup>20</sup> 1,130, n = 1,436) u. aus POCl<sub>3</sub>, Glykolbromhydrin, Methylglykol, Butylglykol Bromäthylmethylglykolbutylglykolphosphat (Kp.<sub>7</sub> 205–210°, D.<sup>20</sup> 1,205, n =

1,443) erhalten. Weiterhin wird durch 8-std. Einleiten eines langsamen Cl<sub>2</sub>-Stromes in 500 g Di(-methylglykol)-butylglykolphosphat ein chlorierter Ester mit einem Chlorgeh. von 4,3% erzeugt, der bei 15 mm zwischen 180—230° sd. (Oe. P. 127 727 vom 1/4. 1930, ausg. 11/4. 1932. D. Priorr. 8/4. 1929 u. 7/6. 1929.) R. HERBST.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges.**, Basel, *Konzentrieren von wässriger Ameisensäure* durch fraktionierte Dest. in Ggw. einer organ. Base von höherem Kp., z. B. Chinolin, oder eines Gemisches derselben. — 20%<sub>0</sub>ig. Ameisensäure wird mit Chinolin, etwa 1 Mol Chinolin mit 3 Mol Säure, fraktioniert dest., u. zwar zunächst bei gewöhnlichem Druck, wobei der größte Teil des W. mit nur wenig Ameisensäure übergeht. Nachher wird unter vermindertem Druck dest., wobei Ameisensäure von 90 bis 99%<sub>0</sub> erhalten wird. (E. P. 369 118 vom 20/7. 1931, ausg. 7/4. 1932. D. Prior. 18/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, München (Erfinder: **Martin Mugdan** und **Josef Wimmer**, München), *Herstellung von Dichloressigsäure neben Acetylchlorid*, 1. dad. gek., daß Eg. mit Dichloracetylchlorid unter Abdest. des Acetylchlorids erhitzt wird. — 2. dad. gek., daß das in der gebildeten Dichloressigsäure enthaltene Anhydrid durch Behandeln desselben mit HCl in Dichloressigsäure u. Acetylchlorid übergeführt wird. — 3. dad. gek., daß Dichloracetylchlorid u. Eg. dem mittleren Teil einer kontinuierlich wirkenden Fraktionierkolonne zugeführt werden, das Acetylchlorid abdest. wird u. der entweichende HCl, zweckmäßig in Form seiner Lsg. in Eg., der im unteren Teil der Kolonne befindlichen rohen Dichloressigsäure wieder zugeführt wird. — Die Umsetzung des Dichloracetylchlorids mit Eg. erfolgt gemäß dem Verf. hauptsächlich nach der Gleichung:



Z. B. läßt man zu 2,2 Molen Eg., der in einer mit Fraktionierkolonne ausgerüsteten Blase zum Sieden erhitzt worden ist, allmählich 2 Mole Dichloracetylchlorid fließen. Es dest. neben 0,6 Mol. HCl 1,4 Mol. *Acetylchlorid* (also in einer Ausbeute von 70%<sub>0</sub>) ab. In den Blasenrückstand, bestehend vor allem aus Dichloressigsäure u. daneben aus dem Anhydrid CHCl<sub>2</sub>·CO·O·OC·CH<sub>3</sub> u. etwas Eg., wird dann so lange HCl eingeleitet, als noch beachtliche Mengen Acetylchlorid abdest. Es lassen sich so noch 0,4 Mol Acetylchlorid gewinnen, so daß die Gesamtausbeute ca. 90%<sub>0</sub>, bezogen auf das angewandte Dichloracetylchlorid, ausmacht. Aus dem Rückstand wird nach Zusatz von etwas W. die *Dichloressigsäure* durch fraktionierte Dest. rein erhalten. Gemäß der im Anspruch 3 beschriebenen Arbeitsweise läßt sich das Verf. auch kontinuierlich gestalten. (D. R. P. 549 725 Kl. 12 o vom 3/3. 1931, ausg. 30/4. 1932.) R. HERBST.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von basisch substituierten Carbonsäureamiden*. Man läßt reaktionsfähige Aminoalkohol-ester auf Metallverb. von Carbonsäureamiden der Zus. RCON(R')H einwirken, wobei R u. R' = H, aliph., arom. oder heterocycl. Rest. — Man erhitzt z. B. *Stearinsäureamid* in Toluol mit NaNH<sub>2</sub> bis zum Aufhören der NH<sub>3</sub>-Entw. u. setzt dann mit *Diäthylaminoäthylchlorid* (I) um. Das *Rk.-Prod.*, Krystalle aus Aceton, schm. bei 67°. Verwendet man *Dimethylaminoäthylchlorid*, so erhält man ein *Prod.* vom F. 71°. — Aus *Benzanilid* u. I entsteht *Benzoyl-N-phenyl-N-diäthylaminoäthylamid*, dessen *Perchlorat*, wl. in W., bei 123—125° schm., die freie *Base* zeigt Kp.<sub>0,1</sub> 149—151°. In gleicher Weise erhält man: *2-Phenylchinolin-4-carbonsäurediäthylaminoäthylamid*, Krystalle aus A., F. 75°. — *2-n-Butyloxychinolin-4-carbonsäurediäthylaminoäthylamid*, Krystalle aus PAe., F. 65°, sowie das entsprechende *β-Piperidino-N-äthylamid*, F. 93°. — ferner *2-Äthoxychinolin-4-carbonsäure-N-phenyl-N-diäthylaminoäthylamid* (aus dem entsprechenden *Anilid* vom F. 180—181° u. I), Kp.<sub>0,5</sub> 205—210°, F. des wl. *Perchlorats* 160 bis 162°, sowie das entsprechende *N-Benzyl-N-diäthylaminoäthylamid*, gelbliches hochsd. Öl, — das *N-Äthyl-N-diäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>0,02</sub> 158—160°, — das *Bis-diäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>0,01</sub> 165°, — das *Diäthylamino-β-propylamid*, F. 69°, — das *Diäthylamino-ε-amylamid*, F. 74°, — ferner *2-Äthoxy-6-bromchinolin-4-carbonsäurediäthylaminoäthylamid*, F. 106°, — *Pyridin-3-carbonsäure-β-piperidino-N-äthylamid*, F. des Hydrobromids 182—183°, — *Acridin-9-carbonsäurediäthylaminoäthylamid*, F. 105—106°, — *Benzoyldiäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>0,05</sub> 124—126°, — *Acetyldiäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>12</sub> 137—138°, — *Oleyldiäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>0,03</sub> 190°. (E. P. 368 590 vom 11/5. 1931, Auszug veröff. 31/3. 1932. Schw. Prior. 9/5. 1930. F. P. 716 500 vom 4/5. 1931, ausg. 21/12. 1931. Schw. Prior. 9/5. 1930.) ALTPETER.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Wesley Minnis**, Buffalo, V. St. A., *Darstellung von Anilinhomologen*. Hydrobromide oder -jodide von

N-alkylierten Aminomethylbenzolen werden auf 230—350° erhitzt. Z. B. wird *N-Mono-methyl-o-toluidinhydrojodid* unter Rühren u. Rückfluß auf 230°, dann 5 Stdn. auf 260° geheizt, wobei *asymm. m-Xylidin* neben anderen Prodd. entsteht. Ein *N-Methyl-xylidinhydrobromidgemisch* (48% sek. Amine enthaltend) liefert bei 245—265° ein Gemisch isomerer *Aminotrimethylbenzole*. — *N-Monoäthyl-p-xylidinhydrojodid* liefert *Aminodimethyläthylbenzol*. (A. P. 1 844 518 vom 13/11. 1929, ausg. 9/2. 1932.) ALTP.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: William S. Calcott, Penns Grove und Norman C. Somers, Carneys Point, New Jersey, V. St. A., Herstellung von *Phthalsäureanhydrid*. Zwecks Hintanhaltung der Bldg. von Nebenprodd. bei der katalyt. Oxydation von Naphthalin in der Dampfphase zu Phthalsäureanhydrid werden die inneren Wandungen des Rk.-Raumes aus einem Material angefertigt, das entweder unter den Rk.-Bedingungen sich nicht oxydiert, wie Ni, Cr, Ag, Ni-Cr-Fe-Legierung, Cr-Fe-, Si-Fe- oder Cr-W-Co-Legierungen, oder keine beständigen Phthalate bildet, wie Al. Naturgemäß zeichnet sich das in derartige beschaffenen Apparaturen erzeugte Phthalsäureanhydrid durch eine besondere Reinheit aus. (A. P. 1 854 882 vom 11/5. 1929, ausg. 19/4. 1932.) R. HERBST.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung der *Phthalsäureanhydrid- $\beta$ -sulfonsäure*. 63,5 Teile *Phthalsäureanhydrid* werden mit 103 Tln. *SO<sub>3</sub>* mehrere Stdn. im Autoklaven auf 135—140° erhitzt. Durch Eingießen in W. u. Aussalzen erhält man die *Phthalsäure- $\beta$ -sulfonsäure*, durch Abdestillieren des *SO<sub>3</sub>* die *Phthalsäureanhydrid- $\beta$ -sulfonsäure* als zähe hellgelbe M. (Schwz. P. 150 612 vom 15/9. 1930, ausg. 16/1. 1932.) NOUVEL.

Radio Patents Corp., übert. von: George Bacharach, New York, V. St. A., Herstellung von *Zimtsäure*. Die PERKINsche Synthese wird in Ggw. einer geringen Menge *Pyridin* durchgeführt. Man mischt z. B. 20 g frisch dest. *Benzaldehyd* mit 30 g frisch dest. *Essigsäureanhydrid* u. 10 g wasserfreiem Na-Acetat, setzt 8 Tropfen *Pyridin* zu u. erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß auf 165°, wobei 85% Ausbeute an *Zimtsäure* erhalten werden. (A. P. 1 853 030 vom 18/4. 1930, ausg. 12/4. 1932.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von *Phenanthridon-abkömmlingen*. — Hierzu vgl. E. P. 333173; C. 1930. II. 2959. Nachzutragen ist, daß *Phenanthridon-4-carbonsäure* bei 298° schm. (F. korr. 305°), Krystalle aus Nitroblz., in *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* oder Alkali farblos l. (Schwz. PP. 147 794 vom 21/2. 1930, ausg. 1/9. 1931. D. Prior. 1/3. 1929 u. 150 169, 150 170, 150 171, 150 172 [Zus.-Patt.] vom 21/2. 1930, ausg. 16/12. 1931. D. Prior. 1/3. 1929.) ALTPETER.

Soc. Nouvelle des Mines de Saint-Champ, Frankreich, Gewinnung von *Thiophenverbindungen* aus den primären Dest.-Prodd. von bituminösen Gesteinen, die mit W.-Dampf übergegangen sind, durch Verdünnen mit Leuchtpetroleum u. Sulfonierung mit *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* von 1,83 spezif. Gewicht mit 93—95 Vol.-%. Das Sulfonierungsgemisch wird dekantiert u. die Säureschicht mit der 9-fachen Menge W. verd. Durch W.-Dampfdest. werden die Thiophenverb. abgetrennt u. dest. Kp. 150—160°. (F. P. 721 698 vom 19/11. 1930, ausg. 7/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, Darstellung von *Azoverbindungen der Pyridinreihe*. — Hierzu vgl. E. P. 341598; C. 1931. I. 2678. Nachzutragen ist folgendes: Aus der Diazoverb. des 5-Aminopyridyl-2-malonsäureäthylesters (aus 2-Chlor-5-nitropyridin u. Na-Malonester, Red. des Kondensationsprod.) u. 2,6-Diaminopyridin (I) erhält man 2,6-Diaminopyridyl-3,5'-azopyridyl-2'-malonsäureäthylester, F. 65°, F. des k. W. wl. Hydrochlorids 226°. — Aus I u. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazolon erhält man eine Verb. vom F. 250°, F. des Hydrochlorids 216°, — aus I u. 9-Methyl-2-aminoacridin eine Verb. vom F. 235°. (Oe. P. 127 795 vom 27/11. 1929, ausg. 11/4. 1932, D. Prior. 11/12. 1928.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von *Nitro- $\beta$ -oxy-pyridinen*. Die nach dem Hauptpatent (vgl. F. P. 705113; C. 1931. II. 1352) erhältlichen Verb. lassen sich auch durch Einw. von *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* auf die Nitrate der Pyridinderiv. darstellen. — Man dampft z. B. eine Lsg. von  $\beta$ -Oxy-pyridin in *HNO<sub>3</sub>* (D. 1,053) am W.-Bad ein u. trägt das Nitrat (F. 133°, zers.) bei 50° in konz. *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* ein. Es entsteht mit 50% Ausbeute *Nitro- $\beta$ -oxy-pyridin*, F. 68—69°. — Aus *Oxymethylpyridin* (vgl. F. P. 685583; C. 1930. II. 2576) erhält man über das Nitrat (F. 125—126°) die *Nitroverb.*, F. 107—108°. — Aus 3-Oxy-4-methylpyridin entsteht über das Nitrat (F. 136° zers.) die *Nitroverb.* vom F. 90—92°, — aus 3-Oxy-2-methyl-5-äthylpyridin über das Nitrat (F. 76—78°, bei 95—100° zers.) die *Nitroverb.* vom F. 163—165°. (E. P. 369 850

vom 4/8. 1931, Auszug veröff. 21/4. 1932. D. Prior. 2/8. 1930. Zus. zu E. P. 360 188; C. 1932. I. 3914.)

ALTPETER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. R. Peterson und W. C. Holmes, *Einige Beziehungen zwischen der Konstitution von Farbstoffen und ihrer Farbintensität*. Die Absorption wss. u. alkoh. Farbstofflsgg. wird nahe dem Absorptionsmaximum spektrophotometr. bestimmt. Als Maß der Farbintensität wird gewählt: die spezif. Absorption, d. i. der Extinktionskoeff. einer 1 cm dicken Schicht einer Lsg., die  $\frac{1}{100\ 000}$  g Farbstoff im cem enthält, u. die molekulare Absorption, in entsprechender Weise definiert für eine Lsg., die  $\frac{1}{100\ 000\ 000}$  Mol. im cem enthält (beide bestimmt in der Nähe des Absorptionsmaximums). Die spezif. Absorption dient als Vergleichsmaß für prakt. Zwecke, während die molekulare Absorption für die Unters. konstitutiver Einflüsse geeignet ist. Für die untersuchten Farbstoffe liegt die spezif. Absorption (hier wie im folgenden stets die Werte für wss. Lsgg.) zwischen 0,42 u. 3,15, die molekulare Absorption zwischen 0,16 u. 1,35; die Werte für alkoh. Lsgg. liegen durchweg höher. Die Mittelwerte für die untersuchten Farbstoffgruppen sind:

	Zahl der Farbstoffe	spezif. Absorption	molekulare Absorption
Monoazo . . . . .	10	0,58	0,29
Disazo . . . . .	6	0,64	0,55
Trisazo . . . . .	4	0,51	0,50
Diaminotriphenylmethan . . . . .	12	1,65	1,02
Triaminotriphenylmethan . . . . .	8	1,80	0,79
Pyronin . . . . .	2	2,95	0,98
Phthaleine . . . . .	10	1,22	0,83
Azine . . . . .	4	1,25	0,44
Oxazine . . . . .	5	1,22	0,42
Thiazine . . . . .	3	2,34	0,75
Indigotin . . . . .	1	0,45	0,21

In alkoh. Lsg. unterscheiden sich die molekularen Absorptionen von Pyroninen u. Triphenylmethanderivv. sehr wenig; etwas weniger intensiv gefärbt sind Phthaleine u. Thiazine, die stärker sind als die Azine u. Oxazine. Disazofarbstoffe sind intensiver gefärbt als die Monoazofarbstoffe, weitere Erhöhung der Zahl der Azobindungen bedingt keine größere Farbintensität. Werden die Farbstoffe nach der spezif. Absorption verglichen, dann sind Pyronine u. Thiazine am intensivsten gefärbt. — Der Einfluß der Substitution verschiedener Gruppen wird an Hand der molekularen Absorption diskutiert. Der Einfluß von Sulfonierung wechselt; bei Rosanilin bedingt sie eine Verringerung der Farbintensität, bei Sulfonierung in den Benzidinkernen der Polyazofarbstoffe wird die Farbintensität ebenfalls geringer. In Monoazofarbstoffen ist das Gegenteil der Fall, ebenso meist bei den Triphenylmethanderivv. Der Einfluß der OH-Gruppe wechselt gleichfalls; ähnlich wie die OH-Gruppe wirkt meist die Acetylaminogruppe bei Azofarbstoffen. Die drei Halogene wirken meist gleich, wichtig ist Zahl u. Stellung der Halogene. Alkylierung bewirkt Abnahme der Farbintensität, außer bei Einführung in Aminogruppen; hier tritt Erhöhung der Farbintensität ein. — Bzgl. weiterer Beobachtungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. physical Chem. 36. 633—41. Febr. 1932. Washington, D. C., U. S. Dept. of Agriculture, Color and Farm Waste Division.)

LORENZ.

Andrew J. Kelly, *Lösungs- und Netzmittel*. I. Teil. Schilderung von Chemikalien, die als Netzmittel, Wasch- u. Beuchmittel u. als Hilfsmittel für besseres Durchfärben verwendet werden. *Kiefernöl* läßt sich durch Zusatz von Ricinusölsulfosäuren löslich machen u. ist dann ein besonders wertvolles Mittel, um das Durchfärben zu verbessern. Sein hoher Kp. u. sein angenehmer Geruch geben ihm einen Vorteil vor den flüchtigen Lösungsm., wie Bzl., Toluol, A., Aceton u. den Chlor-KW-stoffen. A. u. Aceton finden eine begrenzte Anwendung als Fettlöser u. Kaltnetzmittel. *Kresol* u. *Kresolate* werden als Netz- u. Reinigungsmittel, meist in Verb. mit Seife oder Türkischrotöl, gebraucht, unter anderem auch beim Entbasten von Seide neben Acetatseide u. bei der Mercerisation. *Dichloräthylen* ist ein vorzügliches Lösungsm. für Öle, Fette u. Wachse, sowie ein gutes Fleckmittel für Teer u. Ölfarbe. Mit Seife mischt es sich zu guten Fett-

lösern, am besten mit Türkischrotölseife. *Dichloräthyläther* hat ähnliche Eig., doch liegt sein Kp. mit 178° fast doppelt so hoch, wie der des Dichloräthylens. Auch der Dichloräthyläther mischt sich gut mit etwa der doppelten Menge Türkischrotöl. (Cotton 96. Nr. 4. 34—36. April 1932.) FRIEDEMANN.

**A. Bresser**, *Neuere Sulfosäuren*. Zusammenfassung des auf dem Gebiete bekannt Gewordenen. (Melliands Textilber. 13. 203—04. April 1932. Berlin.) SÜVERN.

**Günter Rordorf**, „*CFD 1931*“, ein neues *Textilhilfsmittel*. Das von der Firma ZSCHIMMER U. SCHWARZ, Chemnitz, herausgebrachte Prod. ist unempfindlich gegen Härtebildner im W. u. netzt, schäumt u. wäscht in saurer Flotte. Angaben über die Verwendung. (Melliands Textilber. 13. 267—68. Mai 1932. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

**W. I. Pickens**, *Färben und Ausrüsten von Strümpfen*. Vf. bespricht ausgewählte Kapitel aus dem Gebiet der Strumpffärberei, so das Färben reinseidener Strümpfe nach der Zweibadmethode (getrenntes Entbasten u. Färben) oder der Einbadmethode (Entbasten u. Färben in einem Bad), Färben von Strümpfen aus mercerisierter Baumwolle u. Kunstseide, die Schwierigkeiten bei unegaler Kunstseide u. bei streifig färbender mercerisierter Baumwolle, Vorsichtsmaßregeln bei unentschwefelter Viscose oder Acetatside u. bei reservierter Seide. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 149—51. 29/2. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Das Bedrucken wollener Stückwaren*. Technik des Zeugdruckes auf wollener Stückware: Waschen, Bleichen, Chloren, Drucken u. Trocknen. Der Spritzdruck u. seine Ausführung. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 203—04. 214—15. 27/4. 1932.) FRIEDE-

—, *Die Naßbehandlung und das Färben von baumwollenen Wirkwaren*. Ratschläge für das Färben u. Vorbehandeln von baumwollener Wirkware in Schlauchform. Man beucht mit 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NaOH, 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Kiefernöl, wäscht gut mit W. von 55° u. bleicht mit Na-Hypochlorit aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. gasförmigem Cl. Abgesäuert wird mit verd. HCl u. mit Bisulfit als Antichlor behandelt. Dem Spülbad gibt man Stearinsäure u. NH<sub>3</sub> zum Weichmachen u. Säureblau oder Säureviolett zum Bläuen u. Zum Färben nimmt man direkte, möglichst gut waschechte Farbstoffe. (Cotton 96. Nr. 4. 107—09. April 1932.) FRIEDEMANN.

**Karl Roland**, *Das Färben von Baumwollkreuzspulen auf Apparaten*. (Monatschrift Textil-Ind. 47. 83—84. April 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Der Seidendruck mit Neolanfarben*. Rezepte für den Druck mit u. ohne Chrom u. für Ätzdruck auf Seide mit *Neolanfarben*. Aufzählung geeigneter *Neolane*. (Textile Colorist 54. 250. April 1932.) FRIEDEMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, *Neue Farbstoffe*. *Variaminblausalz RT* ist ein neues, ll. Färbesalz, das mit den Naphtholen der AS-Reihe schöne, satte Blautöne liefert. Sie sind gut bis sehr gut lichtecht, gut chlorrecht u. sehr gut bis hervorragend waschecht. Außer für den Direktdruck ist das Salz auch für den Ätz- u. Reserveartikel geeignet. *Alizarinirisol RL*, ein violetter Säurefarbstoff, ist lichter als die R-Marke, er kommt hauptsächlich für leichte Damenkleider- u. Dekorationsstoffe, Wirk- u. Teppichgarne in Betracht, kann auch zum Schönen von Chromierungsfarbstoffen Verwendung finden, ist für die Apparatfärberei geeignet u. auch für Wolle u. Seide geeignet. *Immedialbrillantgrün B extra* ist blauer u. klarer als Immedialgrün GG, die Färbungen besitzen sehr gute Wasch-, W.- u. Bügelechteit, hervorragende Alkali- u. gute Lichtechtheit. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 220—21. 1/5. 1932.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Eine neue Musterkarte für Herbst 1932 gab die FÄRBEREI- U. APPRETUR-GESELLSCHAFT VORM. A. CLAVEL U. F. LINDENMEYER, Basel, heraus. — Eine Musterkarte der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT u. der DURAND U. HUGUENIN A. - G. zeigt Färbungen mit Indigosolen auf Wollgarn. — Neue Farbstoffe der Rapidogenreihe der I. G. FARBENINDUSTRIE sind *Rapidogenkorinth IB* u. *-grün B*. *Rapidogenkorinth IB* gibt sehr gut licht- u. Cl-echte sowie hervorragend waschechte Drucke, *Rapidogengrün B* volle blautichige Grüntöne von ziemlich guter Lichtechtheit, hervorragender Wasch- u. guter Cl-Echtheit, die sich durch geringe Zusätze von Naphthol AS-G noch gelber stellen lassen. Die Farbstoffe werden nach dem NaBentw.- oder Säuredämpfverf. entwickelt. Ein Rundschreiben der Firma behandelt das Lösen der Naphthole der AS-Reihe mittels Igepon T. Der *Naphthol AS-Diskus* ermöglicht in einfacher Weise die An- u. Nachsatzlsgg. für die Grundierung sowie für die Entw.-Bäder festzustellen. Ein Merkblatt spricht über leicht auswaschbare Farbstoffe zur Kennzeichnung von Wollgarnen für Webzwecke. (Melliands Textilber. 13. 275—76. Mai 1932.) SÜVERN.

**Noel Heaton**, *Halbbarkeit der Materialien in der Kunstmalerei*. Die organ. Pig-

mente sind durchweg weniger haltbar als die anorgan., besonders hinsichtlich der Lichtechtheit. Prakt. absolute Beständigkeit weisen nur die Erdfarben u. einige durch Calciniere gewonnene Mineralfarben auf. Der Ölfarbenfilm besitzt den Nachteil, daß er mit der Zeit hart u. spröde wird u. zum Reißen u. Abblättern neigt. Ferner neigt der Ölfilm zum Vergilben u. Nachdunkeln. Zwecks Erzielung haltbarer Ölfarben gemälde muß ein dickes u. rasch aufeinanderfolgendes Auftragen der Farbe vermieden werden. An Stelle der Klarlacküberzüge benutzt man besser Wachspolituren. (Journ. Roy. Soc. Arts 80. 411—35. 11/3. 1932.)

SCHEIFELE.

**Jacques Maroger**, *Wiederherstellung der Maltechnik des Jean van Eyck*. Die Maltechnik des JEAN VAN EYCK dürfte zur Grundlage eine Emulsionsfarbe gehabt haben, welche man in ähnlicher Art durch Vermischen von Bleimangan-Leinölfirnis mit Harzzusatz (1—2 Teile Öl auf 1 Teil Harz) mit Gummiarabikum unter Zusatz von W. erhalten kann. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 740—41. 1931.)

SCHEIFELE.

**A. Eibner**, *Zur gegenwärtigen Stand der naturwissenschaftlichen Bilduntersuchung*. Während der mikrochem. Nachweis der Farbkörper sehr weit durchgebildet ist, fehlen für den der Bindemittel noch einfache Rkk. zur Unterscheidung von Tierleim, Eiweiß u. Cascin. Für die Bindemittelunters. leistet auch die schichtenweise Bildunters. gute Dienste, welche bei Leinwandbildern derart ausgeführt wird, daß man die Grundierschicht von der Bildschicht durch Quellung von Stückchen der gefalzten Bildenden in W. trennt. Die Ggw. von Ölbindemittel ist durch die Acrolein-Rk. u. durch die Entstehung der braunen Alkaliseifen der Ölfilme nachweisbar. Die Bildunters. im Ultraviolettlicht (Analysenquarzlampe) gestattet eine scharfe Unterscheidung der einzelnen Weißpigmente. Zinkweiß leuchtet kanariengelb, Bleiweiß in Pulver hellgrauviolett oder beigefarben, Lithopone je nach Zinksulfidgeh. weiß bis dunkelviolett, während reines Titandioxyd schwarz erscheint. Sämtliche Bindemittel leuchten im Ultraviolett in Tönen, die vom hellen Violett über Gelb zu reinem Weiß übergehen. Die Lumineszenz der Bindemittel teilt sich auch den damit angeriebenen Farben mit, wodurch ein opt. additiver Mischton entsteht. Die Lumineszenzfarben lassen sich bei Farbpulvern u. Ölfarbenaufstrichen nur auf mattschwarzer Unterlage richtig beobachten. (Angew. Chem. 45. 301—07. 23/4. 1932.)

SCHEIFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln durch Veresterung von nicht arom. Sulfo-carbonsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen u. insbesondere die SO<sub>3</sub>H-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung mit aliph. Alkoholen*. — Z. B. wird *Sulfopalmitinsäure* mit Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Amylalkohol verestert. (F. P. 721 794 vom 20/8. 1931, ausg. 8/3. 1932. D. Prior. 1/9. 1930.)

M. F. MÜLLER.

**H. Th. Böhme Akt.-Ges.**, Chemnitz, *Verfahren zum Netzen und Dispergieren, zur Herstellung von Bädern oder Präparaten für die Papier- und Lederindustrie, zur Herstellung von Farbstoffpasten oder Farbstoffpulvern, zur Herstellung von Färbebädern oder Präparaten zum Färben von Pelzen oder anderen tierischen Stoffen, zur Herstellung von keramischen Stoffen*, dad. gek., daß man bei der Herst. dieser Bäder oder Präparate die *Sulfonierungsprod.* von 2 oder mehrwertigen höher molekularen Alkoholen mit mehr als 10 C-Atomen im Molekül mitverwendet, z. B. das Sulfonierungsprod. von *Octadecylenglykol*. (E. P. 358 535 vom 20/5. 1930, ausg. 5/11. 1931. D. Prior. 10/7. 1929.)

SCHEMEDES.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Birket Wylam und James Stevenson Wilson*, Grangemouth, Schottland, *Verfahren zum Färben und Drucken*, dad. gek., daß man den Färbebädern oder *Druckpasten*, insbesondere beim Färben u. Drucken mit *Küpenfarbstoffen* oder *Estersalzen* von Küpenfarbstoffen, *Celluloseschwefelsäureester* zusetzt. (E. P. 366 543 vom 2/9. 1930, ausg. 3/3. 1932.)

SCHEMEDES.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Delaware, übert. von: **Henry Jordan**, Delaware, *Verfahren zum Färben von regenerierter Cellulose*, gek. durch die Verwendung von Farbstoffen der allgemeinen Formel  $R_1-N-N-R_2-N-N-R_3$ , in der  $R_1$  eine *Naphthylsulfonsäure*,  $R_2$  einen arom. Rest, der keine freie Hydroxyl- oder Aminogruppe enthält, u.  $R_3$  eine *2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure* oder ein N-Substitutionsprod. derselben bedeutet. Der Farbstoff *2,6-Naphthylaminsulfonsäure*  $\rightarrow$  *Anilin*  $\rightarrow$  *2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure* oder *-2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure* färbt blau-rot bzw. rötlich-violett, der Farbstoff *2-Naphthylamin-6-sulfonsäure*  $\rightarrow$  *1,4-Dimethoxy-2-aminobenzol*  $\rightarrow$  *2-Amino-* oder *2-Phenylamino-5,7-naphtholsulfonsäure* färbt rot-bzw. blau-violett; *2,6-Naphthylaminsulfonsäure*  $\rightarrow$  *1,6-Naphthylaminsulfonsäure*  $\rightarrow$

2-Amino oder 2-Phenylamino-5,7-naphtholsulfonsäure rot- bzw. blau-violett; 2,6-Naphthylaminsulfonsäure  $\rightarrow$  *m*-Toluidin  $\rightarrow$  2-Amino- oder 2-Phenylamino-5,7-naphtholsulfonsäure färbt hell-bordeaux bzw. rot-violett. Als Anfangskomponenten kann man auch 1-Naphthylamin-4- oder -5- oder -7-sulfonsäure u. als Mittelkomponenten 1-Naphthylamin oder 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, u. als Endkomponenten Benzoyl- oder Acetyl-2,5,7-Aminonaphtholsulfonsäuren verwenden. (A. P. 1 824 273 vom 11/9. 1928, ausg. 22/9. 1931.)

SCHMEDES.

**British Celanese Ltd.**, London, **George Holland Ellis** und **Henry Charles Olpin**, Spondon bei Derby, *Verfahren zum Färben von Stoffen, die aus Celluloseestern oder -äthern bestehen oder diese enthalten*, gek. durch die Verwendung von Azofarbstoffen, die einen Anthracenrest enthalten. Es können verwendet werden die Farbstoffe, die durch Kuppeln eines Anthrols oder eines Anthramins mit einer aromat. Diazoverb. erhalten werden, z. B. mit einem diazotierten Anilin,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin, ihren Homologen oder Kernsubstitutionsprodd., z. B. ihren Halogen-, Oxy-, Alkoxy-, Alkylamino-, Carboxy- u. Nitroderivv., wie Nitranilinen, Nitrotoluidinen, Nitroanisidinen u. Nitrophenetidinen, z. B. *p*-Nitranilin, 2,4-Dinitranilin, *p*-Nitro-*o*-toluidin, *p*-Nitro-*o*-anisidin, *p*-Nitro-*o*-phenetidin. Man kann auch die bei Verwendung von diazotierten Aminoazoverb. wie Amino-azo-benzol, Amino-azo-toluol, Benzol-azo-naphthylamin, entstehenden Polyazofarbstoffe verwenden: Man kann die Farbstoffe auch auf der Faser herstellen, indem man Base u. Entwickler zusammen auf die Faser aufbringt u. dann diazotiert, oder indem man erst die Base auf der Faser diazotiert u. mit der Kupplungskomponente kuppelt oder indem man die Kupplungskomponente auf die Faser aufbringt u. mit Diazoverbb. entwickelt. (E. P. 356 752 vom 6/6. 1930, ausg. 8/10. 1931.)

SCHMEDES.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **William Wyndham Tatum**, **William Millan Todd**, **Leonhard Joseph Hooley** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Verfahren zum Färben von Acetatseide oder anderen Celluloseestern und -äthern in grünen u. blauen Tönen*, dad. gek., daß man diese Stoffe mit Dioxydimer-captoanthrachinonen färbt, in denen die Hydroxyl u. Mercaptogruppen sämtlich in den  $\alpha$ -Stellungen des Anthrachinokerns stehen, z. B. mit 1,5-Dioxy-4,8-dimercaptoanthrachinon. Man erhält lichtechte Färbungen. (E. P. 358 033 vom 28/3. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

SCHMEDES.

**Jules Martin** genannt **Gandit**, Paris, *Verfahren zum Färben und Drucken von Stoffen aller Art, insbesondere von Stoffen tierischen Ursprungs*, gek. durch die Verwendung von Farbbädern oder Druckpasten, die 10—50% ihres Volums an handelsüblicher (80%<sub>ig</sub>) Ameisensäure enthalten. Man kann in der Kälte färben u. erhält gute Färbungen. (E. P. 365 103 vom 7/7. 1930, ausg. 11/2. 1932. F. Prior. 2/8. 1929.) SCHMEDES.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Weiß- oder Buntreserven unter Anilinschwarz oder ähnlichen Färbungen auf Celluloseacetatseide*. Man bedruckt weiße oder vorher gefärbte Celluloseacetatseide mit Fett-, Wachs- oder ähnlich wirkenden Reserven, behandelt mit *p*-Aminodiphenylamin oder seinen Homologen oder Derivv., wie 4-Oxy-4'-amino-5'-methyl-diphenylamin, u. entwickelt das Schwarz durch Oxydation. Bei Anwendung von chem. wirkenden Reserven können geeignete Farbstoffe zugesetzt werden. Man bedruckt ein weißes oder gefärbtes Acetatseidengewebe mit einer Reserve aus Bienenwachs, Kolophonium, Spermacet, Talg, Paraffin u. Terpentin, u. färbt dann mit einem frischbereitetem Bade aus einer Mischung einer wss. Lsg. von *p*-Aminodiphenylamin, Milchsäure, Essigsäure u. Tragantenschleim, u. einer wss. Lsg. von AlCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub> u. Terpentin, u. entwickelt an der Luft u. durch Behandeln mit einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; die Reserve wird dann durch Lösen in Benzin entfernt. (E. P. 311 467 vom 16/2. 1928, ausg. 29/5. 1929. F. P. 666 507 vom 28/12. 1928, ausg. 2/10. 1929. D. Prior. 29/12. 1927.) FRANZ.

**Henry Dreyfus**, England, *Verfahren zum Verbessern der Echtheitseigenschaften, insbesondere der Säure- und Lichteichtheit von Färbungen, auf Textilgeweben, insbesondere solchen, die Celluloseester oder -äther enthalten*, u. zwar insbesondere von solchen Färbungen, die mit Amino- oder Alkylaminoanthrachinonen hergestellt sind, dad. gek., daß man den Stoffen vor, während oder nach dem Färben aralkylierte aromatische Amine, wie Benzylthylanilin oder Benzylmethylanilin einverleibt, u. zwar in Mengen von 0,5—2% ihres Gewichts. Bei Cellulosederivv. kann man die Amine auch den Spinnlsgg. zusetzen. Gleichzeitig mit oder getrennt von der Behandlung mit den Aminen kann man die Stoffe mit alkal. reagierenden Substanzen, wie Soda, Borax, Dinatriumphosphat, Na-Acetat, Na-Palmitat oder Na-Oleat allein oder zusammen mit den in den F. PP.



694749 u. 694750 genannten Stoffen (*Harnstoffen, Thioharnstoffen, Guanidinen*) behandeln. Man kann die Farbstoffe mit den aralkylierten Aminen gegebenenfalls unter Mitverwendung von Dispergierungsmitteln, Schutzkolloiden oder anderen Färbereihilfsprodd. zu *Farbstoffpräparaten* vereinen. (F. P. 713 343 vom 16/3. 1931, ausg. 26/10. 1931. E. Prior. 15/5. 1930.)  
SCHEMDES.

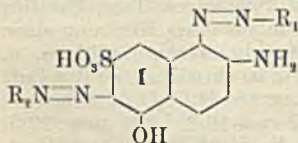
**Mead Research Engineering Co., V. St. A., Herstellung von Pigmenten.** Eine Schwermetallverb., z. B. Fe(OH)<sub>2</sub>, wird nach dem Vermischen mit Gerbextrakt mit einem Oxydationsmittel, z. B. Luft, behandelt, um eine fast vollständige Oxydation der Pigmentfällung zu bewirken. Man kann auch in Ggw. von Öl oder anderer Häutchen bildender Substanzen arbeiten. Der auf diese Weise erhaltene unl. Nd. wird mit W. gewaschen. (F. P. 722 556 vom 10/7. 1931, ausg. 22/3. 1932.)  
DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ekbert Lederle, Ludwigshafen a. Rh. und August Runte, Uerdingen), Violette Pigmentfarben,** enthaltend ein Gemisch von an sich bekannten Mischkrystallen aus BaSO<sub>4</sub> u. Alkalipermanganat mit anorgan. u. bzw. organ. Blaupigmenten. (D. R. P. 550 646 Kl. 22 f vom 27/11. 1930, ausg. 14/5. 1932.)  
DREWS.

**Titanium Pigment Co., Inc., V. St. A., Herstellung von Titanpigmenten.** Ti enthaltende Lsgg. werden in Ggw. einer Säure durch Erhitzen hydrolyt. gefällt. Die Fällung erfolgt in Anwesenheit von CaSO<sub>4</sub> u. hydrat. Ti-Verbb., welche durch Neutralisation von mineralischen Ti-Lsgg. erhalten wurden. (F. P. 721 188 vom 10/3. 1931, ausg. 29/2. 1932. A. Prior. 14/8. 1930.)  
DREWS.

**Titanium Pigment Co., Inc., V. St. A., Herstellung von Titan enthaltenden Pigmenten.** Die in üblicher Weise ausgefallenen Ti-Verbb. werden, vorzugsweise in wss. Lsg., mit in W. l., schmelzbaren anorgan. Verbb. behandelt, welche bei den in Frage kommenden Calciniertemp. prakt. nicht flüchtig ind, z. B. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei der Calcinierung genügt ein Zusatz von 0,5—1% der genannten Stoffe. (F. P. 722 035 vom 10/1. 1931, ausg. 10/3. 1932. A. Prior. 14/1. 1930.)  
DREWS.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Darstellung von Azofarbstoffen** von der allgemeinen Formel (I), in welcher R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> arom. Reste bedeuten, von denen mindestens einer eine NO<sub>2</sub>-Gruppe, u. R<sub>1</sub> in o-Stellung zur Azobridge eine OH-Gruppe enthält, dad. gek., daß man 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure mit Diazoverbb. vereinigt, von denen mindestens eine eine NO<sub>2</sub>-Gruppe enthält, u. zwar derart, daß man die 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in saurem Medium mit o-Oxydiazoverbb. vereinigt, auf das erhaltene Prod. in alkal. Medium Diazoverbb. einwirken läßt, u. daß die so erhaltenen Prodd. mit metallabgebenden Mitteln behandelt werden. Die metallhaltigen Farbstoffe färben Baumwolle u. Kunstseide aus regenerierter Cellulose, wie streifige Viscose, sehr gleichmäßig u. echt. Der Disazofarbstoff 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol → (sauer gekuppelt) 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure ← (alkal. gekuppelt) 5 Nitro-2-amino-1-oxybenzol liefert mit CrF<sub>3</sub> eine Cr-Verb., die regenerierte Cellulose aus neutralem oder alkal. Bade sehr gleichmäßig blaugrün färbt. Wird bei der zweiten Kupplung an Stelle des 5-Nitro-2-aminophenols Pikraminsäure (4,6-Dinitro-2-amino-1-phenol) verwendet, so erhält man einen Farbstoff, dessen Cr-Verb. Viscose graugrün färbt. Benutzt man bei der zweiten Kupplung Anilin, so entsteht ein Disazofarbstoff, dessen Cr-Verb. regenerierte Cellulose violett-schwarz färbt. Die Cr-Verb. des in saurer Lsg. hergestellten Monoazofarbstoffs aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-phenol u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure gibt mit diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure in alkal. Lsg. einen Farbstoff, der mit CrF<sub>3</sub> eine Cr-Verb. gibt, die regenerierte Cellulose blaugrün färbt. Verwendet man an Stelle des CrF<sub>3</sub> CuSO<sub>4</sub>, so entsteht ein Cr- u. Cu-haltiger Farbstoff, der regenerierte Cellulose grünstichiggrau färbt. Kuppelt man die genannte Cr-Verb. des Monoazofarbstoffs mit diazotiertem 4-Nitranilin in alkal. Lsg. vereinigt, so entsteht ein Cu-Viscose graufärbender Farbstoff. Verwendet man an Stelle des 4-Nitranilins die Sulfanilsäure, so entsteht ein schwarzviolett färbender Farbstoff. (D. R. P. 547 823 Kl. 22a vom 1/4. 1930, ausg. 29/3. 1932. Schwz. Prior. 27/3. 1930.)  
FRANZ.



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder Georg Kränzlein, Arthur Wolfram und Emil Hausdörfer, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung von cyclischen Diketonen,** dad. gek., daß man 1,5- oder 1,4-Di-(o-aminoaroyl)-naphthaline oder deren Substitutionsprodd. tetrazotiert u. durch Abspaltung der Diazogruppen

in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren einen Ringschluß herbeiführt. — Die erhaltenen Prodd. sind teils selbst Farbstoff, teils dienen sie zur Herst. von Farbstoffen. Tetrazotiert man *1,5-Di-(o-aminobenzoyl)naphthalin* u. spaltet hierauf die Diazo-gruppen ab, so erhält man je nach den Bedingungen *3,4,8,9-Dibenzpyrenchinon-5,10* oder *1,2,5,6-Dibenzoylnaphthalin*. — *1,5-Di-(o-aminobenzoyl)naphthalin*, F. 251°, darstellbar aus *1,5-Di-(o-chlorobenzoyl)naphthalin* durch Ersatz des Cl gegen NH<sub>2</sub> tetrazotiert man u. verkokt, hierbei scheidet sich unter N-Entw. ein ziegelroter Körper ab, weinrote, metallisch glänzende Blätter aus Nitrobenzol, die bei 399—401° unter Sublimation schmelzen, das Prod. ist wahrscheinlich *1,2,5,6-Dibenzoylnaphthalin*, es liefert mit Hydrosulfit keine Küpe. Läßt man die salzsaure Lsg. der Tetrazoverb. des *1,5-Di-(o-aminobenzoyl)naphthalin* in eine wss. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. fließen, so entsteht das mit dem Prod. des D.R.P. 412053 übereinstimmende *3,4,8,9-Dibenzpyrenchinon-5,10*. — Läßt man die Tetrazolsg. in eine kochende Lsg. von Pb-Acetat in W. fließen, so erhält man ein Gemisch von *3,4,8,9-Dibenzpyrenchinon-5,10* u. *1,2,5,6-Dibenzoylnaphthalin*, das man durch Ausküpen des *3,4,8,9-Dibenzpyrenchinon-5,10* trennen kann. — *1,4-Di-(2-amino-5-methylbenzoyl)naphthalin*, F. 252—254°, darstellbar aus *1,4-Di-(2-chlor-5-methylbenzoyl)naphthalin* durch Austausch von Cl gegen NH<sub>2</sub>, tetrazotiert man in HCl-Lsg. u. läßt die Tetrazolsg. in eine wss. Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fließen, es entsteht  $\beta,\beta'$ -*Dimethyl-4,5,8,9-dibenzpyrenchinon-3,10*, das Baumwolle aus der Küpe weinrot färbt. (D. R. P. 546 226 Kl. 22b vom 15/8. 1930, ausf. 10/3. 1932.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Bayer, Frankfurt a. M.), Darstellung echter Küpenfarbstoffe**, nach D. R. P. 545 001, dad. gek., daß man 2 Moll. 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenide mit 1 Mol. einer arom. carbo- oder heterocycl. Verb., die mindestens zwei arom. Kerne mit mindestens je einem reaktionsfähigen H-Atom enthalten muß, in Ggw. wasserfreier Metallhalogenide unter Zusatz oder in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels kondensiert. — Abänderung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man 1 Mol. eines Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenids mit einem Mol. der arom. Verb. kondensiert u. auf das erhaltene Monoketon ein weiteres Mol. 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenids, dem in 1,9-Stellung ein heterocycl. Ring aufgepfropft ist, in Rk. bringt, oder daß man in umgekehrter Reihenfolge die nach dem Verf. des Anspruchs 2 des Hauptpat. erhältlichen Monoketone mit 1 Mol. eines 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenids kondensiert. — 3. Abänderung des Verf. gemäß Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß man an Stelle der 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurehalogenide solche Anthrachinon-2-carbonsäurehalogenide verwendet, die in 1-Stellung einen negativen Substituenten tragen u. diesen in den erhaltenen Kondensationsprodd. nach den bekannten Methoden in die Aminogruppe überführt. — In einem geschmolzenen Gemisch von AlCl<sub>3</sub>, NaCl u. KCl trägt man bei 110° innerhalb 1/2 Stde. *Diphenyl u. 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. drückt die Schmelze nach kurzer Zeit in verd. HCl, der verschiedene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe bläulichrot; der Farbstoff kann erforderlichenfalls mit Chlorlauge gereinigt werden. Verwendet man an Stelle des Diphenyls die äquivalente Menge *Diphenyläther, Naphthalin, 2,4-Diphenylthiazol, 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin* usw., so erhält man ähnliche Farbstoffe. — Zu einer Lsg. von *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. *Diphenyl* in Nitrobenzol rührt man bei 70° AlCl<sub>3</sub> ein, nach dem Versetzen mit W. destilliert man das Nitrobenzol mit Dampf ab; das erhaltene *1-Aminoanthrachinonyldiphenyllyketon* vermischt man mit *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. bei 110—120° in eine Schmelze von AlCl<sub>3</sub> u. NaCl eingerührt. — In eine Schmelze von AlCl<sub>3</sub> rührt man bei 110° *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. *Diphenyl* ein, das erhaltene *Diketon*, F. über 300°, swl. in Pyridin, Nitrobenzol, kocht man in Trichlorbenzol mit *Toluolsulfamid*, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CuO unter Rückfluß, den erhaltenen Farbstoff löst man in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. fällt mit W.; den gleichen Farbstoff erhält man auch, wenn man an Stelle des 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorids das *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* verwendet u. das erhaltene *Diketon* mit Na<sub>2</sub>S reduziert. — Zu einer Lsg. von *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. *Diphenyl* in Nitrobenzol gibt man bei 70° AlCl<sub>3</sub>, das erhaltene farblose Monoketon, F. etwa 232°, wl. in sd. Eg., mischt man mit *Thiazolanthron-2-carbonsäurechlorid* u. rührt das Gemisch in eine Schmelze aus AlCl<sub>3</sub> u. NaCl bei 120° ein, der erhaltene Küpenfarbstoff zieht nur mit sehr farbschwacher, grünstichgelber Farbe auf. Kocht man dieses gemischte *Diketon* mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Benzolsulfamid* u. CuO, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle nach dem Umlösen aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotstichig orange. Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man das *2-Thiazolanthronyl-*

diphenyllyketon mit 1 Mol. 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid oder mit 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid kondensiert u. im letzteren Falle das Prod. amidiert. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man an Stelle des Thiazolanthron-2-carbonsäurechlorids die der Pyrazolanthron-, Alkylpyrazolanthron-2-carbonsäure, Thiophenanthroncarbonsäuren u. ähnliche verwendet. (D. R. P. 546 229 Kl. 22b vom 23/7. 1930, ausg. 10/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 545 001; G. 1932. I. 2387.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., übers. von: Joyce H. Crowell, Buffalo, New York, Herstellen von Chlorderivaten des *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins. Man behandelt *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin in Ggw. von Nitrobenzol bei Temp. unter 70° mit Cl, bis ein mehr als 2 Cl enthaltendes Polychlorid. entstanden ist. Das erhaltene 31—32% Cl enthaltende Prod. liefert beim Behandeln mit alkal. Red.-Mitteln, wie Hydrosulfit ein Dichlor-*N*-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin mit 10—14% Cl, das sehr chlorechte Färbungen liefert. (A. P. 1 847 329 vom 16/6. 1924, ausg. 1/3. 1932.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übers. von: Joyce H. Crowell, Buffalo, New York, Herstellen von Chlorderivaten des *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins. Man behandelt *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Cl bei erhöhter Temp. gegebenenfalls unter Druck, bis die erforderliche Menge Cl aufgenommen ist, hierbei findet gleichzeitig eine Oxydation zum Azin statt; das Hydroazin erhält man durch Red. mit FeSO<sub>4</sub>. Man erhält Mono- u. Dichlorid. des *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins. (A. P. 1 847 330 vom 16/6. 1924, ausg. 1/3. 1932.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übers. von: Joyce H. Crowell, Buffalo, New York, Herstellen von Chlorderivaten des *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins. Man behandelt 1,2,2',1'-Anthrachinonazin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit HCl oder HCl liefernden Chloriden; man erhält Monochlorindanthren. In der gleichen Weise erhält man aus Monochlor-1,2,2',1'-anthrachinonazin Dichlorindanthren; mit NaBr erhält man Monobromindanthren. (A. P. 1 847 331 vom 17/6. 1924, ausg. 1/3. 1932.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übers. von: James Ogilvie, Buffalo, New York, Herstellen von *N*-Dihydroanthrachinonazinfarbstoffen. Man behandelt 1,2,2',1'-Anthrachinonazine oder seine Kernsubstitutionsprodd. mit mehrwertigen Metallen u. organ. oder anorgan. Säuren mit Ausnahme von HNO<sub>3</sub>. In eine Lsg. von *N*-Dihydroanthrachinonazin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leitet man bei 34—35° Cl ein, nach dem Abkühlen auf 20° gibt man zu der entstandenen Lsg. von Chloranthrachinonazin Al-Bronze; nach Beendigung der Red. gießt man in W. von 60° u. verd. dann mit k. W. Zu einer Lsg. von Dibromanthrachinonazin gibt man allmählich Cu-Bronze oder zu einer Lsg. von Trichloranthrachinonazin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Al-Bronze, es entstehen die entsprechenden *N*-Dihydroanthrachinonazinfarbstoffe. (A. P. 1 847 332 vom 6/8. 1929, ausg. 1/3. 1932.) FRANZ.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, Darstellung eines Farbstoffes der *N*-Dihydroanthrachinonazinreihe, dad. gek., daß *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin mit Titansulfat in schwefelsaurer Lsg. bei erhöhter Temp. behandelt wird. — Der erhaltene Farbstoff färbt grünstichiger u. lebhafter als der Ausgangsfarbstoff. (D. R. P. 549 153 Kl. 22b vom 30/12. 1930, ausg. 23/4. 1932.) FRANZ.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

F. S. Granger, Die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd. I. Die Bildung von Phenolalkoholen. Die erste Stufe bei allen Phenol-Formaldehydkondensationen ist die Bldg. von Phenolalkoholen (vgl. v. AUWERS, C. 1907. II. 323). Nach dem Verf. von MANASSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2409) erhielt Vf. aus äquimolekularen Mengen von Phenol (I), Formaldehyd (II) u. NaOH in der Kälte ein Gemisch von Mono- u. Polyalkoholen. Letztere konnten durch fraktionierte Extraktion in 3 verschiedene Prodd. zerlegt werden. Das Verhältnis Mono- zu Polyalkohol steigt bei größerer Verdünnung der Rk.-Mischung. Aus 2 Mol II u. 1 Mol I entstehen immer noch größere Mengen Monoalkohol, während aus 3 Mol II u. 1 Mol I prakt. fast nur der Trialkohol entsteht. Unter den Bedingungen des BAKELIT-Prozesses (mit 0,5 Mol. Alkali in der Hitze) wurden nach 15 Min. 57,2% Phenolalkohol isoliert. — Aus *o*-Kresol u. 2 Mol II gelang die Darst. des kryst. *o,p*-Dialkohols, F. 94° aus Chlf. Daneben wurde ein kryst. Prod. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 155° (korr.) erhalten, dessen Analyse auf eine stattgefundenen Kon-

condensation von 1 Mol Dialkohol mit 1 Mol Monoalkohol hinwies; beim Erhitzen verharzt es unter Abgabe von 2 H<sub>2</sub>O. Aus äquimolekularen Mengen o-Kresol u. II entstand ein Prod., das in 2 ölige Monoalkohole zerlegt werden konnte. — *m-Kresol* u. II lieferte keine gut definierten Substanzen, da zu leicht Verharzung eintritt. — Die *Xylenole* reagierten im wesentlichen nach den Angaben von v. AUWERS (l. c.), wobei sich auch Diphenolmethane bildeten. (Ind. engin. Chem. 24. 442—48. April 1932. Linden, N. I. Combustion Utilities Corp.)

BERSIN.

Otto Merz, *Literaturübersicht der Nitrocelluloselacke 1931.* (Nitrocellulose 3. 37—40. März 1932.)

KRÜGER.

H. Cortnum, *Verwitterungserscheinungen bei Lackfilmen.* I. u. II. Erkennung beginnender Zerstörung der Lackfilme durch mkr. Betrachtung. (Farbe u. Lack 1932. 206—08. 218—20. 27/4. 1932.)

SCHEIFELE.

—, *Verwendung getrockneter Ölfarb- und Lackreste.* Enthalten die Reste noch verwertbare fl. Anteile, so lassen sich diese zuweilen durch Zentrifugieren oder Auskochen mit Terpentinersatz zurückgewinnen. Eine andere Verwertungsweise besteht darin, daß man die Reste in verd. Natronlauge aufammelt, dann das Gemenge kocht u. siebt u. demselben noch h. ca. 30% h. Tafelleimsg. zugibt, wodurch eine Art Emulsionsfarbe für Holzgrundierung resultiert. Schließlich lassen sich die Farbreste auch als Brennmaterial verwerten, indem man dieselben mit Kohlepulver u. Sägespänen vermennt. (Farbe u. Lack 1932. 212. 20/4. 1932.)

SCHEIFELE.

Aug. Nowack Akt.-Ges. und Richard Hessen, Deutschland, *Herstellung von Kunstharzpreßmischungen.* Man vermischt ein Kunstharz, das geeignet vorkondensiert ist, in gepulvertem Zustand innig mit Füll-, Farbstoffen usw. u. setzt das Gemisch kurze Zeit hohem Druck u. hoher Temp. aus. Druck u. Temp. sollen schnell aufgehoben werden u. Temp. u. Zeitdauer so bemessen sein, daß das Harz nicht oder nicht wesentlich in den unl. Zustand übergeht. Z. B. preßt man die Mischung zweckmäßig kontinuierlich durch Düsen, die hoch erhitzt werden, z. B. auf 200°, u. so lang sind, daß das Harz schmelzen u. die Füllstoffe usw. vollkommen durchdringt. Die durchgepreßte M., die noch pulverisiert werden kann, ist dann preßfertig. (F. P. 713 876 vom 26/3. 1931, ausg. 4/11. 1931. D. Prior. 27/3. 1930.)

SARRE.

Continental Diamond Fibre Co., Newark, übert. von: Louis T. Frederick, Valparaiso, V. St. A., *Herstellung von Kunstharzpreßmischungen.* Zur Herst. von Preßmischungen, die als Füllstoff kleine Stückchen von faserigen Bahnen enthalten, zerkleinert man Gewebe- oder Papierabfälle bis zur gewünschten Größe u. vermischt die Stückchen mit einer abgemessenen Menge Harzlg., zweckmäßig in einer Mischmaschine, wobei das Lösungsm. verdampft. Man erhält eine preßfertige Mischung, bei der die Stückchen flach sind u. nicht aneinanderkleben. (A. P. 1 831 063 vom 13/8. 1927, ausg. 10/11. 1931.)

SARRE.

Hans Kappeler, Basel, *Verfahren zur Herstellung einer ungeschmelzbaren Kunstmasse* aus Furfurol u. anderen Aldehyden. Hierzu vgl. das Referat über E. P. 345 891 (C. 1931. II. 780). Nachzutragen ist folgendes. Zur Kondensation mit Furfurol können auch wss. CH<sub>2</sub>O, *n-Butyraldehyd* oder *Acrolein* verwendet werden. (Schwz. PP. 150 197, 150 198, 150 199, 150 200 u. 150 201 vom 12/6. 1929, ausg. 16/12. 1931. Zuss. zu Schwz. P. 146 561; C. 1931. II. 4125.)

NOUVEL.

Laszlo Auer, Ungarn, *Koagulieren und Peptisieren von ungesättigte Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Substanzen*, insbesondere Harzen, um deren physikal. Konstanten (F., Viscosität u. dgl.) zu verändern. Man schmelzt die Harze je nach den gewünschten Eig. unter Druck, im Vakuum oder bei Atmosphärendruck mit organ. Verbb. bei etwa 300°. Als solche Verbb. kommen in Betracht: Aromat. Sulfonsäuren u. -chloride (p-Toluolsulfonylchlorid u. a. mehr), *Chlorsulfonsäure*, *Thionylchlorid*, gegebenenfalls mit einem Zusatz von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ferner *aromat. Amine*, insbesondere von niedrigem Mol.-Gew. u. *Diamine* (Benzidin u. a.). Eine Bestrahlung mit kurzwelligem Licht beeinflusst die Rk. in günstigem Sinne. Die Prodd. können nachträglich noch vulkanisiert werden; sie finden Verwendung bei der Herst. von *Lacken*, denen man nach Bedarf noch Kalkresinate, Kopale, Kunstharze u. dgl. zusetzen kann. (F. P. 38 866 vom 23/4. 1930, ausg. 8/8. 1931. E. Prior. 24/4. 1929. Zus. zu F. P. 652 796; C. 1931. I. 4178.)

ENGEROFF.

Laszlo Auer, Ungarn, *Koagulieren und Peptisieren von ungesättigte Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Substanzen*, insbesondere Mineralölen, Leinöl, Holzöl u. dgl., um deren physikal. Konstanten zu ändern. Diese sog. Isokolloide werden mehrere

Stdn. mit modifizierten fetten Ölen oder Harzen im Vakuum auf Temp. zwischen 160 u. 240° erwärmt. Geeignete Ölmodifikationen erhält man durch Erhitzen von Leinöl oder dessen Fettsäuren mit Na<sub>2</sub>S u. besonders mit *aromat. Aminen*, niedrigmolekularen Aminen u. *Diaminen*. — Man behandelt z. B. 100 Teile Mineralöl mit 5 Teilen Leinöl, das mit 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> verfestigt worden ist, 2 Stdn. bei 160° im Vakuum, bis sich das letztere in dem Mineralöl vollständig gel. hat. Die Prodd., mit Ausnahme der aus dem Mineralöl gewonnenen, können vulkanisiert u. als *Kautschukersatz* verwendet werden. Die Prodd. können ferner einer Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, oder der Einw. von SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S-, N-Gasen u. dgl. ausgesetzt werden. (F. P. 38 867 vom 23/4. 1930, ausg. 8/8. 1931. E. Prior. 24/4. 1929. Zus. zu F. P. 652 796; C. 1931. I. 4178.)  
 ENGEROFF.

**British Celanese Ltd.**, London, *Lacke, plastische Massen, Formpulver u. dgl.*, bestehend aus einem Natur- oder Kunstharz, einem Cellulosederiv. u. einer polymerisierten *Vinylverb.*, die beiden letzteren in einem solchen Verhältnis, daß für den Fall der Abwesenheit des Harzes eine restlose Vermischung nicht stattfindet. Man löst z. B. 100 Teile polymerisiertes Vinylacetat, 30 Teile Diphenylolpropan-Formaldehydharz u. 30 Teile Celluloseacetat in 300 Teilen Aceton. Verwendung zur Herst. von *Filmen, Kunstseide, Verbundglas* u. dgl. (E. P. 845 521 vom 10/4. 1930, ausg. 16/4. 1931. A. Prior. 13/5. 1929.)  
 ENGEROFF.

**British Celanese Ltd.**, London, *Herstellung von Lacken, plastischen Massen u. dgl. aus Celluloseäthern*, insbesondere *Benzylcellulose* u. einem oder mehreren Kunstharzen, z. B. Phenol-Formaldehyd-, Phenol-Furfural-, Glyptal-, Zn-Butylphthalat- oder polymerisiertem Milchsäureharz. — 30 Teile Benzylcellulose, 46 Teile Kunstharz, 15 Teile Pigment u. 10 Teile Diäthylphthalat werden in einer Mischung von 420 Teilen Äthylacetat, 210 Teilen Aceton, 70 Teilen Bzl., 70 Teilen Xylol u. 70 Teilen Toluol gel. (E. P. 313 133 vom 7/6. 1929, ausg. 31/7. 1929. A. Prior. 7/6. 1928.)  
 ENGEROFF.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **Harry M. Weber**, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Nitrocelluloselack*, dessen Lösungsm. aus den acetylierten Oxydationsprodd. des Petroleums bzw. der entsprechenden KW-stoffe oder Crackprodd., gegebenenfalls in Verb. mit andern Lösungsm. besteht. Zusätze von Natur- oder Kunstharzen verbessern die Haftfähigkeit. (A. P. 1 835 105 vom 4/4. 1925, ausg. 8/12. 1931.)  
 ENG.

**Celanese Corp. of America**, Delaware, übert. von: **William Henry Moss**, Cumberland, V. St. A., *Lösungsmittel für Cellulosederivate*, bestehend aus *Methylenchlorid*, einem wenig flüchtigen aliph. Alkohol mit mehr als 2 C-Atomen (Propyl-, Butyl-, Amylalkohol) u./oder deren Äther (Äthylenglykolmonoäthyläther). (A. P. 1 844 365 vom 10/7. 1928, ausg. 9/2. 1932.)  
 ENGEROFF.

russ.] **Fedor Arefjewitsch Tschesnokow**, Technologie des Terpentin. Archangelsk: RSFSR-Nordstaaten-Verlag 1932. (216 S.). Rbl. 3.85.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

—, *Lastexgarn und -gewebe*. „Lastex“ stellt eine neue Type von elast. Garn für den Aufbau von gewirkten u. gewebten elast. Geweben dar, die zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in sich bergen. Das Garn selbst trägt einen runden Kautschukfaden aus Latexmischung, die durch ein Spezialmundstück in ein Koagulationsbad einläuft u. danach gehärtet, gewaschen u. getrocknet wird. Der so vorbehandelte Faden passiert dann alkoh. Vulkanisierlsgg. usw., worauf er für seine Verarbeitung zu Garnen fertig ist. Sie erfolgt durch Umwickeln der Fäden mit Baumwolle, Seide o. dgl. auf Spezialmaschinen unter Variation der Fadenspannung je nach dem gewünschten Endzweck. (India Rubber World 86. Nr. 1. 50. 1/4. 1932.)  
 FROMANDI.

**N. A. Shepard**, *Die Vulkanisation*. Überblick über ihre histor. Entw. u. ihre physikal. u. chem. Charakteristik. (India Rubber World 86. Nr. 1. 43—46. 1/4. 1932.)  
 FROMANDI.

**C. R. Park** und **R. B. Maxwell**, *Der Temperaturkoeffizient der Vulkanisation*. Vff. bestimmen die Temp.-Koeff. der Vulkanisation in Kautschukmischungen, die mit Mercaptobenzthiazol einerseits u. mit einem Crotonaldehydkondensationsprod. andererseits beschleunigt waren, unter weitestgehender Berücksichtigung genauer Vers.-Bedingungen (Thermoelemente in den Proben während der Vulkanisation usw.) u. ermittelten an Hand des Modulus Mittelwerte von 1,91 für Mercapto- bzw. 2,32 für

Crotonaldehyd, während die Best. des gebundenen S zu einem Koeff. von 2,30 bzw. 2,67 im Mittel für 10° führte. (Ind. engin. Chem. 24. 148—51. Febr. 1932.) FROMANDI.

G. D. Kratz, *Latex und Dispersionen. Latex, Säcke und Sackmaterialien.* (Vgl. C. 1932. I. 3235.) Papier- u. Gewebesäcke, die mit Latex imprägniert sind, sind universeller in ihren Verwendungsmöglichkeiten. (India Rubber World 86. Nr. 1. 62. 1/4. 1932.) FROMANDI.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: Frank Sigrid Malm, Chicago, *Reinigen von Kautschuk* zwecks Verminderung seiner W.-Aufnahmefähigkeit. Kautschukmilch wird verd. u. auf ca. 90° erhitzt, koaguliert u. gewaschen. Ein Teil der wasserlöslichen Proteine u. Harze wird hierdurch entfernt. Er kann evtl. nach Mischen mit Wachsen, Balata u. dgl. als *Isoliermaterial*, für Schuhe u. Gasmasken verwendet werden. (A. P. 1 847 123 vom 6/3. 1929, ausg. 1/3. 1932.) PANKOW.

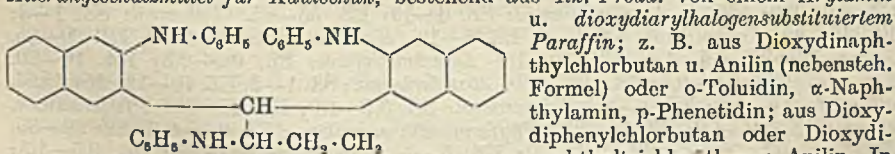
General Rubber Co., New York, übert. von: John Mc Gavaek, New Jersey, *Verbessern der Kautschukeigenschaften.* Man gibt zu Kautschukmilch ein Salz einer höheren Fettsäure mit einer flüchtigen Base u. gleichzeitig oder nachher ein Salz einer starken wasserlöslichen Säure mit einem flüchtigen Alkali, d. h. man verwendet einerseits die Amin-, insbesondere Ammoniumsalze von Öl-, Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Margarin- oder Undecylensäure oder ihre Mischungen, andererseits die Ammoniumsalze von HCl, HBr, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Phosphor-, Oxal-, Milch-, Citronen- u. Chloressigsäure. — 35%<sub>ig</sub>. Kautschukmilch mit 1/2% NH<sub>3</sub> versetzt man mit 1% Ammoniumlaurat u. 3/10% NH<sub>4</sub>Cl (bezogen auf Trockengeh.), worauf die Kautschukmilch durch Versprühen getrocknet wird. Rahmt man auf, so genügt bereits ein geringerer Zusatz dieser Stoffe. Alterung, Abreibe- u. Biegungsfestigkeit werden erhöht. (A. P. 1 840 243 vom 13/12. 1929, ausg. 5/1. 1932.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: Herman A. Bruson, Ohio, *Kautschukumwandlungsprodukt.* Man läßt auf Kautschuk, seine Lsg. oder Kautschukmilch unter Erhitzen eine Verb. von B mit F einwirken. — Man erhitzt z. B. 20 g B(OH)<sub>3</sub> mit 150 ccm 48%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> u. dampft ein. Man erhält eine Mischung von HBF<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 6HF, von der man 20% mit Kautschuk auf der Walze mischt u. 4—5 Stdn. auf 150° erhitzt. Die erhaltene balataartige M. wird 15—20 Min. bei 100° auf der Walze bearbeitet, wodurch sie in Bzl. l. wird. — Die Umwandlungsprodd. werden als *Isoliermaterial*, als Zwischenschicht für Kautschuk-Metallüberzüge, als Bindemittel, *Firnis* u. Schellackersatz verwendet. (A. P. 1 853 334 vom 18/2. 1928, ausg. 12/4. 1932.) PANKOW.

Dominion Rubber Co., Ltd., Montreal, übert. von: Thomas Victor Binnmore, New York, *Weiche Kautschukmasse.* Man walzt evtl. k. vulkanisierten Kautschuk, der nicht mehr als ca. 2% gebundenen S enthält, bis zur gewünschten Plastizität. (Can. P. 290 577 vom 29/11. 1927, ausg. 18/6. 1929.) PANKOW.

Jan Teppema, Ohio, *Vulkanisationsbeschleuniger.* Man verwendet die *Kondensationsprodd.* von 2-Halogenbenzothiazol mit Alkalidithiocarbamaten; z. B. das Kondensationsprod. von 2-Cl-Benzothiazol mit Na-Diäthyl-(Harz)-, Piperidyl-(ölig), -Dibenzyl-dithiocarbamat (ölig); von 2-Cl-6-NO<sub>2</sub>-Benzothiazol mit Diäthyl- (F. 120—122°), Dibenzyl- (F. 141—142°), Piperidyl-dithiocarbamat (F. 151—155°), u. das Prod. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:N.CS.S.C $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{S} \end{matrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. (A. P. 1 838 062 vom 11/3. 1929, ausg. 22/12. 1931.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., Ohio, übert. von: Robert L. Sibley, Nitro, *Allerungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus *Rk.-Prodd.* von einem Arylamin



gleicher Weise kann Benzidin, Tolidin, Xylidin, Aminodiphenyl u. β-Naphthylamin als Arylamin verwendet werden. (A. P. 1 836 940 vom 11/10. 1930, ausg. 15/12. 1931.) PANKOW.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: Sidney M. Cadwell, Leonia, und Sherman I. Strickhouser, New Jersey, *Allerungsschutzmittel für Kautschuk*, be-

stehend aus molekularen Additionsprodd. von *Polyalkylenpolyaminen* oder deren Aldehydderivv. u. *Naphthol*. Die Prodd. können durch Verschmelzen hergestellt u. Kautschuk zugesetzt werden; man kann sie auch getrennt in den Kautschuk einmischen, sie bilden sich dann bei der Vulkanisation; event. werden sie vor dem Zusatz zu Kautschuk mit Stearinsäure gemischt. Als Polyalkylenpolyamine sind genannt: Polyäthylendipolyamin, Diäthylentriamin, Pentamethyldiäthylentriamin, Triäthyltrimethylen-triämin; als ihre Aldehydderivv. solche mit HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, Butyr- u. Heptaldehyd; als Naphthole  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol. (A. P. 1 838 034 vom 19/1. 1929, ausg. 22/12. 1931.)

PANKOW.

**Harry H. Culmer**, Chicago, *Kautschukregeneration*. Man mischt zerkleinerten Altkautschuk mit einer Fl., evtl. einem Lösungsm., erhitzt bis zum F. des S u. leitet Ozon evtl. in Mischung mit Dampf oder Luft durch die M., bis der S als SO<sub>2</sub> u. dgl. sich verflüchtigt hat. Es empfiehlt sich alkal. oder saure Kautschukmischungen zu neutralisieren. Nach der Entfernung des S kann die M. zur Entfernung des Gewebes in bekannter Weise regeneriert werden. (A. P. 1 851 694 vom 8/11. 1928, ausg. 29/3. 1932.)

PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**S. Malowan**, *Über die Bildung der ätherischen Öle in den Pflanzen*. I. und II. Besprechung verschiedener Theorien. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 1—2. 21—22. 25/1. 1932.)

ELLMER.

**Albert Ellmer**, *Die Technik der Gewinnung von bulgarischem Rosenöl*. Arbeitsweise bei der Dest. u. bei der Extraktion von Rosen, sowie die hierzu verwendeten Apparate werden beschrieben. Abb. (Chem. Apparatur 19. 71—73. 10/4. 1932.) ELLMER.

—, *Für die rationelle Verarbeitung der Bergamotte*. Beschreibung einer Vers.-Anlage (Abb.) (Boll. R. Staz. Ind. Essenze Deriv. Agrumi 7. 6—8. Jan./Febr. 1932.) ELLMER.

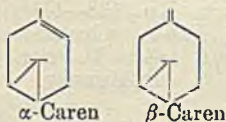
**Arno Müller**, *Zur Pharmakologie ätherischer Öle und Riechstoffe*. Besprechung der zum Studium der pharmakolog., bzw. antisept. Wrkg. der Aromatica angewendeten Methoden. Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur. Wrkg. u. Anwendung von *Anisöl* u. *Anethol*. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 141. 144—45. 25/4. 1932.) ELLMER.

**L. W. Winkler**, *Beiträge zur Untersuchung der ätherischen Öle*. (Vgl. C. 1932. I. 262.) Der Kp. einer Anzahl äther. Öle wurde in besonders konstruierten Siederöhren unter Anwendung von 3—4 cm mit in die Fl. eingetauchtem Thermometer bestimmt. Die beobachteten anfänglichen Kpp. wurden in einer Tabelle zusammengestellt. *Terpentinöl* hat unter den angeführten Ölen den niedrigsten Kp. (160°) u. *ostind. Sandelholzöl* den höchsten (298°); beide sieden ohne Zers. *Bergamottöl* u. *Citronenöl* erleiden beim Sieden Zers. An einer Anzahl äther. Öle wurde bestimmt, welche Menge A. (teils 90%<sub>0</sub>ig., teils 70%<sub>0</sub>ig.) gerade nötig war, um 1 cm Öl bei Temp. von 15, 20, 25° zu lösen u. die gefundenen Werte mit den Anforderungen des D. A. B. in Vergleich gesetzt. (Tabelle für die Apothekenpraxis.) Die SZ. u. EZ. der äther. Öle wurde durch k. u. w. Verseifung mit  $\frac{1}{2}$ -n. n-propylalkoh. KOH bei einer Verseifungsdauer von 24 Stdn., bzw. von  $\frac{1}{4}$  u. 1 Stde. bestimmt. Bei Bergamott- u. Lavendelöl sind die Ergebnisse der k. u. der w. Verseifung prakt. dieselben, bei Ölen mit schwer verseifbaren Estern sind die Werte wesentlich voneinander verschieden. Beispiele. — Für leicht verseifbare Öle ist in der Apothekenpraxis die k. Verseifung zu empfehlen. Beschreibung des Verf. Ermittelte Grenzwerte: *Angelikawurzelöl*: SZ. 1—2; EZ. 35—40. *Anisöl*: SZ. 0,0—0,2; EZ. 4—5. *Apfelsinenschalenöl*: SZ. 0,5—1,5; EZ. 6—8. *Baldrianöl*: SZ. 5—7; EZ. 110—120. *Bergamottöl*: SZ. 2—3; EZ. 110—120. *Cajeputöl*: SZ. 0,2—1,5; EZ. 5—10. *Chenopodiumöl*: SZ. 0,0—1,0; EZ. 5—10. *Eucalyptusöl*: SZ. 0,2—1,0; EZ. 5—10. *Fenchelöl*: SZ. 0,0—0,2; EZ. 3—4. *Geraniumöl*: SZ. 4—10; EZ. 55—65. *Calmusöl*: SZ. 1—3; EZ. 10—20. *Corianderöl*: SZ. 1—3; EZ. 8—12. *Krauseminzöl*: SZ. 1—2; EZ. 20—25. *Kümmelöl*: SZ. 0,5—1,0; EZ. 10—15. *Latschenkieferöl*: SZ. 0,0—0,5; EZ. 10—20. *Lavendelöl*: SZ. 0,0—0,5; EZ. 100—150. *Mandarinenöl*: SZ. 1—2; EZ. 10—12. *Muskatöl*, *äth.*: SZ. 0,5—1,5; EZ. 6—8. *Palmarosaöl*: SZ. 0,5—1,0; EZ. 25—30. *Pfefferminzöl*, *europ.*: SZ. 0,0—1,0; EZ. 15—25. *Pfefferminzöl*, *amerikan.*: SZ. 0,0—0,2; EZ. 30—35. *Pfefferminzöl*, *japan.*: SZ. 0,3—1,0; EZ. 5—6. *Pomeranzenschalenöl*: SZ. 0,5—1,5; EZ. 10—12. *Rosmarinöl*: SZ. 0,2—1,0; EZ. 6—12. *Sandelholzöl*, *ostind.*: SZ. 1—2; EZ. 8—12. *Sandelholzöl*, *westind.*: SZ. 0,0—0,5; EZ. 4—6. *Sternanisöl*: SZ. 0,0—0,2; EZ. 4—5. *Spiköl*: SZ. 0,3—1,0; EZ. 8—10. *Terpentinöl*: SZ. 0,0—0,5; EZ. 1—5. *Thymianöl*, *rot*: SZ. 1—2; EZ. 5—7. *Thymianöl*, *weiß*: SZ. 0,5—1,0; EZ. 1—2. *Wacholderbeeröl*: SZ. 0,5—2,0; EZ. 20—30. *Citronellöl*: SZ. 1—3; EZ. 30—40. *Citronenöl*:

SZ. 0,5—3,5; EZ. 13—16. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 52—55. 98—101. 181—85. 24/3. 1932.)

ELLMER.

**G. Dupont und M. Joffre**, *Über die Zusammensetzung des Extraktes aus „Pinus Longifolia“ aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Caren.* Nach früheren Unterss. dürfte das im Extrakt von „Pinus Longifolia“ enthaltene Caren nicht einheitlich sein. Wie SEMMLER u. SCHILLER (vgl. C. 1927. II. 1102) vermuten, dürfte ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Caren der nebenstehenden Konst. vorliegen. Vff. wiederholen das von SEMMLER u. SCHILLER angewandte Ozonisierungsverf. quantitativ u. können das Ergebnis der genannten Autoren bestätigen. Schließlich wird auch das Ramanspektrum dieser Körper zum Studium des Problems herangezogen,



welches zeigt, daß in den fraglichen Fraktionen tatsächlich ein KW-stoff mit einer außerhalb des Ringes liegenden C=C-Doppelbindung vorhanden sein muß. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 638—40. März 1932.)

DADIEU.

**Antonin Rolet**, *Cumarin.* Gewinnung des natürlichen Cumarins; Verfälschung mit *Terpinhydrat* u. Nachweis desselben; künstliche Darst.; Ersatzprodd. u. Anwendung in der Parfümerie; Vorschriften für Kompositionen. (Parfümerie mod. 26. 25—27. Jan. 1932.)

ELLMER.

**A. Chiris**, *Die Veilchen und ihr Duft.* Natürliche u. synthet. Veilchenprodd. (Parfums de France 10. 70—74. März 1932.)

ELLMER.

**Gerhardt**, *Künstliche oder natürliche Aromen.* Besprechung der als Ersatz von Naturaromen dienenden künstlichen Riechstoffe. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 147—48. 25/4. 1932.)

ELLMER.

**G. Otto**, *Einige neuere Riechstoffe mit „Blattgeruch“ und das Iron.* Bedeutung der „Diën-Synthesen“ für die Herst. von Riechstoffen. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 145—46. 25/4. 1932.)

ELLMER.

**A. Lewinson**, *Die Synthetoide, neue Hilfsmittel der Parfümerie.* Vff. schlägt vor, den Geruch nicht absolut reiner Riechstoffe durch den Zusatz von Bruchteilen von Prozenten wesensverwandter reiner Riechstoffe zu verbessern u. diese sog. „Synthetoide“ an Stelle fehlender, absolut reiner Riechstoffe zu verwenden. Vorschriften. (Riv. Ital. Essenze Profumi 14. 40—45. 15/2. 1932.)

ELLMER.

**John R. Dean**, *Die Parfümierung von industriellem Spiritus.* Es werden die Riechstoffe besprochen, die sich zur Parfümierung von industriellem denaturiertem Alkohol, insbesondere Methylalkohol, eignen. Vorschriften für Kompositionen. (Chemist and Druggist 116. 320—21. 19/3. 1932.)

ELLMER.

**C. Lagneau**, *Die Vereinheitlichung der Analysenmethoden für ätherische Öle.* (Vgl. C. 1932. I. 3122.) Forderung einer internationalen Vereinheitlichung der Vorschriften u. App. für Kennzahlen u. eingehendere Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Fehlergrenzen u. Vorschläge dafür. Hinweis auf die Arbeiten von DARMOIS (vgl. C. 1931. I. 226) über die opt. Drehung u. deren Auswertung für die äth. Öle. Einzelheiten im Original. (Parfums de France 10. 66—69. März 1932.)

GROSZFELD.

**Winthrop Chemical Co., Inc.**, New York, V. St. A., übert. von: **Martin Bollmann**, Berlin, Deutschland. *Herstellung von Estern mit mehrwertigen Alkoholen.* Mehrwertige Alkohole werden einerseits durch Einführung von Aryl- oder Aralkylgruppen, wie der Phenyl-, einer Methylphenyl- oder der Benzylgruppe, veräthert u. andererseits durch Einführung von Carbonsäureresten mit wenigstens 3 C-Atomen, wie der Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Benzoylgruppe oder des Zimtsäurerestes, verestert, bzw. werden die entsprechenden Ester von Halogenalkoholen mit Phenolaten umgesetzt. Als geeignete mehrwertige Alkohole werden beispielsweise Äthylenglykol, 1,3-Dioxypropan, Glycerin angeführt. Die so zu erhaltenden Verb. der allgemeinen Formel  $R' \cdot O \cdot R \cdot O \cdot R''$ , in der R = Alkyl, R' = Aryl oder Aralkyl u. R'' = Aeygruppe mit wenigstens 3 C-Atomen, sind wertvolle Riechstoffe. Z. B. werden 1 Mol. Äthylenglykolmonophenyläther, 0,6 Mol. Isovaleriansäureanhydrid u. 0,13 Mol. N-Isovalerianat 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; nach dem Abkühlen wird das Rk.-Prod. neutral gewaschen u. unter vermindertem Druck fraktioniert. Das erhaltene 1-Phenoxy-2-isovaleroxyäthan stellt eine farblose Fl. dar, fruchtiger Geruch, Kp.<sub>4</sub> 135 bis 136°, D.<sup>15</sup> 1,033. Weiterhin werden folgende Ester angeführt: 1-Phenoxy-2-propionyloxyäthan (farblose Fl. von krautigem Geruch, Kp.<sub>4</sub> 121°, D.<sup>15</sup> 1,085), 1-Phenoxy-2-isobutyryloxyäthan (farblose Fl., fruchtiger Geruch, Kp.<sub>4</sub> 125—127°, D.<sup>15</sup> 1,053), 1-Phenoxy-2-butyryloxyäthan (farblose Fl. von fruchtigem Geruch, Kp.<sub>4</sub> 129—131°,



D.<sup>15</sup> 1,060), *1-Phenoxy-2-benzoyloxyäthan* (farblose Krystalle vom F. 64° u. schwachem, balsam. Geruch), *1-(p-Methylphenoxy)-2-isobutyryloxyäthan* (farblose Fl., fruchtiger Geruch, Kp.<sub>3</sub> 124—125°, D.<sup>15</sup> 1,035), *1-(o-Methylphenoxy)-2-isobutyryloxyäthan* (farblose Fl., fruchtiger, krautiger Geruch, Kp.<sub>4</sub> 128—130°, D.<sup>15</sup> 1,037), *1-Benzoyloxy-2-isobutyryloxyäthan* (farblose Fl., fruchtiger Geruch, Kp.<sub>5</sub> 134—137°, D.<sup>15</sup> 1,034), *1-Phenoxy-3-isobutyryloxypropan* (farblose Fl., fruchtiger Geruch, Kp.<sub>3</sub> 138—141°, D.<sup>15</sup> 1,023), *1-Phenoxy-2-cinnamylloxyäthan* (farblose Krystalle, F. 64°, schwacher krautiger Geruch). (Ä. P. 1 841 430 vom 20/3. 1929, ausg. 19/1. 1932. D. Prior. 6/11. 1928.)  
R. HERBST.

H. D. Poore, *Analyses and composition of California lemon and orange oils*. Washington: Gov't Pr. Off.; Supt. of Dec. 1932. (31 S.) 8°. pag. 5 c.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 96) über die wichtigsten, im 2. Halbjahre 1931 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der Zuckerchemie*. (95. vgl. C. 1931. II. 3097.) Fortschrittsbericht. (Dtsch. Zuckerind. 57. 177. 7 Seiten. 9/4. 1932.) TAEGENER.

H. Colin und A. Chaudun, *Einwirkung von Neutralsalzen auf die Zuckerinversion durch Säuren*. (Vgl. C. 1932. I. 1165.) Bei der Inversion von 5%<sub>10</sub>ig. Rohrzuckerlg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCOOH wird die Inversionsgeschwindigkeit durch Zufügung verschiedener Neutralsalze anderer Säuren [KCl, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (COOK)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOK] (Konz.  $\frac{1}{10}$ -n.) in der Weise beeinflusst, daß bei Anwendung von Sulfat, Acetat u. Oxalat der p<sub>H</sub>-Wert wächst u. damit eine Verringerung der Hydrolysegeschwindigkeit eintritt. Entgegengesetzt aber wirken KCl u. KNO<sub>3</sub>, die trotz unbedeutender Veränderung des p<sub>H</sub> die Inversion begünstigen, wahrscheinlich, da die Einw. der Anionen sich diesem Effekt überlagert. Die Verss. mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl verliefen völlig analog. Bezeichnet man mit  $k'$  die Hydrolysenkonstante u. mit p<sub>H</sub>' den Wasserstoffexponenten für den Vers. mit Neutralsalz, entsprechend  $k$  bzw. p<sub>H</sub> für den Vers. ohne Neutralsalz, so zeigt sich, daß die Werte  $\lg k'/k$  u. p<sub>H</sub>-p<sub>H</sub>', die bei KCl u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eng benachbart liegen, bei den anderen Salzen in dem Sinne differieren, daß die Hydrolysegeschwindigkeit schneller variiert, als dem Verhältnis der p<sub>H</sub>-Werte entsprechen würde. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1074—76. 21/3. 1932.)  
KRUMMACHER.

C. Tschaskalik, *Zur Wahl der Vorsecheidung*. Vf. setzt sich für die Vorsecheidung mit Schlammsafrücknahme ein, da die von den Anhängern anderer Vorsecheidungsverff. dagegen angeführten Nachteile sich bei entsprechender Einrichtung u. Arbeitsweise leicht vermeiden lassen. (Ztrbl. Zuckerind. 40. 246—47. 2/4. 1932.) TAEGENER.

K. Šandera, *Der Einfluß von Melassezusatz auf den Verlauf der Scheidung des Diffusionsaftes*. Vf. berichtet über den günstigen Einfluß des Melassezusatzes auf die Scheidung des Diffusionsaftes u. zeigt, daß diese Wrkg. an einen ziemlich eng beschränkten Zusatz ca. (2%<sub>10</sub>) gebunden ist u. von dem übrigen Vorgang der Scheidung abhängt. Die Farbe u. Reinheit des filtrierten, geschiedenen Saftes ist besser als beim nachträglichen Vermischen des Filtrats des bloßen Saftes u. der Melasse; auch die Filtrationsgeschwindigkeit wird bei der Melassescheidung erhöht. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 364—67. 8/4. 1932.)  
TAEGENER.

O. Spengler, St. Böttger und F. Tödt, *Weitere Versuche über die zweckmäßigste Art der Scheidung, insbesondere über Schlammsafrücknahme*. (Vgl. C. 1932. I. 2248.) Vf. weisen nochmals die Überlegenheit der kalten optimalen Vorsecheidung gegenüber der gewöhnlichen Scheidung u. jeder anderen Vorsecheidungsmethode nach u. ermitteln die günstigsten Bedingungen für die Schlammsafrücknahme. — Sie haben ein der Schlammsafrücknahme analoges Verf. (durch zweckmäßige Anwendung einer Übersaturation mit CO<sub>2</sub>) ausgearbeitet, bei dem durch fraktionierte Saturation u. Übersaturation ähnliche Verbesserungen erzielt werden wie bei der Schlammsafrücknahme. — Gleichzeitig wurde bei allen verschiedenen Saftreinigungsverff. die Möglichkeit einer Kalkersparnis untersucht. Durch Kombination mit der Schlammsafrücknahme, sowie einer bis zum p<sub>H</sub> = ca. 5 durchgeführten sauren Saftreinigung (mit SO<sub>2</sub>) kann die optimale kalte Vorsecheidung noch weiter verbessert werden. — Es wird eine einfache auf gewöhnlicher Trichterfiltration beruhende Methode angegeben, um in kurzer Zeit die für die jeweiligen Verhältnisse günstigste Arbeitsweise zu bestimmen. — Zusammenstellung der Hauptergebnisse sämtlicher bisheriger Unterss.

der Vff. über die Vorscheidung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 82. 205—76. März 1932.)  
TAEGENER.

**J. Dedek und J. Vasatko**, *Vorläufige Mitteilung zur sparsamen Scheidung der Rübensäfte mit Kalk*. Im Hinblick auf die vorst. ref. Arbeit von SPENGLER, BÖTTGER u. TÖDT bringen Vff. eine vorläufige Mitt. über zwei von ihnen ausgearbeitete Scheidungsmethoden (Verf. der optimalen Saftscheidung u. Methode der optimalen Saftscheidung bei gleichzeitiger Saturation). (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 399—400. 22/4. 1932.)  
TAEGENER.

**Anton Böhm**, *Über Saftreinigung*. Bericht über einige systemat. durchgeführte Fabriksverss. über die Vor- u. Nachteile der fraktionierten u. gewöhnlichen Scheidung. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 382—84. 15/4. 1932.)  
TAEGENER.

**Oskar Wohryzek**, *Hiagenit-Aktivkohle in der Zucker- und Spiritusindustrie*. Vff. berichtet über seine guten Erfahrungen mit der neuen Aktivkohle „Hiagenit“ im Weißzucker- u. Raffineriebetriebe u. über erfolgversprechende Vorverss. zur Verwendung von Aktivkohlen in der Spiritusindustrie, wodurch eine bedeutende Gärungsbeschleunigung bei der Erzeugung von Rohspiritus festgestellt werden konnte. (Ztrbl. Zuckerind. 40. 175—77. 5/3. 1932.)  
TAEGENER.

**J. Sana**, *Die kombinierte Anwendung von Entfärbungskohle in der Zuckersfabrikation*. Vff. zeigt, daß, wenn eine Zuckerlsg. durch fraktionierte Zugabe von Aktivkohle entfärbt werden soll, es vorteilhafter ist, bloß mit einer geringen Menge guter Kohle zu arbeiten. Bei öfter wiederholter Entfärbung sind die Unterschiede, die bei Verwendung einmaligen Kohlezusatzes u. bei fraktionierter Zugabe auftreten, bei schlechteren Qualitäten größer als bei besseren. Werden zur fraktionierten Entfärbung zwei Kohlesorten ungleicher Qualität verwendet, so ist es zweckmäßiger, zuerst die schlechtere Kohle anzuwenden, u. dann die bessere. Bei Mischungen zweier Kohlesorten von verschiedenen Eigg. im Verhältnis 1:1 weisen die entfärbten Lsgg. stets eine bessere Entfärbung auf, als dem arithmet. Mittel der Entfärbung bei den einzelnen Sorten entspricht. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 401—15. 29/4. 1932.)  
TAEGENER.

**O. Spengler und G. Dorfmueller**, *Über Melassen mit niedrigem Quotienten und über das Krystallisationsvermögen sehr kalkreicher melasseähnlicher Sirupe*. Vff. stellten Verss. an, um aus lange gelagerten Zuckern Melasse abzuschleudern. Die Unters. ergab sehr niedrige Reinheitsquotienten. Da aus der Praxis bekannt ist, daß bei der Verarbeitung schlechten Rübenmaterials Melassen von auffallend niedriger Reinheit erhalten werden, nehmen Vff. an, daß die Rohzucker, die eine Melasse von besonders tiefem Quotienten lieferten, aus verdorbenen Rüben erzeugt waren. Die bei der Zers. der Rüben sich bildenden Prodd., wie auch die erhöhte Acidität des Diffusionssafte selbst geben bei der Scheidung Anlaß zur Bldg. großer Mengen II. Kalkverbb., die zum größten Teil im Saft verbleiben u. vermutlich auf das Krystallisationsvermögen einwirken. Vff. schließen aus ihren Verss., daß ein genügend hoher Kalkgeh. in Form von Verbb., wie sie im Fabrikationsvorgang entstehen, bei melassehaltigen Sirupen stets eine recht beträchtlich erhöhte Krystallisationsgeschwindigkeit bedingt, entsprechend der aus der Praxis bekannten Erfahrung, wonach Sirupe von größerem Kalkgeh. sich durch Krystallisation weiter entzuckern lassen als weniger kalkhaltige. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 82. 129—40. Febr. 1932.)  
TAEGENER.

—, *Die Melasse als technisches Hilfsmittel bei der Zuckersfabrikation und Raffination*. In Polen wird Melasse zur Herst. einer Aktivkohle (Carbomel) verwendet, die eine sehr hohe Aktivität u. Entfärbungskraft besitzen u. den bekannten besten Aktivkohlen völlig gleichwertig sein soll. Die Ausbeute beträgt ca. 25%; als wertvolles Nebenprod. werden die Kalisalze der Melasse in Form von Pottasche erhalten. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 320. 4/3. 1932.)  
TAEGENER.

**Otto Krebs**, *Die Abtreibung der Blausäure aus einer dünnen wässrigen Lösung*. Darst. der prakt. Betriebsverhältnisse bei der Abtreibung der HCN aus den bei der Verkokung der Melasseschlempe erhaltenen Lsgg. (Chem. Apparatur 19. 50—52. 10/3. 1932.)  
R. K. MÜLLER.

**G. Booberg**, *Zusammenfassende Bearbeitung der Ergebnisse der Versuchsfelder bei der Reiskultur auf Java. Melassedüngung*. Melasse ist der wichtigste Hilfsdünger auf Java, ihre direkte Anwendung der nach Veraschung vorzuziehen. Im Mittel von 28 Beobachtungen betrug der Mehrertrag aus 20 Kästenverss. bei Reis 43%, bei Erterhöhung mit steigenden Melassegaben. Die Nachwrkg. von Melasse auf Zuckerrohr nach Rohranbau ist merklich kleiner als die direkte Wrkg. Am stärksten war die Wrkg. bei Düngung vor der Anpflanzung. Die Düngung bewirkt starke Zunahme des Rohr-

prod., wobei aber das Rendement abhängig von der angewendeten Melassemenge sinkt (im Mittel aller Verss. 0,19%). Auch die wasserbindende Kraft des Bodens wird erhöht. Weitere zahlreiche Einzelheiten, Tabellen, Zeichnungen, Lichtbilder u. Literaturübersicht im Original. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1932. 103—118. Prof.-station v. d. Java-Suikerindustrie.)

GROSZSFELD.

**VI. Stanek und Tibor Nemes**, *Über eine mikroanalytische Methode zur Identifizierung organischer Stoffe*. (Ztschr. Zuckerind. czechoslovak. Republ. 56. 390—95. 22/4. 1932. — C. 1932. I. 1273.)

TAEGENER.

**Margaret S. Furry**, Some physical properties of starch pastes which affect their stiffening power on fabrics. Washington: Gov't Pr. Off.; Sup't of Doc. 1932. (18 S.) 8°. 5 c.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Georg Gaßberger**, *Das kontinuierliche Enthärten des Brauwassers durch Kochen*. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 31. 1/1. 1932. Sorgendorf.)

KOLBACH.

**Herzberg**, *Was ist vollendete Gärung?* Da die letzte Gärstufe, besonders bei edlen Weinen, sehr langsam verläuft, ist der Endpunkt der Gärung nicht scharf feststellbar, auch nicht auf Grund des Restzuckergeh. (Schweizer. Wein-Ztg. 40. 261—63. 26/4. 1932. Trier.)

GROSZSFELD.

**A. Zscheile**, *Die Entwicklung der Herstellung von Bäckereihefen, insbesondere bezüglich der Ernährung mit stickstoffhaltigen Stoffen in den beiden letzten Jahrzehnten*. Entgegnung an CLAASSEN (vgl. C. 1931. II. 2943). Erst auf Grund der Unters. von WOHL u. SCHERDEL (D. R. P. 310 580) konnte der N-Anteil in der Nährwürze beliebig erhöht u. damit die Gewinnung höchster Heфеausbeuten von mehr oder minder hohem N-Geh. wirtschaftlich ermöglicht werden. (Chem.-Ztg. 56. 126—27. 13/2. 1932. Berlin-Friedenau.)

GROSZSFELD.

**G. Staiger und M. Glaubitz**, *Untersuchungsergebnisse ausländischer Hefen*. Chem. u. biolog. Analyse von 25 verschiedenen Preßhefen u. daraus abgeleitete Kritik der Fabrikationsverf. (Brennerei-Ztg. 49. 42—43. 16/3. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.)

KOLBACH.

—, *Einfluß des Eisengehaltes der Gerste auf die Farbe der Getreidehefe*. Bei Verwendung von Gerste mit einem Eisengeh. von mehr als 0,01% dunkelt die geerntete Hefe an der Oberfläche stark nach. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 61. 1/1. 1932.)

KOLB.

**G. Aufhammer und H. Weinmann**, *Untersuchungen über den Katalasegehalt verschiedener Gerstensorten*. Der Katalasegeh. der Gersten ist sorteneigentlich, aber die Außenfaktoren, wie Boden-, Ernährungs- u. Witterungsverhältnisse, Zeitpunkt des Schnittes usw. beeinflussen den Katalasewert derart, daß er für eine Sortendiagnose nur in bestimmten Fällen brauchbar ist. Je älter der Jahrgang, desto geringer ist der Katalasegeh. Zwischen Winter- u. Sommergerste, sowie zwischen zwei- u. mehrzeiligen Gersten besteht in bezug auf den Katalasewert kein grundsätzlicher Unterschied. (Wechschr. Brauerei 49. 57—59. 68—70. 27/2. 1932. München, Techn. Hochsch.)

KOLB.

**Max Friedrich**, *Vor- und Nachteile der pneumatischen Mälzerei gegenüber der Tennenmälzerei und Unterschiede der einzelnen Systeme untereinander*. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 28—30. 1/1. 1932. Vel. Bočekerek, Brauerei Dungevsky.)

KOLBACH.

**Maximilian Großmann**, *Zur Frage der Spelzenextraktivstoffe*. Es wird dargelegt, daß die Spelzenbestandteile zur Ausbildg. des n. Biergeschmacks erforderlich sind u. daß daher die Bestrebungen zur Auslaugung der Spelzen in der Weiche krit. zu betrachten sind. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 31—32. 1/1. 1932. Okocim.)

KOLBACH.

**H. Lüers**, *Zur alkalischen Auslaugung der Gerstenspelze*. Zum Vergleich der aus verschiedenen Gersten durch alkal. Weiche auslaugbaren Stoffe (vgl. LÜERS u. STAUBER, C. 1931. I. 1689) wurden jeweils 100 g Gerste 3 Stdn. bei 40° mit 300 cem 0,5%ig. Kallialauge gewiecht u. in der Weichfl. die mit Salzsäure fallbaren Stoffe bestimmt. Der Geh. an auslaugbarer Substanz wechselte stark mit der Gerstenprovenienz u. mit dem Jahrgang. Ausgesprochene Qualitätsgersten, wie die ungar., enthielten wenig auslaugbare Stoffe. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 11—13. 1/1. 1932. München.)

KOLB.

**Hugo Lindebner**, *Betrachtungen über die Arbeit mit modernen Großgär- und Lagergefäßen und deren Einfluß auf die Endqualität des Bieres*. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 33—36. 1/1. 1932. Alexandrien.)

KOLBACH.

—, *Die Anwendung des Kaltgärverfahrens bei der Obstweinbereitung*. Die Kaltgärung bei 5—6° mit besonderen Hefen unterdrückt die Entw. der Bakterien, verläuft

aber langsamer u. ist mit mehr Anstellhefe einzuleiten. Zur Unterdrückung der Apiculatushefen u. Schimmel ist rasche Angärung u. gegebenenfalls Zusatz von SO<sub>2</sub> (50 mg/l) nötig. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 53. 206—07. 3/5. 1932.) GROSZFELD.

**Curt Luckow**, *Verwertung von stichigem Erdbeerwein*. Empfehlung der Verarbeitung zu Fruchtessig. (Wein u. Rebe 13. 468. 1932. Berlin.) GROSZFELD.

**Th. Groeger**, *Weinessigfabrikation auf Bildnern in Spanien*. Als Bildnerfüllung haben sich in südlichen Ländern Mandelschalen an Stelle von Buchenholzspänen sehr bewährt. (Dtsch. Essigind. 36. 153—54. 13/5. 1932. Jativa.) GROSZFELD.

**Curt Luckow**, *Apparaturen für die moderne Geschmacksanalyse von Spirituosen*. Abbildung u. Beschreibung von Kostgläsern besonderer Form für die Prüfung der mit dem Birektifikator erhaltenen MICKO-Fractionen u. für die direkte Verkostung von Edelbranntwein. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 585—89. Brenner-Ztg. 49. 87—88. Dtsch. Destillateur-Ztg. 52. 644—45. 1931. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

**J. Bürgi**, *Zur Bestimmung der höheren Alkohole nach Komarowsky—v. Fellenberg (Mikromethode)*. Arbeitsvorschrift in Anlehnung an das Makroverf. mit Salicylaldehyd. Einzelheiten im Original. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 23. 94—95. 1932. Brunnen.) GROSZFELD.

**J. Ruffy**, *Beitrag zur vorstehender Arbeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erhielt in einigen Fällen gute, mit einem Kirsch schlechte Übereinstimmung mit VON FELENBERG, u. hält daher dessen p-Oxybenzaldehydverf. für geeigneter zu einer Umwandlung in die Mikroform. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 23. 95—96. 1932. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

**S. Pickholz**, *Über einige Anwendungen der Fluorescenzanalyse in der Brauereichemie*. Orientierende Verss. über die Brauchbarkeit der Quarzlampe zur Unters. der Gersten (vgl. ALBRECHT, C. 1927. II. 2480), der Braupeche u. der Bierfarbmittel. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 20—23. 1/1. 1932.) KOLBACH.

**H. Hamburg**, *Über die Tüpfelanalyse und ihre Anwendung in der Brauwasseruntersuchung*. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 23—26. 1/1. 1932.) KOLBACH.

**P. Kolbach**, *Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung des pH in Würze und Bier*. Es handelt sich um eine Methode mit Puffer, bei der in einem Glas: Würze, Indicator u. 0,1-n. Kochsalz u. in einem zweiten: Würze, Indicator u. Pufferlsg. vermischt werden u. hierauf in einem Komparator auf Farbgleichheit geprüft wird. Die zu untersuchende Fl. (z. B. Würze) u. der Indicator befinden sich demnach in beiden Gläsern, so daß mehrere der bei den früheren Methoden möglichen objektiven Fehler (Eiweißfehler, Kolloidfehler usw.) eliminiert werden. Als Pufferlsgg. werden Mischungen von saurem, bernsteinsäurem Natrium mit Natronlauge oder Salzsäure u. als Indicatoren Bromkresolpurpur, Methylrot u. Bromkresolgrün verwendet. Der Salzfehler, den die Indicatoren unter den bei der Ausführung der Methode einzuhaltenden Bedingungen zeigen, wurde bestimmt u. in Korrekturtabellen zusammengefaßt. (Wchschr. Brauerei 49. 81—85. 12/3. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

**Gottfried Jakob**, München-Perlach, *Verfahren zur rascheren Lösung der Hopfenbestandteile*, dad. gek., daß man auf befeuchteten oder gedämpften Hopfen so hohen Preßdruck in einer Förderpreßschnecke einwirken läßt, daß eine Emulsion von Fl. u. Hopfenwertstoffen entsteht. (D. R. P. 550 050 Kl. 6b vom 30/9. 1930, ausg. 9/5. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Anton J. H. Philipsky**, Berlin, *Verfahren zum Altern von Spirituosen und deren Verschnitten, insbesondere von Branntwein*, dad. gek., daß die aus Spirituosen absonderten Extraktstoffe für sich gältert, in bei Spirituosen bekannter Weise entfusselt u. mit entfusselter Alkohol-W.-Mischung verd. werden. (D. R. P. 549 524 Kl. 6d vom 17/11. 1929, ausg. 28/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland**, Berlin, *Verfahren zum Verzuckern von Kartoffeln*, dad. gek., daß man zur Verzuckerung ungemälztes Getreidekorn, z. B. Roggen, Gerste, Weizen, verwendet. (D. R. P. 548 708 Kl. 6b vom 14/6. 1928, ausg. 18/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Fritz Projahn**, Stolberg i. Rhld., *Verfahren zur Herstellung weinartiger Getränke aus Zuckerrüben*, dad. gek., daß der rohe Saft unter Zusatz von bei der Behandlung von Traubenmost bekannter SO<sub>2</sub> erhitzt wird u. unter Steigerung der Siedetemperatur durch Einkochen bis zur Erreichung der gewünschten Saftstärke eingekocht wird, worauf der von allen Abscheidungen getrennte Saft auf die für das herzustellende

Getränk geeignete Saftstärke eingestellt u. in der üblichen Weise mit Hefen, insbesondere Reinzuchthefen, vergoren wird. (D. R. P. 549 334 Kl. 6c vom 10/4. 1930, ausg. 27/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

Eduard Jalowetz, Pilsner Malz. Zsgest. aus vorliegenden, z. T. veröffentlichten Arbeiten, insbes. Gutachten, nebst eigenen Erfahrungen u. Ansichten. Wien: Institut f. Gärungsindustrie 1931. (192 S.) Lw. nn. M. 8.50; S. M. 14.—

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

William Mc K. Martin und W. O. Whitcomb, *Physikalische und chemische Eigenschaften der in Äther löslichen Bestandteile des Weizenmehles in Bezug auf die Backfähigkeit.* Mehle von Marquis-, Kubanka- u. Federationsweizen wurden durch Ä.-Extraktion entfettet. Hierdurch trat eine geringe Backverbesserung ein bei Marquis. Die Erscheinungen sind bei den untersuchten Weizen hinsichtlich Gärverlauf u. Gashaltungsvermögen verschieden. Bedeutende Unterschiede zeigten sich in der Farbe, Viscosität, W.-l. Säuren u. Steringeh. der extrahierten Öle. Zur Backfähigkeit besteht keine sichere Beziehung. Demnach scheint die Kleberqualität mehr von der verschiedenen Zus. des Kleberproteins als von der Ggw. oder Abwesenheit der in Ä. l. Verbb. abhängig zu sein. (Cereal Chemistry 9. 275—88. Mai 1932. Bozeman, Montana.) HAEVECKER.

Walter Wernicke, *Die Mehlbestandteile in ihrer Bedeutung für die Lagerfähigkeit, Teigaussbeute und Gärfähigkeit.* Darst. der Änderungen der Mehlbestandteile beim Lagern u. ihre Beziehungen zu den backtechn. Mehleigg. an Hand einer Lehrbildtafel. (Ztschr. Volksernährung Diätkost 7. 124—27. 20/4. 1932. Berlin.) GROSZFELD.

P. P. Merritt, M. J. Blish und R. M. Sandstedt, *Bericht über die Tätigkeit der A. A. C. C. Bäckerei-Studienkommission.* Unterr. über Teigbehandlung, Gärverlauf, Zusätze, Gebäckvol. u. Verwendung von Teigknet- u. Wirkmaschinen in der Versuchsbackerei. Vff. empfehlen nach der durch Verwendung der Maschinen u. Fortlassen des Zuckers auf 1,5 Stdn. reduzierten Gärzeit Anwendung von KJO<sub>2</sub> anstatt KBrO<sub>3</sub>, wie es in der A. A. C. C.-Methode festgelegt wurde. (Cereal Chemistry 9. 175—238. Mai 1932. Lincoln, Nebraska, Univ. of Nebraska.) HAEVECKER.

W. V. Cruess und V. de F. Henriques, *Versuche über Halbarmachung von Kirschen in „Salzsole“.* Bei der Aufbewahrung in verd. SO<sub>2</sub>-Lsg. mit oder ohne Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub>, Alaun, NaCl oder anderen Härtungsmitteln wird das Zerreißen der Schale besonders durch entstandene freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch höhere Konz. als 0,5% SO<sub>2</sub> hervorgerufen. Günstige Ergebnisse wurden mit 0,3% CaO auf 0,6% SO<sub>2</sub> erhalten. Durch osmot. Wrkg. setzte Zusatz von 5% NaCl oder 20% Zucker die Neigung der Kirschen zum Bersten herab. Ein Weichwerden der Kirschen trat bei 90—100° F leichter ein als bei 60—70°. Besonders prakt. Angaben für Verwendung von fl. SO<sub>2</sub> u. Herst. einer Lsg. für den Handelsgebrauch. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 11. 231—32. April 1932. California, Univ.) GROSZFELD.

Erich Walter, *Die Zuckerauskrystallisation in Fruchtsirupen.* Niedriger Säuregrad, hoher Geh. an Mineralstoffen u. a. der Fruchtsäfte, hoher Aschengeh. des Zuckers, besonders an CaO, begünstigen die Krystallisation, Genußmilchsäure scheint die Keimbldg. zu hemmen. Die Temp. scheint von geringerem Einfluß zu sein. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 53. 221—22. 12/5. 1932. Berlin, SW. 61.) GROSZFELD.

Eduard Jacobsen, *Wieder ein interessanter Beitrag zur Auskrystallisation.* Hinweis auf die C. 1932. I. 2396 referierte Arbeit als Bestätigung eigener Angaben (C. 1931. II. 151), daß nicht notwendigerweise Übersättigung die Ursache des Fehlers ist. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1932. Nr. 15. 3—4. 13/4. 1932. Berlin SW 61.) Gd.

T. Moran, E. C. Smith und R. G. Tomkins, *Verhinderung des Schimmelwachstums auf Fleisch durch Kohlendioxyd.* (Vgl. C. 1932. I. 2249.) Vff. führten Verss. zur Fleischlagerung in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre aus in CO<sub>2</sub>-Konz. von 0, 20, 40, 60, 80 u. 100%. 20% CO<sub>2</sub> genügte, um das Bakterienwachstum zu verhindern, so weit es sich um Mikroorganismen handelte, deren Wachstum überhaupt durch CO<sub>2</sub> zu unterdrücken ist. Das techn. Problem der Konstruktion von Lager- u. Transportvorrichtungen, in denen sich eine Atmosphäre von 20% CO<sub>2</sub>-Geh. unverändert halten läßt, ist noch nicht vollständig gelöst. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 114—16. 8/4. 1932. Cambridge, Low Temperature Research Station.) HAEVECKER.

**F. P. Coyne**, *Die Wirkung von Kohlendioxyd auf das Bakterienwachstum mit besonderer Berücksichtigung der Konservierung von Fisch*. Teil I. Die Verss. mit verschiedenen Stämmen zeigten hemmende Wrkg. bei bestimmten Gruppen, keine bei anderen. Die Wrkg. ist weder durch  $O_2$ -Mangel noch durch  $pH$ -Änderung zu erklären, vielleicht durch Eindringen des  $CO_2$  durch die Zellwand u. Änderung des  $pH$  im Zellinnern, die durch saures Medium allein nicht hervorgerufen wird. Bei der n. Bakterienflora bei Fischen überwiegen Bakterien, die durch  $CO_2$  gehemmt werden, woraus der Nutzen der  $CO_2$ -Behandlung folgt. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 119—21. 8/4. 1932. Aberdeen, Torry Res. Stat.)

GROSZFELD.

**E. H. Callow**, *Gasaufbewahrung von Schweinefleisch und Speck*. I. Kleine Schweinefleischstücke ließen sich unter  $CO_2$  bei  $0^\circ$  2 Monate in gutem Zustande halten. Nach 70 Tagen war der Geschmack des Fleisches besser (zarter) als bei frischem, Gewichtsverlust trat nicht ein. In Luft bei  $0^\circ$  war das Fleisch in 17 Tagen völlig verderben.  $N_2$  bei  $0^\circ$  verhinderte die aerobe, begünstigte aber die anaerobe Zers. u. ist damit für ungepökeltes Fleisch ungeeignet.  $CO_2$  wirkte auch nach Plattenvers. stark hemmend auf das Wachstum aerobe oder anaerobe Kleinwesen. Die Haltbarkeit von leicht gepökeltem grünem Speck bei  $5^\circ$  war in  $CO_2$  mehr als verdoppelt; fast so gut war hier auch  $N_2$ . (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 116—19. 8/4. 1932. Cambridge, Low Temp. Res. Stat.)

GROSZFELD.

**R. Jäckel**, „*Neomoscan*“, ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel für die Milchwirtschaft. Referat über Gutachten betreffend gute Erfolge bei der Verwendung des von der Firma KANTOROWICZ, Berlin-Weißensee, in den Handel gebrachten Mittels *Neomoscan*. (Prakt. Desinfektor 24. 97—99. April 1932. Dresden.)

GRIMME.

**H. A. Treiber, W. A. Wesley und F. L. La Que**, *Korrosion von Metallen durch Milch*. Wirkungen von Arbeitsbedingungen auf die Korrosion in verschiedenen Teilen der Pasteurierungsanlage. Ni ist für Fortleitung u. Aufbewahrung der Milch bei gewöhnlicher Temp., beim Erhitzen auf Pasteurisierungstemp. u. Halten darauf u. zur Kühlung von Milch unter  $18^\circ$  geeignet, nicht zur Kühlung von 63 auf  $18^\circ$ . Der geringe Korrosionsgrad des Ni beruht auf Bldg. einer Schutzhaut infolge Luftübersättigung u. rascher Bewegung (velocity). Bei Abwesenheit dieses Films verläuft die Korrosion des Ni wie üblich, abhängig von Lüftung, Temp. u. Bewegung. Der Zusatz von genügend (12—15%) Cr zu Ni schafft Korrosionsschutz bei süßer Milch unter allen Bedingungen; ebenso ist die 18—8-CrNiFe-Legierung allgemein anwendbar. Blankes Cu u. Neusilber (20 Ni, 75 Cu, 5 Zn) sind mit Vorsicht bei den Endstufen der Milcherhitzung u. den Anfangsstufen der Kühlung zu verwenden. Tabellen, Kurven u. Abbildung des besonderen Prüfapp. im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 339—50. März 1932. Baltimore, National Dairy Products Corp.)

GROSZFELD.

**C. K. Johns**, *Der Einfluß der Alkalität auf die Wirksamkeit von Hypochlorit*. Nach den Verss. ist die Alkalität von Hypochloritlsgg. für Spül- u. Sprühzwecke erheblich höher als sonst zu wählen, wodurch die Korrosion ohne wesentliche Beeinträchtigung der keimtötenden Kraft herabgesetzt wird. Empfehlenswert ist Zusatz von 0,25 bis 0,5%  $Na_2CO_3$ . (Annual Report Internat. Assoc. Dairy Milk Inspectors 20. 197—209. 1931. Ottawa, Central Exper. Farm.)

GROSZFELD.

**S. J. Watson und W. S. Ferguson**, *Untersuchungen zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden*. VIII. *Verdaulichkeit und Futterwert von frischem und künstlich getrocknetem Gras im Vergleich zueinander*. (VII. vgl. C. 1931. II. 3561.) Bei künstlicher Trocknung mit h. Luft von  $200^\circ$  blieb die Verdaulichkeit, abgesehen von leichter Schädigung des Rohproteins, unverändert; mit h. Luft von  $600^\circ$  wurde die Verdaulichkeit des Rohproteins stark geschädigt. (Journ. agricult. Science 22. 235—46. April 1932. Jealotts Hill, Bracknell Berks.)

GROSZFELD.

**S. J. Watson und W. S. Ferguson**, *Untersuchung zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden*. IX. *Die Verdaulichkeit von künstlich getrocknetem Heu*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Nach dem Verf. von LYON (1927), bei dem mit Dampf geheizte Luft von 100 bis  $120^\circ F$  durch den Schober geblasen wird, entstand ein Prod. von viel höherem Futterwert als von gewöhnlichem Heu. Das Verf. ist auch bei schlechtem Heuwetter ausführbar. (Journ. agricult. Res. 22. 247—50. April 1932.)

GROSZFELD.

**W. S. Ferguson**, *Untersuchung zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden*. X. *Eine weitere Untersuchung über den Mineralstoffgehalt einer intensiv behandelten Weide*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Der Mineralstoffgeh. einer solchen Weide glich dem besten Typus einer Weide nach einem anderen Bewirtschaftungssystem u. war höher als das Mittel einer gut kultivierten Weide Großbritanniens. Die jahreszeitlichen Schwankungen an I.

Asche, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hängen vorwiegend von klimat. Einflüssen ab. Trockenheit bewirkt Abnahme von I. Asche, K<sub>2</sub>O u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Korrelation besteht zwischen N u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, zwischen I. Asche u. K<sub>2</sub>O. (Journ. agricult. Science 22. 251—56. April 1932.) Gd.

**S. J. Watson, J. Procter und W. S. Ferguson, Untersuchung zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden. XI. Die Wirkung von Stickstoff auf Ertrag, Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Wiesenpflanzen.** (X. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. des N besteht in früherer Grasproduktion, Erhöhung des Ertrages an Trockensubstanz u. Rohprotein, Ausgleich der Wachstumskurve des Jahres, besonders Unterstützung des Wachstums im Herbst, Erhöhung des Proteingeh. in der krit. Zeit u. hoher Verdaulichkeit des Grases während der ganzen Jahreszeit. (Journ. agricult. Science 22. 257—90. April 1932.)

GROSZFELD.

**Kozo Suzuki, Verdauungsversuch mit Sojabohnenkuchen und Kaoliang bei Geflügel.** Die Verss. an 2 Leghornhähnen ergaben für Sojabohnenkuchen (Kaoliang) folgende mittlere Verdaulichkeit: Organ. Substanz 67,0 (75,3); Rohprotein 84,8 (22,4); Reinprotein 90,7 (27,5); Rohfett 91,8 (65,0); Rohfaser 2,2; N-freie Extraktstoffe 40,7 (85,9)%. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 82—85. Sept./Dez. 1931. Chiba, Imp. Zootechn. Experim. Stat.)

GROSZFELD.

**Hans Schmalfuß und Helene Barthmeyer, Nachweis von Diacetyl und Methylacetylcarbinol in Lebensmitteln.** (Unter Mitarbeit von Heinrich Schaahe.) (Vgl. C. 1932. I. 2195.) Arbeitsvorschrift zum sicheren Nachweis von Diacetyl u. Methylacetylcarbinol in Lebensmitteln. Auch in Kakao, Bier u. Honig wurden die Stoffe nachgewiesen. Die Gerüche von Honig, Bier, Tabak sowie von Kakao, Kaffee u. Butter zeigen unter gewissen Bedingungen Ähnlichkeit. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 283—88. März 1932. Hamburg, Univ.)

GROSZFELD.

**L. Karácsanyi, Untersuchung von Mehlen im filtrierte ultravioletten Licht.** Vf. gibt Beobachtungstabellen von Mehlauszügen unter der Analysenquarzlampe direkt beobachtet, nach Zufügen von alkoh. NaOH, trocken u. naß pekarisiert. Untersucht wurden Weizen- u. Roggenmehle verschiedener Ausmahlung, Gersten-, Hafer-, Mais-, Reis-, Kartoffel-, Bohnen-, Linsen- u. Erbsenmehl. Die Farbnuancen sind mit dem Farbmessdreieck von KRÜGER bestimmt. Fein ausgemahlene Weizen- u. Roggenmehle können im filtrierte ultravioletten Licht, weder trocken noch naß pekarisiert, nicht mit genügender Schärfe unterschieden werden. Etwas bessere Differenzen erhält man nach Zufügen von alkoh. NaOH. Manche Getreide- u. Leguminosenmehle sind trocken oder naß leichter erkennbar, doch ist die Unters. der Auszüge in vielen Fällen zweckmäßiger. Die Capillaranalyse verspricht keinen Erfolg. (Ztschr. ges. Getreidewesen 19. 69—72. April 1932. Budapest, Kgl. Techn. Hochsch.)

HAEVECKER.

**Merl und Beitter, Zur Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee.** Krit. Stellungnahme zu ZÄCH (vgl. C. 1932. I. 758). Nicht quantitativer Verlauf der Maltalextraktion beruht auf Verflüchtigung mit CCl<sub>4</sub> bei zu schneller Dest. Verschwinden des Maltols beim Rösten kann ebenfalls durch Verflüchtigung infolge zu hoher Rösttemp. bedingt sein. Weitere Einzelheiten über die morpholog. Unterscheidung von Malz- u. Gerstenkaffee im Original. (Chem.-Ztg. 56. 308. 16/4. 1932.)

GROSZFELD.

**O. Dafert und M. T. Bollbecher, Über ein schnelles Verfahren zur Bestimmung des Nicotins im nichtfermentierten Tabak.** 2 g trockenes Tabakpulver werden in verschlossener Flasche mit 2 cem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gemischt u. dann mit 40 cem Trichloräthylen unter Zusatz von Talk 2 Stdn. ausgezogen. Durch 30 g des filtrierte Auszuges leitet man 2 Min. Luft, um NH<sub>3</sub> auszutreiben, überschieht mit 10 cem 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dampft auf dem W.-Bade langsam ab, wobei der Boden der Schale stets von Lsg. bedeckt sein soll. Schließlich füllt man auf 10 cem auf, filtrierte u. mißt mit dem Eintauchrefraktometer. Als Vergleichslsg. diente 0,1%ig. Nicotinsulfatlsg. u. 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 63. 331—33. März 1932. Wien, Univ.) Gd.

**Théodor Vassileff, Nachweis und Zählung des Colibacillus in der Milch nach der Neutralrotmethode.** Milch mit Colibazillen liefert in Bouillon mit Neutralrot bei 41,5° in 24 Stdn. einen Umschlag nach Kanariengelb mit grüner Fluorescenz. Die konstante, sehr empfindliche u. fehlerquellenarme Rk. beruht auf Red. des Neutralrot in alkal. Milieu (NH<sub>3</sub>). Zucker stört, auch O<sub>2</sub>, daher ist Anfertigung der Kulturen unter Luftabschluß vorzunehmen. Bei positiver Rk. sind außerdem die Colikeime durch Kultur, biochem. u. spezif. Farbrkk. zu bestätigen. Der Geh. pasteurisierter Milch an Colibazillen war beträchtlich kleiner als bei Rohmilch. Eine Differenzierung frischfäkalen Colikeime von anderen hat für Milch keinen Wert. (Lait 12. 181—95. 318—31. März 1932. Lyon, Ecole vétérinaire.)

GROSZFELD.

**Jacobus Hendrikus Akkerman**, Rotterdam, *Herstellung von haltbaren Trockenprodukten aus Flüssigkeiten, Suspensionen, Emulsionen u. dgl. durch Eindampfen*. Man konz. die betreffende Fl. u. dgl. durch Eindampfen bei 37°, trocknet das Prod., bis der Feuchtigkeitsgeh. weniger als 1/2% beträgt, worauf die M. bei höchstens 85° 20 Min. sterilisiert wird. (E. P. 369 136 vom 8/8. 1931, ausg. 7/4. 1932.) SCHÜTZ.

**Brogdex Co.**, übert. von: **Ernest M. Brogden**, Kalifornien, *Konservieren von Früchten*. Man umhüllt die Früchte mit einer innigen Mischung von wachsartiger Beschaffenheit, z. B. Paraffin, u. mit einem Mineralöl, wobei das Paraffin 30—40% des Prod. beträgt. (Vgl. A. P. 1 692 286; C. 1929. I. 588.) (Can. P. 288 636 vom 6/6. 1924, ausg. 9/4. 1929.) SCHÜTZ.

**Brogdex Co.**, übert. von: **Ernest M. Brogden**, Kalifornien, *Konservieren von Früchten*. Man überzieht die Früchte mit einer fl. Mischung von 5—20% wachstartigem Material, z. B. Paraffin, 15—50% eines verhältnismäßig leichten Mineralöls, das weniger flüchtig ist als Gasolin, 4—10% eines Pflanzenöles, z. B. Cocosöl, 0,5—5% eines schwach verseifenden Mittels, z. B. Borax, u. etwas W. (Can. P. 288 637 vom 6/6. 1924, ausg. 9/4. 1929.) SCHÜTZ.

**Robert Douglas**, Rochester, *Fruchtgelee, Marmelade u. dgl.* Die Früchte werden mit Zucker (60%) u. Pektin (0,4—0,8%) verarbeitet, sterilisiert u. abgekühlt. (Tschechosl. P. 33 471 vom 10/1. 1921, ausg. 25/9. 1930. A. Prior. 14/8. 1913.) SCHÖNF.

**Paul Charles Lemale**, Frankreich, *Herstellung von frischem, konzentriertem und gelatinisiertem Traubensaft*. An Stelle des nach F. P. 709 446 angewandten Traubenmostes wird hier der Saft von anderen Früchten, z. B. Ananas, Citronen, Orangen, Äpfeln, Stachelbeeren u. dgl. in gleicher Weise behandelt. Falls das Prod. nicht genügend Säure enthalten sollte, setzt man dem natürlichen Saft noch Weinsäure vor seiner Konzentrierung zu. (F. P. 39 898 vom 24/3. 1931, ausg. 18/3. 1932. Zus. zu F. P. 709 446; C. 1931. II. 2530.) SCHÜTZ.

**Josef Päßgen**, Köln a. Rh., *Befreien von Kaffeeaufgüssen von Coffein und Röstgiften*. Die Vorr. enthält einen ein akt. Adsorptionsmittel enthaltenden Durchlaufsaum für den Kaffeeaufguß. (Schwz. P. 135 700 vom 4/7. 1928, ausg. 2/12. 1929. D. Prior. 16/12. 1927.) SCHÜTZ.

**Josef Päßgen**, Köln, *Verfahren zum Abscheiden der giftigen Anteile aus dem Tabakrauch* durch Niederschlagen auf feste Adsorptionsmittel, dad. gek., daß man die Adsorptionsmittel mit dem durch Verbrennung nicotinfreier Tabakabfälle gewonnenen Rauch oder anderen Aromastoffen vorbehandelt. (D. R. P. 549 413 Kl. 79c vom 26/5. 1927, ausg. 27/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Roberto Cavalli**, Il controllo del latte. Torino: G. B. Paravia e C. 1931. (200 S.) 16<sup>n</sup>. L. 9.50.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**S. L. Iwanow** und **A. F. Jicharewa**, *Zur Erkenntnis der Pflanzenfette der U. d. S. S. R. IX. Fette der Gattung Paeonia*. (VIII. vgl. C. 1932. I. 1312.) Unters. der A.- u. Ä.-Extrakte der Samen von in verschiedenen Teilen Rußlands wild wachsenden Paeoniaarten. Die Samen enthalten 26,33—41% Fett. Mit Ausnahme von Paeonia albiflora u. P. peregrina, welche einen fl. Ä.-Extrakt ergeben, liefern die Paeoniaarten einen talgartigen Extrakt, der neben Fett ein durch A. extrahierbares Pigment enthält. Nach Vorbehandlung mit A. liefert der Ä.-Extrakt ausschließlich das fl. Fett. Das durch A.-Extraktion der Samen erhaltene Pigment ist von Fetteilchen durchsetzt; es wird durch Säuren tiefrot, durch Alkali grünblau gefärbt. Die Fette der Paeoniasamen geben, mit Ausnahme von Paeonia albiflora, die Hexabromidprobe u. zeigen JZZ. von 127,7—188,4. Der Einfluß des Klimas auf die Fettbeschaffenheit war deutlich ausgeprägt. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39. 33—36. 27/2. 1932. Moskau.) SCHÖNFELD.

**J. S. Long**, *Leinöl*. Vortrag über Gewinnung, Raffination u. weitere Verarbeitung von Leinöl in den Vereinigten Staaten. (Amer. Paint Journ. 16. Nr. 17. 54—62. 8/2. 1932.) SCHÖNFELD.

**B. P. Caldwell** und **J. Mattiello**, *Leinöl. Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beim Erhitzen*. Es wurden die Änderungen von Viscosität, Farbe, D., Mol.-Gew.,  $n_D$  u. JZ. während des Leinölkochens bis auf 329,6° untersucht. Die Viscosität steigt von unter 0,5 bis auf 85 Poise, die D. von 0,925 auf 0,967, das Mol.-



Gew. von 790 bis auf 1600, die  $n_D$  von 1,4800 auf 1,491, die SZ. von 0,445 bis auf 14; die JZ. sinkt von 179,3 bis auf 123; die Farbe nimmt zuerst ab, um dann wieder zuzunehmen. Der Grad dieser Änderungen ist sowohl von der Temp., als auch von der Dauer des Kochens abhängig. Die Gelatinierung ist von Einfluß auf diese Rkk.; sie ruft nicht nur eine starke Viscositätszunahme hervor, sondern das Gel adsorbiert die nicht gelatinierten Moll. u. scheint deren Rk.-Fähigkeit zu verhindern. Das Kochen hat eine Abnahme der Verbrennungswärme des Öles zur Folge (infolge Oxydation). (Ind. engin. Chem. 24. 158—62. Febr. 1932. Brooklyn, Polytechn. Inst.) SCHÖNFELD.

Eveline E. Jones, *Die westafrikanische Ölpalme und die Palmölproduktion.* (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 269—71. 25/3. 1932.) SCHÖNFELD.

Madeleine Roy, *Kryoskopische Untersuchungen am Ricinusöl.* Um das Altern des Ricinusöls zu verfolgen, benutzt Vf. das kryoskop. Verf. Ein bestimmtes Öl gibt in Bzl. u. Nitroblz. andere Werte als in Eg., Äthylbromid u. Acetophenon. Die beiden ersten Lösungsmm. sind daher auszuschließen. Die anderen geben denselben Wert, wenn man die für verschiedene Konz. gefundenen Mol.-Gew.-Werte als Funktionen der Gefrierpunkterniedrigungen graph. darstellt u. die Kurven bis zur Ordinatenachse verlängert. Während nun die relativen Punkte beim Acetophenon auf einer schwach geneigten Geraden liegen, bilden sie bei den beiden anderen Lösungsmm. parabol. Kurven. Daher ist Acetophenon das beste Lösungsm.; auch sein E. ca. 19° liegt günstig. Die Ölproben müssen absol. trocken sein; manchmal ist wochenlanges Verweilen im Vakuum erforderlich, um Gewichtskonstanz zu erzielen. Ein aus marokkan. Ricinus-samen durch Bzl.-Extraktion gewonnenes Öl lieferte ein Mol.-Gew. von 810, ein als Schmiermittel in der Aviatik verwendetes Öl 800, ein in der Pharmazie gebrauchtes Öl 1080. Ein Öl wurde durch Erhitzen mit Cu oder Stahl auf 140° gealtert; in bestimmten Zeitabständen wurden die Konstanten bestimmt. Hier seien nur die Grenzwerte mitgeteilt, nämlich die des ursprünglichen u. die des 60 Stdn. mit Stahl erhitzten Öls: Mol.-Gew. 760 u. 1195; JZ. 84,11 u. 65,09; D.<sup>20</sup> 0,95 568 u. 0,98 648;  $\eta^{20}$  (Viscosität) = 5,76 u. 41,53;  $n_D^{15}$  = 1,4800 u. 1,48 635;  $\tau$  (Oberflächenspannung) = 37,9 u. 39,8 dyn/cm. Daraus folgt, daß die Mol.-Gew.-Bestst. das Altern des Öls zu verfolgen erlauben u. über seinen Polymerisationsgrad Auskunft geben. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1356—58. 18/4. 1932.) LINDENBAUM.

H. Bennett, *Neue neutrale und saure Seifen.* Darunter versteht Vf. die Glykolester der Öl- u. Stearinsäure, deren Verh. bei Herst. von Emulsionen, bei Anwendung in der Textilindustrie usw. besprochen werden. (Drugs, Oils Paints 47. 404—06. April 1932.) SCHÖNFELD.

Josef Augustin, *Schaumvermögen der Seifen.* Es wird die Abhängigkeit des Schaumvermögens von Seifen vom Fettansatz, der Art des verwendeten Alkalis (K- oder Na-Seifen), dem Verseifungsverf. u. den Zusätzen, wie Triäthanolamin, Sulfonaten, Casein, Saponin u. dgl. besprochen. (Soap 8. Nr. 4. 25—27. 69. April 1932.) SCHÖNF.

Kishita Ogawa, *Einfluß einiger Antioxydantien auf die Seifen höher ungesättigter Fettsäuren.* Seifen aus Cottonöl, Sojaöl, Leinöl, Chrysalidöl u. Ölsäure wurden 1 bis 2 Jahre in Abwesenheit von Antioxydantien u. bei Zusatz verschiedener Antioxydantien aufbewahrt u. ihre Veränderung durch Best. der Farbe (im Lovibond), der Hydrolyse der Seifenslgg., der oxydierten Fettsäuren, der JZ., des  $n_D$  u. des Entbastungsvermögens für Seide untersucht. Nach dem Geh. an oxydierten Fettsäuren hatte Thymol das größte Antioxydationsvermögen; es folgen Phenol,  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthol, Hydrochinon, Vanillin, Resorcin, Pyrogallol, Anthracen, Salicylsäure, Benzaldehyd. Nach den beim Waschen von Seide erhaltenen Ergebnissen (die Entbastung ausgedrückt in % Gewichtsverlust der Rohseide nach dem Waschen) war am wirksamsten ein Zusatz von Phenol; es folgen  $\alpha$ -Naphthol, Thymol,  $\beta$ -Naphthol, Resorcin, Hydrochinon, Vanillin, Pyrogallol, Anthracen, Salicylsäure, Benzaldehyd. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 449B—51B. Nov. 1931. Yokohama.) SCHÖNFELD.

P. Bruère und A. Fourmont, *Reaktionen auf die Ranzigkeit von Fetten.* (Vgl. C. 1931. I. 1694 u. 1932. I. 2399.) Die Farbstoffe der Skala von CLARK gehen bei bestimmtem H<sub>2</sub>-Druck, von Vf. durch  $rH_2$  = Mikrogasdruck in Mol ( $rH_2$  = 0 für 1 at,  $rH_2$  = 3 für 0,001 at usw.) bezeichnet, in die Leukoverb. bzw. aus dieser wieder in den Farbstoff über: so liegt dieser Punkt für o-Kresolindophenol bei 19, Thionin 17, Methylenblau 15, Janusgrün 12 (blau) u. 9 (rot), Neutralrot 3. Diese Leukoderivv. färben sich wieder bei Berührung mit ranzigen Fetten, u. zwar um so leichter, je weiter die Ranzigkeit gediehen ist. Für den Vers. entfärbt man in einer besonderen Vorr. (Abbildungen im Original) zunächst eine Lsg. des Farbstoffes in verd. NH<sub>3</sub> mit Zn + Al-

Pulver, gibt dann nach besonderer Vorschrift die Fettslg. in Bzl. unter Luftabschluß hinzu u. beobachtet, ob Entfärbung eintritt. Je nach Ausfall der Rk. wiederholt man dann den Vers. mit einem mehr bzw. weniger empfindlichen Farbstoff. Verss. mit Molkereibutter, Rindsfett, Pflanzenfett u. Margarine zeigten schrittweise Rückfärbung der Indicatoren für  $rH_2$ , je stärker die Ranzigkeit war. Man erreicht bei Butter  $rH_2 = 17$ , ohne daß die Rk. von KREIS positiv wird. Bei Rindsfett wurde die zunehmende Ranzigkeit 3 Monate verfolgt u. mit Janusgrün bei negativer KREIS-Rk. u. sehr schwachem Geruch Blaufärbung erhalten. (Ann. Falsifications 25. 91—97. 132—38. März 1932. Paris, Lab. de Chim. alimentaire aux Invalides.) GROSZFIELD.

**Röhm & Haas Akt.-Ges.**, Darmstadt (Erfinder: **Karl Schottenhammer**, Darmstadt), *Verfahren zur Herstellung von Türkischrotöl und dessen Gemischen*, dad. gek., daß man die Einw. der Säure zunächst bei Temp. bis zu etwa  $40^\circ$  vor sich gehen läßt u. hierauf das Rk.-Gemisch auf noch höhere Temp., z. B. auf  $60^\circ$ , erwärmt. Evtl. wird das sulfonierte Öl vor der Neutralisation mit Mineralöl oder fettem Öl gemischt. Dazu zwei Beispiele. (D. R. P. 549 031 Kl. 12o vom 24/10. 1929, ausg. 22/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Swenson Evaporator Co.**, Harvey, Illinois, übert. von: **Walter L. Badger**, Ann Arbor, Michigan, V. St. A., *Polymerisation von trocknenden Ölen*. Lein- oder chines. Holzöl wird mit großer Geschwindigkeit im Vakuum von einem Standkessel durch eine Anzahl indirekt — mit gesättigtem *Diphenyldampf* — auf  $260^\circ$  geheizter Rohre gedrückt, von denen es erneut in den Kessel zurückgelangt. Das Verf. wird an Hand einer Zeichnung näher erläutert. (A. P. 1 811 290 vom 16/8. 1928, ausg. 23/6. 1931.) ENGEROFF.

**A. E. Dmitriev**, Belgien, *Herstellung einer antiseptischen Seife* unter Zusatz von Holzmehl oder Sägespänen. Die Sägespäne werden einer Gärung unterworfen u. wenn diese im vollen Gange ist, wird Alkali u. Öl zugegeben. Die M. wird gekocht u. zu der gebildeten Seifenmasse werden weitere Mengen Sägespäne zugegeben. (Belg. P. 364 834 vom 26/10. 1929, Auszug veröff. 15/4. 1930.) M. F. MÜLLER.

**E. Moraux**, Brüssel, *Waschmittel*, bestehend aus gleichen Mengen von Na-Perborat oder einem ähnlichen  $O_2$ -abgebenden Mittel u. trockenem  $Na_2CO_3$ . (Belg. P. 361 267 vom 6/6. 1929, Auszug veröff. 19/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Alice Johnson**, London, *Waschmittel für Seide und andere Stoffe*, bestehend aus dem Öl einer duftenden Pflanze, der konz. Lsg. eines flüchtigen Alkalis, in erster Linie Ammoniak, einem Pflanzengummi, vorzugsweise Gummi arabicum, u. W. Als Pflanzenöle werden die aus den Blüten u. die aus den Wurzeln der Lavendelpflanze gewonnenen *Lavendelöle* verwendet. Beispiel: 1 Teil Gummi arabicum,  $\frac{1}{2}$  Teil Lavendelwurzöl u. 14 Teile h. W. werden zusammengemischt u. dann 3 Teile konz. Ammoniakwasser hinzugegeben. Zum Gebrauch wird das Präparat in W. gel. (E. P. 360 039 vom 1/8. 1930, ausg. 26/11. 1931.) SCHMEDES.

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

**W. T. Astbury** und **H. J. Woods**, *Die Molekularstruktur der Textilfasern*. Zusammenfassende Darst. über die Struktur der Cellulose u. Proteine, die Röntgenogramme u. die mechan. Eigg. von Fasern unter besonderer Berücksichtigung neuerer Ergebnisse des Lab. in Leeds an tier. Fasern (Wolle, Haare, Federn). (Journ. Textile Inst. 23. Nr. 2. Transact. 17—34. Febr. 1932. Leeds, Univ.) KRÜGER.

**Buchheim**, *Imprägnol, das Imprägniermittel der Gegenwart und der Zukunft*. Empfehlung von *Imprägnol M.* (Vgl. auch C. 1931. II. 468.) (Prakt. Neuerungen u. Erfahrungen für d. ges. Textil-Veredelungs-Ind. 1932. 10. Beilage zu Dtsch. Färberztg. 29/5. 1932.) FRIEDEMANN.

**Raycott**, *Mottenfest machen. Die Anwendung von Vergasungs- und Abwehrmitteln bei Wollwaren*. Übersicht über die Lebensweise der Kleidermotte. Von den stark ricchenden Abwehrmitteln sind nur *Naphthalin*, *Campher* u. — weitaus am meisten — *p-Dichlorbenzol* wirksam. Von den Vergasungsmitteln ist *HCN* wegen seiner Giftigkeit, *SO\_2* wegen seiner korrosiven Wrkg. auf Metalle, *CS\_2* wegen seiner Brennbarkeit trotz guter Wrkg. bedenklich. Weniger wirksam sind *Gasolin*, *A.* u. *Bzl.* Nicht brennbar u. wirksam sind  $CCl_4$ ,  $C_2HCl_3$  u.  $C_2H_2Cl_4$ . Unter den Wollimprägnierungsmitteln sind neben „*Larvex*“, einem Na-Fluosilicat, die „*Eulane*“, *Eulan W extra* u. *N* für saure,

u. NK für neutrale Bäder der I. G. FARBENINDUSTRIE am wichtigsten. (Canadian Textile Journ. 49. Nr. 9. 29—30. 33. 6/5. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Die Ausrüstung künstlicher Gewebe*. Verschiedene, Glanz u. Griff beeinflussende Kalander sind beschrieben, weiter das Wickeln u. Legen. (Kunstseide 14. 159—60. Mai 1932.) SÜVERN.

—, *Mattierungsmittel für Kunstseide*. Diasmose KS gibt auf Kunstseide eine milde, waschechte u. nicht staubende Mattierung. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 249—50. 18/5. 1932.) FRIEDEMANN.

**Thora C. Marwick**, *Die Struktur der Wollfaser*. Röntgenogramme von Cotswold-Wolle bestätigen die Annahme, daß die Wollfaser aus sehr kleinen Krystallen aufgebaut ist, die 10—20-mal länger als breit sind. Bei der Dehnung von Wolle bis ca. 100% unter Einw. von Dampf ändert sich die Krystallstruktur. Wird die Dehnung ohne Zuhilfenahme von Dampf vorgenommen — 70% Dehnung läßt sich in k. W. erreichen — so ist die Umwandlung vollkommen reversibel; die ungestreckte  $\alpha$ -Form entsteht sofort wieder aus der gestreckten  $\beta$ -Form, wenn die Spannung entfernt wird u. die Faser zu ihrer ursprünglichen Länge zurückkehrt. Durch geeignete Dampfbehandlung kann die  $\beta$ -Form permanent gemacht werden (Dauerwellen!). Abb. von Strukturmodellen der ungestreckten u. gestreckten Faser. Bei ersterer sind die Polypeptidketten in eine Reihe von Sechsecken (Pseudodiketopiperazinringe) gefaltet; Strecken öffnet diese Ringe in die üblichen geraden (bzw. Zickzack)-Ketten. (New Zealand Journ. Science Technol. 8. 170—73. Dez. 1931.) KRÜGER.

**F. Prochaska**, *Ein Beitrag zur Wäscherei der Rohwolle*. Technik der neuzeitlichen Wollwäscherei. (Monatsschr. Textil-Ind. 47. 57—59. 80—81. April 1932.) FRIEDE.

**Kam**, *Bleichen von Wolle*. Bleichen von Wolle mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder KMnO<sub>4</sub> u. mit Bisulfitt. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 208. 24/4. 1932.) FRIEDEMANN.

**Russina**, *Chlorieren von Wolle und Wollschädigung*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß beim Chlorieren von Wolle das Aktivchlor in HCl übergeht. Bei Verss. mit verschiedenen Cl<sub>2</sub>-Konz. in verschiedenen Flottenvoll. bei jeweils gleicher Wollmenge sinkt der Aktivchlorgeh. auf einen bestimmten Prozentsatz, der abhängig ist vom Flottenvol., nicht aber der Badkonz. Für die Ermittlung von Wollschädigungen ist die Naßfestigkeit viel kennzeichnender als die bisher nur festgestellte Trockenfestigkeit, was durch Verss. dargetan wird. Beim Behandeln mit Alkalilsg. nimmt die Menge der herausgel. Sulfide bzw. des herausgel. S, sofern die Laugenkonz. genügend tief bleibt, immer weiter zu, während auch nach Tagen Einw. die Biuretrk. negativ bleibt. Ein Verf., abgebaute Wollsubstanz durch Auslaugen mit KOH-Lsg. u. N-Best. nach KJELDAHL oder Oxydation mit CrO<sub>3</sub> nachzuweisen, wird mitgeteilt. Bei Säurebehandlung verstärkt sich die Schädigung der Wolle mit zunehmender Säurekonz., längere Kochdauer ist schädlicher als stärkerer Säurezusatz u. kürzere Kochdauer. Beim Chlorieren war auch bei hohem Cl<sub>2</sub>-Verbrauch eine Schädigung der Naßfestigkeit nicht zu erkennen, nach dem Auslaugen mit KOH-Lsg. wurde die Biuretrk. erhalten. (Melliands Textilber. 12. 404—06. 13. 207—09. April 1932.) SÜVERN.

**W. Silversparre**, *Die Einwirkung der Zellstoff- und Papierfabrikation auf die umgebenden Gewässer*. Es wurde festgestellt, daß die Sulfitablauge aus der Sulfitspiritusfabrik keine Sauerstoffabsorption veranlaßt. Dagegen absorbieren die abfallenden Zellstofffasern merklich Sauerstoff u. können somit bewirken, daß in h. Sommertagen die Fische massenhaft wegen des Sauerstoffmangels absterben. Die sauerstofffreien Zellstoffablagerungen in Gewässern sind sehr gefährlich, wenn sie in Bewegung kommen, besonders wenn sie ein p<sub>H</sub> um 3,75 zeigen. Die Ablaugen sollten in besondere Teile der Gewässer abgeleitet werden, evtl. nach Neutralisation mit Kreide, weil bei schwach alkal. Rk. die Bakterien Stickstoff binden können. Die von Zellstoffablauge für Fische verursachte Gefahr wäre dann beseitigt. (Pappers- och Trävarutidskr. Finland 1932. 104—12. 15/2. Mänttä.) ROUTALA.

**B. Skogström**, *Sulfitkochen mit Calorisator*. Bericht über die Anwendung des BROBECK-Calorisators in der Toppila-Zellstoffabrik. Zur Erwärmung wird Dampf von 2,5 atü u. 140° Temp. angewandt. Die Höchsttemp. bei der Kochung, 125°, wird in 8—10 Stdn. erreicht. Man bekommt eine gleichmäßige, sehr feste Sulfitzellstoffmasse in sehr guter Ausbeute. (Pappers- och Trävarutidskr. Finland 1932. 66—76. 31/1. Toppila.) ROUTALA.

**Wilhelm Steuer**, *Zur Untersuchung von Sulfitektensäuren*. Unstimmigkeiten bei der Best. der freien SO<sub>2</sub>, bedingt durch teilweise Verflüchtigung u. Oxydation zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. durch den unscharfen Umschlag von Indicatoren bei gegasten, organ. Säuren ent-

haltenden Kochsäuren, lassen sich vermeiden, wenn man von vornherein zu der Säure  $H_2O_2$  zusetzt, das  $H_2SO_3$  augenblicklich zu der starken, nicht flüchtigen  $H_2SO_4$  oxydiert. — Methode I: Titration der Gesamtsäure in 3,2 cem Kochsäure mit  $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. — Zur Best. der freien Säure in 50—100 cem W., das mit 10 Tropfen 10%ig.  $H_2O_2$ -Lsg. u. 10 Tropfen Methylorange versetzt u. bis zum bleibenden gelben Umschlag mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisiert wird, 3,2 cem Kochsäure hineinpipettieren, mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf Gelb titrieren. — Methode II: Best. der ganz freien  $SO_2$  nach OEMAN unter Benutzung von Bromphenolblau als Indicator u. einer Vergleichslsg. (Titrationswert a); Zusatz von ca. 10 Tropfen  $H_2O_2$  u. Titration der gelben Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zum Farbton der Vergleichslsg. (Titrationswert b). Titrationswert b), mit 2 multipliziert, gibt unter Kommaverschiebung nach links den %-Geh. an Gesamtsäure. %-Geh. an gebundener Säure ( $\frac{1}{10}$  [b-a]). (Papierfabrikant 30. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 253—55. 10/4. 1932. Cunnersdorf.) KRÜGER.

**Karl Risch**, *Über Dehnungs- und Quellungserscheinungen bei Kunstseide*. Wertvolleren Einblick in die Änderungen der Eigg. der Kunstseide bei zunehmendem Feuchtigkeitsgeh. als durch Festigkeitsprüfung erhält man, wenn man Belastungsdiagramme bei verschiedener Luftfeuchtigkeit aufnimmt. Ein Dynamometer, das das Diagramm automat. aufzeichnet, liefert die Firma GOODBRAND in Manchester. Aus dem Belastungsdiagramm sieht man, daß die Dehnung bei zunehmender Belastung nur langsam, von einem bestimmten Punkt an viel schneller zunimmt. Der Knickpunkt, die Elastizitätsgrenze, liegt bei verschiedenen Kunstseiden nicht an derselben Stelle. Bei stärker dehnbarer Kunstseide wird die Elastizitätsgrenze früher erreicht, sie wandert bei zunehmendem Feuchtigkeitsgeh. gegen niedrigere Belastung. Zu unterscheiden sind 3 verschiedene Arten Dehnung: die elast., die reversible, die in nassem Zustand rückgängig wird, u. die bleibende, die auch durch wiederholtes Benetzen nicht rückgängig zu machen ist. Bei den Dehnungsvorgängen spielt die Zeit, während der man die belastende Kraft einwirken läßt, eine große Rolle. Ganz analog verläuft die Verkürzung eines überdehnten Fadens, wenn man ihn ohne Belastung hängen läßt. Bleibende Verdehnung kann die Farbaufnahmefähigkeit herabsetzen, Verminderung der Farbstoffaufnahme zeigt sich auch, wenn der Kunstseidefaden beim Färben unter Spannung ist. (Melliands Textilber. 13. 209—10. Kunstseide 14. 167—71. 1932. St. Gallen.) SÜVERN.

**Wolfgang Stahl**, *Die Glanztrübung der Acetatkunstseide in heißen Bädern*. (Melliands Textilber. 13. 200—201. April 1932. — C. 1932. I. 893.) SÜVERN.

**A. Jasiček**, *Über die Dauerfestigkeit von Viscosestreckspinnseide im Vergleich zu ihrem statischen Reißwert*. Die Ergebnisse von stat. Zugverss. u. Dauer-Schwingfestigkeitsverss., die mit unorientierter grobfädiger Viscoseide der Glanzstoff-Fabrik St. Pölten u. mit orientierter feinfädiger Viscoseide, Agfa-Travisside, ausgeführt wurden, werden mitgeteilt. Bei der grobfädigen Seide konnten in dem Dauerbruch querliegende Kerben festgestellt werden, die orientierte Seide zeigte stufigen Bruch, der in seinem äußeren Ende noch Spuren eines Fließens erkennen läßt, Kerben sind minder deutlich. (Melliands Textilber. 13. 239—42. Mai 1932. Wien.) SÜVERN.

**Heinrich Pincass**, *Der Einfluß der Spinnbäder auf die Qualität von Viscosekunstseide*. An Beispielen wird gezeigt, wie vielfache Abänderungen der Zus. der Spinnbäder möglich sind, wie verschiedenartig deren Wrkg. sein kann u. zu welchen Qualitätsunterschieden sie führen. Die Müllerbäder machen anderen Bädern Platz, unter denen dem LILJENFELDSchen Spinnbad die größten Zukunftsmöglichkeiten offenstehen. (Melliands Textilber. 13. 202—03. April 1932.) SÜVERN.

**Elizabeth S. Weirick**, *Das Textilprüfungslaboratorium*. Aufgaben, Arbeiten u. Aufbau eines Textil-Prüfungslaboratoriums. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 154—59. 29/2. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Die relative und absolute Dauer der Webstoffe*. Reißlänge ist nicht Zugfestigkeit, u. Zugfestigkeit ist nicht Dauerhaftigkeit. Alle Regeln, die auf jener falschen Grundlage fußen, müssen tritometr. richtiggestellt werden. Ein hierfür geeigneter App., der mit konstant rauher Fläche unter regelbarem Druck u. Geschwindigkeit in den Prüfling ein Loch konstanter Größe in gemessener Zeit wetzt, wurde geschaffen. (Melliands Textilber. 13. 188—91. April 1932.) SÜVERN.

**W. F. A. Ermen**, *Die Prüfung von Baumwolle auf ihren Mercerisationsgrad*. Da der Glanz einer mercerisierten Ware von der Baumwollqualität mit abhängt, ist eine objektive Prüfung des Mercerisationsgrades oft nötig. Die sicherste Probe ist die mikroskop. Prüfung auf vollkommen gequollene Fasern: bei gut mercerisierter Ware müssen alle Fasern gequollen sein. Vf. beschreibt eine prakt. Vorr. zum Schneiden

der Muster mit Hilfe zweier Rasierklingen. Gute Resultate gibt die vergleichende Anfärbung unmercerisierter, voll mercerisierter u. zu prüfender Muster mit *Chlorazolhimmelblau FFS*. Besser noch ist die Behandlung mit J-JK nach HÜBNER (Chem.-Ztg. 32 [1908]. 220), bei der mercerisierte Baumwolle am stärksten blau gefärbt bleibt. Vf. hat diese Methode verbessert (C. 1931. II. 1080), indem er die mit J-JK behandelten Muster mit einer 1%ig. kochenden Lsg. von *Indigosol O4 B* behandelte; die Muster färben sich proportional ihrer J-Färbung indigoblau an. SCHWERTASSEK (C. 1931. II. 1080) hat eine Methode zur Titration des von Baumwolle aufgenommenen J ausgearbeitet; diese Methode kann mit der Indigosolanfärbung verbunden werden, wobei man sich aber einer k. Lsg. von *Indigosol OR* bedient. Die Methode wird dann genau beschrieben. (Textile Colorist 54. 227—29. April 1932.) FRIEDEMANN.

**E. Graap**, Über die Kalkbestimmung in Sulfittlauge. Vf. hat früher (vgl. C. 1929. II. 1099) den Kalkgehalt von Sulfittlauge bestimmt, indem er den Gesamtkalk mit überschüssiger Oxalsäure fällte, die freierwende  $\text{SO}_2$  wegkochte u. die nicht verbrauchte Oxalsäure mit Phenolphthalein u.  $\text{NaOH}$  zurücktitrierte; er fand so den an Bisulfit gebundenen Kalk. SCHWALBE-SIEBER haben nun vermutet, daß beim Wegkochen  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  oxydiert werden u. so Fehler ergeben könnte. Da dies möglich ist, so wurde die  $\text{SO}_3$ -Best. nach SCHWALBE-SIEBER in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ausgeführt u. zum Vergleich unter Zusatz von 0,1 n. Oxalsäure nach GRAAP. Es ergab sich, daß bei Weglassen der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ein Fehler von 0,01%  $\text{SO}_3$  entsteht; der Analysenfehler bei der Oxalsäuremethode von GRAAP ist 0,002—0,005%, also innerhalb der möglichen analyt. Genauigkeit. (Papierfabrikant 30. Nr. 18. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 289—90. 1/5. 1932.) FRIEDEMANN.

**Anna Resseguier**, Österreich, Imprägnieren von Stoffen, Geweben, Trikots u. dgl. mit Kautschuklösung. Um Kleidungsstücke oder Wäsche gegen die Einw. von Schweiß zu schützen, soll man die dem Körper zugewendete Seite des Stoffes mit einer Kautschuklsg. imprägnieren, der Farb- oder Duftstoffe zugesetzt sind. Die Lsg. wird zweckmäßig mit Hilfe einer Spritzpistole aufgebracht. Man kann entweder den zugeschnittenen Stoff, oder das schon fertig genahte Kleidungsstück der Behandlung unterwerfen. (F. P. 720 627 vom 25/7. 1931, ausg. 22/2. 1932. Oc. Prior. 17/11. 1930.) BEIERSD.

**Standard Oil Co.**, übert. von: William J. Mc Gill, Whiting, Indiana, Mottenmittel, bestehend aus einer Rotenon enthaltenden Lsg. Der wirksame Bestandteil von Derris-Pflanzen wird in einem flüchtigen organ. Lösungsm., wie Petroleumnaphtha, gel. Unschädlich für den Menschen u. warmblütige Tiere. (A. P. 1 854 948 vom 7/11. 1927, ausg. 19/4. 1932.) GRÄGER.

**A. Gallina**, Hódmezővásárhely, Verfahren zur Herstellung von Campherkugeln. Aus Plumbum carbonicum (900 g), Calcium carbonicum praeccipitatum, Ammonium chloratum u. Camphorum raf. (je 20 g) wird mittels konz. A. u. wenig W. ein gießfertiger Brei hergestellt, in Kugelformen gegossen u. im Exsiccator mittels  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{CaO}$  entwässert. (Ung. P. 86 955 vom 23/8. 1923, ausg. 1/5. 1931.) G. KÖNIG.

**Hermann Rosenberg**, Berlin, Verfahren zur Wiedergewinnung gebrauchter Wirkwaren als Garn, 1. dad. gek., daß die Waren mit Chemikalien behandelt werden, die den Verbindungsfaden aus Baumwolle oder anderen Pflanzenfasern zermürben, bevor sie auf das zur Erzeugung des Gewirkes selbst benutzte Material (Seide oder Schafwolle) eine schädigende Wrkg. ausüben, worauf die Naht aufgerissen wird. — 2. dad. gek., daß man die Waren in einer Trommel auf etwa 50—60° erwärmt u. dann in die Trommel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfe einleitet u. so lange einwirken läßt, bis sie den Stoff der Naht zermürbt haben, den für die Herst. des gewirkten Stoffes selbst benutzten Werkstoff aber noch nicht angreifen. (D. R. P. 543 600 Kl. 25 a vom 25/9. 1930, ausg. 8/2. 1932.) ENGEROFF.

**Takamine Ferment Co.**, West Virginia, übert. von: Jokichi Takamine jr. und Hilda Takamine, Ridgewood, V. St. A., Entbasten von Seide. Man behandelt die Seide in Form von Strängen oder Textilien in einem geschlossenen Behälter unter Druck u. Wärme mit ständig bewegtem W., seift, wäscht u. entsäuert. (A. P. 1 815 279 vom 29/11. 1927, ausg. 21/7. 1931.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Hagedorn und Berthold Reyle, Dessau), Darstellung von Mischestern oder Atherestern der polymeren Kohlenhydrate durch Umsetzung von noch freie OH-Gruppen enthaltenden Derivv. der polymeren Kohlenhydrate mit organ. Säurehalogeniden in Abwesenheit von halogenwasserstoffbindenden Mitteln, 1. dad. gek., daß man unter Ausschluß

von W. arbeitet u. das entstehende Veresterungsprod. der Einw. des sich gleichzeitig bildenden Halogenwasserstoffs entzieht. — 2. dad. gek., daß man die Veresterung bei vermindertem Druck oder unter Durchleitung eines indifferenten Gases durchführt. — 3. dad. gek., daß man die Veresterung in Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels durchführt, das nur das Säurehalogenid, nicht aber das polymere Kohlenhydrat u. das aus ihm entstehende Deriv. löst. — Z. B. werden 100 g faserförmige Oxäthylcellulose in eine Lsg. von 300 g Acetylchlorid in 2 l Petroläther eingebracht; die Mischung läßt man mehrere Tage bei Raumtemp. stehen. Das äußerlich unverändert gebliebene Fasermaterial ist dann in *Oxäthylcelluloseacetat* umgewandelt. — Weitere Beispiele behandeln die Herst. von *Mischestern aus hydrolysiertem Celluloseacetat u. Cocosfettsäurechlorid* sowie aus *Acetatseide u. Buttersäurechlorid* u. von *Oxypropylcellulosebutyrat* aus Oxypropylcellulose u. Buttersäurechlorid. Weiterhin werden als Ausgangsstoffe Stärke, Dextrin, Agar-Agar sowie ihre aliph., araliph. u. arom. Äther u. Oxyäther, Ester, Ätherester u. Mischester, die noch rk.-fähige OH-Gruppen besitzen, angeführt. Als Acidylierungsmittel können für das Verf. allgemein die niederen oder höheren substituierten oder nicht substituierten aliph. oder alicycl. Carbonsäuren verwendet werden. Die nach dem Verf. hergestellten Prodd. können in bekannter Weise zur Herst. von Filmen, Kunstfäden, Lacken, elektr. Isoliermassen, Verbundglas, Kunstleder, Klebstoffen usw. dienen. (D. R. P. 548 457 Kl. 12 o vom 5/6. 1930, ausg. 12/4. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Hagedorn, Dessau), *Herstellung von Oxalkylcelluloseestern*, dad. gek., daß man auf Oxalkylcellulose in Abwesenheit von Katalysatoren u. Verdünnungsmitteln bei erhöhter Temp. Anhydride einbas. organ. Säuren einwirken läßt. — Dabei reagieren sowohl die noch freien OH-Gruppen der Cellulose wie auch die OH-Gruppen der Seitenketten. Für das Verf. eignen sich besonders die durch Einw. von Alkylenoxyden auf Alkalicellulose erhaltenen Oxalkylcellulosen. Z. B. wird die aus Alkalicellulose u. Äthylenoxyd erzeugte Oxäthylcellulose  $2\frac{1}{2}$  Stdn. mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt. Aus der erhaltenen klaren viscosen Lsg. wird nach dem Abkühlen mit W. *Oxäthylcelluloseacetat* gefällt. Der Ester ist in Aceton l. u. bildet Filme von guter mechan. Festigkeit u. geringer Wasserempfindlichkeit. In entsprechender Weise werden aus Oxypropylcellulose u. Buttersäureanhydrid acetonl. *Oxypropylcellulosebutyrat*, aus Oxybutylcellulose u. Cocosfettsäureanhydrid ein *Cocosfettsäureester der Oxybutylcellulose* (l. in Ä., Äthylacetat, arom. u. chlorierten aliph. KW-stoffen), aus Dioxypopylcellulose u. Essigsäureanhydrid acetonl. *Dioxypopylcelluloseacetat*, aus Oxäthylcellulose u. Naphthensäureanhydrid ein *Naphthensäureester der Oxäthylcellulose* (l. in arom. u. chlorierten aliph. KW-stoffen), aus Oxypropyloxybutylcellulose u. Benzoesäureanhydrid ein *Benzoestäureester der Oxypropyloxybutylcellulose* (l. in Chlorkohlenwasserstoffen) erhalten. (D. R. P. 549 648 Kl. 12 o vom 20/11. 1929, ausg. 29/4. 1932.) R. HERBST.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zur Veränderung der Oberfläche von Kunstseide*, insbesondere aus *Cellulosederivaten*, dad. gek., daß der feucht-plast. Faden während des Koagulierens im Spinnstschacht, beim Umspulen oder Zwirnen mit einem Strahl fein verteilter Stoffe, z. B. Mattierungsmitteln, Metallpulver, Farbstoffen, *Leuchtfarben*, Kunst- oder Naturfasern, gegebenenfalls emulgiert in organ. Lösungs- oder Weichmachungsmitteln (Aceton, Aceton-W., Triacetin, Äthylacetat, Diacetonalkohol) angeblasen wird. Man kann die Fäden auch gesondert anfeuchten u. durch die festen Stoffe laufen lassen. Erfolgt die Behandlung innerhalb des Trockenspinnstschachtes, so bewirkt man durch eine besondere Vorr., daß die Verdampfung des Lösungsm. kurz hinter der Düse nur in mäßigem Umfang erfolgt. Die dafür erforderliche App. wird an Hand einer Zeichnung näher erläutert. (F. P. 701 871 vom 18/8. 1930, ausg. 16/3. 1931. E. Prior. 5/9. 1929.) ENGEROFF.

Benno Borzykowski, Herzberg, *Kunstfasern aus Viscose* werden hergestellt durch Verspinnen von frischer oder unreifer Viscose mit 10—15% Cellulosegeh. im schwach sauren, stark salzhaltigen Fällungsbad; nach der Koagulation, aber vor der Hydratation werden die Fasern gezwirnt. (Poln. P. 13 058 vom 21/3. 1930, ausg. 20/3. 1931.) SCHÖNFELD.

Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu Sp. Abc., Warschau, *Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs aus Viscoseseidespulen*. Die Vorr., in der sich die Spulen befinden, wird erst mit k. W. überdeckt, dann die Vorr. hydraul. verschlossen u. h. W. schwach eingedrückt, daß das überschüssige W. über den Rand der Kufe

austreten kann. Das h. W. ruft beim Vermischen mit dem k. W. ein Verdampfen des CS<sub>2</sub> hervor, der einem Kondensator zugeführt wird. Es wird dadurch Bldg. von explosiven CS<sub>2</sub>-Luftgemischen vermieden. (Poln. P. 13 086 vom 21/6. 1930, ausg. 20/3. 1931.) SCHÖNFELD.

Alfred Nowak, Chemische Holzverwertung. Zugl. 4. Aufl. von Josef Bersch: „Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege“. Wien u. Leipzig: Hartleben 1932. (VIII, 303 S.) 8°. = Chemische-technische Bibliothek. Bd. 394. M. 9.—; geb. M. 10.—.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Fritz Zetzsche und Oskar Kälin, *Eine Methode zur Isolierung des Polymerbitumens (Sporenmembranen, Kutikulen usw.) aus Kohlen*. VII. Mitt. zu: *Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen*. (VI. vgl. C. 1932. I. 3245.) Krit. Angaben der verschiedensten Aufschlußverf. zur Gewinnung von Polymerbitumen aus Kohlen. Vorteile der von Vf. vorgeschlagenen Methode durch Einw. von rauchender HNO<sub>3</sub> auf die Bromprodd. der Kohlenproben. Genaue Arbeitsvorschrift. Ergebnisse für eine Reihe von Braun- u. Steinkohlen. Abbildungen. (Braunkohle 31. 345—51. 363—66. 21/5. 1932. Bern.) BENTHIN.

W. Gropp und Hans Bode, *Über die Metamorphose der Kohlen und das Problem der künstlichen Inkohlung*. Nach allgemeinen Ausführungen über die bisher bekannt gewordenen Ansichten betreffend das Wesen des Inkohlungsprozesses wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglichte, in Anlehnung an die natürlichen Verhältnisse feste Brennstoffe unter Drucken bis zu 2000 at zu erhitzen, ohne daß etwa freiwerdende Dest.-Prodd. entweichen können. Mit dieser Apparatur wurden Cellulose, Holzarten, Huminsäuren, Torfe u. Braunkohlen bei Höchsttemp. bis 300° künstlich inkohlt. In allen Fällen nahmen die flüchtigen Bestandteile ab, der fixe Kohlenstoff zu. Der W.-Geh. verringerte sich, bei manchen Proben bis zu Steinkohlenwerten. Bei der Metamorphose der festen Brennstoffe ist die Temp. der Hauptfaktor; bis 300° konnte jedoch nur eine Umwandlung in typ. Braunkohlen, nicht aber in Steinkohlen erreicht werden. Der Druck hat lediglich die Aufgabe, die Bldg. von Schwelprodd. zu verhindern. Es ist hierzu ein Mindestdruck erforderlich, der von den überlagernden Gebirgsschichten ausgeübt werden muß. Die Zeit hat untergeordneten Einfluß. Die Vers.-Dauer lag zwischen 6 u. 48 Stdn., u. reichte zu den metamorphen Veränderungen aus; eine lignit. Braunkohle war schon nach 12 Stdn. in hochglänzende Pechkohle umgewandelt. Unabhängig vom Humifikationsgrad der Ausgangsmaterialien entstehen grundsätzlich gleichartige Prodd., deren Beschaffenheit jedoch von der chem. Natur der Ausgangsstoffe stark abhängt. Ligninreiche Substanzen lieferten stärker glänzende Kohlen als ligninarme. Aus Cellulose entstand eine matte, harte u. zähe Kohle von muscheligem Bruch. Die Veränderungen bei der künstlichen Inkohlung wurden auch mkr. untersucht. Die Vers.-Ergebnisse werden mit denen von PETRASCHKE, BERGIUS u. BERL zu den gleichen Fragen krit. verglichen. Die von ERDMANN angegebene Grenztemp. von 325° zwischen Braun- u. Steinkohlenbdg. entspricht den Beobachtungen der Vf. (Braunkohle 31. 277—84. 299—302. 309—13. 30/4. 1932. Berlin.) SCHUSTER.

B. Hofmeister, *Der Entgasungsverlauf bei Kokskohlen*. Der Entgasungsverlauf wurde durch Wägen der Kohlen während des Dest.-Vorganges über das gesamte Temp.-Gebiet bis 900° ermittelt. Die Summenkurven aller untersuchten Kohlen zeigen mit einer Ausnahme übereinstimmenden Verlauf; wird die Menge der Entgasungsprodd. in % der Gesamtentgasung bis 900° ausgedrückt, so streuen die Kurven nur wenig. Die Unterschiedskurven zeigen zwischen 400 u. 450° — wieder mit einer Ausnahme — die höchste Gasentw. Da für die Bldg. des Kokes die Verteilung der Gasentw. auf Vor-, Mittel- u. Nachentgasung wichtig ist, wurden die Bildsamkeitskurven ermittelt. Kohlen mit starker Nachentgasung liefern kleinstückigen Koks, solche mit geringer Nachentgasung groben Gießereikoks. Der Entgasungsverlauf einschließlich der plast. Zone ändert sich mit der Verkokungsgeschwindigkeit. Mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit verschieben sich die Maximalpunkte der Entgasung u. der plast. Zone in höhere Temp.-Gebiete. Kohlen mit ausgesprochen hoher Vorentgasung müssen, um einen guten Koks zu liefern, rascher verkocht werden als solche mit starker Nachentgasung. Die Unterschiede in den koksbildenden Eigg. lassen sich bereits an Schwelkoksproben der zu prüfenden Kohlen erkennen. Mit der Verkokungsgeschwindigkeit, die durch die Ofentemp. beim Einsetzen der Kohle gekennzeichnet wird, steigt auch der Treibdruck. (Glückauf 68. 405—11. 30/4. 1932. Waldenburg.) SCHUSTER.

**Piero Salerni**, *Tieftemperaturverkokung nach Salerni*. (Vgl. C. 1932. I. 2406.) Ausführliche Beschreibung des Verf. (Gas World 96. 255—58. Fuel 11. 91—101. März 1932.)

SCHUSTER.

**W. E. Rakowski** und **P. M. Ioffe**, *Prinzipien der Entphenolung und Phenolabscheidung bei der Teerverarbeitung*. Krit. Übersicht der zur Entfernung der Phenole aus Teerölen vorgeschlagenen Verf. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 8. Nr. 19. 7—13. 1931.)

SCHÖNFELD.

**O. Kruber**, *Beiträge zur Kenntnis des Rohbenzols und der chemischen Vorgänge bei seiner Krubung*. Die Arbeit wurde bereits vor 10 Jahren ausgeführt. Es werden offene u. cycl. Olefine, wie n-Hexylen u. n-Heptylen, ferner Tetra-, wahrscheinlich auch Dihydrobenzol als Begleiter des Bzl. im Steinkohlenteer nachgewiesen. Ihr Verhalten allein u. neben Thiophen wird besonders hinsichtlich der Verschiedenartigkeit der Harzbdg. bei der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination des Bzl. untersucht, — Waschvers. von künstlichen Gemischen von Bzl. mit Cyclohexen, Heptylen u. Cyclopentadien u. a. führten zu den bei der Wäsche von Rohbz. beobachteten charakterist. 3 Harztypen. (Brennstoff-Chem. 13. 187—90. 15/5. 1932.)

NAPHTALI.

**Weissenberger**, *Das Tetralinverfahren zur Naphthalinbeseitigung und zum Rohrleitungsschutz*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. I. 2959 referierten Arbeit. (Vgl. auch SCHUSTER, C. 1930. II. 3223.) (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 12. 78—82. März 1932.)

NAPHTALI.

**Jens Rude**, *Wassergaserzeugung aus staubförmigen Brennstoffen*. Kuppelung eines wechselbetriebenen Staubvergasers mit einem üblichen Wassergenerator für Grobkoks unter Einschaltung des Staubvergasers an Stelle des Abhitzekeessels. Wärmetechn. Grundlagen des Verf. (Braunkohle 31. 293—98. 23/4. 1932. Oslo.)

SCHUSTER.

**Charles H. Smith** und **Brad Mills**, *Moderne amerikanische Absorptionsanlage zur Verarbeitung von Burmagas*. Vff. beschreiben an Hand von Bildern die genaue Arbeitsweise der Benzingewinnung aus Naturalgas in einer Anlage, die von der BURMA-OIL-Co. errichtet wurde. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 266—68. April 1932.)

K. O. MÜLLER.

**I. N. Beall**, *Die Rektifikation von Naturgaskondensaten*. III. (II. vgl. C. 1932. I. 3522.) An Hand von Diagrammen u. tabellar. wiedergegebenen Arbeitswrt. bespricht Vf. die Trennung von Gemischen von Naturgaskondensaten. Genaue Beschreibung der Arbeitsweise u. mathemat. Ableitung im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 297—302. April 1932.)

K. O. MÜLLER.

**H. M. Heyn**, *Verflüssigtes Erdölgas*. Schilderung der techn. Verwendung des in den Handel kommenden (hauptsächlich aus Propan u. Butan bestehenden) verflüssigten Erdölgases, das als techn. Heizgas ständig an Bedeutung gewinnt. Eine Anlage für Butangas oder Butan-Luftgas wird nach Skizze beschrieben. (Fuels and Furnaces 10. 273—76. Heat Treating Forging 18. 191—93. April 1932.)

NAPH.

**F. E. Bartell** und **F. L. Miller**, *Verdrängung von Erdöl und Benzol aus Quarzsand durch wässrige Lösungen*. (Vgl. C. 1928. II. 918 u. 1511.) Zweck der Unters. war, die Funktion der verdrängenden Stoffe bei der Verdrängung von Erdöl aus Ölsanden zu ermitteln. — Weder die Oberflächenspannung der Fl., noch die Zwischenflächenspannungen im System Fl.-Fl. sind aber die wesentlichen Faktoren. Die eigentlich verdrängenden Agenzien sind anscheinend solche, die die Zwischenfläche wss. Lsg.—Sand entweder durch hohe Adsorption oder durch chem. Rk. an der Zwischenfläche verändern. An Stelle von Erdöl wurde auch Bzl. angewendet, als organ. Stoff, bei dem keine Rk. mit dem Alkali der Lsgg. stattfindet. — Einzelheiten im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 335—38. März 1932.)

NAPHTALI.

**M. B. Markowitsch** und **W. W. Pigulewski**, *Gasgewinnung durch Ölcracken in der Dampfphase*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 3367.) Vff. stellen mittels der isotherm. Verdampfungsmethode Beziehungen auf zwischen dieser isotherm. Verdampfung u. 1. dem spezif. Gewicht oder Mol.-Gew., 2. Gewicht der dest. Gase u. 3. Zus. der dest. Gase gemäß ihrer Komponenten. Die erhaltenen Resultate sind auf Diagrammen kurvenmäßig aufgetragen. Vff. geben noch eine Methode an, mit der man durch indirekte Berechnung Divinyl neben n-Butylen in den höheren Gasfraktionen bestimmen kann. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 303—08. April 1932.)

K. O. MÜLLER.

**A. W. Trusty** und **A. C. Holder**, *Eigenschaften des gecrackten Ost-Texas-Rohöls*. (Vgl. C. 1932. I. 2409.) Ost-Texas-Rohöle wurden in Fraktionen geschnitten u. die Ausbeuten u. Eigg. der Fraktionen nach der Cracking bestimmt. Die besten Crackausbeuten geben die Fraktionen, deren KW-stoffe bei 410° F sieden. Der Antiklopf-



wert fällt bei den höheren Fraktionen. Die Klopfneigung der Benzine aus Paraffinfraktionen ist geringer als bei den Benzinen, die aus naphthenbas. Fraktionen erhalten wurden. Aus Anilinzahl u. Erstarrungspunkt ist zu ersehen, daß die leichten Gasölfraktionen mehr naphthenbas. KW-stoffe enthalten, als die höheren Gasölfraktionen, was auch den geringen Klopfwert der Benzine aus den schweren Gasölfraktionen erklärt. Tabellar. Zusammenstellung im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 269—71. April 1932.) K. O. MÜLLER.

**Boris Malishev**, *Phosphorperoxyd als Raffinierungsagens für Gasolin*.  $P_2O_5$  wirkt bei der Raffination träge, was auf schlechten Kontakt des Benzins mit  $P_2O_5$  zurückzuführen ist. Glasartige Metaphosphorsäure überzieht  $P_2O_5$ , dieser Nachteil ist durch Beimischung von Sand u. starkes Rühren zu beseitigen. Die raffinierende Wrkg. von  $P_2O_5$  kann durch Zusatz von  $CuCl_2$ ,  $CaCl_2$  oder durch Hinzufügen von organ. Oxy-säuren (Benzophenon, Naphthensäure, Hartholzpech, oxyd. Mineralöl, geblasener Asphalt usw.) erhöht werden, diese Zusätze lassen offenbar das  $P_2O_5$  eine kondensierende Wrkg. auf instabile Komponenten des Benzins ausüben. Die Kombination von  $P_2O_5$  mit einem Metallhalogenid erzeugt viel HCl u. kann daher mit  $AlCl_3$  verglichen werden. Die Bldg. von HCl ist nur die Folge der raffinierenden Wrkg. durch Kondensation u. nimmt an der Raffination nicht teil. Vf. fand, daß, wenn wenig stabile Benzine mit  $P_2O_5$  u. Metallhalogeniden bzw. Oxyverbb. destilliert werden, das behandelte Bzn farblos, gumfrei, im Tageslicht farbbeständig u. gegen Doctortest süß ist. Die Ggw. von  $CuCl_2$  ist von besonderer Bedeutung bei Behandlung von gecracktem Dest. mit hohem S-Geh. Der Optimalbetrag an  $P_2O_5$  für verschiedene Benzarten lag zwischen 0,5 u. 2% des Gewichts des behandelten Bzn., die Menge der Hilfsreagenzien schwankt in weiten Grenzen. Sind  $O_2$ -Verbb. oder Phenolkörper im Druckdest., so ist der Zusatz von Hilfsreagenzien zum  $P_2O_5$  unnötig. Für straight-run- u. Crackbenzine erwies sich ein Zusatz von 0,5% geblasenem Asphalt als ausreichend, während in der Dampfphase gecracktes Bzn. bis zu 3% Zusatz erfordert. Die Schwierigkeiten der Lagerung des hygrokop.  $P_2O_5$  werden vom Vf. umgangen durch Zusammenschmelzen von  $P_2O_5$  mit geblasenem Asphalt u. nachträglicher Brikettierung des krümeligen schwarzen Pulvers. Der Asphalt spielt eine dreifache Rolle, 1. als Lagerungsmedium, 2. als Raffinierhilfsreagens u. 3. als Dispergiermedium. Das Gemisch von  $P_2O_5$  u. Asphalt schmilzt bei 150° u. ist bei 200° völlig fl. In der fl. Phase dauert die Raffination sehr lange, selbst bei starkem Rühren. Da die Rk.-Geschwindigkeit eine Frage des Kontaktes ist, so muß zwischen 130 u. 250° in der Dampfphase gearbeitet werden. Unter 130° setzt die Wrkg. aus u. über 250° tritt Kondensation u. Polymerisation ein u. gumhaltiges Bzn. entsteht. Die Optimaltemp. ist 200° im Autoklav. Nach der Raffination kann das Bzn. aus dem Autoklav abdest. werden oder erst mit  $H_2O$  gewaschen werden, um Phosphorsäure zu entfernen. Vf. gibt verschiedene Arbeitsweisen der Raffination an u. die dazu mit Vorteil zu verwendende Apparatur. Druckdest., die mit 3%  $H_2SO_4$  raffiniert wurden, hatten einen Verlust von 11,8% gegenüber 1,2—3,2% bei der  $P_2O_5$ -Behandlung. Das entstandene Bzn. war süß u. farblos, während das mit  $H_2SO_4$  behandelte Prod. sauer u. leicht gelb war. Crackbenzine aus der Dampfphase erleiden höhere Verluste als Druckdest., doch entsteht ein gumfreies stabiles Bzn. mit unvermindertem Klopfwert, was durch Behandlung mit  $H_2SO_4$  unmöglich ist. Das gebrauchte  $P_2O_5$  kann durch Vermischen mit  $NH_3$  auf Düngemittel aufgearbeitet werden. (Petroleum 28. Nr. 17. 7—10. 27/4. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Sidney P. Armsby**, *Anwendung von Kalk in der Erdölraffination*. Vf. bespricht die Anforderungen, die an einen für den Raffinationsbetrieb geeigneten Kalk gestellt werden müssen. Die chem. u. physikal. Eigg. sind tabellar. wiedergegeben nach Art des Anwendungsgebietes. Vf. zeigt an Hand von Verss., daß eine Kalksorte völlig ungeeignet für einen Zweck war, während sie für ein anderes Anwendungsgebiet vorzüglich arbeitete, daß also durch Vorverss. Verwendungszweck u. Kalkmenge festgestellt werden müssen. Arbeitsweise der Kalkprüfung im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 291—96. April 1932.) K. O. MÜLLER.

**H. J. Klotz**, *Verbrennen von Raffinationsabfallölen in einer modernen Kraftanlage*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1932. I. 3368 referierten Arbeit. Abbildungen. (Trans. A. S. M. E. Fuel Steam Power 54. Nr. 1. 47—54. 15/1. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Herbert Koch und Otto Horn**, *Vergleichende Untersuchung über das motorische Verhalten eines synthetischen Benzins nach Franz Fischer-Tropsch (Kogasin I) und eines Erdölbenzins. Kogasin I* (leichtes Bzn., gewonnen aus Wassergas nach FISCHER-TROPSCH, C. 1926. I. 3192) u. ein Erdölbnz. (Dapolin) werden vergleichend fraktioniert

u. im ARMSTRONG-Motor nach v. PHILIPPOWICH (C. 1932. I. 1607) auf ihre Klopf- festigkeit untersucht. Das Kogasin siedete von 47—166°, D.<sup>18</sup> 0,6876, ungesätt. KW-stoffe 36%, JZ. 112,2. In den Fraktionen (von 5 zu 5°) steigt die D. von 0,6438 auf 0,7618, fällt die Menge der ungesätt. KW-stoffe gleichmäßig von 46,0 auf 23,0% u. die JZ. von 176,0 auf 22,8. Das Dapolin, D.<sup>20</sup> 0,7262, ungesätt. KW-stoffe 19,5%, JZ. 42,5, zeigte im Gegensatz dazu ein Ansteigen der ungesätt. KW-stoffe von 18,5 auf 29,0 u. ein Fallen der JZ. von 71,2 auf 21,8 an. Die Siedekurve zeigt einen höheren Geh. an höhersiedenden KW-stoffen an als das Kogasin. Nur die leichteste Fraktion des Kogasins ist klopfester als das Dapolin; der stärkere Abfall der Klopfestigkeit des Kogasins wird auf den Aufbau aus anderen KW-stoffen als denen des Dapolins zurückgeführt. (Brennstoff-Chem. 13. 164—67. 1/5. 1932. Mühlheim [Ruhr], Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

**Fritz Hofmann, Karl F. Lang, Kurt Berlin und A. W. Schmidt**, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Klopfestigkeit von Kohlenwasserstoffen*. I. Von den Vff. synthet. dargestellte Paraffin-KW-stoffe (*n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Octan, 2-Methylpentan, 2,3-Dimethylbutan, 2,2-Dimethylbutan) werden im Gemisch mit 70% Bzn. in einem einzylindr. Motor auf ihre Klopfestigkeit untersucht. Diese fällt bei *n*. KW-stoffen mit steigendem Mol.-Gewicht 1:4,56—1:4,10, ist aber bei verzweigter Kette größer als bei *n*. KW-stoffen (*n*-Hexan 1:4,56, 2,2-Dimethylbutan 1:5,41). In analoger Weise zeigt Cyclohexen (1:5,46) eine höhere Klopfestigkeit als Cyclohexan (1:4,96). Die Klopfestigkeit der ungesätt. KW-stoffe geht beim Lagern beträchtlich zurück, z. B. beim Cyclohexen auf 1:4,98. Bei arom. u. hydroaromat. KW-stoffen — die Hydroaromaten wurden aus den Aromaten durch Hydrierung nach SKITA gewonnen — wird die Klopfestigkeit durch Seitenketten erhöht, stärker durch Methyl-, als durch Äthylgruppen. Zwischen *o*-, *m*-, *p*-Verbb. werden keine Unterschiede gefunden. (Brennstoff-Chem. 13. 161—64. 1/5. 1932. Breslau, Schles. Kohlenforsch.-Inst. u. Techn. Hochschule.) J. SCHMIDT.

**B. E. Sibley**, *Die wirtschaftliche Notwendigkeit einer höheren Octanzahl erscheint zweifelhaft*. Vff. weist durch Verss. nach, daß die neuzeitlichen Bestrebungen, hochklopfeste Kraftstoffe mit hoher Octanzahl zu erzeugen, sowohl für die Raffinerien wie auch für die Verbraucher unwirtschaftliche Belastungen mit sich bringen u. nicht gerechtfertigt erscheinen. Die Fortschritte im Motorenbau zeigten, daß man bei Verwendung von Aluminiumköpfen auf den Zylindern nur bei einem Kompressionsverhältnis von 1:6,5 mit gewöhnlichem Kraftstoff fahren kann, ohne daß der Motor klopft. Durch die große Wärmeleitfähigkeit des Al wird die Temp. der Kompressionscharge stark herabgesetzt. Zahlreiches Kurvenmaterial im Original. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 48. 14. 54. 14/4. 1932.) K. O. MÜLLER.

**W. H. A. Penseler**, *Die Herstellung durchscheinender Schnitte von Waikatokohle*. Eigg. der Kohle. Methoden der mkr. Kohlenunters. Anwendung der Dünnschliffmethode nach THIESSEN. (New Zealand Journ. Science Technol. 13. 189—97. Febr. 1932. Wellington.) SCHUSTER.

**G. Frederick Smith und A. Garrell Deem**, *Bestimmung von Schwefel in Kohle nach der Überchlorsäuremethode*. Für die S-Best. in Kohle wird nach Unters. der Einzelbedingungen folgender Weg vorgeschlagen: Zu 1 g der Kohle werden im 300 ccm-Erlenmeyer 1 g KNO<sub>3</sub>, 5 ccm konz. HNO<sub>3</sub>, 0,16 g NH<sub>4</sub>-Vanadat (als Katalysator), 2—4 g Monochloressigsäure u. 15 ccm 70%ig. HClO<sub>4</sub> zugesetzt, bei offenem Kolben 10 Min. bei 120° gerührt u. dann auf 180—185° erhitzt, bis die Kohle oxydiert ist u. ein orangefarbener Nd. von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auftritt (nach 5—25 Min., selten > 10 Min.). Nach etwas Abkühlung werden 5—10 ccm konz. HCl zugefügt u. wieder bis zum Auftreten des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd. erhitzt. Dann wird mit 100 ccm W. verd. u. 0,2 g NH<sub>2</sub>OH·HCl zugesetzt. Nach Erhitzen zwecks Red. von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu Vanadylsalz wird der unl. Rest, einschließlich der vollständig entwässerten SiO<sub>2</sub> abfiltriert, das Filtrat u. Washwasser auf 400 ccm verd., zum Sd. erhitzt u. in üblicher Weise mit BaCl<sub>2</sub> gefällt. Die erhaltenen Werte für den S-Geh. liegen unter den nach der ESCHKA-Methode bestimmten (vgl. SELVIG u. FIELDNER, C. 1927. II. 1522), vermutlich infolge der vollständigeren Entwässerung der SiO<sub>2</sub> u. wegen nicht ganz vollständiger BaSO<sub>4</sub>-Fällung in Ggw. von HClO<sub>4</sub>; die gefundenen Fehler betragen jedoch nur bis 0,3%. Mit Koks fallen die Werte sehr verschieden aus, die Ursache ist noch nicht aufgeklärt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 227—29. 15/4. 1932. Urbana, Ill., Univ.) R. K. MÜLLER.

**A. E. Krogh**, *Bestimmung des Butangehalts in Gasmischungen*. Um in Heizgasen den Butangeh. zu kennen, wird eine fortlaufende Gasprobe in einer Art Bunsenbrenner

verbraunt u. Flammentemp. an verschiedenen Stellen gemessen. Die Temp.-Differenz wird, wie bei einem BROWN-Pyrometer, auf einem Millivoltmeter gemessen. Die Theorie der Messung beruht auf der Geschwindigkeit der Flammen-Fortpflanzung, die bei sehr geringem Butangeh. am größten ist u. dann stark fällt in dem Maße, wie das Butan zunimmt. (Petroleum Engineer 1. Nr. 13. 111. 1930.) K. O. MÜLLER.

**David J. S. Robb**, *Ein modifizierter Apparat zur Bestimmung von Stickstoff in Leuchtgas und ähnlichen Gasen*. Zur Kontrolle der N<sub>2</sub>-Best. schlägt Vf. einen Verbrennungsapp. mit 2 Gasbüretten vor, in dem die Gasprobe durch vielfaches Überleiten über CuO bei Rotglut in ein Gemisch von CO<sub>2</sub>, etwas O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> übergeführt wird; nach Absorption von CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> in anschließenden Gefäßen mit KOH, bzw. Pyrogallolsg. (ohne Messung) wird das Restgas bestimmt. (Chom. Engin. Mining Rev. 24. 178. 5/2. 1932. Melbourne, Metrop. Gas Co.) R. K. MÜLLER.

**A. Meiro und E. Cailleaux**, Schaarbeek, *Brikettieren von Feinkohle, Lignit, Koks, Halbkoks o. dgl.* Aus den fein verteilten Brennstoffen wird unter Zusatz von Glutin oder Chondrin, Alaun oder einem oxyd. Fe-Salz u. W. eine Paste gebildet, welche in Pressen brikettiert wird. (Belg. P. 359 718 vom 10/4. 1929, Auszug veröff. 23/10. 1929.) DREWS.

**André Émile Pineau**, Frankreich, *Herstellung rauchlos verbrennender Kohlebrikette*. Die im Hauptpatent zur Entschwelung der Brikette beschriebene Vorr. soll dahingehend abgeändert werden, daß die ganze Reihe der mit durchlochtem Boden versehenen Behälter zur Aufnahme der Beschickung angehoben wird, wenn die Brikette im untersten Behälter fertig verschwelt sind. Beim Anheben wird der vorletzte Behälter durch eine Klinke erfaßt, so daß beim Absenken der Behälterreihe nur der unterste bis zum Boden abgelassen u. entfernt wird. Nachdem die restlichen Behälter wieder abgestellt worden sind, wird ein neuer oben eingefahren, worauf die Heizgase wieder durch die ganze Reihe streichen gelassen werden. Zur Beschleunigung der Abschwelung u. zur Verringerung der Heizgasmenge setzt man dieser etwas Luft zu. (F. P. 39 698 vom 30/1. 1931, ausg. 11/2. 1932. Zus. zu F. P. 689 187; C. 1931. I. 1048.) GEISZLER.

**Kolloidchemie Studienges. m. b. H., Johannes Benedict Carpzw, Robert Lenzmann und Martin March**, Deutschland, *Behandlung von Brennstoffen*. Der *Faulschlamm* von Süß- oder Seewasser soll als Katalysator bei der Verkokung, Vergasung, Cracking, Hydrierung, Dehydrierung, Polymerisation oder Kondensation von festen u. fl. Brennstoffen zugesetzt werden. Dadurch sollen höhere Ausbeuten u. bessere Prodd. erzielt werden. (F. P. 715 470 vom 15/4. 1931, ausg. 3/12. 1931.) DERSIN.

**Koppers Co., Pittsburgh**, übert. von: **Frederick W. Sperr jr., Pittsburgh**, *Entfernen von Schwefelwasserstoff und anderen Verunreinigungen aus Brennstoffdestillationsgasen*. Das Gas wird zunächst mit der Suspension der Verb. eines solchen Metalles gewaschen, dessen Sulfid in einer Fl. von verhältnismäßig geringer Alkalinität normalerweise unl. ist. Hierauf folgt Waschung mit einer ähnlichen Suspension, jedoch von stärkerer Alkalinität. Die verschiedenen Suspensionen werden getrennt regeneriert. Man verwendet zweckmäßig sodaalkal. Suspensionen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (A. P. 1 854 491 vom 9/4. 1925, ausg. 19/4. 1932.) DREWS.

**O. Nusch**, Frankfurt a. M., *Überführung von aus bituminösen Brennstoffen erzeugtem Wassergas in ein Gas mit geringerem Kohlenoxydgehalt*. Zur Entfernung des CO wird das W.-Gas über Fe-Oxyd geleitet. Alsdann wird zu diesem Gas H<sub>2</sub> zugesetzt, welchen man durch Überleiten von W.-Dampf über glühendes Fe erhalten hat. Das hierbei anfallende Fe-Oxyd dient zur Entfernung des CO aus dem Gas. (Belg. P. 356 794 vom 20/12. 1928, Auszug veröff. 25/6. 1929. D. Prior. 14/5. 1928.) DREWS.

**Governors of the University of Alberta**, übert. von: **Edward Herbert Boomer**, Edmonton, Alberta, Canada, *Oxydation von Erdgas*. Erdgas wird mittels O<sub>2</sub> bei Drucken von 60—300 at u. bei Temp. von 250—500° in Ggw. eines Katalysators oxydiert. (Can. P. 291 411 vom 18/7. 1928, ausg. 16/7. 1929.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M.**, *Druckhydrierung von hochsiedenden Teeren und Ölen*. Man setzt zu hochsd., Asphalt u. harzartige Stoffe enthaltenden Öl- u. Teerrückständen solche Stoffe, die eine Ausflockung u. Abscheidung des Asphaltes bewirken, z. B. aliph. KW-stoffe, wie Bzn., oder Elektrolyten wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, KHSO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaCl, trennt den Asphalt ab u. unterwirft das gereinigte Öl der Druckhydrierung oder Cracking. (E. P. 368 955 vom 23/2. 1931, ausg. 7/4. 1932.) DERSIN.

**Warren W. Grimm**, Nagogdoches, *Destillieren von Kohlenwasserstoffen*. Rohöl

wird unter Atmosphärendruck in Heizrohren erhitzt u. in einem Verdampfer von den Dämpfen der leichter sd. Anteile getrennt. Der Rückstand wird in einen unter Vakuum stehenden Verdampfer geleitet, in welchem die Schmierölfractionen verdampfen, um in einer Anzahl von Kondensatoren mit W. als Kühlmittel fraktioniert kondensiert zu werden. H<sub>2</sub>O-Dampf kann in die beiden Verdampfer u. auch in die Kondensatoren eingeleitet werden. (A. P. 1 832 202 vom 25/6. 1926, ausg. 17/11. 1931.) WALTHER.

Texas Co., New York, übert. von: Guy B. Bogart, V. St. A., *Fraktionierte Destillation von Crackdestillaten*. Das zu dest. KW-stoff-Gemisch wird in eine Fraktionierkolonne eingeführt, die Dämpfe gehen durch einen Rückflußkondensator u. die hier nicht verflüssigten Anteile zu einem Kühler. Das Rückflußkondensat wird gekühlt u. als Kühlmittel in den oberen Teil der Fraktionierkolonne eingeleitet. (Can. P. 288 126 vom 28/12. 1927, ausg. 19/3. 1929.) DERSIN.

Chemische Fabrik Pott & Co., Pirna-Copitz, *Verfahren zur Darstellung von Sulfonierungsprodukten aus den bei der Raffination von Mineralölen mittels flüssigen Schwefeldioxyds anfallenden Abfallölen* gemäß Patent 545 968, dad. gek., daß man die schrittweise Sulfonierung der Abfallöle in Ggw. von Überträgern vornimmt. Evtl. werden als Überträger organ. bzw. anorgan. hochkonz. Säuren, deren Anhydride oder Chloride verwendet. Das Verf. wird evtl. in wenigen Stufen mit von vornherein stärkerer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgenommen. (D. R. P. 546 943 Kl. 12o vom 20/10. 1929, ausg. 21/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 545 968; C. 1932. I. 2799.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Ackermann, Worms, *Verfahren zur Herstellung von Bitumenemulsionen*, dad. gek., daß dem Bitumen oder einem Teil davon sauer reagierende Salze oder Säuren mit Ausnahme der Seife oder andere bekannte Emulgatoren bildenden Säuren zugesetzt u. dann mit der wss. Lsg. eines alkal. reagierenden Stoffes verrührt werden, wobei aber unl. Ndd. nicht entstehen dürfen. (D. R. P. 546 517 Kl. 23c vom 31/7. 1927, ausg. 14/3. 1932.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kaltsphaltierung*. Bituminöse Emulsionen werden durch Emulgieren von bituminösem Material in W. in Ggw. von Huminsäuren hergestellt. Z. B. werden 100 Teile huminsäurereicher Kohle mit 50 Tln. W. bei 25—30° mit auf 70° erwärmtem mexikan. Bitumen (F. 20—30°) vermischt. Diese Mischung dient für Asphaltierung; auf die Asphalttschicht gibt man zerklüftete Basaltsteine. (Jugoslav. P. 6174 vom 10/4. 1928, ausg. 1/8. 1929. D. Prior. 12/9. 1927.) SCHÖNFELD.

Barrett Co., New York, übert. von: Stuart P. Miller, Tenafly, V. St. A., *Herstellung einer Pechmasse*. Man schlägt mittels elektr. Entladungen aus h. Koksofengasen die in denselben schwebenden Pechteilchen nieder, wobei man die hochsd. Öle in den Gasen beläßt, u. vermischt das erhaltene Pech von hohem Schmelzpunkt noch h. mit Steinkohlentcer. Das erhaltene Prod. mit niedrigem Gehalt an freiem Kohlenstoff ist für Heiz-, Straßenbauzwecke usw. verwendbar. (A. P. 1 826 428 vom 17/6. 1927, ausg. 6/10. 1931.) SARRE.

Moritz Dolch, Die Untersuchung der Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung. Halle: Knapp 1932. (XVI, 236 S.) gr. 8°. M. 18.50; geb. M. 19.80.

Oil and petroleum year book 1932. By W. E. Skinner, London: T. Skinner 1932. (408 S.) 8°. 7 s. 6 d. net.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

D. Lodati, *Erklärung des Explosionsverlaufs im hohlen Block bei komprimiertem Tritol*. Die Figuren der durch Explosionen von komprimiertem Tritol auf einer Eisenplatte entstehenden Eindrücke werden an der Hand von Bildern beschrieben u. letztere geometr. differenziert. Näheres im Original. (Giorn. Chim. ind. appl. 14. 130—32. März 1932. Mailand.) GRIMME.

F. Grottanelli, *Die Bestimmung der Stabilität rauchloser Pulver*. Nach einem krit. Überblick über die gebräuchlichen Methoden empfiehlt Vf. eine neue Versuchs-anordnung: Das zu prüfende Pulver wird in seiner ursprünglichen Form u. in Mengen von 1/2 kg in einem Glasgefäß, das in einen Thermostaten eintaucht, auf die Versuchstemp. gebracht (für n. Nitroglycerinpulver 80°, für solche ohne Stabilisator etwa 70—75°). Während der Erhitzung wird ein gereinigter, feuchter Luftstrom über das Pulver geleitet, der, nachdem überschüssige Feuchtigkeit entfernt ist, zwei mit gesätt. Chinhydronlsg. gefüllte Absorptionsgefäße passiert. Diese werden zugleich als Elek-

troden verwandt, so daß eine besondere Entnahme von Fl. für die potentiometr. vorzunehmenden Säuremessungen überflüssig wird, die Mengen der vom Pulver abgegebenen Säure vielmehr jederzeit in Abhängigkeit von der Dauer der Erhitzung festgestellt werden kann. Das Verf. wird an verschiedenen Pulvern erprobt u. führt zu befriedigenden Ergebnissen. Es wird ferner dazu benutzt, die Abhängigkeit der stabilisierenden Wrkg. verschiedener Vaselinsorten von ihrer Bromzahl zu untersuchen. Es ergibt sich, daß Vaseline um so besser stabilisiert, je höher ihre Bromzahl ist, was darauf hindeutet, daß Vaseline in Pulvern nicht nur physikal., sondern auch chem. wirksam ist. (Memorie R. Accad. Italia 2. Chimica Nr. 6. 5—17. 1931.) F. BECKER.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Willard de C. Crater** und **John C. French**, Kenvil, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Reinigung nitrierter mehrwertiger Alkohole*. Nitrierte mehrwertige Alkohole, wie *Nitroglycerin*, Nitropolyglycerin-Nitroglycerinmischungen, *Äthylenglykoldinitrat*, *Diäthylenglykoldinitrat*, Mischungen von Nitroglycerin mit nitrierten Zuckern usw., werden nach der Nitrierung zuerst mit W., dann mit Sodalsg. gewaschen. Hieran schließt sich eine Behandlung mit 5%ig. HNO<sub>3</sub>, worauf nach Trennung von dieser das Prod. mit Sodalsg. neutralisiert wird. Es entstehen durch diese Behandlung haltbare Prodd. von großer Wärmebeständigkeit. (A. P. 1 852 041 vom 14/9. 1929 ausg. 5/4. 1932.) EBEN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Richard George Woodbridge**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Schießpulver*. Zum Ref. über E. P. 356 256; C. 1931. II. 3296 wird noch nachgetragen, daß der Zusatz der organ. Ester zur Verhütung des Mündungsfeuers dienen soll u. daß der N<sub>2</sub>-Geh. der Nitrocellulose zwischen 12,85 u. 13,5% betragen soll. Die Ester können auch durch Dimethyldiphenylharnstoff, Diäthylidiphenylharnstoff oder Methyläthylidiphenylharnstoff ersetzt werden. (A. P. 1 854 776 vom 13/2. 1931, ausg. 19/4. 1932.) EBEN.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Newton C. Boyd**, Kenvil, New Jersey V. St. A., *Herstellung einer Sprengstoffmischung aus Nitroglycerin und nitriertem Zucker*. Glycerin wird mittels Nitriersäure nitriert, wobei man die Temp. der Mischung allmählich bis auf 55° F ansteigen läßt. Darauf wird *Rohrzucker* allmählich hinzugegeben, der seinerseits nitriert wird, wobei die Temp. bei 55° F gehalten wird. Dann wird wieder Glycerin zugegeben u. das Gemisch auf 36—38° F heruntergekühlt. Bei dem ganzen Prozeß wird gerührt. (A. P. 1 811 663 vom 12/4. 1928, ausg. 23/6. 1931.) EBEN.

**Winchester Repeating Arms Co.**, Maryland, übert. von: **Joseph D. McNutt**, New Haven, Connecticut, V. St. A., *Herstellung einer Zündmischung*. Die Zündmischung besteht aus 45% Knallquecksilber (mit 16% W.), 8% bas. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 30% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5% Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 4% Ca-Silicid u. 8% Pb(CNS)<sub>2</sub>. (A. P. 1 851 398 vom 21/6. 1930, ausg. 29/3. 1932.) EBEN.

**Hercules Powder Co.**, übert. von: **Harry E. Kaiser**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Zündhütchenladung*, bestehend aus ca. 45% Diazodinitrophenol, ca. 15% p-Phenylendiamindipikrat u. ca. gleichen Anteilen Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. zerstoßenem Glas. — Z. B. besteht eine Ladung aus 0,45 g Diazodinitrophenol, 0,15 g p-Phenylendiamindipikrat, 0,2 g Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. 0,2 g zerstoßenem Glas. (A. P. 1 852 054 vom 24/6. 1931, ausg. 5/4. 1932.) EBEN.

**André Blanc**, Salaise-sur-Saune, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Knallkörpern*, dad. gek., daß die mit der Knallmischung überzogenen harten Körper noch feucht in Papier verpackt u. in diesem Zustande zur Trocknung gebracht werden. — Z. B. werden P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Gummi, MgCO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, Bolus u. Kreide in W. aufgel., bzw. aufgeschlämmt. Die breiige M. wird in ein drehbares Faß gebracht u. dort mit den harten Körpern, Kugeln, Eierformen u. dgl. unter Drehung der Trommel gemischt. Nach kurzer Zeit wird der Trommelinhalt auf ein Blech geschüttelt. Die von der breiigen M. umhüllten harten Körper werden mit einem geeigneten Verpackungstoff, wie Papier, umhüllt u. kommen so auf Sieben, Tragblechen o. dgl. zur Trocknung. (D. R. P. 549 934 Kl. 78 d vom 20/10. 1931, ausg. 3/5. 1932. Zus. zu D. R. P. 547 503; C. 1932. I. 3529.) EBEN.

**Siegwart Hermann**, Prag, *Farbige Wunderkerzen*, dad. gek., daß sie aus während des Abbrennens schwach leuchtenden Massen, wie z. B. aus den bekannten Gemischen von Kohle bzw. Kienruß u. Salpeter, Harzen u. Oxydationsmitteln oder Metaldehyd, bestehen, welche Glimmassen als Sprühkörper gröbere Partikel von Sprengstoffen (vorzugsweise Pikrate, Chlorate oder Perchlorate bekannter Art) enthalten. Letztere

sind mit flammenfärbenden Zusätzen versehen oder wirken an sich infolge der chem. Bindung eines färbenden Metallions flammenfärbend. Zweckmäßig bestehen die Sprühkörper aus einem brisanten Kern u. einer wenig bzw. nicht explosiven Hülle. Dazu 4 Beispiele. (Oe. P. 125 228 vom 1/6. 1929, ausg. 10/11. 1931.) EREN.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

Edwin R. Theis und Arthur W. Goetz, *Eine kritische Untersuchung über das Pickeln*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 169.) 45 g gebeizter Rindshaut wurden in 450 ccm Lsg. mit wechselnden NaCl- u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehh. 36 Stdn. gepickelt. Vor u. nach Gebrauch der Pickellsgg. wurden ihre Zus., ihre p<sub>H</sub> u. N-Geh., sowie Vol. u. Gewicht der Blöße ermittelt (Tabellen, Diagramme). Verglichen mit den Befunden beim NaCl-HCl-Pickel ergab sich: Im Gegensatz zu diesem besteht keine Salzwrgk. auf die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aufnahme durch die Blöße. Ferner sind die gel. N-Mengen erheblich geringer. Vf. erklären die Unterschiede mit einer spezif. Ionenwrgk. der Pickellsgg. auf die Hydrolyse der Proteine. — Der N-Verlust der Blöße steigt etwas mit dem NaCl-Geh. u. stark mit dem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. des Pickels, bis letzterer 0,03 Mol/l erreicht, um dann stark zu fallen. Die NaCl-Adsorption für Konz. über 0,15 Mol/l NaCl erreicht in Ggw. von 0,01 Mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ihren Höchstwert u. bei 0,02 Mol/l Säure einen Tiefpunkt. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Adsorption ist für alle NaCl-Konz. am höchsten bei 0,02 Mol/l, was 0,0714 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro 100 g trockener gebeizter Blöße oder 140 H-Äquivalenten entspricht, in befriedigender Übereinstimmung mit dem bei HCl erhaltenen Wert. Die Schwellung wird in allen untersuchten Säurekonz. (bis 0,04 Mol/l) von 0,4—0,5 Mol/l NaCl verhindert. Vf. zeigen schließlich noch die Beziehungen zwischen Schwellung u. End-p<sub>H</sub>-Wert der Pickellsgg. u. die Übereinstimmung der Schwellungskurven von HCl- u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pickeln bei gleichem Salzgeh. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 27. 109—26. April 1932. Bethlehem, Lehigh University.) SELIGSBERGER.

M. P. Balfe und H. Phillips, *Die Korrosion der Metalle durch Gerbrühen*. II. *Die Korrosion der Metalle und Legierungen beim Eintauchen in unbewegte Gerbrühen*. (I. vgl. C. 1932. I. 3022.) Die Korrosion von Fe u. einigen Stahlsorten bei 16-tägiger Berührung mit einem schwachen Farbengang u. einem Bleichbad wurde durch Best. der gel. Mengen Fe, Cu u. Cr ermittelt. In gleicher Weise wurden ferner Cu, Ni u. Al, sowie deren Legierungen geprüft, z. B. Monel u. Nimol. Fe u. die Stähle waren gegen den Farbengang, Cu-Ni-Legierungen gegen das Bleichbad korrosionsfester. Anschließend beschreiben Vf. die in den Brühen ausgeführten colorimetr. Best.-Verf. für Ni (mit Dimethylglyoxim), Al (mit „Aluminon“ vgl. C. 1929. II. 2801), Zn (mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> nephelometr.) u. Cr (mit Diphenylsemicarbazid). (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 16. 194—201. April 1932.) SELIGSBERGER.

C. Otin und G. Huidovici, *Beitrag zum Studium der Gerbwirkung von Brühen aus rumänischer Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Konzentration, Zeit, Temperatur und dem Alter der Lösungen*. (Vgl. C. 1932. I. 1982.) Vf. benutzten Freiburger Hautpulver, welches sie vor jedem Vers. durch Einweichen in W. u. danach durch Absaugen des überschüssigen W. auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 77,35% brachten. Bei geringen Konz. ist die Gerbstoffaufnahme vollständig; bei höheren Konz. dagegen nimmt der ungebundene Gerbstoff mit steigender Konz. zu, obwohl das Hautpulver nicht vollständig gegerbt ist u. noch Gerbstoff aufnehmen könnte. Bei den Nichtgerbstoffen spielt die Menge u. die Natur derselben eine große Rolle bei der Gerbstoffaufnahme u. Durchdringung des Leders. Bei Verss. mit gleichbleibender Konz. ergibt sich schon ein Maximum der Gerbstoffaufnahme innerhalb der ersten 1/2 Stde. Mit steigender Temp. wächst die Menge des gebundenen Gerbstoffs. Beim Altern der Brühen wächst zu Anfang der Geh. an Gerbstoff durch Bldg. von Gerbstoff aus Nichtgerbstoffen. Später jedoch tritt eine Verminderung der Gerbstoffe durch Zers. ein. Die Nichtgerbstoffe dagegen vermindern sich von Anfang an durch Zers. u. bei Fichtenrinde besonders durch Gärung des Zuckers, welcher den größten Teil der Nichtgerbstoffe ausmacht. (Journ. Int. Soc. Leather Trades, Chemists 16. 173—88. 1932. Jassy, Rumänien, Univ.) MECKE.

I. Bass, *Arbeiten mit Sulficelluloseextrakt „NIKP Nr. 4“*. (Vgl. BASS, C. 1931. II. 2099.) Zur Erniedrigung der Stabilität des Blößenmaterials vor dem Einbringen in die Sulficellulosegerbrühen wird es mit Kieselsäure u. Al vorgegerbt. Hierfür wird das in großen Quantitäten von der Expedition von FERSSMAN aufgedeckte Mineral Urtil verwendet, dessen Gerbwrgk. durch den Geh. an Nephelin bedingt wird.

Urtit hat ungefähr folgende Zus.: 45% SiO<sub>2</sub>, 27% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16% Na<sub>2</sub>O, 3,5% K<sub>2</sub>O, ferner MgO, CaO, MnO u. W. Das entkalkte Blößenmaterial wird im Urtitfarbengang vorbehandelt, in einem Farbengang mit Sulfitcellulosebrühen vorgegerbt u. im Faß mit Sulfitcelluloseextrakt fertig gegerbt. Ausführliche Beschreibung der Herst.-Prozesse. Analysen der angewandten Lsgg. u. des fertigen Leders. Dieses ist von guter Qualität u. zeigte bei Tragverss. (als Sohlleder für Wasserwerkstattschuhe) vollkommen befriedigende Eigg. Die wirtschaftlichen Vorzüge der Urtit-Sulfitcellulosegerbung werden erörtert. Diese Arbeit wurde unter Mitwrkg. von **M. D. Frenkel, M. B. Brodetszki u. S. G. Ssokolski** ausgeführt. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 461—62. Versuchsstat. d. staatl. Lederfabrik Kaganowitsch.)

KEIGUELOUKIS.

**K. H. Gustavson**, *Ein Beitrag zur Frage der Bedeutung der Säuregruppen im Chromleder*. Vf. entwickelt eingangs seine Vorstellungen über den Rk.-Mechanismus zwischen Hautsubstanz u. bas. Cr-aquo-Salzen, die in ihren Grundzügen auch in früheren Arbeiten dargelegt sind (vgl. C. 1927. II. 659. 660. 1648). In Fortführung seiner Unterss. stellt er die Wrkg. einer 4%ig. Pyridinlsg., des PALITZSCH-Puffers u. der Diffusionsneutralisationsmethode auf die Entfernung des an Hautsubstanz gebundenen SO<sub>4</sub> einander gegenüber; das letztgenannte Verf. liefert etwas höhere Werte als die beiden anderen, deren Ergebnisse unter sich befriedigend übereinstimmen. Bei Betrachtung der zwischen Pyridin u. Cr-Komplex möglichen Verb.-Typen gelangt Vf. zu der Auffassung, daß Pyridin hauptsächlich wie ein Alkali wirkt u. nebensächlich gebundene Aquogruppen in hauptvalentig gebundene OH-Gruppen umwandelt. Hierdurch wird die Bindung der Säurereste gelockert u. ihre Verdrängung durch W. bewirkt. Dagegen wird die hauptvalentige Bindung sowohl bei den Chloro-, wie bei den fester gebundenen Sulfatogruppen durch Pyridin nicht gestört. Dasselbe gilt erst recht für den an Protein gebundenen Cr-Komplex, bei dem eine Veränderung der Wertigkeit durch Austausch hauptvalentig gebundener Säuregruppen durch Pyridin noch weniger vorstellbar ist. Bzgl. der krit. Prüfung des Pyridinverf. durch MERRILL u. Mitarbeiter (C. 1928. II. 3139) verweist Vf. zunächst an Hand der STIASNYschen Arbeiten darauf, daß MERRILLS handelsüblicher Extrakt, dessen wahrscheinliche Zus. besprochen wird, ein Leder mit sehr leicht entfernbaren Sulfatgruppen lieferte, während Vf. mit selbsthergestellten Rohrzucker-Cr-Brühen ein Leder mit stabilen Sulfato-Cr-Komplexen erhielt. Er konnte bei ihnen auch nicht feststellen, daß sie wie bei MERRILL durch ein größeres Pyridinvol. in erhöhtem Maße aus dem Leder entfernt werden. Ferner berichtet Vf. die Ansicht MERRILLS, daß durch höhere SO<sub>4</sub>-Konz. mehr SO<sub>4</sub>-Reste aus dem Komplex abgespalten, also die Basizität des zurückbleibenden Leders erniedrigt wird; er ließ eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- u. eine Pyridinlsg. nacheinander auf das Leder einwirken u. erhielt hierbei die gleiche Basizitätsabnahme als bei Ggw. von viel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Pyridinlsg. Diese kann also nicht auf eine Wrkg. der SO<sub>4</sub>''-Konz., sondern nur auf eine (in der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. vor sich gegangene) Wanderung von SO<sub>4</sub>-Resten in den Komplex zurückzuführen sein. Bei wiederholter Pyridinbehandlung ging die Basizität nur langsam u. um kleine Beträge zurück. Durch 0,3-molare Nitratlsg., der gegenüber die labilen Sulfatogruppen in MERRILLS Leder austauschbar waren, wurden keine u. durch eine 70-mal stärkere NaCl-Lsg. nur ein kleiner Teil der Sulfatoreste entfernt. — Ferner zeigte sich, daß nach dem Entfetten von gelickertem Leder durch das Pyridinverf. SO<sub>4</sub>-Reste entfernt werden, die vorher im Cr-Komplex waren; Trocknen des Leders bei 80° beeinflusst den Komplex nicht. Vf. stellt anschließend weitere theoret. Betrachtungen über die Natur der Verb. zwischen dem Cr-Sulfatokomplex u. dem Hautprotein an. Daß auch die Art u. Menge der Säurereste neben der von STIASNY hervorgehobenen Rolle der OH- u. Ol-Gruppen wichtig sind, geht aus weiteren Verss. hervor, bei denen eine Nachbehandlung von sulfat- bzw. chloridgegerbtem Leder mit verschiedenen Na-Salzen erfolgte u. dadurch die Kochbeständigkeit verändert wurde. Vf. wendet sich ferner gegen die Annahme HUDSONS (C. 1929. II. 2528) bzgl. einer Beteiligung der NH<sub>2</sub>-Gruppe an der Cr-Bindung durch Vermittlung des 2-wertigen Säurerestes. Eine solche Verknüpfung müßte bei der Neutralisation des Leders hydrolysieren. Vielmehr sind die NH<sub>2</sub>-Gruppen im Cr-Leder frei u. durch die Betätigung der CONH-Gruppen bei der Cr-Bindung höchstens leicht polarisiert. Die vom Vf. entwickelten Vorstellungen über die Entstehung eines einem inneren Komplexsalz ähnlichen Gebildes zwischen Kollagen u. Cr-Komplex bei der Gerbung werden durch Formelbilder veranschaulicht. In der Zus. des Säure-Cr-Komplexes können nicht nur die erwähnten, sondern zahlreiche chem. u. mechan. Bearbeitungsprozesse von Cr-Leder Änderungen hervorbringen.

Vf. bringt schließlich seine Anschauungen mit den Ansichten K. H. MEYERS über den Aufbau der Eiweißkörper in Verb. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 635—67. 1931.)

SELIGSBERGER.

**E. Elöd und W. Siegmund**, *Zur Theorie der Chromgerbung. Studien über Beiz- und Färbvorgänge*. XII. Mitt. (XI. vgl. C. 1932. I. 2111.) Ein durch Elektrodialyse elektrolytfrei gemachtes Cr-Leder erwies sich als kochfest u. völlig gebrauchsfähig. Bei der Unters. seines Säurebindungsvermögens nach ELÖD u. SILVA (C. 1929. I. 147) ergab sich, daß es sich additiv aus dem des Kollagens u. des Cr(OH)<sub>3</sub> zusammensetzt. Alle Leder mit Cr-Gehh. bis 32% verhielten sich gleichartig, eine Erhöhung der Basendissoziationskonstante des Kollagens durch Bldg. unl. Cr-Kollagenate konnte also nicht vorliegen. Der Cr-Geh. des Leders wurde durch oftmals wiederholtes Gerben gesteigert, wobei es zwischen jeder Gerbung durch Elektrodialyse oder mit gepuffertem NH<sub>3</sub> neutralisiert wurde. Nach 9 Gerbungen enthielt es dann 44,6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegen 10,08% ohne Neutralisation. Der isoelekt. Punkt eines solchen Leders übersteigt den des reinen Cr(OH)<sub>3</sub> nicht; er liegt höchstens bei p<sub>H</sub> = 7,3. Daß in der Faser verteiltes Cr(OH)<sub>3</sub> ein wertiger Gerbstoff ist, zeigte sich an einem mit **H. Emmerich** hergestellten kochfesten Cr-Leder, das durch Einlegen von entwässerter u. mit Cr-Äthylat getränkter Blöße in w. W. erhalten wurde. Nach Vf. besteht die Einbad-Cr-Gerbung mit kation. Salzen darin, daß die Cr-Verbb. wenigstens z. T. hochdispers in das Lederinnere eindringen u. dort durch die Membranhydrolyse eine Teilchenvergrößerung eintritt, die das Herausschmelzen verhindert. Alle Faktoren, wie Konz., Basizität, Gerbdauer, Flottenverhältnis, Art der Cr-Komplexe, Salzgeh. usw., regulieren diese Verschiebung der Teilchengröße. In Analogie zu den Vorgängen bei der Sn-Erschwerung der Naturseide (vgl. XI. Mitt.) werden Verss. angeführt, wonach durch hartes Washwasser die Cr-Fixierung wesentlich erhöht wird. Zum Schluß besprechen Vf. im Zusammenhang mit ihren Vorstellungen noch die Trockengerbung, das Pickeln sowie die Cr-Gerbung von desaminiertem Kollagen u. vegetabil. vorgegerbter Blöße. (Collegium 1932. 135—46. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SELIGSBERGER.

**D. W. Symmes**, *Das Färben von braunem Schwedenleder*. Das Färben vegetabil. oder chromnachgeberter Schaffelle mit bas. oder substantiven „National“farbstoffen in Braun, Blau oder Grün wird beschrieben. (Dyestuffs 32. 154—56. März 1932.) SELIGS.

**M. Goldberger**, *Die chemische Untersuchung von Pelzen und Leder im Hinblick auf Hautentzündungen*. Wenn Hauteize durch Säuren oder Chromate verursacht sind, so hilft am besten gründliches Auswaschen. Auch Anilin, das als Zusatz bei Färbungen verwendet wird, kann, wenn es sich nicht rasch genug oxydiert, tox. Wrkgg. haben. Ferner wird die Gefährlichkeit der Färbungen selbst bei unvollständiger Oxydation oder Entfernung der Ursulfarben unter Hinweis auf einige Arbeiten kurz behandelt. (Cuir techn. 25. 47—50. 1/2. 1932.)

SELIGSBERGER.

**Carl Herbert Tröger**, Plauen, *Vakuumgerbverfahren für Leder aller Art*, dad. gek., daß der Gerbfl. eine Beize, insbesondere eine Fermentbeize, zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß die Blößen in dem Gerbbehälter nicht nur dem Einfluß eines hohen Vakuums, sondern auch gleichzeitig demjenigen eines in an sich bekannter Weise in die Gerbbrühe eingeleiteten elektr. Stromes unterworfen werden. — 3. dad. gek., daß die Gerbfl. mit den in sie eingetauchten Blößen zeitweise einem Druck ausgesetzt wird, der ein Mehrfaches des n. Luftdruckes beträgt. — 4. dad. gek., daß durch die Gerbfl. Dampf unmittelbar hindurchgeleitet wird. (D. R. P. 548 619 Kl. 28 a vom 25/2. 1926, ausg. 15/4. 1932.)

SEIZ.

[russ.] **G. Schlykow**, Gerbpflanzen der U. d. SSR. Moskau-Leningrad: Staatl. Landw. u. Kolchos-Kooperativ-Literatur-Verlag 1932. (190 S.) Rbl. 1.40.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**A. Derewitscher**, *Schneller Nachweis von Benzin in Extraktionsapparaten nach vollendeter Extraktion*. Um festzustellen, ob die beim Ausdämpfen von Knochenextraktionsapp. entstehenden Dämpfe frei von Bzn. sind, werden sie in eine verd. vss. alkoh. KJ-Lsg. eingeleitet; bei Ggw. von Bzn. entsteht ein charakterist. violetter Ring. Man kann auch eine 1/10%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. anwenden. Bei Ggw. von Bzn. kondensiert sich dieses über der Lsg. u. kann von der unteren violetten Schicht leicht unterschieden werden; das Verf. ist weniger genau. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 8. Nr. 19. 33. 1931.)

SCHÖNFELD.



**N. Koshewnikow**, *Neues in der Herstellung von Hauleim*. Die durch Mikroorganismen bewirkte Hydrolyse der Leimslg. hat eine Viscositätsabnahme u. hiermit verbunden eine Qualitätsverminderung des Leimes zur Folge. Als gut wird ein Leim bezeichnet, dessen Lsg. nach 24-std. Stehenlassen im Thermostaten bei 40° eine Viscositätsabnahme von nicht über 20% aufweist. Vf. hat Laboratoriums- u. Betriebsverss. ausgeführt, bei welchen die Wrkg. der Mikroorganismen durch ZnSO<sub>4</sub>-Zusätze zum Sud aufgehoben werden sollte. Leimlsgg. (17,55% Leimgeh.) mit ZnSO<sub>4</sub>-Zusätzen wurden bei 40° im Thermostaten mehrere Tage stehen gelassen. Die Viscositätsveränderungen wurden täglich mittels des SUHRschen Leimprüfers beobachtet. Bereits bei einem Zusatz von 0,8% ZnSO<sub>4</sub> (auf Leimgewicht bezogen) blieb die Viscosität der Leimlsg. 2 Tage lang fast unverändert. Weitere Vers.-Ergebnisse u. Tabellen im Original. Bei einem Zusatz von 1% ZnSO<sub>4</sub> auf Leimgewicht bezogen (entsprechend 0,05% auf Sudgewicht), wird der im Leim zulässige Aschegeh. von 2,5–3% nicht überschritten. Außer der Qualitätsverbesserung des Leimes hat der ZnSO<sub>4</sub>-Zusatz auch wirtschaftliche Vorteile. Die Leimtafeln können dicker geschnitten werden (sind deshalb schöner im Aussehen); die Geschwindigkeit der Luftzirkulation beim Trocknen der Leimtafeln braucht nicht so hoch zu sein wie bisher. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewnoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 386–87. Aug.-Sept.)

KEIGUELOUKITS.

**Hermann Stadlinger**, *Probleme der Konservierung von Klebstoffen*. Einer Anzahl von Konservierungsmitteln haftet der Nachteil des wahrnehmbaren Geruches an. Den starkriechenden Konservierungsmitteln, wie Phenol, Thymol, *p*-Toluolsulfochloramid (Chlorgeruch durch Chlorabspaltung) stehen einige noch in 0,1% Konz. (auf Trockenleim berechnet) prakt. geruchlose Mittel, wie Raschit, Chlorxylenol u. a. gegenüber. Erwähnt wird das neue nach Angaben des Herstellers geruchlose Amicrol, ferner die geruchlosen, jedoch wl. Nipaginester u. Salicylsäure. Auch die Farbe der Klebemittel wird durch die verschiedenen Konservierungsmittel verändert (Verfärbung durch Salicylsäure, Phenole,  $\beta$ -Naphthol). Einige andere gute Konservierungsmittel werden angegeben. (Kunstdünger u. Leim 29. 138–41. Farben-Chemiker 3. 144–45. April 1932.)

BACH.

—, *Ortho-Phenylphenolnatrium, ein neues Konservierungsmittel für Leime und technische Gelatinen*. Die UNION GLUE u. GELATINE CO. LTD. London empfiehlt das unter dem Namen Diphen bekannte Ortho-Phenylphenolnatrium als Leimkonservierungsmittel mit 21-facher Phenolwirksamkeit bei sparsamer Verwendungsmöglichkeit ( $\frac{1}{2}$ –1% berechnet auf das Trockengewicht, ist durchaus zureichend) u. relativer Ungiftigkeit für Menschen. Die Fugenfestigkeit ergibt noch bei 5%ig. Salzzusatz eine Steigerung. Die Synthese aus Chlorbenzol u. NaOH wird angegeben. (Kunstdünger u. Leim 29. 68–69. 107–08. März 1932.)

BACH.

**Hermann Stadlinger**, *Kochreifebestimmung in Ossein*. Vf. regt den Ausbau einer nephelometr. Best.-Methode des aus filtrierten Äscherlaugen des Osseinäschers mit Fällungsmitteln gefällten Eiweißes an; aus dem Trübungsgrad kann auf den jeweiligen Aufschließungsgrad des Osseins geschlossen werden. Als weiteres Verf. zur Best. der Kochreife wird folgendes empfohlen: N-Best. des vorgewässerten, mit HCl entkalkten Osseins (N<sub>1</sub>), sodann 3-std. Extraktion bei 70° u. konstantem p<sub>H</sub> (p<sub>H</sub> = 6,6) unter Anpassung an die bei der „Verkochung“ von Gelatine herrschenden Arbeitsbedingungen. Hierauf wiederum N-Best. (N<sub>2</sub>) des so erhaltenen filtrierten Sudes. Die Reifungszahl (r) ergibt sich aus der Beziehung  $r = (N_2 \times 100)/N_1$ . (Kunstdünger u. Leim 29. 63–65. Febr. 1932.)

BACH.

**Becker & Co. Ltd.**, London, *Herstellung einer Leimdispersion* zum Leimen von Papier, Textilien u. a. aus Leimstoffen, die einen möglichst niedrigen F. besitzen, dabei aber bei gewöhnlicher Temp. fest oder plast. sind. — Ein Gemisch von 60 kg Harz, 30 kg Kopal u. 10 kg Paraffin wird mit W. zu einer 3%ig. Dispersion angerührt u. eventl. werden pflanzliche oder tier. Leimstoffe zugesetzt. (Schwz. P. 150 322 vom 19/5. 1930, ausg. 2/1. 1932.)

M. F. MÜLLER.

**Hans Klingler**, Ehrenstein b. Ulm, Donau, *Verpichungs- und Bindemittel für die Bürsten- und Pinselproduktion*, bestehend aus einem Gemisch von Pech u. kohlenstoffreichem Kalksteinmehl im Mischungsverhältnis 2:3 bis 2:4. (D. R. P. 549 337 Kl. 9a vom 22/5. 1930, ausg. 26/4. 1932.)

SARRE.