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

VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER
SEITE 2005—3992

TECHNISCHE HOCHSCHULE BRESLAU
INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE
Inv.-Nr. II 12 i

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN
1932

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach
P. 52/32/IIb

PRINTED IN GERMANY

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band II. Nr. 14. 5. Oktober.

Geschichte der Chemie.

—, *Augustin Bistrzycki 70 jährig.* Lebenslauf u. Würdigung des Professors der organ. u. analyt. Chemie an der Univ. Freiburg (Schweiz). (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. **1932**. 107. 30/6.) R. K. MÜLLER.

Ludwig Anschütz, *Zum 80. Geburtstag von Max Hönig.* Lebenslauf u. Darst. der Arbeiten des bekannten Kohlehydratforschers u. früheren Professors an der Deutschen Techn. Hochschule in Brünn. (Chem.-Ztg. **56**. 501. 25/6. 1932.) R.K.MÜLLER.

—, *Zum 90. Geburtstag des Herrn Geheimen Rats Dr. Carl von Linde.* (Wärme-Kälte-Technik **34**. Nr. 5/6. 1—2. Juni 1932.) GROSZFELD.

—, *Frau Professor Dr. Andronikow-Wrangell.* Nachruf u. Würdigung ihrer Arbeiten über die Ausnutzung des Phosphorsäurekapitals im Boden u. über eine neue Methode zur Best. der Nährstoffbedürftigkeit. (Ernährung d. Pflanze **28**. 199. 15/5. 1932.) W. SCHULTZE.

—, *Charles Thomas Heycock 1858—1931.* Nachruf. Übersicht über die Arbeiten, die hauptsächlich das Gebiet der Metalle betreffen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **135**. Nr. A 828. I—III. 1/4. 1932.) SKALIKS.

Josef Maria Eder, *Zum Tode von Dr. h. c. Arthur von Hübl.* Lebenslauf. (Photogr. Industrie **30**. 728—29. 20/7. 1932.) FRIESER.

J. Lewkowitsch, *Arthur Freiherr von Hübl.* Nachruf. (Journ. Soc. chem. Ind. **51**. 634. 22/7. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Dr. h. c. Arthur Freiherr v. Hübl.* Nachruf. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **31**. 1. Juni 1932.) FRIESER.

Jiří Baborovský, *Wilhelm Ostwald.* Nachruf u. Würdigung seiner Arbeiten. (Chemické Listy **26**. 240—42. 25/5. 1932.) MAUTNER.

Alfredo Pochettino, *Ferruccio Zambonini.* Nachruf für den Ordinarius für anorgan. Chemie der Univ. Neapel. (Atti R. Accad. Scienze. Torino **67**. 207—16. 1932.) HELLRIEGEL.

Georg Lockemann, *Andreas Siegmund Marggraf. Zur 150. Wiederkehr seines Todestages am 7. August 1932.* Schilderung des Lebenslaufes, der Arbeiten u. der Arbeitsmittel. (Chem.-Ztg. **56**. 621—22. 6/8. 1932.) R. K. MÜLLER.

E. J. Holmyard, *Ein unveröffentlichter Brief Lavoisiers.* Abdruck eines Briefes persönlichen Inhalts aus dem Jahre 1793. (Nature **130**. 97. 16/7. 1932. Clifton Coll. Bristol.) LORENZ.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Frage nach dem Alter des Ausdruckes „Organische Chemie".* Vf. hat den Ausdruck „Organ. Chymie" in den „Fragmenten" des Romantikers NOVALIS (VON HARDENBERG, 1772—1801) gefunden; woher dieser den Ausdruck u. die Bezeichnung der Metalle als zur „anorgan. Natur" gehörig entnahm, ist noch nicht erforscht. (Chem.-Ztg. **56**. 501. 25/6. 1932.) R. K. MÜLLER.

Julius Stoklasa, *Bedeutung der Tätigkeit von J. W. v. Goethe auf dem Gebiete r Landwirtschaft.* Würdigung der Arbeiten u. Bibliographie, besonders über GOETHES ziehungen zu Böhmen. (Věstník Československé Akad. Zemědělské **8**. 465—68. 2.) MAUTNER.

Harold Hartley, *Michael Faraday und die Elektrochemie.* (Vgl. C. **1932**. I. 1.) gibt einen eingehenden Überblick über FARADAYS elektrochem. Arbeiten u. eine W..digung seiner Verdienste um die Entw. der Elektrochemie. (Chem. News **144**. 410—19. 24/6. 1932. Oxford, Balliol Coll.) R. K. MÜLLER.

Max Speter, *Berzelius' Katalysepublikationen.* Bereits im Jahresbericht über Fortschritte der physikal. Wissenschaften vom 31. März 1835 hat BERZELIUS über die Katalyse berichtet u. später auch einen Zusammenhang mit der Polarität der Atome u. elektr. Einflüssen vermutet. (Chem.-Ztg. **56**. 561. 16/7. 1932.) GROSZFELD.

P. P. Ewald, *Zur Entdeckung der Röntgeninterferenzen vor zwanzig Jahren und zu Sir William Braggs siebzigstem Geburtstag.* Schilderung der geistigen Situation zur Zeit der LAUEschen Entdeckung u. der weiteren Durchforschung des neu erschlossenen Gebietes durch W. H. BRAGG. (Naturwiss. **20**. 527—30. 15/7. 1932. Stuttgart.) SKAL.

Max Speter, *Gegenstromprinzipkühlschlange um 1775.* JACQUES FRANÇOIS DEMACHY beschreibt 1775 die Gegenstromkühlung, ohne aber ihre Zweckmäßigkeit anzuerkennen. (Chem. Fabrik **5**. 284. 3/8. 1932.) R. K. MÜLLER.

W. Witter, *Zur chemischen Zusammensetzung der vorhistorischen Bronzen.* Vf. hält im Gegensatz zu VON LIPPMANN (C. **1932**. II. 1406) die Entstehung der vorhistor. Bronzen aus gemeinsamen Vorkk. von Cu- u. Sn- bzw. Zn-Erzen für möglich u. stützt diese Ansicht durch Berufung auf Angaben von engl. Autoren (vgl. RICKARD, C. **1930**. II. 2564). (Chem.-Ztg. **56**. 544. 9/7. 1932.) R. K. MÜLLER.

Edmund O. von Lippmann, *Zur chemischen Zusammensetzung der vorhistorischen Bronzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. nimmt an, daß die vorhistor. Legierungen durch absichtlichen Zusatz bestimmter „Erden" erhalten wurden. (Chem.-Ztg. **56**. 544. 9/7. 1932.) R. K. MÜLLER.

C. D. Mell, *Kurzer historischer Bericht über den Krapp.* (Textile Colorist **54**. 241—44. April 1932.) FRIEDEMANN.

Edmund O. von Lippmann, *Anfänge der Zuckersiederei in Stettin.* (Dtsch. Zuckerind. **57**. 467. 21/5. 1932.) TAEGENER.

Wilhelm Stieda, *Die Kabinettsbefehle Friedrich Wilhelm III. für die deutsche Zuckerindustrie.* Kulturhistor. Dokumente über das Interesse, welches König Friedrich Wilhelm III. der deutschen Zuckerindustrie in ihrer Anfangsentwicklung unter ACHARD bezeugte. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **82**. 570—590. Juni 1932.) TAEGENER.

Arno Kapp, *Die erste Leipziger Fruchtessigfabrik.* Bericht über die Gründung der Fabrik durch PEYER im Jahre 1802. (Dtsch. Essigind. **36**. 226—27. 15/7. 1932. Leipzig.) GROSZFELD.

E. Elion, *Die fabrikmäßige Herstellung von Reinhefe und die Hefereinzucht in der Entwicklungsgeschichte der Brauerei.* Histor. Nachweis, daß die HEINEKEN-BRAUEREI-GESELLSCHAFT in Rotterdam die Hefereinzucht zuerst in die Praxis eingeführt u. die rasche Verbreitung derselben in Deutschland veranlaßt hat. (Chem. Weekbl. **29**. 470—75. 30/7. 1932. Haag, Lab. f. Gärungstechn. u. angew. Chemie.) GROSZFELD.

Ernesto Papaceit, *Die Parfümerie im Verlauf der Jahrhunderte.* (Afinidad **12**. 409—17. März 1932.) WILLSTAEDT.

Erich Stenger, *Alexander von Humboldt und die beginnende Photographie.* Vf. charakterisiert die Stellung HUMBOLDTS zur Daguerreotypie u. seine Ablehnung der Bilder TOLLOTS. Eine Äußerung des Gelehrten über die Daguerreotypie wird erstmalig wiedergegeben. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **31**. 54—67. Juni 1932.) FRIESER.

Floyd L. Darrow, The story of chemistry. New York: Blue Ribbon B'ks 1932. (530 S.). 8°. $ 1.—.

Karl Schmiz, Carl Binz, der rheinische Pharmakologe. Rede, geh. zur Feier d. 100. Geburtstages am 1. Juli 1932. Bonn: Bonner Univ.-Buchdr. 1032. (18 S.) gr. 8 . = Bonner akademische Reden. H. 13. M. 1.20.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Egil A. Hylleraas, *Quantentheorie und Chemie.* (Vgl. C. **1932**. I. 636.) Vf. gibt einen Überblick über die Beziehungen zwischen Quantentheorie bzw. Quantenmechanik u. Chemie. Es wird auf den Zusammenhang zwischen Mol.-Bldg., also paarweiser „Absättigung" von Valenzen mit dem Spin der Elektronen u. der paarweisen „Absättigung" der Spinvektoren zweier Elektronen hingewiesen u. der Begriff der „Spinsumme" eingeführt, die sich in einer Arbeitshypothese gleich der Valenz setzen läßt. Die Anwendung des Begriffs wird an Beispielen gezeigt. (Tidskr. Kemi Bergvaesen **12**. 89—94. Juni 1932. Bergen, Chr. Michelsens Inst.) R. K. MÜLLER.

G. Urbain, *Versuch einer koordinativen Theorie des Baus organischer Verbindungen.* Vf. betrachtet alle Bindungen in organ. Moll. außer C-C-Bindungen als Elektrovalenzen (Übergang eines Elektrons von einem Atom zu einem andern) — als Argument dafür führt er die Existenz von Dipolmomenten an —; die C-C-Bindungen sind „Wellenbindungen" (neutrale Bindungen), sie werden durch die für die Wellenmechanik

charakterist. Anziehungskräfte hervorgerufen. Die so aufgebaute Betrachtungsweise wird an zwei Beispielen erläutert: Die Umsetzung von Methan u. Chlor ist eine Oxydationsrk. Im Cl_2 sind die Atome durch eine neutrale Valenz verknüpft, nach der Rk. tragen beide negative Bindungen (im HCl u. CH_3Cl), also haben beide je ein Elektron aufgenommen, u. zwar vom Kohlenstoff, der im Methan ja allein Elektronen besitzt (H^+-Ionen!). Bei diesem Oxydationsprozeß muß der Kohlenstoff von der Valenz —4 auf die höhere Valenz —2 kommen. Er ist also im CH_3Cl elektrodivalent; CH_3Cl ist zu formulieren als $CH_2 \cdot HCl$ (wie $NH_4Cl = NH_3 \cdot HCl$). Im CH_3Cl ist also das Methyl ein einwertiges positives Ion, der Kohlenstoff elektronegativ-zweiwertig. — Bei der Bldg. von Äthan u. NaCl aus Chlormethyl u. Natrium gehen die Elektronen, die die Na-Atome bei der Salzbldg. abgeben, auf die C-Atome über, die elektronegativ-dreiwertig werden (Reduktionsprozeß). Das gebildete Radikal CH_3 ist zwar an sich elektr. neutral, verknüpft sich aber durch „Wellenbindungen" mit seinesgleichen. Im CH_3Na ist Methyl negativ. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 1993—97. 6/6. 1932.) Berg.

L. Rosenkewitsch, *Über die Aktivierungsenergie.* Bei der Unters. der Bedeutung der Aktivierungsenergie hat man bisher nur adiabat. Übergänge betrachtet. Bei einer Anzahl von Rkk. muß aber nicht-adiabat. Zustandsänderung angenommen werden, wie sie auf Grund der Neumann-Wiegnerschen Überlegungen vorausgesagt werden können (C. **1929**. I. 843). Allgemein läßt sich sagen: wenn der Rk.-Vorgang den Termcharakter des Gesamtsystems ändert, handelt es sich beinahe immer um nicht-adiabat. Vorgänge, deren Übergangswahrscheinlichkeit gering ist. Obgleich man nach Landau (C. **1932**. II. 1590) eine untere Grenze der Energiespalte angeben kann, oberhalb deren vollständige Adiabasie anzunehmen ist, dürfte es bei großen Moll. schwierig sein, eine theoret. Einordnung einer Rk. vorzunehmen; doch können aus der Größe der Konstanten *B* der Arrheniusschen Gleichung Schlüsse gezogen werden. Im ganzen ist anzunehmen, daß ein großer Teil der monomolekularen Rkk. nicht-adiabat. ist. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion **1**. 425—27. März 1932. Charkow, Physikal.-Techn. Inst.) Lorenz.

Gordon Rupert Gedye und **Thomas Edward Allibone**, *Hydrazinbildung bei der Synthese und Zersetzung von Ammoniak.* I. *Synthese von Hydrazin und Ammoniak durch Kathodenstrahlen.* (Vgl. C. **1931**. I. 1573.) Die Verss. zeigen, daß sich kleine Mengen NH_3 u. Hydrazin unter der Einw. von Kathodenstrahlen auf Gemische von N_2 u. H_2 bilden. Diese Methode ist infolge der großen Reichweite der Elektronen hoher Geschwindigkeit in einem (N_2: 3 H_2)-Gemisch für die quantitative Unters. dieser Rk. nicht sehr geeignet. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1158—60. April.) Kuno Wolf.

Gordon Rupert Gedye und **Eric Keightley Rideal**, *Hydrazinbildung bei der Synthese und Zersetzung von Ammoniak.* II. *Die photochemische Zersetzung von Ammoniak.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die photochem. Zers. von NH_3 durch Strahlung eines Quarz-Hg-Bogens. Die Ausbeute an Hydrazin wird durch niedrige Temp. des Reaktionsgefäßes, hohe Strömungsgeschwindigkeit u. rasches Abkühlen der aus dem Reaktionsgefäß austretenden Gase begünstigt. Unter optimalen Bedingungen beträgt die Ausbeute über 50% des zers. Ammoniaks. Die Zerss. von Ammoniak durch Licht u. ionisierende Strahlungen werden diskutiert u. verglichen. Die vorliegende Arbeit bestätigt die Ergebnisse von Koenig u. Brings (C. **1931**. II. 2425). (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1160—69. April.) Kuno Wolf.

Gordon Rupert Gedye und **Eric Keightley Rideal**, *Hydrazinbildung bei der Synthese und Zersetzung von Ammoniak.* III. *Zur Synthese von Hydrazin an katalytischen Oberflächen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. legten sich im Anschluß an die Bldg. von Hydrazin aus seinen Elementen durch Gasionisation die Frage vor, ob Hydrazin bei der therm. Synthese von NH_3 als Zwischenprod. gebildet wird. Als Katalysator wurde der übliche Fe-Katalysator mit Al- u. K-Oxyd des Fixed Nitrogen Research Laboratory, Washington, benutzt. Es zeigt sich, daß Hydrazin sowohl wie NH_3 durch die Vereinigung von N_2 u. H_2 auf der Katalysatoroberfläche entstehen. Die Ausbeute an Hydrazin ist bei niedrigen Tempp. größer. Bei 437° u. einer sehr hohen Strömungsgeschwindigkeit: 5 l Gas wurden in 6 Min. über den Katalysator geleitet, beträgt die Ausbeute ca. 4 Gew.-%. Die therm. Zers.-Verss. sind mit der Gleichung: $3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$ innerhalb der Versuchsfehlergrenzen in guter Übereinstimmung. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1169—72. April. Cambridge, Univ.) Kuno Wolf.

J. G. King und **L. J. Edgcombe**, *Die Oxydation von Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und von Paraffinkohlenwasserstoffen durch Kupferoxyd.* Bestimmt wird die Geschwindigkeit der Oxydation von H_2, CO, CO + H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} (auch bei Ggw.

von H_2 u./oder CO) an CuO bei 280°. — In einem Anhang wird die Analyse der Mischungen von H_2 u. KW-stoffen u. der Mischungen von KW-stoffen in der Apparatur von Bone u. Wheeler beschrieben. (Dep. scient. ind. Res. Fuel Res. Techn. Paper Nr. **33**. 28 Seiten. 1931.) Lorenz.

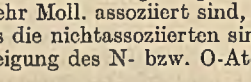
Suzumu Miyamoto, *Die Geschwindigkeit der Oxydation von Stannosalz durch Sauerstoff und die elektrische Leitfähigkeit der Mischungen von Schwefelsäure und Stannosulfat.* In vorhergehenden Unterss. (vgl. C. **1929**. I. 1913. 2294 u. früher) war gezeigt worden, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Stannosalzen mit O_2 durch NaOH, HCl u. H_2SO_4 zuerst stark vergrößert wird; bei weiterer Zugabe von NaOH nimmt die Rk.-Geschwindigkeit wieder ab, während sie bei HCl u. H_2SO_4 konstant wird; Zugabe von Na_2CO_3 ist fast ohne Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Diese Ergebnisse lassen sich deuten unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Oxydation des $Sn^{\cdot\cdot}$-Ions gering ist; rasch oxydiert wird ein Sn-Komplex. Mit NaOH bildet sich Stannit, das nun rasch oxydiert wird; mit weiterer NaOH-Zugabe steigt gemäß der weiteren Stannitbldg. die Rk.-Geschwindigkeit bis zu einem Maximum an; die bei weiter steigendem NaOH-Zusatz einsetzende Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit beruht auf der Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit des O_2 im alkal. Medium. In Na_2CO_3-Lsg. bildet sich zwar auch eine gewisse Menge Stannit, doch wirkt eine Vergrößerung der Rk.-Geschwindigkeit der Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit von O_2 in Na_2CO_3-Lsg. entgegen. Bei Zusatz von HCl zu $SnCl_2$-Lsg. bilden sich $HSnCl_3$ u. H_2SnCl_4 (vgl. Young, Journ. Amer. chem. Soc. **23** [1901]. 21), die rasch mit O_2 reagieren sollen. Zur weiteren Stützung der Theorie untersucht Vf. durch Leitfähigkeitsbestst., ob sich in H_2SO_4-$SnSO_4$-Lsgg. Komplexe bilden. Wenn die Konz. an H_2SO_4 geringer als 0,6-n. ist, dann wächst die spezif. Leitfähigkeit der Lsg. mit wachsender $SnSO_4$-Konz., wenn die H_2SO_4-Konz. größer als 1-n. ist, dann sinkt die spezif. Leitfähigkeit der Lsg. mit wachsender $SnSO_4$-Konz. Zur Deutung der Ergebnisse wird angenommen, daß sich in der Lsg. die Komplexe $H_2Sn_2(SO_4)_3$ u. $H_2Sn(SO_4)_2$ bilden. Bei niedriger H_2SO_4-Konz. bildet sich der erste Komplex, bei höherer der zweite. (Journ. Science Hiroshima Univ. Serie A. **2**. 139—53. März 1932. Lab. of Physical Chem.) Lorenz.

D. Roberts und **F. G. Soper**, *Die Reduktion von Silberionen durch Ferroionen.* Dhar (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings **23** [1920]. 299) fand, daß Säuren einen katalyt. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. zwischen $AgNO_3$ u. Ferroammoniumsulfat in wss. Lsg. ausüben; die Rk. sollte daher zur Best. von H-Ionenkonzz. in wss. Lsgg. dienen. Es zeigt sich nun, daß auch andere Faktoren die Rk.-Geschwindigkeit beeinflussen. Das Ergebnis der Unterss. der Vff. ist folgendes: die Rk. zeigt eine Induktionsperiode; da die Rk. zwischen $Ag^{\cdot}$ u. $Fe^{\cdot\cdot}$ rasch erfolgt, ist anzunehmen, daß atomares Ag in Lsg. hemmend wirkt, bis sich eine genügend große Anzahl Keime als Nd.-Zentren gebildet haben. Der auf die Induktionsperiode folgende, rasch ablaufende Vorgang wird durch Salze u. Säuren beeinflußt u. ist ein Maß für die Kondensationsgeschwindigkeit der Ag-Keime. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 2004—08. Juli. Bangor, Univ. Coll. of North. Wales.) Lorenz.

C. C. Coffin, *Untersuchungen über homogene Gasreaktionen erster Ordnung.* II. *Die Zersetzung der isomeren Ester: Butylidendiacetat und Äthylidendipropionat.* (I. vgl. C. **1932**. I. 1870.) Die Ester werden dargestellt durch Kochen äquimolekularer Mengen Butyraldehyd u. Essigsäureanhydrid bei Ggw. von 0,1% H_2SO_4 bzw. durch Durchleiten von Aceton durch Propionsäure von 100° bei Ggw. von 1% $HgSO_4$. Die therm. Zers. der Ester wird bei 50—560 mm Druck u. Tempp. zwischen 211 u. 265° in der früher beschriebenen, leicht abgeänderten Apparatur untersucht. Die Zers. führt in rund 100%ig. Ausbeute zu einem Aldehyd u. einem Säureanhydrid. Die Aktivierungswärme ist die gleiche (32,900 kcal) wie bei der Zers. von Äthylidendiacetat (l. c.); die spezif. Geschwindigkeiten der Zerss. wachsen ganz leicht von Äthylidendiacetat über Äthylidendipropionat nach Butylidendiacetat. Im Falle so einfacher Rkk., die im Mol. genau lokalisiert sind, läßt sich annehmen, daß die Aktivierungsenergie die maximale Energie ist, die die reagierende Bindung besitzen kann, ohne zu zerfallen; die Aktivierungsenergie ist also ein Maß für die Stabilität der Bindung, die in der Rk. gel. wird. Bei einer Reihe von Rkk. mit gleicher Aktivierungswärme können die spezif. Rk.-Geschwindigkeiten als ein Maß für die Zahl der inneren Freiheitsgrade angesehen werden, die zur Aktivierungsenergie beitragen. (Canadian Journ. Res. **6**. 417—27. April 1932. Halifax, Canada, Dalhousie Univ. Dept. of Chem.) Lorenz.

Robert Emrys Roberts und **Frederick George Soper**, *Die Geschwindigkeit der Chlorierung von Aniliden und Phenolen und der Einfluß von Assoziation.* Zunächst

wird nachgewiesen, daß bei fehlender Assoziation der Rk.-Verlauf bei der Chlorierung n. ist; Verdopplung der Konz. des Methylacetanilid, das nicht assoziiert, bewirkt bei gleicher Cl_2-Konz. in C_2HCl_5 Verdopplung der Rk.-Geschwindigkeit; das gleiche ist bei Diphenyl in Chlorbenzol der Fall. Nun wird die Chlorierung von Acetanilid, das assoziiert, in C_2HCl_5 u. C_6H_5Cl, u. die von p-Chlorphenol, das gleichfalls assoziiert, in CCl_4 untersucht. Verdopplung der Anfangskonz. von Anilid u. Phenol bewirkt eine 3—7-fache Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit. Da in der konzentrierteren Lsg. mehr Moll. assoziiert sind, bedeutet dies Ergebnis, daß die assoziierten Moll. reaktiver als die nichtassoziierten sind. — Die Leichtigkeit der Substitution beruht nun auf der Neigung des N- bzw. O-Atoms als Elektronenquelle zu wirken (vgl. C. **1926**. I. 2908).



Da Assoziation die Rk.-Fähigkeit erhöht, ist anzunehmen, daß im assoziierten Mol. die N- bzw. O-Atome negativer sind als im Einzelmol. Dies deutet darauf hin, daß die nebensteh. Formulierung der Assoziation nach Sidgwick richtig ist. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1979—82. Juli. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) Lorenz.

Alfred Edner, *Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkrystalle.* Der Einfluß der Krystallisationsbedingungen auf die Kohäsionsgrenzen u. ultramkr. Eigg. reinster NaCl-Schmelzflußkrystalle wird eingehend untersucht u. die Definition eines als Vergleichsbasis für zusatzhaltige Krystalle geeigneten „Grundkrystalls" festgelegt. Die Grenzschubspannung der verschiedenen Rhombendodekaeder-Gleitsysteme des Grundkrystalls hängt von der individuellen Lage zur Wachstumsrichtung des letzteren ab, von seiner Wärmevergangenheit u. dem Beimengungsgeh. Der Reißvorgang wird durch die vorangegangene Translation maßgebend beeinflußt u. ist als zeitlicher Vorgang aufzufassen. Die Streckgrenze (Beginn deutlicher Translation) ist als die eigentliche mechan. Konstante des Steinsalzkrystalls anzusehen; der Zerreißgrenze kommt nur sekundäre Bedeutung zu. — Die mit Zusätzen hergestellten Krystalle zeigen für nicht allzu große Zusatzmengen einen linearen Anstieg von Streckgrenze u. Zerreißfestigkeit mit der Schmelzzusatzkonz. $CaCl_2$ u. $BaCl_2$ ergeben schon bei 0,002 Mol-%, KCl erst bei 0,02 Mol-% erhebliche Wrkg. Unter den Zusätzen liefert nur $BaCl_2$ Ultramikronen, von deren Erscheinen an keine weiteren Festigkeitszunahmen auftreten. Mit ansteigender Fremdstoffmenge nehmen die Reiß- u. Spaltflächen das Aussehen der Bruchflächen amorpher Körper an. — Aus der Analyse des sehr reinen Grundmaterials folgt, daß die Kohäsionsgrenzen des Grundkrystalls noch merklich höher als jene des absol. reinen NaCl-Krystalls gelegen sein müssen. (Ztschr. Physik **73**. 623—48. 8/1. 1932. Halle a. d. S., Inst. f. theoret. Physik.) Hüniger.

Hans Schönfeld, *Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkrystalle.* II. *Einfache und Mischzusätze von Erdalkalichloriden.* (I. vgl. Edner, vorst. Ref.) Die Unters. von Schmelzflußkrystallen aus „reinsten" NaCl-Präparaten verschiedener Herkunft ergibt in allen Fällen deutliche Unterschiede. Für ein bestimmtes NaCl (de Haen) wurde der Einbau von Na_2SO_4, $NaNO_3$, $BeCl_2$, $MgCl_2(MgO)$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ systemat. untersucht. Starke Zunahmen der Kohäsionsgrenzen treten nur bei jenen Erdalkalichloriden ($CaCl_2$, $SrCl_2$) auf, deren Einbau als molekulardispers anzusehen ist. Bei ultramkr. Ausscheidung ($MgCl_2$, $BaCl_2$) findet keine oder nur geringe Wrkg. statt. Im Falle zweier gleichzeitig eingebauter Fremdstoffe entspricht die gesamte Schub- u. Reißverfestigung für geringe Zusatzmengen der Summe der entsprechenden Einzelverfestigungen, bei größeren Zusatzmengen kann die Gesamtverfestigung stärker zunehmen. — Die Streckgrenzen der reinen u. Zusatzkrystalle sind stets scharf bestimmt, die Zerreißwerte bilden ein wohldefiniertes Häufigkeitsspektrum, dessen Maxima verschiedenen an ihren Doppelbrechungseffekten erkennbaren Stadien der Verformung u. Verfestigung zugeordnet werden können. (Ztschr. Physik **75**. 442—67. 20/4. 1932. Halle a. d. S., Inst. f. theoret. Physik.) Hüniger.

Sōjirō Oka, *Über die Durchsichtigkeit von Natriumchloridkrystallen.* Klare NaCl-Krystalle können beim Eindampfen von Meerwasser durch Zusatz von wenig Mn-Salz erhalten werden (Yamamoto, C. **1931**. I. 2839). Vf. untersucht opake u. durchsichtige NaCl-Krystalle. — NaCl krystallisiert aus reiner wss. Lsg. meist opak; der opake Krystall scheint ein Einkrystall zu sein, besteht in Wirklichkeit aber aus zahlreichen kleinen Krystallen, die regelmäßig aufeinander liegen. Unterss. mittels Mkr. u. Thermowaage zeigen, daß viele interkrystalline Räume vorhanden sind, oftmals $^1/_{10\,000}$~$^1/_{20\,000}$ qmm

groß, die mit Mutterlauge angefüllt sind. Sehr langsam aus reinen Lsgg. krystallisierte Proben schließen nur wenig W. ein; die äußeren Teile dieser Krystalle sind oft durchsichtig. — Aus Lsgg., die wenig Mn-Salz enthalten, werden farblose, vollkommen durchsichtige Krystalle erhalten. Es sind Einkrystalle, die keine Anzeichen von Feinstruktur zeigen. Vf. nimmt an, daß die Mn-Ionen die Wachstumsgeschwindigkeit an den Ecken u. Kanten kontrollieren u. so für ein gleichmäßiges Wachstum aller Flächen sorgen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 178B—79B. Mai 1932. The Tokyo Imperial Industrial Labor.) Lorenz.

Willy Möbius, *Der Torsionsmodul des Nickels bei höheren Temperaturen unter gleichzeitiger Magnetisierung.* Die von London vorhergesagte unstetige Änderung der elast. Konstanten ferromagnet. Krystalle am Curie-Punkt wird für den Torsionsmodul eines gealterten Ni-Drahtes nachgewiesen. Bei den Messungen werden alle hineinspielenden Nebenumstände: Vorbehandlung des Drahtes, Magnetostriktion, therm. Ausdehnung, longitudinales Feld, berücksichtigt. Nach Heisenberg sollte die sprunghafte Änderung als eine mechan. Folge der Entkopplung von Valenzkräften aufzufassen sein. Wird jedoch der Modul unter der Wrkg. eines magnet. Längsfeldes gemessen, so zeigt er bei steigender Temp. erst ein Minimum, dann ein Maximum u. schließt sich dann der geraden Linie, die ihn jenseits des Curie-Punktes annähernd darstellt, so an, daß die Unstetigkeit des Überganges mit wachsender Feldstärke zum mindesten viel kleiner wird, während sie bei Entkoppelung von Valenzkräften sich jedenfalls nicht verkleinern, sondern eher größer werden sollte. Nach diesen Verss. wird man das Verf. der elast. Konstanten ferromagnet. Stoffe am Curie-Punkt nicht durch eine Entkoppelung von Valenzkräften erklären können, sondern in das Gebiet der Magnetostriktionserscheinungen verweisen. (Physikal. Ztschr. **33**. 411—17. 15/5. 1932. Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) Hüniger.

Carl Benedicks, *Über das Eindringen von weichen Körpern in harte.* Aus Verss. mit kleinen Papier- u. Faserstückchen, die zwischen Meisselstahl- oder auch sehr harten Stahlplatten zusammengepreßt werden, leitet Vf. ab, daß auch an sich weiche Objekte selbst im härtesten Material beim Zusammenpressen zwischen ebenen Oberflächen mit relativ geringem, aber allseitigem Druck einen bleibenden Eindruck hinterlassen. Schon ein Druck von 500 kg kann hierzu genügen. Es ergibt sich die Folgerung, daß in Glättwalzen, die unter hohem Druck laufen, Knoten der Papiermasse Eindrücke in den Walzen hinterlassen, auch wenn diese aus härtestem Material bestehen. (Jernkontorets Annaler **116**. 321—29. 1932.) R. K. Müller.

A. J. Schattenstein und **A. Monossohn**, *Löslichkeitsbestimmung in verflüssigten Gasen.* I. *Die Löslichkeit von Kaliumnitrat in verflüssigtem Ammoniak.* (Vgl. C. **1931**. II. 2692.) Vff. verwenden zur Löslichkeitsbest. in verflüssigten Gasen einen App. in Anlehnung an den von Ruff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 829) verwendeten App. u. einen App. eigener Konstruktion (Metallblock mit Bohrung, in die 2 Glasröhren — eine für Sättigung der Lsg., die andere für die zu analysierende Lösungsprobe — mittels Woodmetallgewinde eingeschraubt werden, in der Erweiterung der einen Bohrungsmündung Papierfilter eingeklemmt, Bohrung durch Hochdruckventil verschließbar); der neue App. eignet sich auch für die Best. der D. der Lsg., der Löslichkeit von Fll., Rkk., Extraktionen usw. Die mit beiden App. bestimmten Werte für die Löslichkeit von KNO_3 in fl. NH_3 stimmen gut überein, Mittelwert bei $0,1 \pm 0,1^0$: $9,71 \pm 0,05$ g/100 g Lsg. bzw. $6,75 \pm 0,03$ g/100 ccm Lsg., D. der Lsg. $0,695 \pm 0,003$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **207**. 204—08. 9/8. 1932. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie. Inst. f. verfl. Gase.) R. K. Müller.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hellmut Seyfarth, *Zur relativistischen Quantendynamik des Mehrkörperproblems.* (Ann. Physik [5] **14**. 321—41. Aug. 1932. Danzig, T. H., Physikal. Inst.) Lorenz.

Cezary Pawlowski, *Untersuchungen über die Eigenschaften der H-Strahlen.* (Vgl. C. **1931**. II. 3436.) Ausführliche Mitteilung der Ergebnisse früherer Verss. des Vf. über die natürlichen H-Strahlen, die aus Paraffin, Cellophan, Kollodium u. H_2 durch die Po-α-Teilchen herausgeworfen werden. Die Scintillations- sowie die Wilson-Methode wurden angewandt. Folgende Daten weichen von der Theorie ab: 1. Treffen α-Teilchen von 3,5 cm Reichweite auf eine Paraffinfolie von 1 cm Luftäquivalent, so überschreitet die relative Anzahl der H-Teilchen, deren Reichweiten größer als 6 cm sind, den theoret. Wert um das 8-fache. 2. Nimmt die Geschwindigkeit der erregenden α-Teilchen ab, so wird die Zahl der H-Teilchen geringer, anstatt sich zu erhöhen. Im

Anschluß an diese Verss. wird über Erscheinungen berichtet, die in dünnen Schichten verschiedener Substanzen unter der Wrkg. der α-Teilchen hervorgerufen werden. Die Wrkg. der α-Teilchen auf Cellophan, Kollodium u. Glimmer zeigt sich in einer Bldg. von dunkelgelben Flecken, die die Form der radioakt. Quelle wiedergeben. Außerdem wird die Bldg. von Gasblasen an den von den α-Teilchen angegriffenen Stellen der Folie nachgewiesen. Glimmerfolien werden in dem bestrahlten Gebiet ausgehöhlt. Bei der α-Bestrahlung des Paraffins erleidet dieses eine beträchtliche Umwandlung, die von einer Bldg. von Krystallen mit veränderter Struktur begleitet ist. (Acta phys. Polonica **1**. 177—207. 1932. Warschau.) G. Schmidt.

J. Hengstenberg und **H. Mark**, *Die Bedeutung der Röntgenstrukturanalyse im Bereich der organischen Chemie.* Nach einer kurzen Übersicht über die Methoden werden die Beiträge der Röntgenstrukturanalyse zur Stereochemie organ. Verbb. geschildert. Anschließend werden Beiträge zu anderen organ.-chem. Problemen behandelt. (Naturwiss. **20**. 539—44. 15/7. 1932. Ludwigshafen a. Rh.) Skaliks.

Edward Mack jr., *Die Raumbeanspruchung nichtpolarer Moleküle in Krystallgittern. Der atomare Wirkungsbereich des Wasserstoffs. Ein neues Bild von der Struktur des Benzolrings.* Die Größe eines Atoms oder Mol. hängt von den Bedingungen ab, unter denen man sie bestimmt. Vf. versucht eine Best. der Größe des H-Atoms, was röntgenograph. bekanntlich nicht möglich ist. Der Kernabstand C—H beträgt 1,08, wie sich aus dem Trägheitsmoment $5{,}17 \times 10^{-40}$ des Methans ergibt u. ist im festen fl. u. gasförmigen Aggregatzustand dieses Körpers derselbe; ferner bleibt diese Größe in allen aliphat. C—H-Bindungen erhalten. Nähert sich ein Mol. mit einem H-Atom einer C—H-Bindung von der Seite des Wasserstoffs, so findet zwischen den H-Atomen zuerst van der Waalssche Anziehung statt, dann tritt eine Abstoßung auf, u. schließlich wird das neue H-Atom von dem zuerst betrachteten elast. abgestoßen. Der gaskinet. H-Radius, der als die Hälfte der Entfernung der zwei H-Kerne bei möglichster Annäherung definiert werden kann, wird naturgemäß mit steigender Temp. kleiner u. ebenso bei Zusammenstößen im Gasraum kleiner sein als im fl. u. festen Zustand. Der Radius im Krystall, der analog definiert wird als der *mittlere* Abstand zweier H-Atome, muß im Gegensatz dazu mit steigender Temp. wachsen. Die Atome werden als harte Kugeln betrachtet. Aus den Viscositätsmessungen von Rankine u. Smith (C. **1922**. I. 800) ergibt sich der Wirkungsquerschnitt des Methans zu 7,72 Å², woraus sich unter der Annahme, daß das Mol. bei Zusammenstößen sich wie eine lückenlose Kugel verhält, ein Radius von 1,57 Å, also ein gaskinet. H-Radius von 1,57—1,08 = 0,49 Å ergibt. Für den H-Radius im krystallinen Zustand ist zu erwarten, daß er mindestens $^4/_3$ oder $^5/_4$-mal so groß ist wie der gaskinet., wie man aus den entsprechenden Zahlen bei Xenon, Krypton u. Argon weiß (Natta u. Nasini, C. **1930**. I. 4073; Nasini u. Rossi, C. **1928**. II. 1646; Keesom u. Mooy, C. **1930**. II. 889; Simon u. Simson, C. **1924**. I. 870. **1924**. II. 1154; Rankine u. Smith, l. c.). Beim H kommt noch die Abhängigkeit vom Bindungszustand hinzu, doch interessiert hier nur die C—H-Bindung (im festen H_2 ist der Radius 1,5 Å). Wenn man die röntgenograph. Analyse des festen Methans von Mooy (C. **1931**. II. 2276. 2695) durch die Annahme erweitert, daß die Methankugeln — röntgenograph. erfaßt man nur die C-Atome! — sich berühren, ergibt sich der H-Radius zu 1,002. Im krystallinen Äthan (Mark u. Pohland, C. **1926**. I. 10) nimmt Vf. an, daß sich die H-Kugeln benachbarter Moll. im Gitter gerade berühren, u. erhält einen H-Radius von 1,165 Å, der die horizontale Länge u. die vertikale Höhe der Elementarzelle gut zu verstehen gestattet. Jedes Äthanmol. berührt seine sechs unmittelbaren Nachbarn. Wenn die Moll. im Äthangitter um ihre eigene Achse rotieren, erniedrigt sich der Radius auf 0,96. Endlich wird in analoger Weise aus den Dimensionen des raumzentrierten kub. Gitters von Hexamethylentetrammin (Dickinson u. Raymond, C. **1923**. III. 151; Mark, C. **1924**. I. 670) ein H-Radius von 1,29 Å errechnet; dieser Wert, der mit dem gemessenen C—C-Abstand 3,36 die Kantenlänge 7,02 der Elementarzelle gut erklärt, wird weiterhin benutzt. Für das vom Vf. vorgeschlagene Modell, in dem das N-Atom eines Mol. immer drei H-Atome eines benachbarten berührt (symm. zur Diagonale der Elementarzelle) ergibt sich ein N-Radius von 1,5 Å, dessen Größe auf eine „Anschwellung" des dreiwertigen Atoms infolge der nicht ausgenutzten 2 Elektronen zurückgeführt wird, aber in einem vernünftigen Verhältnis zu dem gaskinet. Radius 1,2 steht, der sich aus dem Trägheitsmoment $2{,}78 \times 10^{-40}$ (Robertson u. Fox, C. **1928**. II. 1976) des Ammoniaks ergibt. — Für Bzl. nimmt der Vf. auf Grund des vorliegenden röntgenograph. Materials an, daß der Ring eben ist (ähnlich dem Graphit) u. daß der ungesätt.

Charakter des Rings sich in zwei (fiktiven) „Auswüchsen" zu erkennen gibt, die senkrecht aus der oberen u. unteren Fläche des Rings herauskommen. Die Form dieses Auswuchses ist die eines halbkugeligen Dachs. Zu demselben Schluß führt in gewissem Sinne auch die ursprüngliche Paulingsche (C. **1926**. II. 561) Theorie des Bzl., die von Pauling inzwischen aber wieder verlassen worden ist (C. **1931**. II. 185). Die neue Theorie erklärt den abnorm großen Abstand der Schichten im Graphit (3,40): Der Radius des halbkugeligen Dachs, von der Mitte des hexagonalen Graphitrings aus gerechnet, ist 1,84 Å (kleiner als im Bzl., weil im Graphit jedes C-Atom zu drei Ringen, sein viertes Elektron also zu drei verschiedenen Dächern gehört). Unter der Annahme, daß ein Dach der einen Schicht sich einfügt zwischen drei Dächer der nächsten, erhält man genau den Abstand 3,40. Vf. zeigt, daß auch die röntgenograph. Daten für Anthracen u. Naphthalin (Banerjee, C. **1930**. I. 3150; vgl. Bhagavantam, C. **1929**. II. 3113) sich mit den gemachten Annahmen gut deuten lassen, ebenso das Modell des Bzl. u. des Hexamethylbenzols im krystallinen Zustand, worüber Näheres im Original zu vergleichen ist. Für das neue Bzl.-Modell mit einem Elektronendach über der Ringebene (electronic dome) spricht auch der Wirkungsquerschnitt, den Lowry u. Nasini (C. **1930**. I. 369) zu 19,0 Å² bestimmt haben, was sich nur so erklären läßt, daß ein Dach mit dem gaskinet. Radius 2,0 Å vorhanden ist (Krystallradius des Dachs 2,45 Å —20%, wie bei den Edelgasen); diese Annahme führt zu einem theoret. Wirkungsquerschnitt von 18,6 Å². Nach der Spreitungsmethode fanden Adam u. Mitarbeiter (C. **1928**. I. 1272) eine Oberfläche des Bzl.-Rings von 24,0 Å², ein Wert, der sich genau so aus dem Modell des Vf. ergibt (dabei wird, wie üblich, der gespreitete Film als fest angesehen). Auch die große Raumbeanspruchung ,die Stewart (C. **1930**. II. 1497) röntgenograph. bei fl. Bzl. u. anderen fl. aromat. KW-stoffen gefunden hat, läßt sich befriedigend nur mit dem „Dach" erklären, ebenso das merkwürdige magnet. Verh. des aromat. Rings (Raman, C. **1929**. II. 1780). Übrigens ist schon bei einfachen ungesätt. Verbb. (Äthylen, Acetylen) eine ziemlich große Raumbeanspruchung bekannt (Titani, C. **1930**. I. 3018. **1930**. II. 1189), die gleichfalls durch die Abstoßung der Bindungselektronen erklärt werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 2141—65. Juni 1932. Ohio State Univ.) Bergmann.

Alex Müller, *Rotationsbewegungen von Kettenmolekülen in normalen Paraffinen in der Nähe des Schmelzpunktes.* (Naturwiss. **20**. 282—83. 15/4. 1932. — C. **1932**. I. 2703.) Skaliks.

G. Natta und **R. Pirani**, *Feste Lösungen durch Fällung von Mischkrystallen und Isomorphie bei Komplexsalzen des Platins und vierwertigen Tellurs. I. Struktur von Cäsium- und Rubidiumchloroplatinat.* Cäsium- u. Rubidiumchloroplatinat werden röntgenograph. nach der Pulvermethode untersucht. Beide Verbb. krystallisieren kub. im Na_2PtCl_6-Typ; Raumgruppe O_h^5; 4 Moll. in der Elementarzelle. Kantenlänge der Elementarzelle 10,15 ± 0,01 bzw. 9,83 ± 0,01 Å, D. (berechnet) 4,25 bzw. 4,04. Die Berechnung des Strukturfaktors ergibt für den Parameter 0,23—0,24. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **15**. 92—99. 3/1. 1932. Mailand.) Hüniger.

Ernest Gordon Cox, *Die Krystallstruktur des Tetramminoplatinchlorids.* Über die Konfiguration des koordinativ vierzähligen, zweiatomigen Platins ist nichts Definitives bekannt. Nach Pauling (C. **1931**. II. 185) können die zweiwertigen Übergangselemente Ni, Pd u. Pt in ihren vierzähligen Verbb. eben konfiguriert sein, wofür auch die Unters. von Sugden an den Ni-Verbb. des Benzylmethylglyoxims (C. **1932**. I. 2690) u. die röntgenograph. Analyse des K_2PdCl_4 u. K_2PtCl_4 nach Dickinson (C. **1923**. III. 532) spricht. Für ein Kation $[MX_4]^{\cdot\cdot}$ liegen analoge Beobachtungen nicht vor. Vf. weist nach, daß im $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ die 4 NH_3-Moll. in derselben Ebene wie das Pt-Atom liegen. Die Verb. krystallisiert aus W. in tetragonalen Prismen, die sich bei häufigem Umkrystallisieren verfärben, wobei NH_3 abgegeben wird. Die braune Farbe wird von Kurnakow u. Andrejewski (C. **1930**. II. 535) Mischkrystallen der obigen Verb. mit der Verb. 4 $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Pt(NH_3)_2Cl_2$ zugeschrieben. Vf. hält das für abwegig, weil die fraglichen Substanzen nicht isomorph sind. Von der „Doppelverb." konnten verschiedene Krystallarten erhalten werden (blaßgelbe Formen mit 61% Pt und dem Achsenverhältnis $c/a = 0{,}952$; fast farblose mit 59,1% Pt u. $c/a = 1{,}103$; leuchtendgelbe mit 58,6% Pt u. $c/a = 1{,}18$), die alle denselben Habitus mit gut ausgebildetem {001} besitzen. Möglicherweise gibt es viele Verbb. des Typs $n[Pt(NH_3)_4Cl_2]$, $Pt(NH_3)_2Cl_2$. Die „braunen" Krystalle sind nicht homogen braun, sondern stellenweise mechan. verunreinigt mit einer anderen färbenden Substanz. — An Drehaufnahmen mit $K\alpha$-Strahlung vom Kupfer wurden als Dimensionen der

Elementarzelle gefunden $a = 7{,}39 \pm 0{,}02$, $c = 4{,}21 \pm 0{,}02$; das Achsenverhältnis stimmt mit dem goniometr. vermessenenen überein (Kurnakow u. Andrejewski, l. c.; Sella, Mem. Accad. Sci. Torino **17** [1858]. 337). Die Dichte beträgt 2,57; im Elementarkörper befindet sich nur ein Mol. Da die Krystalle ditetragonale Symmetrie besitzen, kommen als Raumgruppe D^1_{2d}, C^1_{4v}, D^1_4 u. D^1_{4h} in Betracht. Da alle (111)-Flächen gleich ausgebildet sind, sind nur die beiden letzten möglich, so daß jedenfalls $[Pt(NH_3)_4]$ eben ist. Da Piezoelektrizität nicht nachweisbar ist, bleibt nur D_{4h}. Es ergibt sich, daß die Krystalle ein Ionengitter besitzen, da sonst die Moll. $Pt(NH_3)_4Cl_2$ bipyramidal gebaut sein mußten mit den beiden Cl-Atomen im gleichen Abstand vom Pt auf der c-Achse, was mit deren Länge nicht verträglich ist. Aus D_{4h} folgt auch, daß jedes NH_3 zwei Symmetrieebenen besitzt, d. h. um die Pt-N-Bindung rotiert. Die Cl-Ionen liegen nicht in der Ebene des Kations [da die Intensitäten der Ordnungen von (001) nicht regelmäßig abfallen]; sie müssen in den Zentren der {100}-Ebenen liegen. Für die NH_3 bleiben dann — da die an sich möglichen {100}-Ebenen besetzt sind — die {110}-Ebenen; sie liegen um (u =) ein Viertel der Länge der [110]-Achse vom Pt entfernt. Bzgl. des H_2O-Moleküls wird wahrscheinlich gemacht, daß das O-Atom im Zentrum des Elementarkörpers liegt; die H_2O-Moll. rotieren gleichfalls im Krystall. Die Atomkoordinaten im so erhaltenen Modell sind: Pt (0, 0, 0); Cl ($^1/_2$, 0, $^1/_2$) u. (0, $^1/_2$, $^1/_2$); NH_3 (u, u, 0); ($-u$, u, 0); (u, $-u$, 0) u. ($-u$, $-u$, 0); O-Atom ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$). Dieses Bild erklärt auch die relativ leichte W.-Abgabe u. die beobachtete schwache negative Doppelbrechung; es wird bestätigt durch Vergleich mit ähnlichen, schon untersuchten Verbb. Ebene Konfiguration der Valenzen des zweiwertigen Platins ergibt sich aus der (unpublizierten) Unters. des Minerals Cooperit (PtS). — Von Interesse ist nach diesen Ergebnissen die Frage, ob in Verbb. des Typs $[PtX_2Y_2]$, wo die Valenzen nicht mehr tetragonale Symmetrie haben, der Bau eben ist. Vorläufige Messungen am α-$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$ haben gezeigt, daß das Monohydrat monoklin ist, $a:b:c = 1{,}788:1:1{,}172$; $\beta = 113^0\,31'$. Doch können hier die Verhältnisse durch die räumliche Orientierung der Pyridinringe kompliziert sein. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1912—20. Juni. Birmingham, Univ.) Bergmann.

Takeo Fujiwara, *Die Anordnung der Mikrokrystalle im durch Sublimation erhaltenen Molybdänfilm.* Durch Elektronenbombardement wird eine Mo-Anode so hoch erhitzt, daß Mo verdampft u. sich als Spiegel auf der Glasglocke niederschlägt. Durch Rückverdampfung dieses Mo zur Anode entsteht auf dieser ein Mo-Film. Die röntgenograph. Unters. des Filmes nach dem Laue-Verf. ergibt, daß die anscheinend einheitlichen Krystallnadeln zusammengesetzt sind aus Mikrokrystallen, die meist so angeordnet sind, daß die (110)-Ebene in der Oberfläche u. die Würfelkante || der Längsrichtung der Krystallnadel liegen. Einzelne Nadeln bestehen aus größeren Mikrokrystallen u. zeigen Faserstruktur mit [110] als Faserachse ⊥ der Filmoberfläche. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. **15**. 31—33. Jan. 1932. Kawasaki, Kanagawaken, Japan, Tokyo Electric Co.) Hüniger.

Rudolf C. Hergenrother, *Eine Präzisionsmethode zur Messung kleiner Änderungen der Gitterdimensionen von Metalleinkrystallen.* Eine Methode wird beschrieben, die geeignet ist für die Unters. kleiner allmählicher Gitteränderungen, wie sie in Legierungs- u. Mischkrystallreihen vorkommen. Nach der angegebenen Methode wird der Braggsche Reflexionswinkel an einem Standardkrystall mit dem an dem zu untersuchenden Krystall auftretenden verglichen. Die zu vergleichenden Krystalle sind übereinander montiert, so daß die Reflexe an beiden Krystallen zugleich beobachtet werden können. Der Braggsche Winkel wird nach der Methode von Siegbahn gemessen. Vorteile des Verf. sind Einfachheit u. hohe Genauigkeit (0,002%), die ohne Anwendung eines genau kalibrierten Teilkreises erzielt wird. — Die Resultate von zwei Meßreihen sind mitgeteilt. (Physics **2**. 63—69. Febr. 1932. Pasadena [Calif.], California Inst. of Technology.) Skaliks.

N. H. Kolkmeijer und **A. L. Th. Moesveld**, *Über die Reglersche Eichungsmethode zur Präzisionsbestimmung von Gitterdimensionen und die unsrige.* Die von Regler (C. **1932**. I. 628) mittels einiger Steinsalzaufnahmen nach Debye-Scherrer erhaltenen genauen Korrektionen für Präparatdicke werden an den von den Vff. aufgestellten Formeln (vgl. C. **1931**. II. 3433) geprüft. Bei einer bestimmten Wahl für die Breite des Antikathodenfokus ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. (Physikal. Ztschr. **33**. 265—69. 15/3. 1932. Utrecht, van't Hoff-Lab. d. Rijks-Univ.) Skal.

W. D. Coolidge und **C. N. Moore**, *Experimentelle Untersuchung von Kathodenstrahlen außerhalb der erzeugenden Röhre.* Zusammenfassende Darst. vgl. C. **1927**. I.

1658. Besprochen werden: Verteilung der Strahlen außerhalb der Röhre, physikal., chem. u. biolog. Wrkgg. (General electr. Rev. **35**. 413—17. Aug. 1932. General Electric Comp. Research Labor.) Lorenz.

K. T. Bainbridge, *Ein Massenspektrograph.* Vf. entwickelt einen Massenspektrographen von hohem Auflösungsvermögen ($M : \Delta M = 500$). Ionen mit Energien von 5000—20 000 e-V werden durch einen 0,05 mm weiten Schlitz in ein Gebiet von gekreuzten elektr. u. magnet. Feldern eingeführt. Die Ionen, die diesen Teil des App. ohne Ablenkung durchqueren, treten in ein gleichförmiges magnet. Feld ein (Kameragebiet der Apparatur) u. fallen auf die Oberfläche einer photograph. Platte, nachdem sie einen Kreis von 180° beschrieben haben. Mit Schumann-Platten liegen die Expositionszeiten von 30 Sek. für die 3 Isotopen des Ne bis 7 Min. für die Isotopen des Hg. (Physical Rev. [2] **40**. 130. 1/4. 1932. Swarthmore, Pa., Franklin Inst.) G. Schm.

Charles D. Bock, *Ein magnetisches Weitwinkelspektrometer.* In einem magnet. Spektrometer des Dempster-Typs werden die Ionen, die von der Quelle divergieren, angenähert in die Mitte des Meßschlitzes durch die getroffene geometr. Anordnung gebracht. Eine Steigerung der Meßgenauigkeit kann noch durch genauere Variation des ablenkenden magnet. Feldes erreicht werden. (Physical Rev. [2] **40**. 130. 1/4. 1932. Yale Univ.) G. Schmidt.

W. M. Hicks, *nhν-Emission in Xenon und Thallium III.* Vf. diskutiert den Aufbau der X I- u. Tl III-Spektren, um Beweise zu finden für seine Theorie der *nhν*-Emission (vgl. C. **1930**. I. 168). (Philos. Magazine [7] **13**. 329—54. Februar 1932.) Boris Rosen.

H. Schüler und **E. G. Jones**, *Über den Isotopenverschiebungseffekt bei Hg, Tl und Pb.* Die in der C. **1932**. II. 995 referierten Arbeit festgelegten Regelmäßigkeiten der Isotopenverschiebung bei schweren Elementen werden näher diskutiert. Durch Beobachtungen an einigen Hg-II-Linien ist festgestellt worden, daß in Hg II ebenso wie in Hg I die Terme der schwersten Isotope Hg 204 oben liegen. Es wird darauf hingewiesen, daß nach früheren Messungen in Pb I u. Pb II die leichteste Isotope Pb 204 am höchsten liegt, u. daß in Tl II wie in Hg die schwerste Isotope Tl 205, in Tl I dagegen wie in Pb die leichteste Isotope 203 am höchsten liegt. (Ztschr. Physik **76**. 14—18. 12/5. 1932. Potsdam, Astrophys. Observ., Einstein-Inst.) Boris Rosen.

A. Fowler und **C. J. Bakker**, *Das Bandenspektrum des Stickstoffsulfids (NS).* Zwei neue Bandensysteme wurden in einem Entladungsrohr mit N u. S bei unkondensierter Entladung beobachtet. Sie entsprechen den β- u. γ-Banden des NO u. werden dem NS-Mol. zugeschrieben. Die β- u. γ-Banden des NS treten nur dann auf, wenn durch fortgesetzte Entladung in N_2 letzte Spuren von O_2 entfernt werden. Im γ-System sind nur Glieder der ($O \longrightarrow v''$)-Serie beobachtet worden, die Formel für die Bandenköpfe lautet (Die Bezeichnung ist analog der in NO):

$$2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_{3/2}: \quad \nu = \left.\begin{matrix}43\,142\\43\,166\end{matrix}\right\} - (1212\,v'' - 8\,v''^2)$$

$$2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_{1/2}: \quad \nu = \left.\begin{matrix}43\,367\\43\,389\end{matrix}\right\} - (1212\,v'' - 8\,v''^2)$$

Die Formel für das β-System:

$$\left.\begin{matrix}B^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}: & \nu = 39\,694 + (938{,}5\,v' - 5{,}5\,v'^2)\\ B^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}: & \nu = 39\,880 + (956{,}5\,v' - 10{,}5\,v'^2)\end{matrix}\right\} - (1212{,}25\,v'' - 7{,}75\,v''^2)$$

Der Dublettabstand im $B\,^2\Pi$-Zustand beträgt 38 cm^{-1}. Einige weitere Banden, die gleichzeitig auftreten, konnten in die beiden Systeme nicht eingeordnet werden. Einige Aufnahmen sind reproduziert worden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **136**. 28—36. 2/5. 1932.) Boris Rosen.

N. R. Tawde und **R. C. Johnson**, *Versuche zur Auffindung des Spektrums von Borfluorid.* Eine Entladung in BF_3 zeigt neben den bekannten *BO*-Banden einige neue starke u. diffuse, nach Violett abschattierte Banden zwischen 6400—5646 u. 5476—4438 Å, die vielleicht dem BF-Mol. zugehören. (Philos. Magazine [7] **13**. 501 bis 504. Febr. 1932. London, Univ., Kings College.) Boris Rosen.

Max Neunhoeffer, *Über die Intensität ultraroter Wasserabsorptionsbanden bei starken LiCl- oder $LiNO_3$-Zusätzen.* Der Einfluß von starken LiCl- u. $LiNO_3$-Zusätzen auf die Absorption des fl. *W.* wird an den beiden Banden 1,47 u. 1,98 μ in Abhängigkeit von der Schichtdicke studiert. Bei einer Dispersion von 130 Å bzw. 165 Å pro Spaltbreite gilt das Absorptionsgesetz in allen Fällen genau. $LiNO_3$ verschiebt den Schwerpunkt beider Banden nach kürzeren Wellen. Es zeigt sich starke Abhängigkeit von

der Konz. LiCl verschiebt die Bande bei 1,98 μ als Ganzes nach längeren Wellen, bei 1,47 μ bleibt der Schwerpunkt erhalten. (Physikal. Ztschr. **33**. 439—43. 1/5. 1932. Stuttgart.) Dadieu.

E. Lederle, *Bestimmung der Elektronenaffinitäten der Halogene aus den kontinuierlichen Absorptionsspektren der dampfförmigen Alkalihalogenide.* Es wird gezeigt, daß die Energie, die dem Maximum der ultravioletten Absorption dampfförmiger Alkalihalogenide entspricht, ziemlich gut (mit Ausnahme der Natriumhalogenide) mit den von Born u. Heisenberg (C. **1924**. II. 425) berechneten D_{MX}-Werten übereinstimmt. (D_{MX} = Trennungsarbeit der gasförmigen Molekule minus Ionisierungsarbeit des Kations plus Elektronenaffinität des Anions.) Die Übereinstimmung wird dadurch erklärt, daß die Born-Heisenbergsche Berechnung die Arbeit ergibt, die bei konstantem Abstand der Ionen für die Entladung der Ionen u. für die Aufhebung der zwischen ihnen bestehenden elektrostat. Bindung nötig ist, u. daß auch bei dem die Lichtabsorption auslösenden Elementarakt der Elektronenübergang von Anion zum Kation so schnell erfolgt, daß der Abstand der trägen Atomkerne während dieses Aktes konstant bleibt. Einige Abweichungen (besonders bei den Natriumhalogeniden) werden qualitativ durch die Nichtberücksichtigung der relativen Größe der Ionen bei den Born-Heisenbergschen Berechnungen gedeutet. Der Zusammenhang zwischen den Absorptionsmaxima u. den Born-Heisenbergschen Berechnungen erlaubt es, die Elektronenaffinität der Halogene zu bestimmen. Für Cl findet man 90 $\pm$ 1 kcal (im Mittel für die gut miteinander übereinstimmenden Beststs. aus KCl, RbCl, CsCl) für Br 82 $\pm$ 1, für J 73 $\pm$ 1 kcal; für F findet man durch Extrapolation nach verschiedenen Methoden 95 $\pm$ 2 kcal. Alle Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen von Mayer u. Helmholz (C. **1932**. I. 2677). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **17**. 353 bis 361. Juni 1932. Oppau, Forschungslaboratorium der I. G. Farbenind.) Bo. Ro.

E. Lederle, *Spektroskopische Bestimmung der Elektronenaffinitäten der Pseudohalogene OH und CN.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Dissoziationswärme u. die Maxima der kontinuierlichen Absorption der Alkalihalogenide zusammengestellt. Es wird gezeigt, daß beide Größen lineare Funktionen der Elektronenaffinität des Halogens sind. Unter Voraussetzung, daß dieselbe lineare Beziehung auch für OH u. CN gilt, werden die Elektronenaffinitäten von OH aus den Maxima der ultravioletten Absorption des gel. Hydroxylions u. des entsprechenden Maximums der Absorption der gasförmigen Methylhalogenide zu 88 $\pm$ 1 bestimmt. Ähnlich wird die Elektronenaffinität des CN zu ca. 92 $\pm$ 2 kcal bestimmt. Die Dissoziationswärme des $(CN)_2$ ergibt sich daraus zu 61 $\pm$ 3 kcal. Die Spaltarbeit der aromat. C-Br-Verb. wird durch Extrapolation zu 75 kcal bestimmt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **17**. 362—68. Juni 1932. Oppau, Forschungslab. d. I. G. Farbenindustrie.) Boris Rosen.

N. R. Dhar, *Das ultraviolette Spektrum von Schwefelkohlenstoff und dessen wahrscheinliches Vorkommen in der absorbierenden Atmosphäre der Sonne.* VI. diskutiert das Vork. von H_2S, CS_2 u. anderen S-Verbb. in der Atmosphäre u. in Meteoriten. Der Vergleich der von Wilson (C. **1929**. I. 2510) gemessenen Absorptionslinien des CS_2 mit den nicht identifizierten Linien des Sonnenspektrums (Tabelle im Original) scheint dafür zu sprechen, daß CS_2-Banden im Sonnenspektrum auftreten, insbesondere in dem Gebiet von 2979,33—3326,59 Å. CS_2 kommt also wahrscheinlich ebenso wie $(CN)_2$ in sehr kleinen Mengen in der absorbierenden Atmosphäre der Sonne vor. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **207**. 209—16. 9/8. 1932. Allahabad, Univ. Chem. Lab.) R. K. Mü.

G. H. Dieke und **G. B. Kistiakowsky**, *Die Rotationsstruktur der ultravioletten Absorptionsbanden des Formaldehyds.* Die ultravioletten Absorptionsbanden des CH_2O wurden mit 12 m-Gitter (Dispersion 0,4 Å/mm) aufgenommen. Die Banden bei 3520 u. 3390 können in erster Näherung als $\perp$-Banden eines symmetr. Kreisels bezeichnet werden. Sie entsprechen Übergängen von $v = 0,1$ des oberen Zustandes zum Normalzustand. Alle theoret. zu erwartenden Zweige sind beobachtet worden, die Quantenzahlzuordnung ist eindeutig, die theoret. Intensitätsverhältnisse konnten bestätigt werden. Die Trägheitsmomente (unter Annahme, daß es sich um einen symmetr. Kreisel handelt) im Normalzustand sind: $A = 24,58$; $B = 21,63$; $C = 2,951 \cdot 10^{-40}$. Im angeregten Zustand ($v = 0$): $A = 27,98$; $B = 24,81$; $C = 3,176$. Der H—H-Abstand im Normalzustand $r = 1,88$ Å. Unter Annahme, daß der C—H-Abstand wie in anderen Molekülen = 1,1 Å ist, beträgt der Winkel zwischen den beiden C—H-Bindungen 120° u. der C—O-Abstand 1,21 Å (gegenüber 1,15 Å in CO). Die Übergänge von geradem K des oberen Zustandes zum ungeraden K des Normalzustandes sind im Verhältnis ca. 3 : 1 stärker als die umgekehrten. Dies wird dadurch erklärt, daß die Rotation um die CO-

Achse erfolgt u. daß somit derselbe Intensitätswechsel auftreten muß, wie im H_2-Molekül. Die Bande 3430 zeigt ähnliche Struktur mit $A = 28{,}16$; $B = 24{,}99$; $C = 3{,}173 \cdot 10^{-40}$ im oberen Zustand. Messungen bei 300° bestätigten die Annahme, daß im unteren Zustand der α-Bande bei 3700 Å mindestens eine Kernschwingungsfrequenz angeregt ist. (Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. **18**. 367—72. Mai 1932. Tuxedo, Alfred Loomis Labor.) Boris Rosen.

F. Almasy, *Prädissoziation der Benzolmolekel im Elektronengrundzustand.* Von verd. Benzoldampf (< 2 mm Hg) wurde das monochromat. angeregte Fluorescenzspektrum untersucht. Dem Bandensystem ist ein kontinuierliches Spektrum überlagert (2650 bis 3200 Å, Maximum bei 2850). Offenbar prädissoziieren die im unteren Elektronenzustand auf die Niveaus der höheren Schwingungsterme gelangenden Moleküle. Zur Deutung dieser Prädissoziation kann man annehmen, daß sie durch Schwingung erzeugt werden — da der Geh. an Schwingungsenergie bei den höheren Gliedern in den Folgen g r o ß e r Hauptschwingungen größer ist als die Dissoziationsenergie einer k l e i n e n, findet strahlungsloser Übergang in das Dissoziationskontinuum der kleinen Hauptschwingung statt — oder daß strahlungsloser Übergang von einem stabilen in einen instabilen Elektronenzustand stattfindet. Aus der Tatsache, daß sich das kontinuierliche Fluorescenzspektrum i n n e r h a l b des Gebietes der diffusen Banden befindet, wird auf die Richtigkeit der ersten Annahme geschlossen (im zweiten Fall sollte das kontinuierliche Spektrum über die Grenze der Banden hinausgehen). — Es zerfällt also in verd. Bzl.-Dampf ein beträchtlicher Teil aller der Moll., welchen therm. mehr als 5×10^{13} Erg (tiefster prädissoziierter Term) an Schwingungsenergie zugeführt wird. (Naturwiss. **20**. 296—97. 22/4. 1932. Zürich, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) Bergmann.

S. Bhagavantam, *Ramaneffekt in Gasen.* III. (II. vgl. C. **1932**. I. 789.) Eine numer. Berechnung der Intensität der Schwingungsramanstreuung führt zu Werten, die von der gleichen Größenordnung sind, wie sie auch das Experiment liefert. Dagegen besteht ein Unterschied zwischen berechneten u. beobachteten Werten des Polarisationszustandes dieser Linien. Rechnung u. Vergleich werden bei einigen 3-atomigen Moll. (N_2O u. CO_2) durchgeführt. (Indian Journ. Physics **6**. 557—62. 29/2. 1932.) Dadieu.

A. Carrelli und **J. J. Went**, *Intensitätsmessungen im Ramanspektrum.* Quantitative Intensitätsmessungen (Stufenspalt, Mollsches Mikrophotometer) im Ramanspektrum des *Bzl.* u. CCl_4 zeigen, daß man von Ramanbanden statt Ramanlinien sprechen muß u. daß jede Ramanlinie eine charakterist. Form hat. Für CCl_4 konnten die Halbwertsbreiten von 2 stokesschen u. 2 antistokesschen Banden $\Delta \nu = 217$ u. 319 gemessen werden. Für 217 ist die Form gleich, 319 zeigt eine größere Verbreiterung nach Rot. Ein Vergleich der Breite der Ramanbanden mit Ultrarotbanden wird ausgeführt u. liefert Unterschiede, die durch die Mannebackscheo Theorie erklärt werden können. Polarisationsverss. zeigen die verschiedenen Polarisationsgrade der Mitte u. des Randes der Ramanbande. Bei CCl_4 war kein Kontinuum nachzuweisen, wohl aber bei Bzl. (Aufnahme mit breitem Spalt). Durch einen Intensitätsvergleich der Ramanbanden mit dem Rayleighlicht war es möglich, das Verhältnis der Streumomente der Moll. für die verschobene u. die unverschobene Frequenz zu bestimmen. (Ztschr. Physik **76**. 236—49. 31/5. 1932. Utrecht.) Dadieu.

S. Bhagavantam, *Kernschwingungen des Methan-Moleküls.* Die Unters. der Polarisation von Ramanlinien des Methans bestätigte die Annahme, daß die Frequenzen 2918 u. 3019 die 3. bzw. 4. Fundamentalfrequenz des Methans darstellen. Die Frequenz 4217 ist nach Ansicht des Vf. als die Kombination der 1. (1304) u. 3. Fundamentalfrequenz zu bezeichnen. (Nature **129**. 830. 4/6. 1932. Calcutta, 210 Bowbazar Street.) Boris Rosen.

S. Bhagavantam, *Die Ramanspektren der einfachen Kohlenwasserstoffe.* Die Ramanspektren von gasförmigem CH_4 u. C_2H_6, von verflüssigtem *Propan*, *Butan* u. *Isobutan* werden aufgenommen u. die erhaltenen Werte im Hinblick auf Ultrarotabsorption u. Mol.-Bau diskutiert. Die Frequenzen 1304, 1520, 2918 u. 3018 werden als Grundfrequenzen des Methanmol. angenommen. Nur die beiden letzteren erscheinen im Ramanspektrum: 2918 ist sehr stark, tritt in Absorption nicht auf, u. entspricht der symm. Pulsation des ganzen Tetraeders, während die Linie 3018, die schwach ist im Ramaneffekt u. stark in Absorption, einem unsymm. Bewegungstypus entspricht. Eine relativ schwache Ultrarotfrequenz mit 4217 wird von Dennison (C. **1926**. I. 1109) als Kombinationston 1304 + 2918 gedeutet. Das Auftreten der starken Frequenz 993 in gasförmigem Äthan, die im Ultrarot nicht vorkommt, dürfte der symm. Schwingung

der beiden Methylgruppen entsprechen. Die starken H-Frequenzen treten im Ultrarot als unaufgelöste Bande auf. Propan besitzt eine tiefe Frequenz bei 377, die bei Annahme eines dreieckigen Mol. auch zu erwarten ist. Zum Unterschied von Äthan existiert hier eine Frequenz bei 1453, die der Transversalschwingung der H-Atome zugehört. Butan u. Isobutan zeigen diese Linie an nahezu der gleichen Stelle, während sie bei Äthylen u. Acetylen fehlt. Das Spektrum des Isobutans ist dem des Chloroforms u. Bromoforms sehr ähnlich, was durch die ähnliche Struktur der Moll. zu erklären ist. (Indian Journ. Physics **6**. 595—604. 29/2. 1932.) Dadieu.

Etienne Canals, Marcel Godchot und **Germaine Cauquil**, *Über die Ramanspektren einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.* Die Ramanspektren einiger cycl. KW-stoffe mit C_5, C_7 u. C_8 (u. zwar: *Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan, Methylcycloheptan, Cyclooctan* u. *Methylcyclooctan*) werden untersucht. Beim Cyclopentan ist die Übereinstimmung mit der Weilerschen Messung (C. **1931**. II. 3576) gut. Die Spektren der Grundkohlenwasserstoffe sind einander sehr ähnlich. Die CH_2-Frequenz bei 1440 ist bei allen KW-stoffen unverändert. Die Einführung eines CH_3 erniedrigt besonders die starke Linie bei 800 u. diese Erniedrigung ist um so geringer, je weniger C-Atome der Ring enthält. Die Spektren der Ringkohlenwasserstoffe werden mit denen der n. Paraffine verglichen. Dabei zeigt sich, daß die starken Linien im Gebiet bei 1200 nur in den cycl. Körpern vorhanden sind. Es wird darauf hingewiesen, daß charakteristischerweise bei den ringförmigen KW-stoffen das Prod. aus dem Quadrate der Frequenz mal der Zahl der C-Atome im Ring auf 6% konstant bleibt. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 1574—77. 2/5. 1932.) Dadieu.

P. Krishnamurti, *Das vollständige Ramanspektrum in Beziehung zur Ultrarotabsorption.* II. Teil. *Benzol, Cyclohexan und Octan.* (I. vgl. C. **1932**. I. 1494.) Die Ramanspektren von *Bzl.*, *Cyclohexan* u. *n-Octan* werden unter Verwendung zweier getrennter Filter (o-Kresolpthalein u. Uranin) aufgenommen. *Bzl.* zeigt einige neue schwache Linien bei 687, 806, 1029, 1407 u. 1477 cm^{-1}, von denen die meisten mit starken Ultrarotmaxima zusammenfallen. Das Fehlen der Linie 992 cm^{-1} in der Absorption beweist, daß die betreffende Schwingung inakt. ist. Der starken Ultrarotfrequenz bei 1025 cm^{-1} entspricht eine Ramanlinie, die gerade noch beobachtbar ist; es ist diejenige Linie, die in Bzl.-Derivv. stärker wird. — Auch die Frequenzen bei 407, 2460, 2542 u. 2928 können bestätigt werden. *Cyclohexan* hat 2 neue Linien bei 2351, 2630 cm^{-1}; eine schwache bei 992 cm^{-1} ist auf Spuren von Bzl. zurückzuführen. Beim *n-Octan* können alle von Ganesan u. Venkateswaran (C. **1929**. II. 2645) beobachteten Frequenzen, mit Ausnahme der bei 352, 1356 u. 1398 bestätigt werden. Eine neue Linie bei 2733 wird gefunden. Gruppen schwacher Ramanlinien unterhalb 1100 cm^{-1} scheinen auf die lange Kette des Octanmol. zurückzuführen zu sein. Die meisten starken Absorptionsmaxima sind bei den 3 Fll. auch im Ramaneffekt vorhanden. (Indian Journ. Physics **6**. 543—56. 29/2. 1932.) Dadieu.

Marcel Cau, *Über die Interpretation der Versuche von Pogány; Einfluß der Dicke.* Prüfung der C. **1932**. II. 1126 entwickelten Theorie am Vers.-Material (vgl. C. **1929**. II. 386). Trotz der wenig befriedigenden Übereinstimmung glaubt Vf., daß seine Erklärung ausreicht. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 2204—06. 20/6. 1932.) Lor.

Francis Perrin, *Quantentheorie der Energieübertragung zwischen Molekülen gleicher Art. Anwendung auf fluorescierende Lösungen.* Anknüpfend an die Arbeit von Kallmann u. London (C. **1930**. I. 2353) wird das Problem der quantenmechan. Energieübertragung für den Fall gleichartiger Atome ausführlich behandelt. Es werden Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergie abgeleitet u. es wird die Zeit (in Abhängigkeit von dem Atomabstand) berechnet, die erforderlich ist, um die Energie des angeregten Atoms auf das unangeregte zu übertragen. Der Abstand, für den diese Zeit von der Größenordnung der mittleren Lebensdauer angeregter Zustände ist, entspricht dem Abstand, bei dem die Polarisation des ausgestrahlten Lichtes durch Energieaustausch merklich beeinflußt wird. Er beträgt für ruhende Moleküle etwa $^1/_4$ der ausgestrahlten Wellenlänge. Diese Betrachtungen werden auf den Fall von Molekülen in Lsg. ausgedehnt, unter Berücksichtigung ihrer kleinen Geschwindigkeit u. des Einflusses des Lösungsm. Der Wirkungsquerschnitt beträgt in diesem Falle ca. $^1/_{25}$ der Wellenlänge, ist aber immerhin noch 2-mal größer als der experimentell beobachtete. Die Störungen durch Moleküle des Lösungsm. bewirken, daß die Differenz der Wahrscheinlichkeiten für beide Moleküle angeregt zu sein, exponentiell mit der Zeit abklingt. Die Austauscheffekte werden auch für schnell bewegte Moleküle untersucht, unter

Voraussetzung, daß die Moleküle in keinem Augenblick sehr nahe aneinanderkommen. (Ann. Physique [10]. 17. 283—314. April 1932.) Boris Rosen.

Léon Gion, *Über die photochemische Oxydation wässeriger Ammoniaklösungen.* Bei Bestrahlung von 50 ccm 4%ig. NH_3-Lsg. mit der Hg-Dampflampe (Temp. 40°) wird NH_4NO_2 gebildet, die Konz. der Lsg. an N_2O_3 erreicht nach 42 Stdn. 34 mg/l u. nimmt dann nicht mehr zu infolge photochem. Zers. der NH_4NO_2. Vf. nimmt an, daß die Oxydation des NH_3 durch O_3 erfolgt, das sich im Gasraum bildet. Dies wird dadurch belegt, daß in Abwesenheit von O_2 im Gasraum keine Oxydation stattfindet, wohl aber beim Zutritt belichteter Luft zu unbelichtetem NH_3. Die bei der Belichtung eines NH_3-Luftgemisches zunächst auftretenden Nebel verschwinden bei weiterer Belichtung, kehren aber beim Schütteln nach Abblenden der Lichtquelle wieder. Im Einklang mit der Annahme der Ozonisierung der Luft steht die Abnahme der NH_3-Oxydation mit steigender Temp. Durch Zugabe von 2 g ZnO oder TiO_2 wird merkliche Sensibilisierung erzielt; die sensibilisierende Wrkg. von ZnO auf die Ozonisierung von O_2 ist bekannt. (Compt. rend. Acad. Sciences **195**. 421—23. 8/8. 1932.) R. K. Müller.

E. J. Bowen und **J. E. Chatwin**, *Die photochemische Oxydation von Alkoholen durch Kaliumdichromat.* Teil IV. (III. vgl. C. **1931**. II. 1679.) Zunächst wird die photochem. Oxydation von CH_3OH u. A. bei höheren Konzz. (50 bzw. 15 Vol.-%) u. verschiedenem p_H (4—1) untersucht. Im Gegensatz zu früheren Feststellungen zeigt sich nun, daß die Quantenausbeute von der $K_2Cr_2O_7$-Konz. unabhängig ist. Das Ergebnis der vorliegenden u. der früheren Unterss. ist folgendes: Die photoakt. Substanz ist $HCrO_4'$. Die Quantenausbeute der Oxydation eines Acceptors (niedere aliphat. Alkohole) durch dieses Ion ist prakt. temperaturunabhängig (0—60°), unabhängig von der Wellenlänge zwischen 4360 u. 3665 Å, unabhängig von der $K_2Cr_2O_7$-Konz., aber abhängig von der $H^{\cdot}$-Konz. zwischen 10^{-4} u. 10^{-8} infolge der „inneren Filterwrkg." des CrO_4''-Ions für das $HCrO_4'$-Ion; oberhalb 10^{-4} liegt zwar alles Cr als $HCrO_4'$ vor, doch bleibt die Quantenausbeute nicht konstant, sondern steigt (von rund 1 [bei 10^{-4}] zuerst langsam, dann rascher u. scheint bei hohen $H^{\cdot}$-Konzz. einem Grenzwert zuzustreben [1,85 bei 10^{-1}]). Wie die weiteren Unterss. zeigen (s. u.) ändert sich die Quantenausbeute linear mit der Acceptorkonz. bei niedriger Konz.; bei hoher Konz. scheint ein Grenzwert von zwei reduzierten $HCrO_4'$-Ionen (bei hoher $H^{\cdot}$-Konz.) u. von einem (bei etwa 10^{-4} $H^{\cdot}$-Konz.) pro adsorbiertes Quant angestrebt zu werden. Der Rk.-Mechanismus dürfte folgender sein:

$$HCrO_4' + h\,\nu = HCrO_4'^*$$
$$HCrO_4'^* + CH_3OH = CH_2O + OH' + H_2O + CrO_2$$

Bei niedrigen $H^{\cdot}$-Ionenkonzz. reagiert ein 4-wertiges Cr wahrscheinlich mit einem zweiten u. gibt ein drei- u. ein fünfwertiges Cr, letzteres oxydiert therm. ein zweites Alkohol-Mol. Bei hohen $H^{\cdot}$-Konzz. läuft wahrscheinlich noch $H^{\cdot} + Cr^{IV} + Cr^{VI} \rightleftharpoons 2\,Cr^{V}$, gefolgt von der therm. Oxydation zweier Alkoholmoll. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der $H^{\cdot}$-Konz. läßt sich dann darstellen durch: Quantenausbeute $= (1 + 2\,k\,[H^{\cdot}])/(1 + k\,[H^{\cdot}])$. Mit einem Wert von $k = 100$ lassen sich die beobachteten Quantenausbeuten befriedigend berechnen.

Verss. mit niedriger Acceptorkonz. werden an Alkoholen bis Butylalkohol, an CH_3CHO u. C_3H_7CHO, an Glykol, Glycerin u. Glykose durchgeführt; bestimmt wird die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Acceptorkonz. Es wird versucht, die Ergebnisse im Sinne der Anschauungen von Moelwyn-Hughes (C. **1932**. I. 1869. 2807) zu deuten; es zeigt sich aber, daß die aus der kinet. Gastheorie berechneten Stoßzahlen annähernd gleich sind, während die Quantenausbeuten bei gleicher Molarität von 0,7 bis 12,9 variieren. Vf. nimmt an, daß das angeregte $HCrO_4'$ mit einem Acceptormol. reagieren kann oder auch beim Zusammenstoß mit einem W.-Mol. desaktiviert wird; nur ein Teil der Stöße ist wirksam. Oder der Rk.-Eintritt hängt davon ab, ob das $HCrO_4'$-Ion mit einem Mol. A. oder einem Mol. W. verbunden ist. Die Gleichheit der Quantenausbeute der entsprechenden Alkohole u. Aldehyde wäre dann zufällig. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 2081—85. Juli.) Lorenz.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

C. P. Smyth und **W. S. Walls**, *Dipolmoment und Molekülstruktur.* 8. Mitt. *Komplizierte Dipole und langkettige Moleküle.* (7. Mitt. vgl. C. **1932**. II. 505.) Während eine theoret. Diskussion der Verhältnisse bei den Äthylenhalogeniden noch möglich ist, lassen sich in komplizierteren Moll. die potentielle Energie u. ihr Zusammenhang

mit den Oscillationen der Dipole nicht mehr glatt berechnen. Es wird deshalb angenommen, daß die wechselseitigen potentiellen Energien der Dipole u. jeder ster. Effekt zu vernachlässigen sind u. daß bei der Rotation um eine einfache Bindung alle Lagen gleich wahrscheinlich sind. Es werden so folgende Gleichungen angegeben, in denen m Bindungsmomente, ϑ der Kohlenstoff- u. α der Sauerstoffwinkel (beide 110°) ist.

1. $Br(CH_2)_nBr$. m_1 = C-Br. $\mu = m_1 \sqrt{2 - 2\,(-\cos\vartheta)^n}$
2. $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. $\mu = m_1 \sqrt{3 + 4\cos^2\vartheta + 2\cos^3\vartheta}$
3. $HO(CH_2)_2OH$. m_2 = C-O, m = O-H.
$\mu = \sqrt{2\,(m_2^2 + m_3^2 - m_2^2\cos^2\vartheta - m_3^2\cos^2\alpha\cos^2\vartheta + 2\,m_2\,m_3\cos\alpha\sin^2\vartheta}$
4. $Cl(CH_2)_2OH$ (m_1 = C-Cl).
$\mu = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 - 2\,m_1\,m_2\cos^2\vartheta + 2\,m_2\,m_3\cos\alpha - 2\,m_1\,m_3\cos\alpha\cos^2\vartheta}$
5. $Cl(CH_2)_3OH$ oder $Br((CH_3)_3OH$.
$\mu = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + 2\,m_1\,m_2\cos^3\vartheta + 2\,m_2\,m_3\cos\alpha + 2\,m_1\,m_3\cos\alpha\cos^3\vartheta}$
6. $(CH_2X \cdot CH_2)_2O$ (m_1 = C-X, m_3 Resultante der beiden C-O-Momente; sie liegt auf der Winkelhalbierenden von α).

$$\mu = \sqrt{2\,m_1^2 + m_3^2 + 2\,m_1^2\cos^3\vartheta - 4\,m_1\,m_3\cos^2\vartheta\cos\vartheta}/2.$$

Zu den Messungen wurden Bzl., Heptan u. Dioxan als Lösungsm. verwendet. Verschiedene Präparate des letzteren zeigten nicht immer gleiche Konstanten. Es wurden folgende Dipolmomente gefunden: *Trimethylenbromid* in Bzl. bei 25° 1,97, bei 50° 1,98 (ber. 2,36), *Tetramethylenbromid* in Bzl. bei 25° 2,00, bei 50° 2,03 (2,67), in Heptan bei 25° 1,96, bei 50° 2,01, *Pentamethylenbromid* in Bzl. bei 25° 2,25, bei 50° 2,28 (2,68), *Decamethylenbromid* in Bzl. bei 25° 2,54, bei 50° 2,56 (2,69), *1,2,3-Tribrompropan* in Bzl. bei 25° 1,57, bei 50° 1,59, in Heptan bei 25° 1,48, bei 50° 1,51 (2,36), *Äthylenchlorhydrin* in Bzl. bei 25° 1,88, bei 50° 1,89, in Dioxan bei 25° 2,07, bei 50° 2,09 (2,41), *Trimethylenchlorhydrin* in Bzl. bei 25° 2,19, bei 50° 2,24, in Dioxan bei 25° 2,30, bei 50° 2,35 (2,42), *Trimethylenbromhydrin* in Bzl. bei 25° 2,17, bei 50° 2,21 (2,42), *β,β'-Dichlordiäthyläther* in Bzl. bei 25° 2,58, bei 50° 2,57 (2,94), *β,β'-Dijoddiäthyläther* in Bzl. bei 25° 2,23, bei 50° 2,23 (2,43). Nach den angegebenen Formeln errechnen sich weiter für schon untersuchte Verbb. folgende Werte: *Äthylenbromid* 1,99 (gef. 0,8—1,05), *Äthylenglykol* 2,1 (2,0), *Propylenglykol* 2,1 (2,0), *Trimethylenglykol* 2,1 (2,3), *Hexamethylenglykol* 2,1 (2,3), *Dekamethylenglykol* 2,1 (2,3). — Es kann nicht erklärt werden, warum das Moment von Tri-, Penta- u. Dekamethylenbromid in Bzl. stets um ca. 0,2 kleiner ist als in Heptan (frühere Messungen). Bei Äthylen- u. Trimethylenchlorhydrin halten Vff. die in Bzl. gefundenen Werte für korrekt, woraus zu schließen ist, daß auch die Dipolmomente der Glykole, die in Dioxan bestimmt wurden (C. **1931**. II. 1107) um 0,1 bis 0,3 zu hoch sind. — Die Wechselwrkg. der C-Br-Dipole in den Dibromiden nimmt mit steigender Kettenlänge erwartungsgemäß ab. Nach Gane u. Ingold ist für eine KW-stoffkette die starre Zickzackform stets mit dem Minimum der potentiellen Energie verknüpft. Danach sollte es ein Alternieren des Moments bei den Polymethylendibromiden geben. Ob das zutrifft oder ob die C-Br-Bindungen an den Enden der Moleküle Orte ungestörter Rotation sind, läßt sich nicht sicher entscheiden. Doch spricht für die erstere Auffassung, daß das Moment des Tetramethylendibromids ähnlicher dem der Tri-, als, wie zu erwarten, der Pentaverb. ist. Die geringe Diskrepanz zwischen berechnetem u. gefundenem Moment beim Äthylen- u. Propylenglykol, wird so gedeutet, daß die C-O-Bindungen in trans-Stellung zueinander stehen u. nur die O-H-Momente um die C-O-Bindungen rotieren. Die Halogenhydrine ordnen sich gut zwischen die Dihalogenide u. die Glykole ein. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 2261—70. Juni 1932. Princeton, New Jersey, Univ.) Bergmann.

Gert Steulmann, *Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden.* Vf. bestimmt nach der Mischmethode u. in der Anordnung von Schupp (C. **1932**. I. 2687) aber bei höheren Frequenzen (2×10^6 Hertz) die DEE. (mol. DEE. = $(\varepsilon - 1)\,M/d$) der folgenden Salze: *K-Perchlorat* 5,9 (269,5); *K-Cyanid* 6,15 (221,0), *K-Rhodanid* 7,9 (355,5), *K-Bromat* 7,3 (325,8); *K-Jodat* 16,85 (872,0), *tertiäres K-Phosphat* 7,75, *sek. Kaliumphosphat* 9,05, *prim. K-Phosphat* 31 (1745), *prim. K-Arseniat* > 31. Die Dichte von sek. u. tert. K-Phosphat ist in der Literatur noch nicht bekannt. Für K-Arseniat konnte kein Mischmittel genügend hoher DE. gefunden werden; offenbar bildet es wie das prim. K-Phosphat Dipole. Ferner wurden untersucht: *Lithiumbromid* 10,95 (250,7), *Lithiumjodid* 8,2 (237,6), *Natriumbromid* 6,1

(271,3), *Natriumjodid* 6,15 (210,8). (Ztschr. Physik **77**. 114—16. 19/7. 1932. Dresden, Techn. Hochsch. Inst. f. Allgemeine Elektrotechnik.) BERGMANN.

A. Piekara, *Die Dielektrizitätskonstante von flüssigem und festem Nitrobenzol.* Die Unters. der elektr. Polarisation verd. Hexanlsgg. von Nitrobenzol zeigte, daß im Gegensatz zu WOLFKE u. MAZUR (C. **1931**. II. 3189) bei 9,6° keine Änderung des Moments oder der Polarisation beobachtet werden kann, ebensowenig bei irgend einer anderen Temp. zwischen —4 u. +30°. Eine Wiederholung der Messungen von MAZUR (C. **1931**. I. 1417) an besonders gereinigtem Nitrobenzol in einem Kondensator aus Thermometerglas u. Platin zeigte, daß die DE. bei 9,6° keine Anomalie zeigt. Ein abrupter Abfall findet nur beim Gefrieren statt, entweder in der unterkühlten Fl. oder beim n. Gefrierpunkt (5,66), letzterenfalls von 37,25 auf 7,36, von da aus weiter bis zu 3,44 bei 0°. Auch die Dichte-Temp.-Kurve zeigt bei 9,6° keine Anomalie, ebenso die elektr. Polarisation von fl. Nitrobenzol u. die Mol.-Refr. Die Ergebnisse von MAZUR sind entweder durch die andere Art der Reinigung bedingt oder aber durch die Existenz einer zweiten Modifikation des Nitrobenzols, deren Existenzbedingungen noch nicht sicher bekannt sind, die aber auch STEWART (C. **1932**. II. 663) beobachtet zu haben scheint. (Nature **130**. 93. 16/7. 1932. Rydzyna, Polen, Sulkowski-Gymnasium.) BERGMANN.

K. Hrynakowski und **K. Kalinowski**, *Über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante flüssiger Dielektrica nach der Heterodynmethode.* Die Best. der DE. kann am genauesten mittels der Heterodynmethode ausgeführt werden (vgl. WOLFKE, C. **1930**. II. 199). Für diesen Zweck wurde eine einfache Apparatur konstruiert, bestehend aus einem Senderkreis, der zugleich als Messungskreis verwendet wird u. einem Indicatorkreis, der aus einem einfachsten Rückkopplungsempfänger bestand. — CCl_4: DE. 2,24. Ä.: DE. 4,50. (Roczniki Chemji **12**. 225—31. 1932. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

C. Ramsauer, *Wirkungsquerschnitt und Gasentladung.* Gekürzter Wiederabdruck eines Aufsatzes aus dem Buche: PETERSEN, Forschung u. Technik 1930. Vf. zeigt an einigen Beispielen, welche Bedeutung der Wirkungsquerschnitt u. seine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für Gasentladungsprobleme techn. Art hat. (Jahrb. Forsch.-Inst. Allg. Elektrizitätsges. **2**. 227—28. 1930.) BRÜCHE.

M. Didlaukis, *Zur Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen.* Vf. gibt eine einfache Methode an zur exakten Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen unter sehr allgemeinen Annahmen. Spezialfälle werden betrachtet. Die Methode wird an bereits vorliegenden Unterss. geprüft. (Ztschr. Physik **77**. 352—55. 2/8. 1932.) ASCHERMANN.

P. Bächtiger und **M. Wehrli**, *Über den Kathodenfall in der Bogenentladung.* Berechnung des Kathodenfalles für eine Ausdehnung der positiven Raumladungsschicht an der Kathode kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Es ergibt sich eine Methode zur Best. des Verhältnisses von positivem Ionenstrom zu Elektronenstrom an der Kathode. (Helv. phys. Acta **5**. 161—65. 1932. Basel, Univ., Physikal. Inst.) LORENZ.

M. Wehrli und **P. Bächtiger**, *Über Elektronenstöße in der Bogenentladung.* (Vgl. vorst. Ref.) Ausdehnung der theoret. Betrachtungen auf den Fall einer negativen Sonde. (Helv. phys. Acta **5**. 233—36. 1932. Basel.) LORENZ.

A. Güntherschulze und **Herbert Schnitger**, *Mindeststromstärke des normalen Kathodenfalles und der positiven Raumsäule.* Nach ROGOWSKI (C. **1931**. II. 2126) reißt eine n. Glimmentladung bei einer bestimmten Mindeststromstärke ab, weil im Fallraum eine elektr. Querkraft vorhanden ist, die die Ionen aus dem Entladungskanal heraustreibt. Diese Mindeststromstärke wird von den Vff. untersucht. Sie ist von der Betriebsspannung unabhängig; bei geringeren Drucken ist sie um so größer, je kleiner der Elektrodenabstand ist. Vom Druck ist sie bei gegebenem Elektrodenabstand bei den Edelgasen u. O_2 unabhängig. Bei N_2 nimmt sie mit dem Druck etwas zu. Bei H_2 gilt die Beziehung $i^2_{min.} = p/5$. Bei den Edelgasen u. O_2 erlischt die Entladung, wenn der Durchmesser des Glimmlichtes auf das 2—3-fache der Fallraumdicke verringert wird. Für N_2 u. H_2 gilt bei einem mittleren Druck (1 mm) das gleiche. So lange die Entladungsstromstärke ein Vielfaches der Mindeststromstärke beträgt, ist die Entladung infolge des großen Abstandes der Gefäßwände, abgesehen von Glimmlicht u. Anodenglimmhaut, vollkommen lichtlos. Bei Annäherung an die Mindeststromstärke steigt in H_2, N_2, O_2 von der Anode eine schlanke, scharf abgegrenzte, in einigen Gasen geschichtete positive Säule zum Glimmlicht hinab, während die Brennspannung stark ansteigt (z. B. von 400 auf 1000 Volt). Vff. nennen diese Säule, weil sie sich im freien

Raume ohne Mitwrkg. der Gefäßwand ausbildet, „Raumsäule". Es fließt also in den Molekülgasen der Strom in einem engen, kegelförmigen Kanal von der Kathode zur Anode, dessen Kegelwinkel etwa 10° beträgt. Bei den Edelgasen dagegen breitet sich die Strömung so weit aus, daß sie die ganze Anode bedeckt, so daß der Kegelwinkel 90° u. mehr beträgt. Vff. weisen auf die Wichtigkeit dieses Unterschiedes für das Verständnis des Mechanismus der gewöhnlichen positiven Säule hin. (Ztschr. Physik **77**. 333—45. 2/8. 1932. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. allg. Elektrotechn.) Ascherm.

K. Sommermeyer, *Die Energiebilanz der positiven Edelgassäule.* Die 3 Anteile der gesamten Leistung einer positiven Säule: E_v-Volumenerwärmung, E_s-Energie der durch die Rohrwände hindurchtretenden Strahlung, E_0-Energie, welche in oder an der Wand in Wärme umgesetzt wird, werden einzeln bestimmt. Der Rohrdurchmesser der Säule wurde zu 4 cm gewählt, der Gasdruck betrug meistens 1 mm, die Stromstärke konnte bis 250 mA gesteigert werden. E_v wurde nach der Methode von Pupp (vgl. C. **1931**. I. 2023) bestimmt. E_s konnte durch Messung der Wandtemp. bestimmt werden. Durch Subtraktion von $E_s + E_v$ aus der gesamten Leistung des Rohres konnte man E_0 berechnen. Es wurde die Abhängigkeit der 3 Anteile von den Experimentbedingungen (Stromstärke, Druck, durch Magnesiumzerstäubung regulierte Reinheit des Gases) gemessen. E_v beträgt bei sauberen Bedingungen, unabhängig von der Stromstärke, ca. 20% der Stromarbeit. Vf. vermutet, daß E_v prakt. nur durch elast. Elektronenstöße bedingt ist. Theoret. Überlegungen zur angenäherten Berechnung von E_v werden angegeben. Sie stimmen für He mit den experimentellen Werten gut überein, ergeben aber für Ne u. Ar zu kleine Werte. Zur Deutung der großen Volumenwärme bei Ar u. Ne werden Plasmaschwingungen angenommen. Die einzelnen Faktoren, die zu E_s u. E_0 beitragen, werden besprochen. Es wird die Wrkg. von Verunreinigungen diskutiert, die hauptsächlich in der Verlagerung der Wärmeproduktion von der Wand in das Volumen der Säule sich äußert. Dies wird als Folge der Ausbildung einer Gasschicht an der Wand gedeutet; durch Resonanzstrahlung u. durch Stoß metastabiler Atome oder positiver Ionen können aus dieser Gasschicht rasche Elektronen ausgelöst werden, die im Gas durch elast. Zusammenstöße Volumenwärme erzeugen. Dies allein würde allerdings die Größe des beobachteten Effektes kaum erklären können. (Ann. Physik [5] **13**. 315—36. 20/4. 1932.) Boris Rosen.

Arnold Plümer, *Über die Trägerbildungsspannung des Heliums.* Vf. untersucht die Trägerbildungsspannung des He ohne Rücksicht auf vorhandene Theorien, aber unter Berücksichtigung aller bekannten Fehlerquellen. Die Meßanordnung gestattet die gleichzeitige Mengenmessung der Träger (T) u. der sie erzeugenden Elektronen (Q), woraus sich für jede bestimmte Elektronengeschwindigkeit das maßgebende Verhältnis T/Q eindeutig ergibt. Der Einfluß der Feldverhältnisse, des Gasdruckes u. der Elektronenintensität im Meßraum, begleitender Fremdgase u. sonstiger Störeffekte, wie die lichtelektr. Wrkg. auf die Elektroden, wird untersucht. Die Trägerbldg. in Mischgasen bekannter Zus. — He, Ne, H_2 — wird in besonderen Verss. hinsichtlich der Trägerausbeute u. der Lage der krit. Stellen untersucht. Besonderer Wert wird auf die Entscheidung der wichtigen Frage gelegt, welche speziellen Stellen der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen u. der T/Q-Kurven als maßgebende Bestimmungsstücke für die krit. Potentiale anzusehen sind. — Vf. stellt auf Grund der Unterss. für He eine Lichterregung fest bei 19,3 ± 0,2 Volt; als Trägerbildungsspannungen finden sich 24,3 ± 0,2 Volt u. 79,0 ± 0,5 Volt. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung aller neueren Angaben über die krit. Potentiale des He. (Ztschr. Physik **77**. 356—73. 2/8. 1932. Heidelberg.) Ascherman.

Willard H. Bennett, *Einfluß der Antikathode auf den Durchbruch bei kalter Emission.* (Vgl. C. **1931**. II. 2573.) Ausführliche Mitt. zu C. **1932**. I. 1757. Der Durchbruch bei kalter Emission bei Drucken niedriger als 10^{-5} mm wird durch einen Strom positiver Ionen hoher Geschwindigkeit bewirkt, der durch einen anfänglich kleinen, die Antikathode streifenden Elektronenstrom ausgelöst wird. (Physical Rev. [2] **40**. 416—24. 1/5. 1932. Ohio State Univ. Mendenhall Labor. of Physics.) Lorenz.

Willard H. Bennett, *Einfluß einer Glas-Antikathode auf die kalte Emission.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Emission einer kalten Kathode wird auf eine Glasscheibe in einem magnet. Feld gerichtet. Das Verh. der Emission zeigt, daß ein Rückstrom positiver Ionen von der Glasantikathode dem Elektronenstrom entgegenläuft. (Physical Rev. [2] **40**. 1043—44. 15/6. 1932. Ohio State Univ. Mendenhall Labor. of Physics.) Lor.

J. Dorfman, *Mechanismus der Supraleitfähigkeit.* Es läßt sich annehmen, daß der Übergang von n. Leitfähigkeit zur Supraleitfähigkeit mit einer Art spontaner

Kopplung der Elektronen verbunden ist. Dann müssen gewisse Ähnlichkeiten zwischen Supraleitung u. Ferromagnetismus bestehen. So müßte die Kurve der spezif. Wärme in der Nähe der Sprungtemp. ähnlich verlaufen wie beim CURIE-Punkt. Dies ist aber bei Pb nicht der Fall (vgl. MENDELSSOHN u. SIMON, C. **1932**. I. 3390). Entweder ist also die Theorie der spontanen Kopplung falsch oder die Zahl der Leitungselektronen ist im Vergleich mit der Zahl der Atome gering, so daß die Anomalie der spezif. Wärme nicht mit calorimetr. Methoden gefunden werden kann. Nach Messungen des Vfs. macht sich die Anomalie der spezif. Wärme beim CURIE-Punkt in den thermoelektr. Effekten (THOMSON-Effekt) so stark bemerkbar, daß die Größe der Anomalie aus den thermoelektr. Konstanten berechnet werden kann. Die Messungen von BORELIUS, KEESOM, JOHANSSON u. LINDE (C. **1932**. I. 2555. 2556) ermöglichen nun die Berechnung des THOMSON-Effektes für Sn u. Pb bei tiefen Tempp. u. so eine Aussage über die Anomalie der spezif. Wärme. Die Kurve des THOMSON-Koeff. von Pb als Funktion der Temp. (4—36° absol.) ist den Kurven ferromagnet. Körper ähnlich; es ist daher wahrscheinlich, daß sie den allgemeinen Verlauf der spezif. Wärme der Leitungselektronen wiedergibt. Auffällig ist, daß das Maximum dieser Kurve (10,5° absol.) nicht mit der Sprungtemp. (7°) zusammenfällt. — Es läßt sich nun berechnen 1. die Höhe des Maximums der spezif. Wärmekurve ($\sim 10^{-25}$ cal/Grad für ein Elektron) u. 2. die Energiedifferenz zwischen n. u. supraleitendem Zustand bei absol. Null ($\sim 10^{-17}$ Erg. für ein Elektron). Aus der Genauigkeit der calorimetr. Messungen läßt sich mit Hilfe dieser Werte die Zahl der Leitungselektronen abschätzen; sie muß geringer als $^1/_{200}$ der Zahl der Atome sein. Ferner lassen sich mit ziemlich guter Übereinstimmung mit der Erfahrung der Schwellenwert des magnet. Feldes H_0, sowie auch der Schwellenwert der Frequenz ν_0, die bei absolut Null den supraleitenden Zustand aufheben, berechnen. — Interessant ist, daß die Frequenz der LARMOR-Präzession, die H_0 entspricht, gleich ν_0 ist. (Nature **130**. 166—67. 30/7. 1932. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) LORENZ.

R. L. Müller, *Das Wesen der Ionenleitfähigkeit von Gläsern.* Ausführliche Mitt. zu C. **1932**. I. 3391. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion **1**. 407—24. März 1932. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) LORENZ.

J. Šebor, *Theoretische Ableitung des Verdünnungsgesetzes von J. H. van't Hoff.* Die empir. Formel von VAN'T HOFF für die Abhängigkeit der elektrolyt. Dissoziation von der Verdünnung des Elektrolyten wird theoret. abgeleitet, wobei angenommen wird, daß die Ionen des dissoziierten Anteiles des Elektrolyten eine Attraktion auf die Ionen des Lösungsm. ausüben werden. (Chemické Listy **26**. 234—35. 25/5. 1932. Prag, čech. techn. Hochsch.) MAUTNER.

E. Wilke und **W. Martin**, *Beiträge zur Theorie der konzentrierten Lösungen.* IV. Mitt. (III. vgl. C. **1927**. II. 367.) Vff. messen die Potentiale von Br- u. J-Elektroden in wss. HBr bzw. HJ. Die Ergebnisse werden im Einklang gefunden mit der Auffassung, daß die Ionenradien der Halogenwasserstoffsäuren sich sprunghaft mit der Konz. ändern. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **160**. 39—44. Mai 1932. Heidelberg.) JÖRN LANGE.

S. I. Ssokolow und **A. H. Passynsky**, *Über Glaselektroden.* Vff. messen das Potential von Elektroden aus Li-, Na- u. K-Glas im Vergleich zu Wasserstoffelektroden in alkoh. Lsgg. der verschiedenen Alkaliionen. Die Abweichungen der untersuchten Elektroden von ihren n. Funktionen als Wasserstoffelektrode wachsen mit den Radien der (nackten) Kationen in der Glasphase u. nehmen ab mit zunehmendem Radius der Kationen in der Lösungsphase. Die größten Abweichungen treten auf, wenn das Glas dasselbe Kation enthält wie die Lsg. Vff. schließen daraus, daß die Elektrodenfunktion des Glases in engem Zusammenhang mit dem Durchtritt der Kationen aus der Wasserphase in das Glas steht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **160**. 366—77. Juli 1932. Physikal.-chem. u. kolloidchem. Lab. d. Zentralen Forsch.-Inst. f. Lederind.) J. LANGE.

G. Haugaard, *Studien über die Glaselektrode.* Die Spannung der Kette Hg-Hg_2Cl_2/ „Innenlsg." / Glasmembran / „Außenlsg." / Hg_2Cl_2-Hg wird gemessen, wobei als „Innen-" bzw. „Außenlsg." Pufferlsgg. verwendet werden, die in wechselnder Konz. verschiedene Alkalisalze enthalten. Durch Vertauschen der Innen- u. Außenlsg. u. auch durch Verss. mit einseitig versilberter Membran wird gezeigt, daß sich die Doppelschichten auf beiden Seiten der Membran unabhängig voneinander ausbilden. Der potentialbestimmende Vorgang wird besonders bei 1—1-wertigen Salzen darin gesehen, daß die einzelnen Ionen nach Maßgabe ihrer Größe an das Glas adsorbiert werden, so daß die kleineren näher herankommen als die größeren. Die Vers.-Ergebnisse stehen mit dieser Annahme qualitativ im Einklang. Weiter wird die Ausbildung einer Doppel-

schicht infolge verschiedener Wertigkeit der anwesenden Ionen besprochen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **160**. 279—94. Juni 1932. Szeged [Ungarn], 2. Chem. Inst. d. Univ.) J. Lange.

Béla v. Lengyel und **Tibor Matrai**, *Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 983.) Es wird das Potential: Quarz/Elektrolyt für verschiedene saure u. alkal. Lsgg. gemessen (HCl, $HClO_4$, LiOH, NaOH, KOH) u. gegen p_H aufgetragen. Es zeigt sich, daß das Potential des Quarzes vorwiegend durch spezif. Adsorption von Metallionen bestimmt wird, während an Glaselektroden der Einfluß von Verteilungs- u. Diffusionsvorgängen vorherrschend ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **159**. 393—402. April 1932. Budapest, Chem. Inst. d. Kgl. Ung. Pázmány-Péter Univ.) J. Lange.

Wolf Johannes Müller und **Willibald Machu**, *Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XV. Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler Na_2SO_4-Lösung.* (XIV. vgl. C. **1932**. I. 2819.) Die Passivierungskurven (Strom-Zeit-Kurven) für eine mit einer natürlichen Oxydschicht oder eine durch Anlassen mit einer künstlichen Oxydschicht bedeckte Fe-Elektrode in n. Na_2SO_4-Lsg. werden mittels Oscillographen bestimmt. Durch Diskussion dieser Kurven nach den Gesetzmäßigkeiten für den Stromdurchgang durch eine mit einer Schicht bedeckte l. Metallelektrode läßt sich der Widerstand in den Poren einer solchen Schicht u. der Schichtwiderstand getrennt bestimmen; bei Verdickung der Schicht werden die Poren verkleinert, ihr Widerstand u. auch der Schichtwiderstand wächst entsprechend der Dicke. — Die Anwendung der Bedeckungsgesetze auf die Strom-Zeit-Kurven zeigt, daß im Anfang des Bedeckungsvorganges, besonders bei dünnen Schichten, noch das Flächenbedeckungsgesetz gültig ist, das bei einer Verminderung der freien Fläche auf ca. 10^{-1} bis 10^{-5} qcm in das Tiefenbedeckungsgesetz übergeht. Die freie Porenfläche kann nach drei unabhängigen Methoden übereinstimmend berechnet werden; durch die Berechnung aus der Menge des abgeschiedenen Fe-Salzes u. der mit Hilfe des Flächenbedeckungsgesetzes gewonnenen Schichtdicke, aus der i_0—t_p-Beziehung, sowie aus der Leitfähigkeit u. Anfangsstromstärke kann die freie Porenfläche bei Elektroden mit natürlicher Schicht zu 10^{-3}, bei angelassenen Elektroden zu 10^{-4} qcm Gesamtfläche bestimmt werden. — Das in den Poren liegende Fe ist immer akt. Chem. Passivierung tritt in diesen Fällen überhaupt nicht ein, da — bei Stromdurchgang durch die Deckschicht u. bei Sauerstoffentw. an dieser — der durch die Poren gehende Strom eine für eine chem. Passivierung des darunterliegenden Eisens genügende Stärke nach den für den Stromdurchgang durch bedeckte Elektroden entwickelten Gesetzmäßigkeiten nicht besitzen kann. Die Passivität ist in diesen Fällen lediglich auf die auf dem Eisen befindliche Deckschicht zurückzuführen. (Monatsh. Chem. **60**. 359—85. August 1932. Wien. Techn. Hochschule. Inst. f. Chem. Techn. anorgan. Stoffe.) Lorenz.

L. Posener, *Zum Magnetismus freier Elektronen.* In Fortführung einer von Landau (C. **1930**. II. 3517) angewandten Methode wird der Magnetismus freier Elektronen unter Berücksichtigung der Spinenergie behandelt. Es ergibt sich dabei ein paramagnet. Moment, das gerade um den von Landau gefundenen Bahndiamagnetismus kleiner ist als der Pauliische Spinparamagnetismus. (Ztschr. Physik **75**. 809—11. 6/5. 1932. Berlin.) Skaliks.

F. Lichtenberger, *Remanenz und Hysteresis der Magnetostriktion bei Nickel.* Vf. stellt bei einer mit größter Sorgfalt ausgeführten Magnetostriktionsschleifenmessung an hartem Ni Remanenz der Magnetostriktion u. Umkehr ihres Vorzeichens beim Steilabfall der Magnetisierungsschleife fest. (Ztschr. Physik **77**. 395—97. 2/8. 1932. Berlin-Siemensstadt, Forschungslab. des Siemenskonzerns.) Aschermann.

T. Alty, *Anwendung des Gesetzes von Knudsen auf die Verdampfung von Wasser.* Während die Verdampfung von CCl_4 gut mit der nach Knudsen berechneten übereinstimmt (C. **1932**. I. 502), ist der bei W. gefundene Wert nur 1—2% des theoret., was auf Reflexion der W.-Moll. zurückgeführt wird. Nun ist aber die Temp. der verdampfenden Oberfläche bei schlecht leitenden Fll. niedriger als die Temp. des Inneren der Fl. Wenn Messungen verwendet werden, bei denen aus der Oberflächenspannung die wirkliche Temp. der Oberfläche bestimmt ist, beträgt die Verdampfung von W. aber auch nur rund 4% der theoret. (Nature **130**. 167—68. 30/7. 1932. Saskatoon, Saskatchewan. Univ.) Lorenz.

I. N. Godnew, *Über die spezifische Wärme c_p von Gasen unter hohem Druck.* Es wird über Verss. berichtet, eine Formel für c_p bei hohen Drucken abzuleiten. Die ab-

geleiteten Formeln, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen, erlauben jedoch nur c_p bei nicht zu geringen Volumina, wie es am Beispiel des N_2 gezeigt wird, zu berechnen. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **1** (63). 684—88. 1931. Iwanowo-Wosnessensk, Chem. Technol. Inst.) Klever.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Augustin Boutaric und **Jean Bouchard**, *Einfluß von Bewegung und von Ultraschallwellen auf die Geschwindigkeit der Flockung instabiler Kolloide.* In Fortsetzung der früheren Unterss. über die Flockung von Koll. (vgl. C. **1931**. I. 2180. II. 2571. **1932**. II. 31) wird nun der Einfluß einer gleichmäßigen Bewegung auf die Flockungsgeschwindigkeit photometr. untersucht. Bei den hydrophoben Solen (Mastix, Gummigutt, As_2S_3) steigt der Absorptionskoeff. der Lsg. nach Zusatz einer passenden Elektrolytmenge zunächst rasch, dann langsamer u. strebt einem Grenzwert zu (10 Minuten). Durch Bewegen der Lsg. wird der Vorgang beschleunigt; das Anwachsen des Absorptionskoeff. ist steiler. Ultraschallwellen (Wellenlänge 0,23 u. 1,8 cm), die stehende Wellen in der Lsg. bilden, sind ohne Einfluß auf ein Agar-Agar-Gel. Wenn die Ultraschallwellen auf die Mischung einer koll. Lsg. mit einer passenden Menge Elektrolyte ohne Ausbldg. von stehenden Wellen wirken, dann ist die Wrkg. ähnlich der einer Bewegung der Lsg. (Bull. Soc. chim. France. [4] **51**. 543—49. April 1932. Dijon, Univ.-Labor. de Chimie Physique.) Lorenz.

H. R. Kruyt und **A. B. Boelman**, *Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide.* XI. *Elektrolytbindung in Eiweißlösungen.* (X. vgl. C. **1932**. I. 2822.) In II. (vgl. C. **1929**. II. 973) war aus Unters. der Viscosität u. der Ausflockung nachgewiesen worden, daß sich Caseinlsg. als koll. System verhält; nun wird das weitere Verhalten von Eiweißlsgg. untersucht. Zu diesem Zweck werden die Potentiale der Lsgg. mittels Röhrenpotentiometers u. die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt; verwendet werden Lsgg. von Gelatine, die mit HCl oder mit Essigsäure gereinigt wird, u. von Säurealbumin, das durch Elektrodialyse gereinigt wird. — Die Bindung von Cl′ an Albumin soll durch Messung der Cl′-Konz. mittels AgCl-Elektrode in NaCl-Lsg. mit u. ohne Eiweiß nachgewiesen werden. Ein Unterschied in der Cl′-Konz. ist kaum festzustellen. Bei Albumin wird eine etwas größere Cl′-Konz. gefunden als im Leerversuch. Die Ursache dafür ist in der Hydratation der Eiweißteilchen zu suchen, wie überhaupt eine evtl. Bindung bei höherer NaCl-Konz. durch Hydratationseffekte überdeckt werden dürfte. Bei Verss. mit $AgNO_3$ ist die gebundene Menge $Ag^{\cdot}$ exponential abhängig von der Gleichgewichtskonz. sowohl für Gelatine wie für Albumin. Wird für zwei verschieden konz. Albuminlsgg. die für die Einheit Albumin gebundene Menge $Ag^{\cdot}$ berechnet, dann ergibt sich innerhalb gewisser Grenzen, die durch die Genauigkeit der Messungen gegeben sind, völlige Übereinstimmung. Die Bindung des $Ag^{\cdot}$ ist also als Adsorptionserscheinung aufzufassen. Im Einklang damit steht die Beobachtung, daß die Größe der Bindung bei Gelatine eine Funktion der Vorbehandlung der Gelatine ist; wenn durch die Vorbehandlung die Dispersität verkleinert, also die Oberfläche vermindert ist, dann nimmt auch die gebundene Menge ab. Die mit HCl vorbehandelte Gelatine bindet mehr $Ag^{\cdot}$ als die mit Essigsäure behandelte; hier überwiegt die AgCl-Bildung die Adsorption. — Bei elektrodialysiertem Albumin wird keine Kataphorese gefunden; Albumin + $AgNO_3$ zeigt deutlich positive Ladung, doch können quantitative Ergebnisse nicht erhalten werden. Dies gelingt nur bei einem Essigsäure-Albuminsol; mit zunehmendem $AgNO_3$-Zusatz wächst die Wanderungsgeschwindigkeit u. geht durch ein Maximum. — Alle Ergebnisse stützen die Ansicht der Vff., daß sich Eiweißlsgg. als koll. Lsgg. verhalten. (Kolloid-Beih. **35**. 165 bis 202. 1/5. 1932. Utrecht, Rijks-Univ. van't Hoff-Labor.) Lorenz.

John Knaggs, *Desamidierte Gelatine verschiedener Provenienz als Emulgierungsmittel.* Die Emulgierungsfähigkeit von Proteinen für Öl u. W. wird untersucht, u. zwar einmal, wenn die Aminogruppe einer gereinigten Gelatine nach einer modifizierten Methode von van Slyke durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, das andere Mal nach der Umwandlung der Aminogruppe in eine Methyleniminogruppe nach der Schiffschen Rk. mittels Formaldehyd. Bei Gelatinen verschiedener Provenienz, sowie verschiedener (alkal. u. saurer) Behandlung des Ausgangsmaterials u. bei verschiedenen Konzz. (die Konz. wurde nach der Desamidierung eingestellt) wurde die Emulsionsbldg. für Soyabohnenöl durch Best. der relativen Viscosität u. der Tropfenzahl nach der in einer früheren Arbeit (Kernot u. Knaggs, C. **1928**. II. 27) beschriebenen Methode

festgestellt. Als Vergleichszahlen dienten die dort gefundenen Ergebnisse von nicht desamidierter Gelatine. Die Desamidierung nach van Slyke erniedrigt die relative Viscosität u. erhöht die Tropfenzahl (letzteres allerdings erst von einer Konz. von 0,5—1,25° — je nach Ausgangsmaterial für die Gelatinecherst. — an), somit also Steigerung der Emulgierungsfähigkeit. Bei alkal. vorbehandeltem Rohmaterial liegen die Viscosität u. Tropfenzahl niedriger als bei Säurevorbehandlung. Desamidierung mittels Formaldehyd erhöht die relative Viscosität stark, mehr bei alkal. Vorbehandlung des Gelatineausgangsmaterials, als bei saurer, was mit der größeren Anzahl der freien Aminogruppen erklärt wird. Die Tropfenzahl wird durch formaldehydbehandelte Gelatine im allgemeinen erniedrigt, in einigen Fällen auch erhöht, je nach der Natur des Ausgangsmaterials, wobei auch die alkal. oder saure Vorbehandlung, sowie die Gelatinekonz. für die Erhöhung oder Erniedrigung der Tropfenzahl ausschlaggebend sein kann. Aus dem verschiedenartigen Einfluß der aus verschiedenem Rohmaterial hergestellten Gelatinen auf die Emulgierungsfähigkeit wird auch auf eine voneinander abweichende Molekularstruktur der einzelnen Gelatinen geschlossen. (Journ. Soc. chem. Ind. **51**. Transact. 61—64. 19/2. 1932.) Bach.

B. N. Desai und **G. M. Nabar**, *Der Einfluß von hydrolysierter Gelatine auf die Fällung von Silberchromat.* Nichthydrolysierte Gelatine vermag in wss. Lsgg. von $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 das Erscheinen der roten Farbe zu verzögern (Hedges u. Henley, C. **1929**. I. 729). Vff. bestimmen potentiometr. die Aktivität des Ag-Ions in Lsg. mit K_2CrO_4 in Abhängigkeit von der Hydrolysendauer der Gelatine. Die Aktivität bleibt nach dem Mischen einige Zeit konstant, fällt dann rasch ab u. wird wieder konstant. Der Punkt, bei dem die Aktivität zu fallen beginnt, fällt mit dem Erscheinen der roten Farbe zusammen. Je stärker die Gelatine hydrolysiert ist, um so eher erscheint der Nd. Der Anfangswert der Aktivität ist unabhängig von der Hydrolyse der Gelatine; die Begünstigung der Nd.-Bldg. durch Erhitzen der Gelatine beruht also nicht auf einem Anwachsen der Konz. der freien Ag-Ionen. Der Endwert der Aktivität liegt umso höher, je stärker die Gelatine hydrolysiert ist; diese Beobachtung kann nicht erklärt werden. (Trans. Faraday Soc. **28**. 449—52. Mai 1932. Bombay, Wilson Coll., Physical Chem. Labor.) Lorenz.

W. W. Jefimow, *Der Einfluß der Anionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der OH'-Ionen in Gelatinegallerten.* Als Ergänzung der Arbeit (C. **1932**. II. 1142) wird mitgeteilt, daß unter verschiedenen Anionen besonders HCO_3', HPO_4'', H_2PO_4' die Diffusionsgeschwindigkeit von Hydroxylionen in Gelatinegallerten verlangsamen. Es wird darauf hingewiesen, daß die genannten Anionen in der Biologie eine besondere Rolle spielen. (Kolloid-Ztschr. **60**. 78. Juli 1932. Moskau, Inst. f. Phys. u. Biophysik.) Rogowski.

T. Moran, *Gelatinehydratation oder an Gelatine gebundenes Wasser.* Forts. einer früheren Arbeit des Vfs. (C. **1926**. II. 1738). Beim Gefrieren von Gelatinegallerten läßt sich der W.-Geh. des vom abgeschiedenen Eis befreiten Gelatinekerns in Form einer von der Temp. abhängigen Gleichgewichtskurve darstellen, die mit der Gelatinesorte variiert. Der Gleichgewichtszustand ist bei —20° bei einer Konz. von 0,5 g W. auf 1 g Trockengelatine erreicht. Die Gleichgewichtskurve, sowie das Auftreten einer verhältnismäßig großen Verbindungswärme zwischen Gelatine u. W. — ein Effekt, der im Gleichgewichtszustand prakt. vollständig ist — veranlassen Vf. zu dem Schluß, daß das W. in einem begrenzten Konz.-Gebiet als chem. gebundenes oder Hydratationswasser der Gelatine in der Gallerte festgehalten wird. Die übrigen Unterss. über die Unabhängigkeit des W.-Geh. der Gallerte von der Gallertkonz. vor dem Gefrieren, von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. — bei Zusatz von Neutralsalzen (NaCl, KCl, $NaNO_3$) — auch von der Temp. sind ident. mit den Ergebnissen einer inzwischen erschienenen neueren Arbeit des Vfs. (C. **1932**. II. 345). Die Neutralsalze erniedrigen die Hydratation auf den experimentell gefundenen Wert der Grenzhydratation (0,5 g W. auf 1 g Gelatine). Dies wird mit einer bevorzugten Anziehung der Salze auf das nur lose gebundene oder adsorbierte W. erklärt. Auch Zucker dehydratisiert, wenn auch in geringerem Maße. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **135**. 411—28. 1/3. 1932.) Bach.

Albert H. Palmer, *Die Adsorption von Gelatine durch Kollodiummembrane.* Die Adsorption von Gelatinelsgg. verschiedener Konz. u. von verschiedenem p_H durch Kollodiummembrane wird untersucht. Bei Membranen hoher Permeabilität erscheint das Adsorptionsmaximum erst bei Gelatinekonzz. von 10—12%, bei denen sich die maximale Adsorptionsmenge als unabhängig vom p_H der Lsg. erwies. Bei Membranen

niedriger Permeabilität werden die Adsorptionsmaxima bei niedrigeren Gelatinekonzz. erreicht. Die maximale Adsorptionsmenge ist hier bei isoelektr. Gelatinen höher als bei Gelatinen mit vom isoelektr. Punkt abweichendem p_H. Setzt man NaCl zu, so steigen die Adsorptionsmengen von nicht isoelektr. Gelatine bis zu den Werten der isoelektr. an. Diese verschiedenen Erscheinungen werden zur Stützung der Loebschen Theorie über den Einfluß der Elektrolyte auf die Schwellung der Proteine herangezogen, wonach im isoelektr. Punkt der geringste Schwellungsgrad u. somit die größte Adsorptionsmöglichkeit erscheint. Der durch die Tatsache der Unabhängigkeit der Adsorptionsmenge vom p_H bei den erwähnten Verss. mit stark permeablen Membranen sich ergebende Widerspruch zu dieser Theorie wird nach Kunitz erklärt, wonach der Einfluß des p_H auf Viscosität u. Schwellung bei Gelatinekonzz. von 10% an verschwindet. (Journ. gen. Physiol. **15**. 551—59. Mai 1932.) Bach.

B. Anorganische Chemie.

J. J. Trillat und **H. Forestier**, *Über einige physikalische Eigenschaften des plastischen Schwefels.* Im wesentlichen bereits C. **1931**. I. 2734 referiert. Der ungedehnte S-Faden besitzt eine Festigkeit von weniger als 70 g/qmm, der gedehnte eine von 9—10 kg/qmm. — Das Schichtliniendiagramm ergibt eine Identitätsperiode in der Faserachse von 9,3 Å; der gezogene S krystallisiert nicht wie der monokline S. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 248—63. Febr. 1932.) Lorenz.

Darwin Harris, *Absolute Schwefelsäure.* Absol. H_2SO_4 kann dargestellt werden durch Krystallisation konz. Säure bei —10°. (Chemist-Analyst **21**. Nr. 4. 11. Juli 1932. Grand Rapids, Mich.) Lorenz.

E. N. Greer und **B. Topley**, *Angreifende Wirkung von Sauerstoffmolekülen auf krystallisierten Graphit.* Ein dünner Krystall von Ceylongraphit (99,9% C) wurde viele Stdn. lang bei 900° in einem O_2-Strom von 1 mm Druck oxydiert. Das Oxydationsprod. bestand zu ungefähr 50% aus CO_2 u. CO. In gewissen Zeitabständen wurden Mikrophotographien hergestellt. — Während der ganzen Dauer der Oxydation findet keine Änderung des Reflexionsvermögens der Krystalloberfläche statt: Die C-Atome werden schichtweise entfernt. Event. auftretende Löcher haben hexagonale Form u. behalten diese Form, auch wenn sie größer werden. (Nature **129**. 904—05. 18/6. 1932. London, Univ. College, The Sir William Ramsay Lab. of Inorganic and Physical Chem.) Skal.

Nirmalendu Nath Rây, *Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten.* III. *Doppelsalze der Fluoberyllate.* (II. vgl. C. **1932**. II. 691.) Zur weiteren Unters. der Isomorphie der Fluoberyllate mit den entsprechenden Sulfaten wurde eine Reihe von Fluoberyllaten der allgemeinen Formel $M^I_2BeF_4 \cdot M^{II}BeF_4 \cdot 6\,H_2O$ hergestellt u. beschrieben. Sämtliche Doppelfluoberyllate, die alle in demselben System krystallisieren, erwiesen sich als isomorph mit den entsprechenden Doppelsulfaten, wobei auch Mischkrystalle erhalten werden konnten. In verd. wss. Lsgg. dissoziieren die Doppelfluoberyllate, so daß die den Einzelsalzen zukommenden besonderen Eigg. festgestellt werden konnten. Auch eine merkliche Dissoziation des BeF''_4-Komplexes ist feststellbar.

Versuchsteil. A) *Nickelkaliumsulfatofluoberyllat-6-hydrat*, $K_2Ni(SO_4 \cdot BeF_4) \cdot 6\,H_2O$, wurde hergestellt durch Auflösen von K_2BeF_4 u. $NiSO_4$ in äquimolekularen Mengen in W. u. wiederholter Krystallisation über H_2SO_4. — *Zinkammoniumsulfatofluoberyllat-6-hydrat*, $(NH_4)_2Zn(SO_4 \cdot BeF_4) \cdot 6\,H_2O$. Darst. analog dem Ni-Salz aus $(NH_4)_2BeF_4$ u. $ZnSO_4$. — B) Doppelfluoberyllate mit Ammonium. Das allgemeine Verf. der Herst. der Doppelfluoberyllate mit Ammonium besteht in der Krystallisation einer Lsg. von Ammoniumfluoberyllat u. der äquivalenten Menge des Fluoberyllats eines zweiwertigen Metalles. — *Nickelammoniumfluoberyllat-6-hydrat*, aus einer Lsg. von reinem Ni-Nitrit u. $(NH_4)_2BeF_4$, grünblaue Krystalle, D. 1,843, Molarraum = 202,29; beim Erhitzen entweicht das ganze W. unter Bldg. des W.-freien Salzes. — *Kobaltammoniumfluoberyllat-6-hydrat*, Herst. entsprechend dem Ni-Salz, krystallisiert in großen, roten Krystallen von der D. 1,821 u. dem Molarraum 204,98, beim Erhitzen auf 100° Verlust des gesamten W. — *Manganammoniumfluoberyllat-6-hydrat*, durch doppelte Zers. von $MnCl_2$ u. Ag_2BeF_4 u. Zusatz von $(NH_4)_2BeF_4$; das Salz krystallisiert in großen, durchsichtigen, roten Krystallen, D. 1,758, Molarraum 210,14; über H_2SO_4 im Vakuum geht das Salz in das Dihydrat über. — *Zinkammoniumfluoberyllat-6-hydrat*, Herst. entsprechend dem Mn-Salz, farblose, durchsichtige Krystalle von der D. 1,859 u. dem Molarraum 204,21, Mischkrystalle mit Zinkammoniumsulfat; im Vakuum über H_2SO_4 Verlust von 6 Mol W., bei 100° be-

ginnende Zers. — *Cadmiumammoniumfluoberyllat-6-hydrat,* Darst. entsprechend dem Mn-Salz, krystallisiert in ziemlich großen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die mit Cadmiumammoniumsulfat Mischkrystalle bilden. — *Kupferammoniumfluoberyllat-6-hydrat,* aus Kupferfluoberyllat-5-hydrat u. $(NH_4)_2BeF_4$, D. 1,858, Molarraum 203,30, im Vakuum über H_2SO_4 wird fast das ganze W. abgegeben, beim Erhitzen auf 100° geht mit dem W. auch etwas HF fort. — *Ferroammoniumfluoberyllat-6-hydrat.* Aus einer schwachsauren Lsg. von Fe(II)-Salz u. einer äquivalenten Menge BeO unter Zusatz zu der Lsg. von $(NH_4)_2BeF_4$, hellgrüne Krystalle, die sich schnell an der Luft oxydieren u. dabei braun färben; über H_2SO_4 W.-Verlust u. rasch eintretende Oxydation. — C) Doppelsalze mit Kaliumfluoberyllat. *Nickelkaliumfluoberyllat-6-hydrat,* durch wiederholtes Auskrystallisieren aus einer Lsg. von K- u. Ni-Fluoberyllat. — *Kobaltkaliumfluoberyllat-6-hydrat,* Darst. analog dem Ni-Salz, die Verb. ist isomorph mit dem entsprechenden Nickel-Kaliumdoppelsalz u. mit dem Nickelammoniumfluoberyllat. — D) Doppelsalze mit Rubidiumfluoberyllat. *Nickelrubidiumfluoberyllat-6-hydrat,* aus einer Lsg. von Ni- u. Rb-Fluoberyllat, krystallisiert leicht in blaugrünen, ziemlich großen Krystallen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **206**. 209—16. 1/6. 1932. Calcutta, Univ. Department of Inorganic Chem.) Klever.

A. W. Rakowski, *Untersuchung auf dem Gebiete der Metallhydroxyde und Metallcarbonate.* I. *Über Eisenhydroxyd.* Das durch Fällen von Fe-Salzen mit Alkali in Form von Gelen dargestellte Fe-Hydroxyd ($Fe_2O_3 \cdot Aq$) enthält stets bis zu 3% CO_2. Die CO_2-Menge variiert mit dem W.-Geh. des Gels. Beimengungen von SO_4'', Cl' usw. im Gel werden nicht ausgewaschen, sondern durch CO_3'' verdrängt; die vollständige Entfernung der Anionen aus dem Gel ist unmöglich. Dies läßt sich nicht nur beim $Fe_2O_3 \cdot Aq$, sondern auch bei den Hydroxyden des Al, Cr, Ni usw. beobachten. Am schwierigsten ist die Auswaschung des SO_4'' aus dem Hydroxyd. Bei der Hydroxydfällung ist stets überschüssiges Fällungsmittel anzuwenden u. das Gel nicht mit W., sondern einer schwachen Lsg. des Fällungsmittels auszuwaschen bzw. mit einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$. Mitunter, z. B. bei der Herst. des Nitrats aus dem Sulfat über das Hydroxyd, genügt unvollständiges Auswaschen. Das noch viel SO_4'' enthaltende Gel wird in HNO_3 gel. u. nochmals als Hydroxyd gefällt; es enthält dann viel weniger SO_4'' u. NO_3', das in diesem Falle ohne Einfluß ist. Ist es aber besonders schwierig, das SO_4'' zu entfernen, so bleibt als letztes Mittel die Behandlung des Salzes mit Ba-Salzen. Die Gelstruktur erleidet zwischen 60 u. 100° eine nicht reversible Änderung, welche die Richtung der Entwässerungskurve stark beeinflußt. Die Unterss. zeigen, daß sich das Fe-Hydroxyd ebenso wie Ferricarbonat im Zustande starker Dissoziation befindet. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **470**. Transact. Inst. pure chem. Reagents Nr. 12. 3—10. 1931.) Schönfeld.

A. W. Rakowski und **T. W. Poljanski**, *Untersuchung auf dem Gebiete der Metallhydroxyde und Metallcarbonate.* II. *Über Chromhydroxyd.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. von Cl'-freiem Cr-Hydroxyd wird techn. $Na_2Cr_2O_7$ in einer zur vollständigen Lsg. des Salzes genügenden Menge W. gel., die Lsg. filtriert u. bei 60° zur Lsg. (enthaltend 1 kg $Na_2Cr_2O_7$ in 4 l) 1 l HCl (1,19) u. portionsweise ein Gemisch von 0,5 l Formalin (32—35%) u. 0,6 l HCl zugegeben. Nach Zusatz von 2 l W. wird gekocht u. der Nd. mit NH_3-haltigem W. durch Dekantieren ausgewaschen. Das Gel zeigt hohes Adsorptionsvermögen gegenüber W. u. enthält stets CO_2. Die Gele aus Cr-Sulfat können nicht SO_4''-frei erhalten werden. Die Cr-Hydrate sind als Cr-Carbonat in dissoziiertem Zustande zu betrachten. Bei der Unters. der Isothermen der Änderung des H_2O- u. CO_2-Geh. in den Präparaten von $Cr_2O_3 \cdot Aq$ in Abhängigkeit vom Dampfdruck der umgebenden Luft nach van Bemmelen wurde Hysteresis bei höheren Dampftensionen beobachtet, die prakt. verschwindet bei mehrfachen Entwässerungen u. Hydratisierungen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **470**. Transact. Inst. pure chem. Reagents Nr. 12. 11—16. 1931.) Schönf.

J. G. F. Druce, *Perrheniumsäure und ihre Salze.* Kurze Zusammenfassung. (Vgl. C. **1932**. II. 1150.) (Journ. Soc. chem. Ind. **51**. 632—33. 22/7. 1932.) Lorenz.

Fritz Straßmann, *Über hochemanierende Ba-Ra-Salze.* Die Ergebnisse über Oberflächen- u. Strukturänderungen nach der Emaniermethode von Hahn legten die Vermutung nahe, daß das Emaniervermögen keinen reinen Oberflächeneffekt vorstellt, sondern auch von Unterschieden in der Zus. u. Konst. der Verb. abhängt. Diese Annahme wird an Hand von organ. Ba-Salzen nachgeprüft, die infolge ihrer Mischkrystallbldg. mit den entsprechenden Ra-Salzen eine gesetzmäßige Verteilung des Ra gewähr-

leisten. Das Emaniervermögen der Ba-Salze der einbas. Fettsäuren wächst rasch mit zunehmender Kettenlänge u. beträgt beim Palmitat 100%. Die Salze zweibas. Fettsäuren verhalten sich dem Sinne nach gleich, ohne jedoch das hohe Emaniervermögen zu erreichen. Der Einfluß der Konst. wurde weiter mit substituierten Fettsäuren u. mit isomeren cycl. Verbb. untersucht, wobei sich große Unterschiede im Emaniervermögen ergaben. Beim Vergleich homologer u. isomerer Verbb. ergaben sich Zusammenhänge zwischen Emaniervermögen u. D. Der Einfluß der D. u. auch der Härte der Krystalle tritt vor den Konst.-Unterschieden zurück. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **38**. 544. Juli 1932. Berlin-Dahlem.) P. L. Günther.

Elsa Holesch, *Über die Verdampfung von Radium B und Radium C in Wasserstoff und Stickstoff.* Die zu den Verss. benutzte Anordnung ermöglichte den vollständigen Ausschluß von Luft vom Beginn der Aktivierung bis zur letzten Messung, um jede Oxydation der akt. Substanz zu verhindern. Diese Anordnung bestand aus 3 Teilen: einer Apparatur zur Herst. der Ra B- u. Ra C-Präparate, einem gasdichten Ofen zu ihrer Erhitzung u. einer Vorr., die den Transport dieser Präparate von der Aktivierungsapparatur zur Meßanordnung u. zum Ofen besorgte, ohne eine Berührung mit Luft notwendig zu machen. Zur Herst. der radioakt. Präparate wurden Emanationsmengen von etwa 100—400 Millicuries verwendet. Die Reinheit der Em wurde geprüft. Aus den für H_2 aufgenommenen Werten geht hervor, daß die Verdampfung am frühesten für Ra C (etwa bei 400°) u. bei ca. 450° für Ra B beginnt; letzteres verdampft rascher als Ra C u. erreicht schon bei 600° mehr als 90% verdampfte Substanz, während Ra C erst über 700° 90% erreichen dürfte. Aus den Verss. mit anderen Füllgasen geht hervor, daß Ra B u. Ra C auch in N_2 viel leichter verdampft als in Luft. Ra C beginnt in N_2 bei 500° merklich zu verdampfen u. verläßt seine Unterlage bei höheren Tempp. schwerer als Ra B, das schon bei etwa 400° zu verflüchtigen beginnt u. voraussichtlich bei 750° mehr als 90% verdampfte Substanz erreichen würde, während vom Ra C bei 700° erst 47% entfernt sind. Schließlich werden die Bedingungen untersucht, die für eine eventuelle chem. Verb. zwischen Ra B u. Ra C u. den verwendeten Gasen sprechen könnten. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II a. **140**. 663—78. 1931. Wien, Institut für Radiumforschung.) G. Schmidt.

C. Kulle, *Konzentrierung von Polonium (RaF) aus aktivem Bleinitrat.* Die RaF-haltigen Lsgg. werden mit frisch bereitetem $Fe(OH)_3$ oder $Al(OH)_3$ geschüttelt; 70 bis 80%, gelegentlich auch 92%, des RaF werden adsorbiert. Nach Dekantieren der Lsg. werden die Hydroxyde gel.; RaF wird durch Elektrolyse oder durch Dest. isoliert. Die Methode gibt bessere Ausbeuten als die ihr ähnliche Methode von Karl (C. **1931**. II. 2848). — Die Isolierung des RaF wird durch Ionisationsmessungen kontrolliert. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**. 247—58. Juni 1932. Prag, Staatliches Radiolog. Institut.) Lorenz.

G. Tammann, *Das Verhalten des Poloniums und des Thorium B zu anderen Metallen.* (Vgl. C. **1932**. II. 11.) Das Verh. von Po u. ThB zu anderen Metallen wird durch die von den α-Teilchen verursachte Schwärzung einer photograph. Platte untersucht. Bei der Krystallisation Po-haltiger Schmelzen von Cu, Ag, Sb, Bi, Zn, Cd, Sn u. Te geht Po nur in sehr geringen Mengen in die Metallkrystalle, fast die ganze Po-Menge verbleibt in der Schmelze, häuft sich in ihr an u. krystallisiert zum Schluß an den Korngrenzen. Es wird gezeigt, daß das Po sich nur zum Teil im tiefschmelzenden Polyeutektikum befindet, der größte Teil aber in einer Krystallart, die sich erst nach weiterer Temp.-Steigerung im Polyeutektikum auflöst. In Te-Verbb., die wahrscheinlich den Po-Verbb. analog zusammengesetzt sind, löst sich nur $1 \cdot 10^{-10}$ % Po. Zur Herst. von Th B-Legierungen wurden Metallstreifen benutzt, die negativ aufgeladen, in ein Glasgefäß mit 1,3 mg Ra Th angebracht wurden. Nach 24-std. Beladungszeit konnten sich auf den Metallstreifen maximal $8 \cdot 10^{-4}$ mg Th B niedergeschlagen haben. Die Legierungen enthielten also weniger als $3 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% Th B. Nur in Pb-Krystallen verteilt sich das Th B homogen; bei den anderen Metallen reichert es sich bei der Krystallisation stark an den Korngrenzen an. Untersucht wurden die Metalle Ag, Cu, Bi, Sb, Zn, Cd u. Sn. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **38**. 530—32. Juli 1932. Göttingen.) G. Schmidt.

P. M. Wolf und **N. Riehl**, *Über die Gewinnung des aktiven Niederschlages von Thorium mit hoher Ausbeute.* Nach einer von den Vff. angegebenen Methode kann Radon in räumlich konz. Form mit Hilfe von akt. Kohle als Adsorbens gewonnen werden (C. **1929**. II. 1909). Um den akt. Nd. zu erhalten, wird das Adsorbens mit verd. Säuren ausgekocht u. nach einer unveröffentlichten Methode von O. Erbacher der akt. Nd.

elektrochem. auf Pt abgeschieden. Die gleiche Methode läßt sich mit geringer Abänderung der Apparatur auch zur Gewinnung des akt. Nd. des Th verwenden, wenn der Diffusionsweg der Emanation zum Adsorbens so klein wie möglich gehalten wird. Die Ausbeute beträgt 75% der theoret. entstandenen Menge. Durch Verwendung besonders reiner Kohle ist die Möglichkeit gegeben, sehr reine ThB-Präparate zu erhalten. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **38**. 543—44. Juli 1932. Berlin.) P. L. Günther.

R. **Stratta**, *Über die Existenz des Quecksilberchloridbromids.* Zur Nachprüfung der Angabe von Losana (C. **1926**. II. 1523) über die Existenz einer Verb. $HgBr_2 \cdot HgCl_2$ nimmt Vf. Röntgendiagramme von Gemischen von $HgBr_2$ u. $HgCl_2$ (1 : 1) auf. Es zeigt sich, daß tatsächlich eine Verb. eigener Struktur u. kein bloßes Gemisch vorliegt. (Industria chimica **7**. 726—27. Juni 1932. Turin, Ing.-Schule, Lab. f. allg. u. angew. Chemie.) R. K. Müller.

H. **Pélabon** und **Delwaulle**, *Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Zinkchlorid und des Zinkoxyds auf Sublimat.* Die Umsetzung von HgO mit $ZnCl_2$-Lsg. beim Schütteln im geschlossenen Rohr bei Zimmertemp. führt bei geringeren HgO-Mengen zu einer Verdrängung des Zn durch Hg unter Bldg. von Oxychlorid $ZnCl_2 \cdot 3\,ZnO \cdot 3\,H_2O$, bei HgO-Überschuß fällt schließlich $HgCl_2$ als weitere feste Phase aus, das sich bei weiterer Erhöhung der HgO-Menge mit diesem zu Oxychloriden verbindet. — Die Gleichgewichte können auch von der anderen Seite her erreicht werden: durch Einw. von ZnO auf $HgCl_2$ in wss. Lsg. wird leicht etwas HgO gebildet, das mit $HgCl_2$ zu $2\,HgCl_2 \cdot HgO$ zusammentritt. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 650—53. Mai 1932.) R. K. Müller.

W. L. A. **Warnier**, *Knallsilber von Berthollet.* (Vgl. van der Willigen, C. **1932**. II. 191.) Bericht über eine Knallsilberexplosion. (Chem. Weekbl. **29**. 264. 23/4. 1932. Amsterdam.) J. Schmidt.

H. **Pélabon**, *Über die Bildung des Sulfids, des Selenids und des Tellurids von Kupfer.* Nach Garelli (C. **1924**. I. 1755) bildet sich aus S u. Cu-Pulver in $CuSO_4$-Lsg. je nach der Cu-Menge CuS oder Cu_2S. Ähnlich kann $SeCu_2$, Se_2Cu_3, SeCu u. $TeCu_4$ erhalten werden. Vf. untersucht die Rk. näher. In geschm. S wird ein Cu-Stab eingetaucht; nach dem Erkalten wird $CuSO_4$-Lsg. zugegeben. Nach einigen Stdn. bildet sich ein indigoblauer Nd., der vom Cu-Stab ausgeht u. sich über die S-Oberfläche ausbreitet. Die Rk. nimmt ihren Ausgang an der Kontaktlinie der drei Phasen: S, Cu, $CuSO_4$ u. unmittelbar darauf an den gemeinsamen Punkten der Phasen: S, CuS u. $CuSO_4$. Da die Konz. der $CuSO_4$-Lsg. sich nicht ändert (Garelli, l. c.), ist anzunehmen, daß sich eine Verb. aus S-Moll. u. $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen bildet; die beiden Ladungen des Ions gehen auf das Metall über, aber gleichzeitig sättigt an einer anderen Stelle das SO_4''-Ion zwei Ladungen eines Cu-Ions, das aus dem Metall austritt. Das ganze bildet also eine galvan. Zelle, bei der der Strom durch alle Punkte der Kontaktlinie des bereits gebildeten CuS hindurch in das Metall eintritt u. aus dem Metall an der Kontaktfläche Metall/$CuSO_4$-Lsg. austritt. Es darf sich also nichts ändern, wenn man zwischen S u. Cu irgendeinen nichtangreifbaren Leiter einschiebt; dies ist auch der Fall. Eine zur Messung geeignete Zelle wird so gebaut, daß in einem Schenkel eines H-förmigen Gefäßes in geschm. S ein Au-Draht eingetaucht wird, während im andern Schenkel ein Cu-Draht in $CuSO_4$-Lsg. taucht. Solange die Zelle geöffnet ist, ändert sich nichts; wenn aber der Au- u. der Cu-Draht verbunden werden, dann bildet sich vom Au-Draht ausgehend blaues CuS. Die Rk.-Geschwindigkeit nimmt mit abnehmender $CuSO_4$-Konz. ab u. ist in reinem W. fast Null. Mit gesätt. $CuSO_4$-Lsg. ist die Spannung der Zelle im Mittel 0,205; daraus berechnet sich die Bildungswärme von CuS zu 9400 cal (gegen 10100 cal). Die Rk. tritt auch ein, wenn eine Lsg. von S in CS_2 oder einem andern Lösungsm. oder wenn intensiv bestrahltes CS_2 verwendet wird. Die Spannung dieser Zelle wird dann zu 0,210 V gemessen. — Mit Se in entsprechender Anordnung wird eine EK. gemessen, die nicht mit der Bildungswärme eines Selenids übereinstimmt. — Mit J_2 tritt eine Grünfärbung der Lsg. ein; die gemessene Spannung von 0,357 V entspricht einer Bildungswärme von 16450 cal., die nahe der von CuJ (16900 cal) liegt. Wahrscheinlich bildet sich zunächst CuJ_2, das dann in $J + CuJ$ übergeht. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 377—80. März 1932.) Lorenz.

H. **Benrath**, *Die Polythermen der ternären Systeme: $CuCl_2$-$(LiCl)_2$-H_2O und $NiCl_2$-$(LiCl)_2$-H_2O.* (Vgl. C. **1927**. II. 1456.) Im System *$LiCl$—H_2O* tritt zwischen 0 u. 100° das LiCl in drei Hydratstufen auf: W.-frei, mit einem u. mit zwei Moll. W. Bei 17,5° setzt sich das Monohydrat vollständig in das großkrystallisierte $LiCl \cdot 2\,H_2O$ um. Eine genaue Feststellung des Umwandlungspunktes ist wegen der Überschreitungen, zu

denen die ll. Salze neigen, sehr schwer. Es ist anzunehmn, daß der Umwandlungspunkt dicht bei 20° liegt. — Für das System $CuCl_2$—$(LiCl)_2$—H_2O wurde die Unters. bis auf 0° ausgedehnt u. die vollständige Löslichkeitspolytherme konstruiert. Es sind außer den 3 LiCl-Hydraten nur das $CuCl_2$ mit 2 Moll. W. u. ein Doppelsalz $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot 2\,H_2O$ beständig. — Im System $NiCl_2$—$(LiCl)_2$—H_2O wurde die Polytherme des $NiCl_2$ neu aufgestellt. Es existieren zwischen 0 u. 100° 3 Hydrate des $NiCl_2$ mit 6, 4 u. 2 Moll. W. Der Umwandlungspunkt des 6-Hydrats in das 4-Hydrat liegt bei etwa 29°, des 4-Hydrats in das 2-Hydrat bei etwa 64°. Außer den 6 Hydraten der einfachen Salze sind im System noch 3 Doppelsalze beständig: $NiCl_2 \cdot 4\,LiCl \cdot 10\,H_2O$ von Tempp. unter 0 bis etwa 23°, $NiCl_2 \cdot 2\,LiCl \cdot 4\,H_2O$ zwischen 23 u. etwa 60° u. $NiCl_2 \cdot LiCl \cdot 2\,H_2O$ oberhalb von etwa 60°. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **205**. 417—24. 3/5. 1932. Aachen, Techn. Hochschule. Anorgan. u. elektrochem. Lab.) Klever.

David James Gibbs Ives und **Harry Lister Riley**, *Untersuchungen über Komplexsalze. V. Die Wirkung einer Diisopropylsubstitution auf die Stabilität des Dimalonatocupriations.* (IV. vgl. C. **1932**. I. 1507.) Potentiometr. Titration von *Na-Diisopropylmalonat* u. Berechnung der Instabilitätskonstante des Bisdiisopropylmalonatoions in der früher beschriebenen Weise. Best. der Leitfähigkeit von *Cu-Diisopropylmalonat*lsgg. u. *Diisopropylmalonsäure*lsgg. u. Berechnung der Dissoziationskonstanten. Der Diisopropylkomplex ($K = 10^{-7}$) ist stabiler als der Dimethylkomplex. Die verschiedene Stabilität der Komplexe unter dem Einfluß der beiden Faktoren, Ringspannung u. direkte Übertragung eines polaren Effektes, wird diskutiert. — Na-Diisopropylmalonat, $C_9H_{14}O_4Na_2$, wird aus konz. wss. Lsg. nicht durch absol. A., aber durch Aceton gefällt. Das tiefblaue Cu-Diisopropylmalonat, $C_9H_{14}O_4Cu$, hydrolysiert sehr leicht. Die primäre Dissoziationskonstante der Diisopropylmalonsäure u. der n. Säure sind ungefähr gleich; die Dissoziationskonstante des Diisopropyl-Cu-Salzes ist größer als diejenige der anderen disubstituierten Cu-Salze. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1766—70. Juni. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) Krüger.

Paul Fleury, *Untersuchung der Glycerinphosphormolybdate.* Ausführliche Mitt. zu C. **1932**. I. 2826. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 657—67. Mai 1932.) Lorenz.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

George Tunell und **George W. Morey**, *Einige richtige und einige unrichtige Ausdrücke der elementaren krystallographischen Theorie und die Methoden in neueren Handbüchern.* Definitionen für die Begriffe: Strahl, Wellenfront, Wellennormale, Brechungsindex u. Schwingungsrichtung, werden angegeben u. ihre Anwendung in den Handbüchern krit. beleuchtet. (Amer. Mineralogist **17**. 365—80. Aug. 1932.) Enszlin.

Hawksworth Collins, *Die Collinsschen Zahlen der Mineralien.* (Vgl. C. **1932**. I. 2004. II. 516. 692.) Weitere Angaben über die theoret. D. (erste Zahl) u. die theoret. Lichtbrechung (Zahl in Klammern) der Mineralien. *Derbylit* 4,532 (2,4476), *Copiapit* 2,08 (1,5357), $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ 1,717 (1,4803), *Salmonsit* 2,88 (1,6612), *Iddingsit* 2,694 (1,7197), *Metavoltit* 2,51 (1,5884), *K-Fe-Alaun* 1,835 (1,482), *Taramellit* 3,938 (1,7708), *Fibroferrit* 1,86 (1,5468), *Carphosiderit* 2,589 (1,7744), *Chapmanit* 3,577 (1,9075). (Chem. News **145**. 97—100. 19/8. 1932.) Enszlin.

W. H. Newhouse, *Die Zusammensetzung der zirkulierenden Lösungen nach den Flüssigkeitseinschlüssen in den Mineralien.* Die Flüssigkeitseinschlüsse in Bleiglanz u. Zinkblendekrystallen wurden untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß dieselben, wenn es sich um primäre Einschlüsse handelt, sehr konz. Lsgg. von Chloriden, insbesondere NaCl u. $CaCl_2$ darstellen, welche wahrscheinlich magmat. Ursprungs sind u. bei verhältnismäßig hohen Tempp. das Pb u. Zn in Lsgg. gehalten haben. Dabei dürfte die Rk. $PbCl_2 + Na_2S = PbS + 2\,NaCl$ eine große Rolle gespielt haben, welche bei 275° sehr gute Krystalle von Bleiglanz liefert. Zu dieser Gruppe gehören Krystalle von Joplin, Jowa, Illinois, Leadville, Siegerland, Sonora, Mechernich, Freiberg, Neudorf u. Mies. Die zweite Gruppe umfaßt Krystalle von Clausthal mit wahrscheinlich sekundären Einschlüssen ganz verd. Lsgg. mit geringen Mengen Cl. (Economic Geology **27**. 419—36. Aug. 1932. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) Enszlin.

M. J. Buerger, *Die Spaltflächen des Bleiglanz.* Die Translationsebenen-Streifung ist nicht, wie Head (C. **1931**. II. 2589) annahm, eine Andeutung einer kub. Spaltbarkeit. Die Gleitebenen nach Head sind in Wirklichkeit Rißlinien u. Hohlräume. (Amer. Mineralogist **17**. 391—95. Aug. 1932.) Enszlin.

Alexander Orlov, *Zur Kenntnis der Ca-armen Amphibole. Mn-reicher Ferroanthophyllit von Jakobeny (Bukowina).* Der Ferroanthophyllit bildet als Spaltenfüllung 2,5 cm lange Fasern von lichtbraungrauer Farbe. Die Lichtbrechung beträgt α = ca. 1,675 u. γ = 1,708. D. 3,48. Er ist der an (Fe, Mn) SiO_3 reichste Anthophyllit unter allen bis jetzt analysierten u. hat die Zus. 45,87 SiO_2, Spur TiO_2, 2,34 Al_2O_3, 6,32 Fe_2O_3, 29,34 FeO, 10,66 MnO, 1,37 MgO, 2,31 CaO, 1,86 H_2O^+ u. 0,30 H_2O^-. Nach der Lichtbrechung werden die Anthophyllite in 3 Gruppen eingeteilt. Die an Mn u. Fe reichen Glieder sowohl der monoklinen als auch der rhomb. Reihe bilden eine selbständige Gruppe (Mn-Cummingtonite). Die zweite Reihe wird von den Mn-armen, aber Fe-reichen Cummingtoniten gebildet ohne spezielle Unterschiede zwischen den rhomb. u. monoklinen Gliedern. In der 3. Gruppe, der eigentlichen Anthophyllitreihe, welche sich aus Fe-armen Gliedern mit weniger als 25—30% $FeSiO_3$ zusammensetzt, kommen nur rhomb. Amphibole vor. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A **1932**. 269—78. Prag, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.) Enszlin.

S. K. Chatterjee, *Über einen grünen Glimmer aus dem Bhandara Distrikt, C. P.* Der Cr_2O_3 u. V_2O_3 enthaltende Glimmer kommt in einem Quarzitit vor. Er ist intensiv grün u. zeigt starken Pleochroismus von blaugrün nach olivgrün. Härte 2—3. $D.^{31}$ 2,904. Lichtbrechung γ = 1,615 u. β = 1,612. Seine chem. Zus. ist 47,35 SiO_2, Spur TiO_2, 30,99 Al_2O_3, 2,74 Cr_2O_3, 0,48 V_2O_3, 0,94 Fe_2O_3, 0,64 FeO, Spur MnO, 1,27 MgO, 1,16 CaO, Spur BaO, 1,71 Na_2O, 9,26 K_2O, 3,96 H_2O^+ u. 0,02 H_2O^-. Spektroskop. konnten außerdem noch Spuren von Cs nachgewiesen werden. (Records geol. Survey India **65**. 536—39. 1932.) Enszlin.

B. C. Freeman, *Kubanit.* Vork. von Kubanit ($CuFe_2S_3$) vergesellschaftet mit Chalkopyrit u. Pyrrhotit in der Frood-Mine, Sudbury, nachgewiesen an Gesteinsschliffen. (Canadian Mining Journ. **53**. 312. Juli 1932.) Niklas.

Ralph L. Rutherford, *Ein Vorkommen von Pickeringit in Alberta.* Der Pickeringit kommt in dünnen Gängchen u. Inkrustationen zusammen mit Lehm vor. Er hat einen bemerkenswerten MgO-Geh. von 6,32%. Lichtbrechung 1,479. (Amer. Mineralogist **17**. 401—03. Aug. 1932.) Enszlin.

J. A. Dunn, *Reaktionsmineralien in einem Granat-Cordieritgneiß von Mogok.* In ein an MgO, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 reiches Sedimentgestein ist ein saures granit. Material mit hohem Geh. an Na_2O eingedrungen u. führte zur Bldg. neuer Mineralien. Außer den granit. Mineralien Natronorthoklas, Oligoklas, Quarz u. Biotit werden die metamorphen Mineralien Cordierit, Hypersthen, Granat, Sillimanit, Spinell u. Zirkon beschrieben. Der Granat bildete im Cordierit mit SiO_2 Hypersthen u. weiteren Cordierit. Bei einem Überschuß an Al_2O_3 bildete im Cordierit das Granatmol. Cordierit u. Spinell. In Ggw. von Cordierit sind Quarz u. Granat, weiter Granat, Biotit u. Quarz, sowie Granat u. Sillimanit nicht beständig. Die Bldg. von Hypersthen u. Spinell geht unter geringer Volumzunahme vor sich, während die Bldg. von Hypersthen aus Biotit, Quarz u. Granat unter Volumabnahme stattfindet. (Records geol. Survey India **65**. 445 bis 456. 1932.) Enszlin.

J. Kuhl, *Zur Bildung des Kaolins und der Alunite im östlichen Teile des polnischen Mittelgebirges (Gory Pieprzowe) in der Umgebung von Sandomierz.* Der weiß-gelbe Kaolin erfüllt die Klüfte u. Spalten in den Schiefern u. Quarziten mittelkambr. Sedimente. Er bildet sich durch Einw. von H_2SO_4 — aus dem Pyrit der Schiefer durch Verwitterung entstanden — auf die Al-Silicate der Schiefer. Es konnte in ihm Na_2SO_4 u. $Al_2(SO_4)_3$ nachgewiesen werden, welche adsorbiert sind. Ausblühungen auf dem Schiefer werden als bas. Sulfate von Na, Mg u. Al bestimmt, welche durch Alunitisierung von Alkali-Al-Silicaten u. Mg-Al-Silicaten entstanden sind. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A **1931**. 665—75. Krakau, Mineralog. Petrograph. Inst. d. Bergakademie.) Enszlin.

F. Loewinson-Lessing, *Die Hortonolit-Gabbrodiabase der sibirischen Trappformation.* Dieser in Sibirien weit verbreitete Gesteinstyp zeigt ophit. Struktur u. enthält als Hauptmineralien Labrador, Augitpyroxene, Peridot u. Titanmagnetit. Der SiO_2-Geh. beträgt 48%. Der Peridot hat das Verhältnis $Fe_2SiO_4 : Mg_2SiO_4$ = 55 : 45 entsprechend einem Hortonolit. Vf. faßt das Gestein als nicht differentiiertes, intrusives, basalt. Magma auf. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 1751—53. 17/5. 1932.) Ensz.

H. C. Mason, *Der Ursprung der Meteorite.* Die Eisen- u. Steinmeteorite stammen wahrscheinlich aus unserem Sonnensystem. Daß sie durch Eruptionen der Erde in den Weltenraum geschleudert wurden u. wieder auf der Erde niedergegangen sind, ist wenig wahrscheinlich. Dagegen käme der Mond, welcher als zwar zur Zeit ruhiger,

aber noch nicht als toter Weltenkörper betrachtet wird, als Lieferant in Frage. (South African Journ. Science **27**. 139—45. 1930.) ENSZLIN.

Cleophas C. O'Harra, *Ein neuer Meteorit von den „Black Hills"*. Kurze Beschreibung des im Sommer 1931 aufgefundenen Meteoriten, der im geolog. Museum der „South Dakota School of Mines" aufbewahrt wird. Der Meteorit enthält 91,70% Fe u. 8,12% Ni. (Science **76**. 34. 8/7. 1932. South Dakota School of Mines.) SKALIKS.

H. H. Nininger, *Der Springwatermeteorit*. Der Meteorit hatte ein Gewicht von 18 570 g u. war an der Außenschale verwittert. Die Grundmasse besteht aus honiggelbem Olivin, in welchem zahlreiche unregelmäßige Metallkörner eingesprengt sind. Er ähnelt sehr stark in seinem Aussehen dem Brenham Pallasit u. gehört zu der Gruppe der Krasknojarsk Pallasite. Vergleich mit dem Brenham Pallasit. Seine Zus. ist 86,65 Fe, 10,72 Ni, 0,53 Co, 0,09 Cu, 0,025 Cr, Spur Mn, 0,19 P, 0,30 S, 0,02 C, 0,44 SiO_2, 1,200 u. 0,38 Unzen Pt pro Tonne in dem metall. Anteil. (Amer. Mineralogist **17**. 396—400. Aug. 1932.) ENSZLIN.

Edward S. Dana and **William E. Ford**, Textbook of mineralogy: 4 th ed. New York: Wiley 1932. (851 S.) 8°. $ 5.50.

D. Organische Chemie.

Friedrich Richter, *Die neuesten Fortschritte der Stereochemie*. Zusammenfassender Bericht mit ausführlichen (200) Literaturangaben. Es werden eingehend behandelt die Biphenylisomerien, zu deren Erklärung Vf. die elektrostat. Wechselwrkg. zwischen den Elektronenschalen der Substituenten heranzieht, die Dekalinisomerien u. die Arbeiten von RUZICKA über die großen Ringe, die opt. Aktivität von Schwefelverbb. des Typs $\frac{R_1}{R_2}>S=O$ u. verwandten Substanzen, die Frage der WALDENschen Umkehrung, insbesondere nach den Verss. von R. KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. **1928**. I. 2929), die Frage der ster. Reihen, die Beziehung zwischen Drehung u. Konstitution u. die absolute asymm. Synthese nach den Arbeiten von W. KUHN, die Beziehungen zwischen Stereochemie u. Krystallchemie u. die Bedeutung der Dipolforschung für die Stereochemie, insbesondere für die Frage der freien Drehbarkeit u. der Valenzwinkelspreizung in den di- u. trihalogenierten Methanen. (Chem. Reviews **10**. 365—426. Juni 1932. Berlin, Hofmannhaus.) BERGMANN.

R. Daur, *Notiz über die Einwirkung von Chlor und Schwefelsäure auf Methan*. Zusammenwirken aller drei Komponenten liefert bessere Ausbeuten an Methylschwefelsäure als die Umsetzung zwischen Methylchlorid u. Schwefelsäure. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **10**. 151—52. 1932. Mülheim/Ruhr.) SCHUSTER.

R. Daur, *Beobachtungen über Bildung, Beständigkeit und Nachweis der Methylschwefelsäure*. Herst. aus den Komponenten nur in Abwesenheit von W. in befriedigender Ausbeute. Methylschwefelsäure ist schwer verseifbar u. gegen Oxydation (Chromtrioxyd, Kaliumpermanganat) widerstandsfähiger als Methylalkohol. Best. kleiner Mengen durch Verseifung u. Überführung des Methylalkohols in Formaldehyd, der mit fuchsinschwefliger Säure colorimetr. nachgewiesen wird (Methode von FELLENBERG). (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **10**. 152—55. 1932. Mülheim/Ruhr.) SCHUSTER.

R. Daur, *Über Reaktionen zwischen Methan und Tetrachlorkohlenstoff*. Umsetzung von CH_4 u. CCl_4 lieferte C_2Cl_6, C_2Cl_4, $CHCl_3$ u. C neben HCl; Vereinigung der beiden Komponenten unter Bldg. von Cl-KW-stoffen oder reinen KW-stoffen wurde nicht beobachtet. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **10**. 155—59. 1932. Mülheim-Ruhr.) SCHUSTER.

G. Hugel und **Kohn**, *Untersuchung des Einflusses erhöhter Temperaturen und Drucke auf reine ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. HUGEL u. ARTICHEVITCH, Ann. Office Nat. Combustibles liquides **2** [1928]. 985.) *Hexadecen* wurde bei 300 u. 400°, 0,5—20 Stdn. u. 5—1000 at behandelt. Es tritt eine teilweise Polymerisation ein, die von Druck u. Temp. abhängigen Gleichgewichten entspricht. Hauptprodd. sind dimere Körper mit 32 C-Atomen. Isoliert wurde ein fester n. KW-stoff $C_{16}H_{32}=C_{16}H_{32}$, F. 53,8—54,8°, JZ. 47—54. — Daneben werden auch ein oder mehrere isomere, fl. Olefine $C_{32}H_{64}$ mit verzweigter Kette gebildet, deren Konst. nicht sicher ermittelt wurde, da sie mit $KMnO_4$ oder $Na_2Cr_2O_7$ nur langsam u. unter Bldg. von Säuregemischen angegriffen werden. Bei 400° u. hohen Drucken werden auch trimere Polymerisationsprodd. gebildet. Unter Annahme der Bldg. von Butanringen als erstes Polymerisations-

prod. kann die Bldg. von Prodd., die die Doppelbindung an verschiedenen Stellen besitzen, durch verschiedenartige Aufspaltung des Butanringes erklärt werden. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides **7**. 15—54. Jan./Febr. 1932. Straßburg.) J. Schmidt.

Paul E. Weston und **H. B. Hass**, *Darstellung von Butenen durch thermische Zersetzung von n-Monochlorbutanen.* Die Bldg. von Olefinen durch Halogenwasserstoffabspaltung aus verschiedenen Halogen-KW-stoffen unter Anwendung verschiedener Katalysatoren ist von Hurd (Pyrolysis of Carbon Compounds) und Faragher u. Garner (C. **1922**. I. 1292) eingehend untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, daß die Rkk. reversibel sind u. daß die Katalysatoren langsam ihre Aktivität verlieren durch auf der Oberfläche niedergeschlagenen Kohlenstoff, der aus Nebenrkk. herrührt. Vff. untersuchen die Pyrolyse von 1-Chlorbutan u. 2-Chlorbutan in einer eigens dazu konstruierten Apparatur (siehe Original). Der abgespaltene HCl wurde in n. NaOH aufgefangen u. titriert. Die Butene wurden bei —15° bis —20° bromiert u. nach Dillon, Young u. Lucas (C. **1930**. II. 713) bestimmt. Aus der gemessenen Salzsäure u. der angewandten Chlorbutanmenge wurde auf die Ausbeute geschlossen. Die Rk.-Geschwindigkeit wurde annähernd berechnet aus dem Volumen des Rk.-Gefäßes, der Strömungsgeschwindigkeit des eingeleiteten Chlorbutans u. dem Mittel der Zeit des Ein- u. Austritts aus dem Rk.-Gefäß. *1-Chlorbutan* u. *2-Chlorbutan* wurden dargestellt durch Erhitzen eines Butan-Chlorgemischs (10:1) auf 400—475°. Die Chloride wurden fraktioniert. Aus der Monochloridfraktion wurden erhalten 37% 1-Chlorbutan, $Kp._{760}$ 78,3—78,4° (korr.) u. 63% 2-Chlorbutan, $Kp._{760}$ 68,0—68,1° (korr.) Etwas 2-Chlorbutan wurde auch aus dem entsprechenden sek. Butylalkohol + HCl gewonnen. — *Die thermischen Zerss.* von 1-Chlorbutan bei 550° u. 2-Chlorbutan bei 500° in einer Glasröhre sind homogene Gasrkk., denn sowohl in einer völlig sauberen Röhre als in einer mit einem feinen Kohlenstoffüberzug versehenen Röhre, als in einer mit Glaswolle gefüllten Röhre wurden gleiche Rk.-Geschwindigkeiten erhalten. Das aus sek.-Butylalkohol gewonnene 2-Chlorbutan reagierte schneller als das durch direkte Chlorierung gewonnene. Vff. führen dies auf einen Geh. an *prim.* Isobutylchlorid zurück, denn *primäre* Chloride reagieren langsamer als *sekundäre*. *Die Bldg. der Butene* ist innerhalb 450—550° unabhängig von der Temp. In Abwesenheit eines Katalysators liefert 1-Chlorbutan bei 550° nur 1-Buten, aber 2-Chlorbutan eine Mischung von 1-Buten, cis- u. trans-2-Buten. 1-Buten verwandelt sich selbst bei doppelter Rk.-Zeit *nicht* in 2-Buten. Bei Anwendung von wasserfreiem $CaCl_2$ als Katalysator bilden sich sowohl aus 1-Chlorbutan als auch aus 2-Chlorbutan vor allem 2-Butene. Der Katalysator bedeckt sich dabei bald mit einer Kohlenstoffschicht u. wird inakt. Bei 400 u. 250° gibt in Ggw. des Katalysators 2-Chlorbutan fast kein 1-Buten. Es ist nicht geklärt, ob die Butane an der Oberfläche des Katalysators ineinander umgelagert werden oder ob der Katalysator die Rk. derart beeinflußt, daß hauptsächlich 2-Butene gebildet werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3337—43. Aug. 1932. West Lafayette [Indianopolis] Univ.) Hillemann.

L. P. Kyrides, T. S. Carswell, C. E. Pfeifer und **R. S. Wobus**, *Die Entwässerung von Alkoholen mit Alkalialkoholaten.* Wss. *Äthylalkohol* (92,3—97,6 Gew.-%) ließ sich durch Dest. über die aus den Hydroxyden u. hochsd. Alkoholen im Vakuum dargestellten Metallalkoholate entwässern. Untersucht wurden die Na-Alkoholate des Glycerins, Äthylenglykols, Benzylalkohols, Methylcyclohexanols, n-Amylalkohols, Xylenols, Phenols, die K-Alkoholate des Äthylenglykols u. Benzylalkohols, das Ca-Glykolat u. die Gemische Glycerin + K_2CO_3, Glykol + K_2CO_3, Glykol + Na-Glykolat (Tabelle). Am besten bewährte sich das letztere Gemisch, welches einen 99,2%ig. A. lieferte, u. sich bei Rückgewinnung des Glykols auch mehrfach verwenden ließ. Kupfer- u. besonders Eisenapp. müssen vermieden werden, da in ihnen Oxydation des Glykolats eintritt, es sei denn, daß bei partiellem Vakuum gearbeitet wird. Mit einem Gemisch aus 2 Mol NaOH u. 7 Mol Glykol, das noch bei 40° fl. ist, läßt sich das Verf. kontinuierlich gestalten, das Entwässerungsgemisch seinerseits wird im getrennten System im Vakuum vom W. befreit. *Tert. Butylalkohol* u. *Isopropylalkohol* ließen sich in ähnlicher Weise entwässern. (Ind. engin. Chem. **24**. 795—97. Juli 1932. St. Louis, Monsanto Chem. Works.) Bersin.

Herbert E. Morris, *Reaktionen des Äthylalkohols.* Zusammenfassendes: Therm. Zers., Zers. mit Katalysatoren (Dehydrierung u. Dehydratisierung), Zers. auf elektr. Wege, z. B. durch stille elektr. Entladungen, enzymat., elektrolyt. u. katalyt. Oxydation, Ozonisation, photochem. Oxydation, Oxydation durch H_2O_2, K-Permanganat, K-Bi-

chromat u. andere Reagentien. (Chem. Reviews **10**. 465—94. Juni 1932. Edmonton, Canada, Univ. of Alberta.) Bergmann.

Richard Neu, *Zur Kenntnis der Autoxydation von Äthyläther.* In verschiedenen Ätherproben des Handels wurden Peroxyde nach Merck nachgewiesen. Gleichzeitig konnten durch die Rhodanidrk. — auch ohne HNO_3 — in allen Fällen Spuren von Fe nachgewiesen werden. Während 100 ccm des ursprünglichen Äthers im Mittel 0,7 g Jod in Freiheit setzten, schied ein von Eisen durch Ausschütteln mit Rhodanid, Filtrieren über Fe-freies Na_2SO_4 u. Dest. gereinigter Äther nach 3-monatlichem Stehen in weißem Glas im direkten Tageslicht nur 0,009 g Jod aus. Vf. nimmt an, daß das von der Herst. oder Lagerung stammende Fe im Ä. als Katalysator für die Bldg. der Peroxyde (vgl. Rieche, C. **1931**. II. 2715) verantwortlich ist. (Angew. Chem. **45**. 519—20. 6/8. 1932. Dessau.) Bersin.

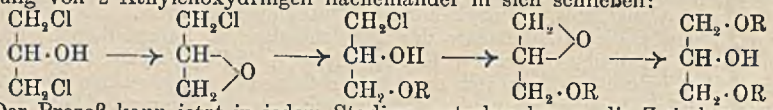
Jozef Mazur, *Über die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Äthyläther.* Vf. mißt die Temp.-Abhängigkeit der Dichte von Ä. zwischen —120 u. +35° in einem Quarzdilatometer. Als Badfl. eignet sich nicht der viel verwendete PAe., weil er sich zwar auf —150° abkühlen läßt, aber schon bei —70° sich so stark trübt, daß er alle Ablesungen vereitelt. Als Badfl. benutzt Vf. ein Gemisch von abs. Ä. u. A. Die Dichte des Ä. wächst fast linear von 0,6964 bei 34,978° bis 0,8595 bei —105,42°. Dann wird das Anwachsen langsamer, also bei der Temp., bei der die Umwandlung der beiden fl. Formen von Ä. stattfindet. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Ficyznego **5**. 349—56. 1931. Warschau, I. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) Bergmann.

Mieczyslaw Wolfke und **Jozef Mazur**, *Die Temperaturabhängigkeit der Polarisation und Assoziation von Äthyläther.* Bei —105,4° erleidet das Mol. des Ä. eine Umwandlung, wie sich aus der Best. der Gesamtpolarisation bei verschiedenen Tempp. ergibt. Bezüglich der Assoziation wird festgestellt, daß eine solche zwischen —105,4 u. +35° tatsächlich existiert. Der Assoziationsgrad, der für reinen Ä. viel höher ist als für Mischungen — offenbar infolge der größeren Assoziationsenergie —, wächst mit sinkender Temp. bis zu einem Wert von 29%. (Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Ficyznego **5**. 357—64. 1931. Warschau, I. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) Bergmann.

Allan R. Day und **Abner Eisner**, *Katalytische Oxydation von n-Propylalkohol.* Wie bei A. (vgl. C. **1932**. I. 908) wirkt Sm_2O_3 in kleinen Mengen mit Ag als Promotor bei der Oxydation von Propylalkohol zu Propionaldehyd. Bei Tempp. um 400° wird eine Ausbeute an Aldehyd von 70—75% bei einem durchschnittlichen Geh. von 3,5% an Propionsäure erzielt. (Journ. physical Chem. **36**. 1912—15. Juli 1932.) Lorenz.

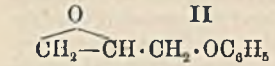
H. T. Clarke und **W. W. Hartman**, *Epichlorhydrin.* Zugeben von 440 g fein gepulvertem NaOH während ca. 20 Min. zu 1290 g Glycerin-α,γ-dichlorhydrin in 3 l wasserfreiem Ä. bei 25—30° unter Rühren, nachfolgendes 4-std. Kochen u. fraktionierte Dest. des Rk.-Prod. liefert Epichlorhydrin in 76—81% Ausbeute. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 228—29. 1932.) Behrle.

Arthur Fairbourne, **George Philip Gibson** und **David William Stephens**, *Die teilweise Veresterung mehrwertiger Alkohole.* Teil XII. *Die Funktion von Äthylenoxydringen.* (XI. vgl. C. **1931**. II. 33.) Die Darst. von Glycerindiäthern, bisher untersucht mit R = CH_3 oder C_2H_5 oder C_6H_5, verläuft in 4 Abschnitten, die die Bldg. u. Spaltung von 2 Äthylenoxydringen nacheinander in sich schließen:



Der Prozeß kann jetzt in jedem Stadium unterbrochen u. die Zwischenprodd. in guter Ausbeute isoliert werden. Die Ringe werden durch Alkali gebildet u. durch weiteres Alkali oder durch Säure wieder gespalten, während sie in neutraler Lsg. beständig sind. — Durch langsames Zufügen von 1 Mol. wss. NaOH zu α,γ-Dichlorhydrin kann *Epichlorhydrin*, C_3H_5OCl, in 85% Ausbeute erhalten werden. — Kochen von Epichlorhydrin mit starker alkoh. H_2SO_4 (6 Stdn.) liefert infolge Erhöhung der [H⁺], die die Spaltung verhindert, in guter Ausbeute *α-Monochlorhydrin-γ-äthyläther*, $C_5H_{11}O_2Cl$ = $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$, Kp.$_{60}$ 104—106°, D.$^{25}_{4}$ 1,107, n_D^{25} = 1,442. — Wird dieser Äther langsam u. unter Vermeidung eines Überschusses an Alkali mit wss. NaOH bei 80—100° behandelt, so ergibt sich in 78% Ausbeute *Glycidyläthyläther* (XI. Mitt.), aus dem durch Kochen mit überschüssigem A. (+1% H_2SO_4, 6 Stdn.) in 75% Ausbeute *Glycerin-α,γ-diäthyläther*, $C_7H_{16}O_3$, erhalten wird. — Erhitzen von 1 Mol. Epichlor-

hydrin mit 2 Moll. Phenol auf 110° (10 Stdn.) führt zu *α-Monochlorhydrin-γ-phenyläther*, $C_9H_{11}O_2Cl$ (I), Kp.$_2$ 125—126°, D.$^{25}_4$ 1,209, n_D^{25} = 1,540. — Langsame Zugabe von 593 g 27%ig. NaOH-Lsg. bei 70—80° unter Rühren zu einem Gemisch von 188 g Phenol u. 258 g α,γ-Dichlorhydrin, wobei Rotfärbung von Phenolphthalein vermieden werden muß, u. nachfolgendes 1-std. Erhitzen auf 100° liefert in 63% Ausbeute *Glycidylphenyläther*, $C_9H_{10}O_2$ (II), Kp.$_{3-4}$ 115—116° (kann auch aus I mit wss. NaOH erhalten werden). Die Rk. geht so leicht, daß II für Glycerin-α,γ-diphenyläther gehalten wurde u. in der Literatur Verwirrung verursachte (Boyd u. Marle, Journ. chem. Soc., London **93** [1908]. 838. **95** [1909]. 1807). — Die Darst. von *Glycerin-α,γ-diphenyläther*, F. 80—81°, erfolgt am besten durch langsames Zufügen von 129 g α,γ-Dichlorhydrin während 1 Stde. unter Rühren bei 90—100° zu einer vorher bei 120° aus 188 g Phenol u. 85 g NaOH hergestellten Mischung. Danach wird noch 1 Stde. auf 120° erhitzt. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1965—72. Juli.) Behrle.



II

Arthur Fairbourne und **David William Stephens**, *Die teilweise Veresterung mehrwertiger Alkohole.* Teil XIII. *Glycerin-α-monophenyläther.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Zugabe von 442 g Monochlorhydrin unter Rühren während 2 Stdn. bei 120° zu 376 g Phenol u. 170 g NaOH u. weiteres 1-std. Rühren bei 120° lieferte 59% Ausbeute an *Glycerin-α-phenyläther*, $C_9H_{12}O_3$, Kp.$_{0,6}$ 145—148°. Das Vorhandensein eines doppelten F. bei dieser Verb. wird bestätigt: Umkrystallisation des festgewordenen Destillats aus Bzl.-Lsg. ergab den F. 67—68°, Schmelzen u. Wiedererstarren den F. 53—54°. 48-std. Stehen ergab gewöhnlich, 5 Monate langes Stehen immer den F. 68°. Die Verb. kann auch aus Glycidyl-α-phenyläther (vorst. Ref.) mit sd. wss. NaOH (5 Stdn.) erhalten werden. — *α,γ-Di-o-tolyloxy-β-acetoxypropan*, aus A., F. 36°. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1972—73. Juli.) Behrle.

Arthur Fairbourne und **David William Stephens**, *Die teilweise Veresterung mehrwertiger Alkohole.* Teil XIV. *Die Jodhydrine.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) *α-Monojodhydrin* (= *Alival*), $CH_2J \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$. *Di-p-nitrobenzoat*, $C_{17}H_{13}O_8N_2J$, F. 102°. — *α,β-Dijodhydrin*, F. 43°. — *α,β-Dijodhydrin-p-nitrobenzoat*, $C_{10}H_9O_4NJ_2$ = $CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Allyl-p-nitrobenzoat mit J in Chlf., F. 66—67° (Zers.). — *α,γ-Dijodhydrin-p-nitrobenzoat*, $C_{10}H_9O_4NJ_2$, aus α,γ-Dijodhydrin oder Jothion, F. 81—82°. — *α,β-Dijodhydrinlaurat*, $C_{15}H_{28}O_2J_2$, aus Laurinsäureallylester mit J in Chlf., F. 38—39°. — *α,β-Dijodhydrinpalmitat*, $C_{19}H_{36}O_2J_2$, aus Allylpalmitat, F. 55°. — *α,γ-Dijodhydrinpalmitat*, $C_{19}H_{36}O_2J_2$, durch Zugabe von α,γ-Dijodhydrin zu mit $SOCl_2$ erwärmter Palmitinsäure u. Erhitzen auf 60° (90 Min.), F. 48—49°. — *α,β-Dijodhydrinstearat*, $C_{21}H_{40}O_2J_2$, aus Allylstearat, F. 55—56°. — *α,γ-Dijodhydrinstearat*, $C_{21}H_{40}O_2J_2$, aus α,γ-Dijodhydrin u. Stearylchlorid, F. 49—50°. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1973—77. Juli. Port Sunlight, Research Dep., London, King's Coll.) Behrle.

Paul W. Preisler und **Doris B. Preisler**, *Über den Verlauf der Darstellung von Thiolsäuren (RSH) und Sulfosäuren (RSO$_3$H) aus Dithiosäuren (RSSR).* III. *Die Wirkung von Kupfersalzen.* (II. vgl. C. **1932**. I. 2451.) Es wurde früher gezeigt, daß Dithiosäuren (RSSR) durch die Wrkg. von Ag^{+}[3,4], $BrHg^{+}$[5] u. Hg^{++}[6,7], nach der Gleichung: $3\,RSSR + 3\,H_2O \longrightarrow 5\,RSH + RSO_3H$ in Thiolsäuren (RSH) u. Sulfosäuren (RSO_3H) übergeführt werden. Vff. untersuchten nun die Rk. zwischen *Cupri*salzen u. Dithiosäuren. Bei der Rk. entstehen aus zwei Stoffen von höherer Oxydationsstufe reduzierende reaktionsfähigere u. höher oxydierte reaktionsträge Substanzen. Die Rk. von Cuprisalzen mit Dithiosäuren beruht wahrscheinlich auf Red. von Cu^{++} zu Cu^{+} u. Abscheidung des Di-Cu-Deriv. Cu^{++} wird durch RSH, das bei der Einw. von H_2O auf die Dithiosäure entsteht, reduziert: $3\,RSSR + 3\,H_2O \longrightarrow 5\,RSH + RSO_3H$ u. $2\,RSH + 2\,Cu^{++} \longrightarrow RSSR + 2\,Cu^{+} + 2\,H_2^{+}$. Das Cuproion bildet mit weiterem RSH eine unl. Di-Cu-Verb., analog wie bei der Einw. von Ag^{+}[4]. Die Gesamtrk. verläuft wohl nach:

$$4\,HOOCCH_2CH_2SSCH_2CH_2COOH + 9\,H_2O + 10\,CuSO_4 \longrightarrow$$
$$5\,CuOOCCH_2CH_2SCu + 3\,HOOCCH_2CH_2SO_3H + 10\,H_2SO_4.$$

Die Möglichkeit derartiger Umsetzungen muß bei der Isolierung von RSH-Verbb. (in Ggw. von oxydierenden Stoffen) u. RSSR-Verbb. mit Hilfe von Cupro- oder Cuprisalzen berücksichtigt werden; solche Rkk. können auch bei der Oxydation von RSH zu RSSR auftreten, falls Cu-Salze als Katalysatoren benutzt werden.

Versuche. Wegen der leichten Isolierung der Rk.-Prodd. wurden die Unterss.

mit *Dithiodihydracrylsäure* ($HOOCCH_2CH_2S—)_2$, gemacht, u. die Rkk. mit Kupfersulfat u. -perchlorat durchgeführt. Die Menge der entstehenden Di-Cuproverb. hängt vom Säuregrad, Temp. u. a. ab. *Darst.* des *Di-Cuprothiolderiv.*, $C_3H_4O_2SCu_2$. Das Dinatriumdithiodihydracrylat wurde in N_2-Atmosphäre mit einer schwefelsauren Lsg. von $CuSO_4$ gekocht u. der entstehende gelbe Nd. mit schwefelsaurem W. u. dann mit Aceton gewaschen. Die Rk. verlief analog bei Anwendung von Kupferperchlorat in überchlorsaurer Lsg. Bei diesem Vers. wurde nach Abfiltrieren von der Di-Cuproverb. das *Ba-Salz* der entstandenen *Sulfosäure*, $C_3H_4O_5SBa$, durch Zugabe von Bariumperchlorat erhalten, indem man das Cu durch Einleiten von H_2S fällte u. das Filtrat weiter aufarbeitete. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 2984—87. Juli 1932. St. Louis, Missouri, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia and Washington Univ. School of Medicine.) Stolpp.

W. H. Hunter und **B. E. Sorenson**, *Reduktion von aliphatischen Sulfonsäuresalzen mit Phosphorpentabromid und Phosphortribromid.* (Vgl. Kohlhase, C. **1932**. II. 1615.) Die K-Salze der *Methyl-*, *Äthyl-*, *Butyl-*, *Isoamyl-* u. *Benzylsulfonsäure* werden durch ein Gemisch von PBr_5 u. PBr_3 wie die früher untersuchten Salze von Arylsulfonsäuren zu den entsprechenden Disulfiden reduziert. PBr_5 allein liefert mit $C_2H_5SO_2K$ Äthansulfobromid, mit $C_4H_9SO_3K$ je nach Mengenverhältnissen Butansulfobromid (1 Mol PBr_5) oder das Disulfid (3,5 Mol PBr_5), mit $C_6H_5 \cdot CH_2SO_3Na$ Benzylbromid, mit dem K-Salz der *β-Sulfo-β-phenylpropionsäure* Dibromhydrozimtsäure. Aus Butansulfobromid u. PBr_3 entsteht das Disulfid. Der Ersatz von SO_3H durch Br erfolgt in der aliphat. Reihe leichter als in der aromat.; er wird durch gleichzeitig anwesende Phenylgruppen noch mehr erleichtert; während benzylsulfonsaures Na mit $PBr_5 + PBr_3$ Dibenzyldisulfid liefert, gibt das K-Salz der Sulfophenylpropionsäure β-Bromhydrozimtsäure. — *Alkylsulfonsäuren* durch Oxydation von Alkylrhodaniden mit HNO_3 (D. 1,42). *Alkylsulfobromide*, aus den K-Salzen der Sulfonsäuren u. PBr_5 bei 70—80°. *Äthylsulfobromid*, $Kp._{40}$ 103—106°. *Äthylsulfamid*, F. 57 bis 58°. *Butylsulfobromid*, $Kp._{11}$ 101—102°. $D.^{25}_4$ 1,5109. — *Dialkyldisulfide* aus den K-Alkylsulfonaten u. $PBr_5 + PBr_3$ bei 100°. *Dimethyldisulfid*, $Kp._{748}$ 108—108,5°. $D.^{16}_4$ 1,0606. *Diäthyldisulfid*, $Kp._{736}$ 151—152°, $D.^{20}_4$ 0,9961. *Dibutyldisulfid*, $C_8H_{18}S_2$, auch aus Butylchlorid u. Na_2S_2 in A., $Kp._{740}$ 226—229°, $Kp._7$ 93—94°, $D.^{25}_4$ 0,9329. *Diisoamyldisulfid*, $Kp._{12}$ 123,5—124°, $D.^{18}_4$ 0,9188. *Dibenzyldisulfid*, F. 70—71,5°. — *Dibutyltrisulfid*, $C_8H_{18}S_3$, als Nebenprod. bei der Darst. des Disulfids, gelblich, $Kp._6$ 119 bis 121°, $D.^{26}_4$ 1,0117. — *Benzylbromid*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ u. PBr_5 bei 85—90°; $Kp._{740}$ 195—197°. — *β-Brom-β-phenylpropionsäure*, aus β-sulfo-β-phenylpropionsaurem K u. $PBr_5 + PBr_3$, F. 135—137°. *α,β-Dibrom-β-phenylpropionsäure*, $C_9H_8O_2Br_2$, aus β-sulfo-β-phenylpropionsaurem K u. PBr_5 bei 100°, F. 197°. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3364—67. Aug. 1932.) Ostertag.

W. H. Hunter und **B. E. Sorenson**, *Der Mechanismus der Reduktion von Sulfonylbromiden mit Phosphortribromid.* (Vgl. vorst. Ref.) p-Toluolsulfinsäurechlorid wird durch PBr_3 leicht zu p,p-Ditolyldisulfid reduziert. o-Nitrophenylschwefelbromid reagiert langsam mit PBr_3 in Ä. unter Bldg. von wenig o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid; geringere Mengen des Disulfids entstehen auch durch freiwillige Zers. von $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SBr$ bei Abwesenheit von PBr_3. Man kann demnach annehmen, daß $O_2N \cdot C_6H_4SBr$ umkehrbar in Disulfid u. Br zerfällt, u. daß PBr_3 durch Addition von Br das Gleichgewicht nach der Seite des Disulfids verschiebt. Daß die Rk. tatsächlich umkehrbar ist, ergibt sich aus der Bldg. von $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SBr$ durch Einw. von PBr_5 auf $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S—]_2$. o-Nitrobenzolsulfobromid wird durch PBr_3 bei niedriger Temp. reduziert. Isoliert man die Rk.-Prodd. bei Abwesenheit von W., so erhält man das Disulfid u. das Schwefelbromid; schüttelt man die äth. Lsg. mit W., so erhält man das Disulfid u. o-Nitrothiophenol. Der von Kohlhase (C. **1932**. II. 1615) für die analog erfolgende Bldg. von Thionaphthol aufgestellte Rk.-Mechanismus ist nicht haltbar. $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S—]_2$ gibt mit PBr_3 kein Nitrothiophenol; dieses entsteht auch nicht bei Zusatz von W. zum Rk.-Gemisch; H_3PO_3 u. HBr reduzieren $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SBr$ nicht zum Nitrothiophenol; dagegen wird dieses quantitativ erhalten, wenn man eine äth. Lsg. von $O_2N \cdot C_6H_4SBr$ u. PBr_3 mit W. versetzt. Das Thiophenol entsteht also durch Einw. von W. auf eine Mol-Verb. aus R·SBr u. PBr_3. Ein direkter Beweis für die Existenz einer Mol-Verb. ließ sich nicht erbringen; sie ist aber wahrscheinlich, weil die Rk. in Bzl. nicht zu R·SH, sondern zu R·S·S·R führt. Vff. schließen aus diesen Ergebnissen, daß die Sulfobromide durch $R \cdot SO_2Br$ durch PBr_3 erst zu Sulfinsäurebromiden R·SOBr, dann zu Schwefelbromiden R·SBr reduziert werden, die dann in Disulfide R·S·S·R u. Br_2 übergehen; in äth. Lsg. können sich die Schwefelbromide mit PBr_3 zu Additions-

verbb. vereinigen, die durch W. in Thiophenole, H_3PO_4 u. HBr gespalten werden. — *p-Toluolsulfinsäurechlorid* wurde aus $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ u. $SOCl_2$ als Fl. erhalten; Hilditch u. Smiles (Ber. Dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 4114) geben F. 54—58° an. — *Di-p-tolyldisulfid*, durch Einw. von PBr_3 auf die vorige Verb. u. auf p-Toluolsulfobromid. F. 44—45°. — *o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid*, aus o-Nitrophenylschwefelbromid durch Einw. von PBr_3 in Ä., in besserer Ausbeute durch Einw. von PBr_3 in Bzl. u. Behandlung mit W. F. 194—195°. *o-Nitrophenylschwefelbromid*, aus o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid u. PBr_5 in Ä. u. (neben dem Disulfid) aus Nitrobenzolsulfobromid u. PBr_3. Verss. zur Darst. von *Tribromphenylschwefelbromid* aus Hexabromdiphenyldisulfid u. Br waren erfolglos. — *o-Nitrobenzolsulfobromid*, $C_6H_4O_4NBrS$, aus o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid u. Br in Eg. bei 50—60°. Krystalle aus Bzl. + Bzn., F. 63—64°. Gibt mit NH_3 das *Sulfamid*, F. 190,5—191,5°. — *o-Nitrothiophenol*, durch Einw. von PBr_3 auf das Schwefelbromid in Ä. oder (neben dem Dibromid) auf das Sulfobromid in Ä. u. Behandeln beider Rk.-Prodd. mit W. F. 56—56,5°. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3368—74. Aug. 1932. Minneapolis [Minnesota], Univ.) Ostertag.

Mildred E. Brinnand, W. J. Cecil Dyke, W. Haydn Jones und **William J. Jones**, *Organische Antimonverbindungen.* III. Mitt. (II. vgl. C. **1930**. II. 2759.) *Äthyldi-n-butylstibin*, $C_{10}H_{23}Sb$. Aus Butyl-MgBr u. Äthyldijodstibin (Auger u. Billy, Compt. rend. Acad. Sciences **139** [1904]. 597) in H_2-Atmosphäre. Kp.$_{43}$ 147°; d^{17}_4 = 1,155). — *Äthyldi-n-amylstibin*, $C_{12}H_{27}Sb$. Darst. analog. Kp.$_{15}$ 167°; d^{23}_4 = 1,094.— *Äthyldicyclohexylstibin*, $C_{14}H_{27}Sb$. Kp.$_{15}$ 122—126°; d^{13}_4 = 0,914. Die Verbb. sind sehr luftempfindlich u. reduzieren Mercurisalz in der Kälte, Silbersalz in der Wärme. — *Di-o-tolyläthylstibin*, $C_{16}H_{19}Sb$. Kp.$_{10}$ 196—201°; aus A. Nadeln, F. 102°. — *Di-m-tolyläthylstibin*, $C_{16}H_{19}Sb$. Öl vom Kp.$_{15}$ 211—216°, d^{13}_4 = 1,321. — *Di-p-tolyläthylstibin*, $C_{16}H_{19}Sb$. Kp.$_3$ 226°; aus A. Nadeln, F. 114°. — Die Darst. krystalliner Derivv. von Stibinen mit lauter verschiedenen Resten stößt auf Schwierigkeiten. Vom Triisobutylstibin wurden folgende Derivv. dargestellt: *Verb.* $C_{12}H_{27}O_4Sb_3 = (C_4H_9)_3SbO; Sb_2O_3$, bis 240° nicht schmelzendes Pulver. Entsteht bei der Autoxydation des Stibins. — *Triisobutylstibinoxyd*, $C_{12}H_{27}SbO$. Aus dem Stibin in A. mit rotem Quecksilberoxyd. Gelatinöse M. — *Triisobutylstibindichlorid*, $C_{12}H_{27}SbCl_2$. Aus Ä. oder Tetrachlorkohlenstoff Rhomben, F. 91°. — *Triisobutylstibindibromid*, $C_{12}H_{27}SbBr_2$. Aus Aceton rhomb. Platten, F. 88°. — *Triisobutylstibindijodid*, $C_{12}H_{27}SbJ_2$. Hellgelbe Krystalle, F. 70°. — *Methyltriisobutylstiboniumjodid*, $C_{13}H_{30}SbJ$. Aus den Komponenten in Ä. F. ca. 155°. — *Doppelverb. mit HgJ_2*, $C_{13}H_{30}O_3SbHg$. Aus den Komponenten in A. Aus A. gelbe Nadeln, F. 119°. — *Methyltriisobutylstiboniumchloromercuriat*, $C_{13}H_{30}Cl_3SbHg$. F. 117°. — *Methyltriisobutylstiboniumchloroplatinat*, $C_{26}H_{60}Cl_6Sb_2Pt$. Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 158°. — Die folgenden Verbb. wurden bei dem (nicht zu Ende geführten) Vers. erhalten, Antimon in den Naphthalinkern einzuführen u. Naphthyldialkylstibine darzustellen: *β-Naphthylstibonsäure*, $C_{10}H_9O_3Sb$. Aus diazotiertem β-Naphthylamin u. salzsaurer Lsg. von Antimontrioxyd. Reinigung über das aus der salzsauren Lsg. der Säure mit festem NH_4Cl ausfallende *Ammonium-β-naphthylchloroantimoniat*, $C_{10}H_{11}NCl_5Sb$ (= $NH_4Sb(C_{10}H_7)Cl_5$), gelbes Pulver. Lachsfarbener Nd., schmilzt nicht unter 200°. — *β-Naphthylantimonoxyd*, $C_{10}H_7OSb$. Aus dem vorigen in konz. HCl-Methanol mit SO_2. Beginnt sich bei 160° zu zers. — Die nachfolgenden Tetraalkylphosphonium-, -arsonium- u. -stiboniumsalze der Brechweinsäure wurden aus brechweinsaurem Silber u. den entsprechenden Jodiden gewonnen. Ihre Eigg. beweisen die Konst.; die verd. wss. Lsgg. besitzen dieselbe mol. Drehung wie Brechweinstein. Die Verbb. sind ll. in W., schwer in k. A. oder in Ä. (die in Klammern gesetzten Zahlen sind $[M]_D$; p_H u. beziehen sich auf 2%ig. bzw. $^1/_{100}$-n. wss. Lsgg.). *Brechweinsaures Tetraäthylphosphonium*, $C_{12}H_{24}O_7PSb$, farbloses Pulver (456,7°; 4,0). — *Brechweinsaures Tetra-n-propylphosphonium*, $C_{16}H_{32}O_7PSb$. (449,3°; 3,8). — *Brechweinsaures Dimethyldipropylarsonium*, $C_{10}H_{24}O_7AsSb$. Farbloses Pulver (459,0°; 4,0). — *Brechweinsaures Methyltriäthylarsonium*, $C_{11}H_{22}O_7AsSb$ (453,9°; 4,0). — *Brechweinsaures Tetraäthylarsonium*, $C_{12}H_{24}O_7AsSb$ (467,7°; —). — *Brechweinsaures Methyltripropylarsonium*, $C_{14}H_{28}O_7AsSb$ (466,7°; 3,6). — *Brechweinsaures Methyltri-n-amylarsonium*, $C_{20}H_{40}O_7AsSb$ (457,5°; 3,6). — *Brechweinsaures Methyltripropylstibonium*, $C_{14}H_{28}O_7Sb_2$ (468,2°; 3,2). (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1815—19. Juni. Cardiff, Univ. College, Tatem Laboratories.) Bergmann.

C. R. Noller und **F. B. Hilmer**, *Die reduzierende Wirkung des Grignardreagens.* II. *Vergleich mit der Leichtigkeit der Abspaltung von Bromwasserstoff aus Alkylbromiden und mit dem Gehalt von Dialkylmagnesium im Grignardreagens.* (I. vgl. C. **1931**. I. 2331.)

Nach Hess u. Rheinboldt (C. **1921**. III. 1347) ist die Red.-Wrkg. mancher R·MgX-Verbb. darauf zurückzuführen, daß das zunächst entstehende Additionsprod. aus RMgX u. Carbonylverb. nicht nur durch Umlagerung in das n. Rk.-Prod., sondern auch durch Abspaltung von ungesätt. KW-stoff in ein Red.-Prod. übergehen kann. Nach dieser Theorie müßte die Red.-Wrkg. der RMgX-Verb. mit der Leichtigkeit der Abspaltung von ungesätt. KW-stoff aus dem Zwischenprod. der Rk. u. weiterhin mit der Leichtigkeit der Abspaltung von HBr aus RBr durch Pyridin (vgl. Noller u. Dinsmore, C. **1932**. I. 2586) parallel gehen. Die Verss. über die Red. von Benzophenon zu Benzhydrol durch RMgX-Verbb. haben indessen keine solche Beziehung ergeben. — Der Umfang der Red. steigt mit zunehmendem R_2Mg-Geh. der RMgX-Lsg., doch besteht keine Proportionalität; die bisher erhaltenen Resultate lassen noch keine Erklärung zu. Der R_2Mg-Geh. wird anscheinend mehr durch die Konst., als durch das Mol.-Gew. von R beeinflußt. — Die Best. von R_2Mg nach Noller (C. **1931**. I. 2331) ist weniger genau, als die nach Schlenk u. Schlenk (C. **1929**. II. 2630), aber rascher u. bequemer ausführbar. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 2503—06. Juni 1932. Stanford Univ., Kalifornien.) Ostertag.

H. M. Powell und **D. M. Crowfoot**, *Schicht-Kettenstrukturen von Dialkylthalliumhalogeniden.* Die Dimethylthalliumhalogenide sind tetragonal, die anderen orthorhomb.-pseudotetragonal. Alle besitzen kochsalzähnliche Struktur. Schichten von TlX liegen parallel zur *a b*-Ebene in Abständen, die durch die Länge der Alkylketten bestimmt sind — letztere haften an den Tl-Ionen senkrecht zu den Schichten von TlX. Die *a*- u. *b*-Dimensionen sind fast gleich für alle Alkylverbb. zwischen 4,29 (Chlorid) u. 4,76 (Jodid). Diese relativ kleinen Werte beweisen, daß die Ketten in den Krystallen nicht rotieren. Es ergibt sich ferner, daß die Ketten keine Zickzackstruktur besitzen (Typ 3 von Müller u. Shearer, C. **1924**. I. 892) u. daß die homöopolaren Valenzen des Thalliums einen Winkel von 180° miteinander bilden. Es wurde weiter gefunden, daß die Doppelbrechung positiv oder negativ ist, je nachdem, ob der Einfluß der Schichten von TlX oder der Ketten größer ist. (Nature **130**. 131—32. 23/7. 1932. Oxford, Univ. Museum. Dept. of Mineralogy.) Bergmann.

J. Al, *Untersuchungen über die Ketenbereitung aus Aceton.* Vf. untersucht die katalyt. Spaltung von Aceton an verschiedenen Kontaktsubstanzen. Bei Tempp. zwischen 675—690° werden bis zu 89% des gespaltenen Acetons in Gestalt von Keten erhalten. Quarzsplitter erweisen sich günstiger als Bimssteinstücke. Bimsstein, der mit V_2O_5 überzogen ist, liefert die günstigste Ketenausbeute. (Angew. Chem. **45**. 545—46. 20/8. 1932. Amsterdam.) Winnacker.

L. Birckenbach, K. Kellermann und **W. Stein**, *Über Triacetylmethan und Diacetylmethan.* (XX. Mitt. *zur Kenntnis der Pseudohalogene.*) (XIX. vgl. C. **1932**. II. 162.) Der Tricyanmethyl- u. Trinitromethylgruppe stellen Vff. die Triacetyl- u. die Diacetylmethylgruppe an die Seite. Wie nach Birckenbach u. Goubeau (C. **1931**. I. 1600) zu verlangen ist, ist die Summe der Außenelektronen u. der Bindungselektronen (55 + 42 bzw. 39 + 30) darzustellen als $8n + 2m - 1$, nämlich $10 \times 8 + 18 - 1$ bzw. $7 \times 8 + 14 - 1$. — Das Einwirkungsprod. von Acetylchlorid auf Na-Acetylacetonat ist im Gegensatz zu den Angaben von Nef (Liebigs Ann. **277** [1883]. 71) in Soda oder Lauge vollständig l. Das Triacetylmethan läßt sich in W. mit Phenolphthalein scharf titrieren (wobei die Ketoform in die Enolform successive umgewandelt wird). W. verseift langsam zu Essigsäure u. Acetylaceton, Lauge rasch zu Essigsäure u. Aceton. Die in W. ll. Alkalisalze reagieren in der Lsg. alkal.; das Ag-Salz besitzt in W. die Löslichkeit 3×10^{-2} Mol/Liter u. ist in verd. HNO_3 l. Einw. von Halogen auf die Salze gibt Chlor-, Brom- u. Jodtriacetylmethan, aggressive mischhalogenähnliche Verbb., deren Hydrolyse primär zu HOHal u. Triacetylmethan, sekundär zu Haloform führt. Auch alkal. Verseifung führt zu Haloform, Na-Acetat u. Aceton. KJ u. KCN reagiert wie mit Halogentricyan- u. -trinitromethan (Birckenbach u. Huttner, C. **1930**. II. 1528 u. früher), indem ersterenfalls J_2, K-Halogenid u. Triacetylmethylkalium, letzterenfalls Triacetylmethylkalium u. Halogencyan gebildet werden. Daß die Rk. von Jodtriacetylmethan mit KCN nicht ganz klar verläuft, könnte damit im Zusammenhang stehen, daß Jodcyan in W. nach Zappi u. Elorza (C. **1932**. I. 662) im Gegensatz zu ClCN u. BrCN Nitrilstruktur besitzt. Da Elektrolyse von Triacetylmethan u. seinen Salzen oxydierende Anodenfll. liefert, dürften primär die Pseudohalogene entstehen. Die Dissoziationskonstante von Triacetylmethan wurde zu $1{,}24 \times 10^{-6}$ (Chinhydronelektrode) bzw. $1{,}39 \times 10^{-6}$ (Waldensches Verdünnungsgesetz) bei 70° bestimmt. Das Vorliegen eines Keto-Enolsystems wurde opt. erwiesen. Das Spektrum einer $^1/_{1000}$-n. Triacetyl-

methanlsg. ist von der Säurestufe regelmäßig abhängig (bei Ggw. von $^1/_2$-n. HCl reines Keto-, von $^1/_2$-n. KOH reines Enolspektrum). Aus der Existenz eines gemeinsamen Schnittpunktes aller λ-log ε-Kurven bei 254 $\mu\mu$ (ein zweiter solcher scheint bei 220 $\mu\mu$ zu liegen) folgt, daß nur zwei Komponenten an dem Gleichgewicht teilnehmen; es kann also das von NEF angenommene Acetat des Acetylacetons bei der obigen Acetylierung nicht entstehen. Im übrigen zeigt es ein völlig abweichendes Spektrum. Die abweichenden Befunde von NEF werden an Hand der Kurven so gedeutet, daß nur ein großer Überschuß von Alkali das gesamte Prod. enolisiert u. löst — die Lsg. des K-Salzes enthält bei der untersuchten Verdünnung nur 3% der Enolform; der Rest ist Ketoform u. KOH. Im Gegensatz zum K-Salz zeigt die Lsg. des Ag-Salzes nahezu das Enolspektrum; das Band ist sogar etwas erweitert. Allmählich verschwindet das Enolspektrum. — Das Ag-Salz des Acetylacetons läßt sich aus dem Alkalisalz mit $AgNO_3$ in Form weißer, wohl rhomb., schnell dunkelnder Krystalle darstellen. Aus ihm konnten mit den Halogenen die recht aggressiven Halogendiacetylmethane hergestellt werden, die in allen Eigg. den Triacetylmethylhalogeniden gleichen u. von SO_2 zu Diacetylmethan u. Halogenion reduziert werden. Cu-Acetat gibt mit Chlordiacetylmethan in organ. Lösungsmm. das reine Cu-Salz, das COMBES (Compt. rend. Acad. Sciences **111** [1890]. 273) nur unrein erhalten hat. Analog wurden die Cu-Salze der beiden anderen Halogendiacetylmethane hergestellt, die alle in W. wl., in organ. Lösungsmm. etwas leichter l. sind, durch W. allmählich hydrolysiert werden u. gegen KJ den Oxydationswert von 4 Atomen Jod (wie die freien Halogendiacetylmethane + einem Atom Jod infolge des $Cu^{\cdot\cdot}$) zeigen. Acetylchlorid liefert mit ihnen $CuCl_2$ u. die Halogentriacetylmethane, von denen infolge von Sekundärrkk. jedoch nur die Chlorverb. rein dargestellt werden konnte.

Versuche. *Triacetylmethan*, $C_7H_{10}O_3$. Aus Na-Acetylacetonat u. Acetylchlorid unter Eiskühlung, dann Umsetzung mit verd. H_2SO_4 oder aus Acetylaceton u. Acetylchlorid in CS_2 mit $AlCl_3$. Kp.$_{23}$ 109°; Kp.$_{19}$ 104°, d^{25}_4 = 1,0742. *K-Salz*, $C_7H_9O_3K$, mit der ber. Menge K-Äthylat in A. dargestellt u. mit Ä. ausgefällt, Schuppen, Zers.-Punkt 180°. *Cs-Salz*, $C_7H_9O_3Cs$, mit CsOH in A., aus A. Schuppen. Zers.-Punkt 170°. *Ag-Salz*, $C_7H_9O_3Ag$, aus dem K-Salz in W. mit Ag-Nitrat. — Bei der Umsetzung des Cs-Salzes mit Jod entstand kein Polyhalogenid, wie nach der Methode von BIRCKENBACH u. KELLERMANN (C. **1926**. I. 1798) gezeigt wurde. — *Chlortriacetylmethan*, $C_7H_9O_3Cl$. Aus dem Ag-Salz u. Chlor in abs. Ä. bei —10°. Kub. Krystalle, F. 70,3°. — *Bromtriacetylmethan*, $C_7H_9O_3Br$. Darst. analog. Kub. Krystalle, F. 47,9°. — *Jodtriacetylmethan*, $C_7H_9O_3J$. Darst. analog. Rhomb. Krystalle, F. 44,9°. — *Diacetylmethansilber*, $C_5H_7O_2Ag$. Aus dem Na-Salz mit $AgNO_3$. Reduziert sich in feuchtem Zustand selbst zu Silber. — *Chlordiacetylmethan*, $C_5H_7O_2Cl$. Aus dem vorigen mit Chlor. Kp.$_{708}$ 152° (vgl. COMBES, l. c.; AUWERS u. AUFFENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 950). — *Bromdiacetylmethan*, $C_5H_7O_2Br$. Darst. analog. Eisblumenartige Krystalle, F. 23—24°. An der Luft Zers. u. Braunfärbung (vgl. AUWERS u. AUFFENBERG, l. c.). — *Joddiacetylmethan*, $C_5H_7O_2J$. Darst. analog. Weiße, lichtbrechende Krystalle, F. 31°; zers. sich an der Luft. — Die *Cu-Verbb.*, $C_{10}H_{12}O_4Cl_2Cu$ bzw. $C_{10}H_{12}O_4Br_2Cu$ u. $C_{10}H_{12}O_4J_2Cu$ krystallisierten aus Bzl. als hellgrüne Nadeln, die sich bei ca. 180° zersetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1071—79. 6/7. 1932. Clausthal, Bergakademie.) BERGMANN.

E. C. Kendall und **B. Mc Kenzie**, *β-Brompropionsäureäthylester*. Erhitzen von β-Brompropionsäure mit 95%ig. A. in CCl_4 unter kontinuierlicher Entfernung des entstehenden H_2O ergibt 85—87% Ausbeute an $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 241—42. 1932.) BEHRLE.

W. B. Thomas und **S. M. Mc Elvain**, *Die Desaminierung von β-Methylaminopropionsäureäthylester*. Bei der Einw. von *β-Bromisobuttersäureäthylester* auf *β-Methylaminopropionsäureäthylester* I erhielten Vff. nicht das erwartete *β-Carbäthoxyäthyl-β-carbäthoxypropylmethylamin*, sondern *β,β'-Dicarbäthoxydiäthylmethylamin* II (MC ELVAIN C. **1924**. II. 1197), welches zur weiteren Identifizierung mit Na-Äthylat zum *1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidon* kondensiert wurde. Vff. nehmen folgenden Rk.-Mechanismus an:

$$CH_3NH \cdot CH_2CH_2COOC_2H_5\ (I) + BrCH_2 \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5 \longrightarrow$$
$$CH_2 = C(CH_3)COOC_2H_5 + CH_3 \cdot NH \cdot (HBr) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$
$$CH_3NH(HBr) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CH_3NH \cdot CH_2CH_2COOC_2H_5 \longrightarrow$$
$$CH_3NH_2 \cdot HBr + CH_3N(CH_2CH_2COOC_2H_5)_2\ (II).$$

Da II sich leicht durch Addition von I an *Acrylsäureester* bildet, halten Vff. auch die

intermediäre Bldg. von Acrylsäureester in der 2. Rk.-Stufe für wahrscheinlich. Dagegen addiert sich I *nicht* an *α-Methylacrylsäureester* unter Bldg. des unsymm. Aminoesters, sondern auch hier bildet sich II. Vff. halten damit die Tatsache für bewiesen, daß sowohl I als auch das entsprechende Salz leicht Methylamin verlieren, um so einen tertiären Aminoester zu bilden. — Versuche. *β-Brom-isobuttersäureäthylester*, $C_8H_{11}O_2Br$, durch Addition von HBr an α-Methylacrylsäureester (Ruzicka, Helv. chim. Acta **2** [1919] 152), Kp. 180—180,5°, n_D^{25} = 1,44506, d^{25}_{25} = 1,3275. — *β-Methylamino-propionsäureäthylester* I, $C_6H_{13}O_2N$, durch 8-std. Kochen von β-Benzoylmethylaminopropionsäureäthylester mit 20%ig. HCl, Absaugen der nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Benzoesäure, Ausäthern der Nebenprodd. u. Abdampfen der sauren Lsg. zur Trockne. Esterifizierung siehe Mc Elvain (l. c.), Kp.$_{10}$ 60,5—61°, n_D^{25} = 1,41990, d^{25}_{25} = 0,9502. — *β-Benzoylmethylaminopropionsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_3N$. Zur Reinigung wurde I in Aceton u. Ggw. von wasserfreiem K_2CO_3 unter ständigem Rühren tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt, so daß das Aceton schwach im Sieden erhalten wurde. Nach weiterem 10-std. Kochen wurde der feste Nd. abgesaugt, das Aceton abdest., der Rückstand ausgeäthert, mit verd. HCl u. verd. NaOH gewaschen u. nach Trocknen über wasserfreiem K_2CO_3 fraktioniert. Kp.$_3$ 155—157°, n_D^{25} = 1,51741, d^{25}_{25} = 1,1076. — *Einw. von* I *auf β-Bromisobuttersäureäthylester* während 2 Stdn. bei 130—140°, Abkühlen, Ausäthern u. Trennen der äth. Lsg. von dem halbkrystallinen Nd., aus dessen alkal. Lsg. Methylamin herausdest. u. als Methylbenzamid vom F. 79—80° ident. wurde. Die Dest. des Ätherrückstandes ergab folgende Fraktionen: 1. Kp.$_{25}$ unterhalb 50°, 2. Kp.$_4$ 40—50°, 3. Kp.$_4$ 116—117°. Fraktion 1 war α-Methylacrylsäureäthylester, Fraktion 2 unveränderter Ester I u. Fraktion 3 der Ester II, welcher mit Na-Äthylat zu *1-Methyl-3-carbäthoxy-4-piperidon* kondensiert werden konnte. — *Einw. von* I *auf α-Methylacrylsäureäthylester* 3 Stdn. bei 130—140°. Fraktionierung ergab 1. α-Methylacrylsäureester, 2. I, 3. II u. einen Rückstand von polymerisierten Prodd. — *β,β'-Dicarbäthoxydiäthylmethylamin* II, 1. durch 3-std. Erhitzen von I mit seinem Bromid auf 130—140°, Ausäthern u. Fraktionieren des Rückstands. Im nicht in Äther l. Rückstand wurde Methylamin nachgewiesen. 2. Durch Erhitzen von I auf 130—140° 4 Stdn. lang unter Methylaminentw. 3. Durch Erhitzen von Acrylsäureäthylester mit I 2 Stdn. lang auf 110—120°. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3295—98. Aug. 1932. Madison [Wisconsin], Univ.) Hillemann.

Carl L. A. Schmidt, W. K. Appleman und **Paul L. Kirk**, *Einfluß der Stellung des Substituenten auf die scheinbaren Dissoziationskonstanten von gewissen Aminosäuren.* Innerhalb gewisser Fehlergrenzen ergibt das Verhältnis der Logarithmen der scheinbaren Dissoziationskonstanten von *α-Amino-n-valeriansäure, β-Alanin, γ-* u *δ-Amino-n-valeriansäure* zum reziproken Wert der Entfernung der Aminogruppen gerade Linien, ähnlich wie dies von Mac Innes (C. **1928**. II. 2646) für gewisse HO- u. Hlg.-substituierte Säuren festgestellt wurde. (Journ. biol. Chemistry **81**. 723—26. Berkeley, Univ.) Schönfeld.

Jesse P. Greenstein, *Die Titrationskonstanten von α,β-Diaminopropionsäure und ihre Beziehung zu den Konstanten verschiedener analoger Verbindungen.* (Vgl. C. **1932**. I. 807.) Nach Mac Innes (C. **1928**. II. 2646) besteht zwischen dem log der Dissoziationskonstante K einer Säure u. dem Abstand d zwischen dem Carboxyl u. dem Substituenten die Beziehung (C u. S Konstanten) $\log K = C + S/d$. Nach Schmidt, Appleman u. Kirk (vorst. Ref.) trifft das für Aminosäuren zu, in denen der Substituent in α, β, γ u. δ sitzt (nach Mac Innes wird der Abstand d in diesen Fällen zu 1, 2, 3 bzw. 4 angesetzt). Vf. untersucht nun den Einfluß der Substitution einer NH_2-Gruppe in der β-, δ- u. ε-Stellung einer α-Ammosäure, u. zwar werden nach der früher (C. **1932**. I. 807) angegebenen Methode die Dissoziationskonstanten der α,β-Diaminopropionsäure bei 25° bestimmt ($p\,G_1'$ = 1,33 [Carbonyl], $p\,G_2'$ = 6,80, $p\,G_3'$ = 9,60 [Aminogruppen]; isoelektr. Punkt 8,20) u. mit den Werten für α,δ-Diaminovaleriansäure (1,94, 8,65, 10,76, 9,70) u. α,ε-Diaminocapronsäure (2,17, 8,94, 10,53, 9,74) verglichen (Schmidt, Kirk u. Schmidt, C. **1929**. I. 2860; Schmidt, Kirk u. Appleman, C. **1931**. I. 592). Der Einfluß der neu eingeführten zweiten Aminogruppe ist also am stärksten in der β-Stellung; α,β-Diaminopropionsäure ist die stärkste Säure. Trägt man nach Mac Innes die $p\,G_1'$ als inverse Funktion der ganzen Zahlen 2, 4 u. 5 auf, so erhält man eine gerade Linie der Gleichung $p\,G_1' = 2{,}64 - 2{,}50\ 1/d$, wo 2,64 die saure Dissoziationskonstante, wenn die endständige NH_2-Gruppe unendlich weit entfernt ist, also die der α-Monoaminosäuren sein sollte. Diese ist aber ungefähr 2,3. — Es wird

gezeigt, daß die sauren Dissoziationswerte der entsprechenden ω-Monoaminosäuren (β-Aminopropionsäure, δ-Aminovaleriansäure, ε-Aminocapronsäure), die ersten der Diamine (Äthylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin) u. die ersten der Dicarbonsäuren u. die Basendissoziationskonstanten der monosubstituierten Aminosäuren gleichfalls vier gerade Linien liefern, deren Gleichungen lauten: $p\,G' = 4{,}83 - 2{,}50\ 1/d$; $p\,G' = 11{,}26 - 2{,}50\ 1/d$; $p\,G' = 4{,}66 - 0{,}90\ 1/d$; $p\,G' = 10{,}72 - 0{,}90\ 1/d$. Für die erste ist 4,83 als die Dissoziationskonstante einer Säure mit unendlich entfernter Aminogruppe, also als die einer langkettigen Fettsäure aufzufassen, was mit den Tatsachen im Einklang steht. Ebenso sollte 11,26 die Dissoziationskonstante der aliphat. Amine sein — sie ist aber etwas zu hoch —, 4,66 die der Monocarbonsäuren — sie ist ein wenig zu niedrig — u. 10,72 wieder die der aliphat. Amine — was mit den Tatsachen übereinstimmt. S, die Neigung der Geraden in der MAC INNESschen Beziehung, ist erwartungsgemäß für gleiche Substituenten gleich u. unabhängig von der Natur der ionisierenden Gruppe. Es ist nach diesen Ergebnissen zu erwarten, daß die Dissoziationskonstanten von Proteinen nicht gedeutet werden können durch Vergleich mit den Dissoziationskonstanten für ähnliche Gruppen in den aufbauenden Aminosäuren. Die bas. (sauren) Gruppen in den Proteinen, die einen Überschuß an solchen haben, werden bei saurerer (basischerer) Rk. dissoziieren, als sie für die freien bas. (sauren) Moll. charakterist. ist. (Journ. biol. Chemistry **96**. 499—510. Mai 1932. Boston, Harvard Medical School.) BERGMANN.

John D. Guthrie, *Isolierung von Glutathion aus Kartoffelknollen nach der Behandlung mit Äthylenchlorhydrin.* Behandlung von frisch geernteten Kartoffeln mit Äthylenchlorhydrin erhöht die Menge an Sulfhydrylgruppen im Saft. Vf. zeigt, daß der Grund hierfür das Auftreten von Glutathion ist, durch Isolierung der genannten Verb. nach HOPKINS (C. **1930**. I. 535) Nach der Behandlung mit Äthylenchlorhydrin wurden die Kartoffeln 5 Tage in feuchten Boden gepflanzt Nachher konnten aus dem Saft (1,5 l) 870 mg Cu-Salz des Glutathions erhalten werden u. aus diesem Glutathion. Unvorbehandelte Kartoffelknollen enthalten bei entsprechender Aufarbeitung höchstens Spuren Glutathion, etwas mehr nach längerem Lagern. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 2566—67. Juni 1932. Yonkers, N. Y., Bryce Thompson Institute for Plant Res.) BERGM.

Lewis W. Butz, *Die thermische Zersetzung von Methionin in saurer Lösung.* Die beiden Best.-Methoden für Cystin von FOLIN-MARENZI u. von SULLIVAN geben für Insulin verschiedene Werte. Es wird das Verh. einzelner Aminosäuren gegen das Reagens von FOLIN-MARENZI untersucht. Dabei findet Vf., daß Methionin beim Erhitzen mit Schwefelsäure neben Spuren von *Dimethyldisulfid* das *nächst höhere Homologe* von Cystin gibt (aus W. hexagonale Platten). Für das neue Disulfid wird der Name „*Homocystin*" vorgeschlagen. Die Verb. reagiert nicht im SULLIVAN-Test auf Cystin. (Journ. biol. Chemistry **97**. Nr. 1. XXI—XXII. Juli 1932. Urbana, University of Illinois, Departm. of Physiol. Chemistry.) SCHÖBERL.

R. A. Gortner und **W. F. Hoffman**, *l-Cystin.* (Vgl. C. **1922**. III. 346.) Hydrolyse von gut gereinigtem menschlichem Haar mit 20%ig. HCl auf dem Dampfbad während 120—140 Stdn., bis die Biuretrk. negativ ist, ergibt l-Cystin in 5—5,3% Ausbeute. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 188—90. 1932.) BEHRLE.

P. A. Levene, **Albert L. Raymond** und **Robert T. Dillon**, *Die Struktur der γ-Glucoside.* Nachdem die Ringstrukturen der total methylierten Zucker u. — durch Arbeiten von HAWORTH u. HIRST (C. **1931**. I. 1591), MÜLLER (C. **1931**. II. 2310) u. ISBELL (C. **1931**. I. 1594; **1932**. I. 2456) — die der n. Glucoside sichergestellt sind, bleiben noch die γ-Glucoside ungeklärt; für sie kommt eine propylen- u. eine butylenoxyd. Formulierung in Betracht. Eine Entscheidung muß die Unters. der Glucosidbldg. eines in 3- u. eines in 4-monomethylierten Zuckers bringen; ersterer kann keinen propylenoxyd., letzterer keinen butylenoxyd. Ring bilden. LEVENE u. DILLON (C. **1931**. II. 3098) haben gezeigt, daß 3-Methylglucose ein typ. γ-Glucosid bildet, u. zwar etwa so schnell wie Glucose. Methylierung führte zur n. 2,3,5,6-Tetramethylglucofuranose, wonach die 3-Stellung bei der γ-Glucosidbldg. nicht benutzt wird. Vff. berichten nun über Verss. mit einem in 4-Stellung methylierten Zucker, u. zwar mit 4-Methylglucoheptose, die in der üblichen Weise aus 3-Methylglucose über das Cyanhydrin gewonnen wurde. Sie gibt unter Bedingungen, unter denen Glucose, 2- u. 3-Methylglucose ein n. u. ein γ-Glucosid geben, nur eine n. Verb., u. zwar erheblich schneller als etwa Tetramethylglucopyranose. Methylierung des neuen Glucosids u. Spaltung des erhaltenen Pentamethylmethylheptosids lieferte die α-Form der Pentamethylheptose, deren β-Form HAWORTH, HIRST u. STACEY (C. **1932**. I. 1222) dargestellt haben. Oxydation zur

Säure u. Lactonbldg. lieferten das von HAWORTH beschriebene Prod., das nach ihm einen 1,5-Ring enthält. *Also besitzen die γ-Glucoside der unsubstituierten Zucker Furanosestruktur.* Die nichtsubstituierte Glucoheptose liefert ein n. u. ein γ-Glucosid. Die Methode der Best. des n. u. des γ-Glucosids war die von LEVENE, RAYMOND u. DILLON angegebene (C. **1932**. I. 3412).

Versuche. *4-Methylglucoheptose*, $C_8H_{16}O_7$. Aus dem Cyanhydrin der 3-Methylglucose (IRVINE u. SCOTT, Journ. chem. Soc., London **103** [1913]. 568) durch Hydrolyse zum 4-Methylglucoheptonsäurelacton (LEVENE u. MEYER, C. **1924**. II. 1458) u. Red. mit $2^1/_2$%ig. Na-Amalgam. F. 185° (klar; bei 145° Sinterung, bei 158—160° trübe Schmelze). $[\alpha]_D^{20} = -26,0°$ zu Anfang, —15,0° im Gleichgewicht (in W.). *Osazon*, $C_{20}H_{26}O_5N_4$, mit Phenylhydrazin in Essigsäure dargestellt, aus A. mit W. citronengelbe Nadeln, F. 160° (Zers. bei 198—200°). $[\alpha]_D^{20} = +10,9$ (zu Anfang), $= +20,0$ im Gleichgewicht (in Py.-Alkohol 2 : 3). — *Pentamethylmethylheptosid*, $C_{13}H_{16}O_7$. Aus der 4-Methylglucoheptose mit methylalkoh. HCl, dessen Überschuß mit Ag_2O entfernt wurde; Methylierung mit Jodmethyl u. Methanol nach PURDIE. — *Pentamethylheptose*, $C_{12}H_{24}O_7$. Aus dem vorigen mit HCl. Sirup, der nach der Vakuumdest. beim Stehen krystallisiert. Umkrystallisieren aus Pentan-Ä. (4 : 1). Schmilzt bei 40°, wird z. T. wieder fest, schmilzt klar bei 80°. $[\alpha]_D^{20} = -8,0°$ zu Anfang, —44,5° im Gleichgewicht (in W.). — *2,3,4,6,7-Pentamethyl-α-glucoheptosäurelacton*, $C_{12}H_{22}O_7$. Aus dem vorigen mit Ba-Hypojodit. Aus Essigester-Pentan F. 84—85°; $[\alpha]_D^{20} = +45,5°$ zu Anfang, $= +5,0°$ im Gleichgewicht. — *Pentamethylheptonsäurelacton*, $C_{12}H_{22}O_7$. Aus α-Glucoheptonsäurelacton (aus Glucosecyanhydrin) durch zweimalige Methylierung nach PURDIE als tiefer sd. Anteil. Aus Essigester-Pentan Krystalle, die in W. zu Anfang —108°, nach 24 Stdn. —9,0° drehten, aber noch nach 10 Tagen war mit —2,0° nicht das Gleichgewicht erreicht. (Journ. biol. Chemistry **96**. 449—59. Mai 1932. New York, The Rockefeller Inst. for Medical Research.) BERGMANN.

Herbert H. Hodgson, *Beiträge zur Elektronentheorie aromatischer Verbindungen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1931**. II. 426 referierten Arbeit. (Proceed. Univ. Durham **8**. 313—22. 1931. Huddersfield, The Technical College.) BERGMANN.

D. Vorländer und **Alfons Apel**, *Die Richtung der Kohlenstoffvalenzen in Benzolabkömmlingen.* II. (I. Mitt. vgl. C. **1930**. I. 44.) Vff. untersuchen das krystallin-fl. Verh. der Ester zwischen den Dioxybenzolen u. der p-Phenetolazoxybenzoesäure (vgl. C. **1932**. I. 1487), die selbst bei 234° krystallin-fl. schm. u. sich bei stärkerem Erhitzen zers., ohne die amorphe Phase zu erreichen. Sie wird durch Äthylierung der aus Phenol u. diazotierter p-Aminobenzoesäure erhältlichen p-Oxyazobenzolazobenzoesäure u. anschließende Oxydation mit H_2O_2 dargestellt — Vff. bezeichnen sie als „Phenobenzoesäure" — u. ist zur Kennzeichnung von Alkoholen u. Aminen besonders gut geeignet. Es werden die Bisphenobenzoylester der drei Dioxybenzole sowie die Monophenobenzoylester u. ihre Acetyl- u. Benzoylderivv. untersucht. Am stärksten krystallin-fl. ist der Diester des Hydrochinons, während die sich vom Resorcin u. Brenzcatechin ableitenden Isomeren infolge der Winkel am Benzolring es weit weniger sind. Die Winkelwrkg. der O-Atome selbst kommt kaum zur Geltung neben der der Benzolvalenzen, die sich auch in den beobachteten Unterkühlungserscheinungen ausspricht: Der Bisphenobenzoylester des *Hydrochinons* ist stark supra-krystallin-fl. u. zers. sich vor Erreichung der amorphen Schmelze. Ähnlich verhalten sich der Monoester u. sein Acetylderiv. Die krystallin-fl. Schmelzen erstarren ohne Unterkühlung krystallin-fest. Der Diester des *Resorcins* ist enantiotrop krystallin-fl. (1. F. 218,5, 2. F. 184°), der Übergang der krystallin-fl. in die krystallin-feste Phase erfolgt ohne besondere Unterkühlung. Hingegen sind Acetyl- u. Benzoylderiv. des Monoesters monotrop-krystallin-fl. u. bis auf Zimmertemp. unterkühlbar. Der Diester des *Brenzcatechins* hat einen 1. F. von 213, einen zweiten von 164° u. läßt sich in krystallin-fl. Form leicht unterkühlen. Die Acetylverb. des Monoesters ist monotrop-krystallin-fl. u. leicht zu unterkühlen, die Benzoylverb. ist nicht krystallin-fl., die amorphe Schmelze bleibt sehr beständig unterkühlt u. zeigt beim Berühren mit der Nadel starke Doppelbrechung. Es läßt sich folgern, daß Winkelbldg. allein die krystallin-fl. Eigg. nicht aufhebt, wenn nur die Schenkel linear genügend wirksam sind. Vff. nehmen an, daß bei den winkeligen Moll. die Benzolscheiben übereinander gebündelt u. die Winkelschenkel parallel übereinander ausgerichtet sind. Außerdem können — besonders in den ortho-Diestern — die langen Schenkel aus ihrer Winkelstellung abgelenkt werden.

Versuche. *p-Phenetolazoxybenzoylchlorid*, $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$. Aus der Säure mit Thionylchlorid. Aus PAe. hellgelbe Nädelchen; 2 krystallin-feste Formen, eine mono-

trop-krystallin-fl. (F. ca. 140°), eine enantiotrop. — *Monophenobenzoylbrenzcatechin*, $C_{21}H_{18}O_5N_2$. Aus den Komponenten in Bzl., Zusatz von Py. Aus A. orangegelbe Prismen. F. 150° (trüb), 171° (klar). — *Acetylphenobenzoylbrenzcatechin*, $C_{23}H_{20}O_6N_2$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid. Aus A. lichtgelbe Blättchen. Sinterung 121°, trübe Schmelze 126°, klare bei 130°. — *Benzoylphenobenzoylbrenzcatechin*, $C_{28}H_{22}O_6N_2$. Aus Monophenobenzoylbrenzcatechin u. Benzoylchlorid in Py. u. Bzl. Aus Py.-A. (5:1) rötlich gelbe Tafeln, Sinterung bei 135°, trübe Schmelze bei 140°, klare bei 144°. — *Bisphenobenzoylbrenzcatechin*, $C_{36}H_{30}O_8N_4$. Aus den Komponenten wie oben. Aus Bzl.-A. orangefarbige Prismen, F. 164° (trübe) bzw. 213° (klar). — Analog: *Monophenobenzoylresorcin*, $C_{21}H_{18}O_5N_2$. Aus Chlorbenzol gelbe prismat. Nadeln, bei 169° trübe, zähe Fl., bei 173° dünne, bei 185° klare Fl. — *Acetylmonophenobenzoylresorcin*, $C_{23}H_{20}O_6N_2$. Aus Py.-W. (5:1) hellgelbe Nadelbüschel; bei 129° Sinterung, 135° trübe u. zäh, bei 138° dünnfl. u. klar. — *Benzoylmonophenobenzoylresorcin*, $C_{28}H_{22}O_6N_2$. Aus Py.-W. (6:1) hellgelbe Tafeln, Sinterung 122°, trübe zähe Schmelze 127°, klare Schmelze 129°. — *Bisphenobenzoylresorcin*, $C_{36}H_{30}O_8N_4$. Aus Py., Chlorbenzol, Bzl. oder Chlf. hellgelbe Sphärolithe; Sinterung 179°, trübe zähe Schmelze 184°, dünne klare Fl. bei 218°. — *Monophenobenzoylhydrochinon*, $C_{21}H_{18}O_5N_2$. Aus A. gelbe Blättchen; Sinterung bei 165°, trübe Schmelze 172°, die bei 188° zusammenläuft u. sich oberhalb 225° zers. — *Acetylmonophenobenzoylhydrochinon*, $C_{23}H_{20}O_6N_2$. Aus Py.-W. (6:1) lichtgelbe Nadeln; bei 180° zähfl., trübe, bei 180° etwas klarere, dünne Schmelze. — *Bisphenobenzoylhydrochinon*, $C_{36}H_{30}O_8N_4$. Aus Nitrobenzol-A. gelbe Blättchen, Sinterung bei 220°, F. (trübe, zähe) bei 231°, oberhalb 240° Verdampfung u. Zers. — Einzelheiten bzgl. der mikroskop. Verfolgung des Schmelzvorganges siehe im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1101 bis 1109. 6/7. 1932. Halle a. S., Univ.) Bergmann.

Costin D. Nenitzescu und **Dimitrie A. Isăcescu**, *Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Jodnitroverbindungen.* Bei der Behandlung der vom Vf. C. **1930**. II. 3283 beschriebenen Jodnitroverbb. mit schwachen Red.-Mitteln entstehen nicht die erwarteten echten Nitroverbb., sondern die *aci*-Nitrokörper. Es wird angenommen, daß zuerst die NO_2-Gruppe reduziert wird: $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot NO_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHJ \cdot HNO \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH{=}NO \cdot OH$. Als Nebenprod. konnte *Benzhydroxamsäure* isoliert werden: $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot HNO \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHJ \cdot NO \xrightarrow[H_2O]{\text{Umlagerung}} C_6H_5 \cdot C(OH){=}NOH$. Abweichend von allen untersuchten Red.-Mitteln (HJ, H_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_4$, N_2H_4, H_2NOH, $SnCl_2$, $NaHSO_3$) bildet Phenylhydrazin die entsprechenden Phenylhydrazone: $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot NO_2 + C_6H_5NH \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(NO_2){=}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *Jodnitrofluoren* wird allerdings auch von Phenylhydrazin zu *aci-Nitrofluoren* reduziert.

Versuche. *p-Chlorphenyl-aci-nitromethan*, $C_7H_6O_2NCl$. F. 87—88° aus Bzl. (nicht F. 64°, wie van Raalte, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **18** [1899]. 401, angibt). — Aus p-Chlorphenyljodnitromethan (I) u. Phenylhydrazin (II) entsteht ein rotes *Prod.*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$, F. 130°. — *p-Chlornitrobenzaldehydphenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_4N_4Cl$. F. 158 bis 160° aus A. Aus I u. p-Nitrophenylhydrazin oder aus p-Nitrodiazobenzolhydrat u. p-Chlorphenyl-*aci*-nitromethan. — *Phenylhydrazinsalz* des *aci-Nitrofluorens*, $C_{19}H_{17}O_2N_3$. F. 198° aus A. Aus 9-Jod-9-nitrofluoren (III) u. II. — *Hydrazinsalz* des *aci-Nitrofluorens*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$. F. 168°. Aus III u. Hydrazinhydrat. (Bulet. Soc. Chim. Romania **13**. 89—93. 1931. Bukarest, Univ.) Bersin.

Otto Wyler, *Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole. Über die Frage der thermischen Analyse.* (*Erwiderung zur Bemerkung T. v. d. Lindens.*) Erwiderung auf die Kritik v. d. Lindens (C. **1932**. II. 97) an der Arbeit des Vfs. (C. **1932**. I. 2574). Die Methode des Vfs. ist zum mindesten prakt. als brauchbar erwiesen, das Verf. von v. d. Linden ist für die Technik zu kompliziert u. zu teuer. — Vf. weist darauf hin, daß man den Geh. von o- u. p-Dinitrobenzol in einem Gemisch der 3 Isomeren aus dem ersten Erstarrungspunkte an Hand des (idealen) Erstarrungspunktsdiagramms ermitteln kann, wenn man — auf chem. Wege — den Geh. an m-Verb. von 59,3% (Eutektikum) bis 83,2% bestimmt hat. (Helv. chim. Acta **15**. 956. 1/7. 1932. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch.) Bergmann.

F. S. Kipping und **J. C. Blackburn**, *Organische Siliciumderivate.* Teil XLVI. *Tetranitrotetraphenylsilican.* (XLV. vgl. C. **1932**. I. 51.) Im Gegensatz zu Polis (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19** [1886]. 1016) u. Kipping u. Lloyd (Journ. chem. Soc., London **81** [1902]. 449) erhielten Vff. bei der Nitrierung von $(C_6H_5)_4Si$ in CCl_4 ca. 10% eines krystallin. Prod., das durch Bromwasser zu m-Bromnitrobenzol zers. wird, u. demnach wohl *Tetra-m-nitrotetraphenylsilican* darstellt. Daneben wurde eine aus organ. Lösungs-

mitteln leimartig, aus wss. Alkoholen als farbloses Pulver, F. 90—110°, ausfallende M. erhalten, deren Zers. mit Bromwasser m- u. p-Bromnitrobenzol im Verhältnis 2:1 ergab. Es konnte nur wenig Dinitrobenzol gefunden werden. Es ist wahrscheinlich, daß das Rohprod. auch o-Nitrogruppen enthält. Die Analysenwerte deuten auf Tetranitrotetraphenylsilican; möglicherweise stehen einige der Nitrogruppen in *meta*, andere in *para* im selben Mol.; dann liegt ein Gemisch von 5 Isomeren vor. Sollten auch o-Nitrogruppen vorhanden sein, so steigt die Zahl der Isomeren auf 15.

Versuche. Durch 2-std. Schütteln von $(C_6H_5)_4Si$ in CCl_4 mit HNO_3 (D. 1,5), Fällen der wss. Schicht mit Eis u. Trocknen wurde ein Rohprod. in 93%ig. Ausbeute erhalten. Hieraus durch fraktioniertes Fällen der aceton. Lsg. mit A. *Tetra-m-nitrotetraphenylsilican*, $C_{24}H_{16}O_8N_4Si$, F. 255—256° (geringe Zers.), sechsseitige Prismen aus Chlf. Das Prod. löst sich unverändert in konz. HNO_3 u. konz. H_2SO_4, ist stabil gegen $AlCl_3$ in Chlf., wird aber durch kochende 15%ig. NaOH-Lsg. zu $C_6H_5NO_2$ u. Silicat zers. — Aus m-Chlornitro-, p-Bromnitro- u. p-Jodnitrobenzol, $SiCl_4$ u. Na konnten keine nitrierten Silicane erhalten werden. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 2200—05. Aug. Nottingham, Univ. College.) Bersin.

N. W. Cusa und **F. S. Kipping**, *Organische Siliciumderivate.* Teil XLVII. *Cyclohexylphenyl- und Cyclohexylderivate.* (XLVI. vgl. vorst. Ref.) *Cyclohexylphenylsiliciumdichlorid* (I) ließ sich im Gegensatz zum *Dicyclohexylsiliciumdichlorid* (vgl. Palmer u. Kipping, C. **1930**. II. 1981) nicht durch Erhitzen in eine Verb. mit einer Si-Si-Brücke verwandeln, ja es ist sogar destillierbar. Auch das *Dicyclohexylphenylsiliciumchlorid* ist auffallend stabil. *Cyclohexylphenylsilicandiol*, $(C_6H_{11})(C_6H_5)Si(OH)_2$, kondensiert sich sehr leicht zu leimartigen Massen, aus denen nur *Trianhydrotriscyclohexylphenylsilicandiol*, $[(C_6H_{11})(C_6H_5)SiO]_3$, isoliert werden konnte. — *Dicyclohexylphenylsilicol*, $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)SiOH$ (II), kann — abweichend von anderen untersuchten tert. Silicolen — weder ins Oxyd verwandelt werden (ster. Hinderung?), noch kann es zu einer Verb. mit Si=C-Bindung dehydratisiert werden. — Unter den Hydrolyseprodd. von fraktioniertem I wurde eine geringe Menge *Dicyclohexylsilicandiol* (III) gefunden; es muß daher das Cyclohexyl-MgBr die Phenolgruppe des $C_6H_5SiCl_3$ oder die von I durch eine Cyclohexylgruppe ersetzt haben (vgl. die Darst. von I). — *Trianhydrotrisdicyclohexylsilicandiol*, $[(C_6H_{11})_2SiO]_3$, wurde aus III mit Br, sowie durch Erhitzen von II mit HNO_3 oder Br in Eg. erhalten. Die Abspaltung der Phenylgruppe durch Br bzw. HNO_3 ist überraschend, ebenso die Kondensation von III zum Oxyd.

Versuche. Durch Umsetzung von $C_6H_5SiCl_3$ in Bzl. mit Cyclohexyl-MgBr in Ä., sowie anschließende Dest. wurden neben $(C_6H_5)_3SiCl$, Dicyclohexyl u. Schmieren erhalten: 1. *Cyclohexylphenylsiliciumdichlorid*, $(C_6H_{11})(C_6H_5)SiCl_2$, Kp.$_{0,5}$ 123—125°, Kp.$_4$ 163—165°. Hieraus durch Eintropfen in KOH-Lsg. *Cyclohexylphenylsilicandiol*, $C_{12}H_{18}O_2Si$, F. 123—124°. Dieses gab beim Lösen in CH_3COCl, Eindampfen bei Zimmertemp. u. Krystallisation aus wss. A. *Trianhydrotriscyclohexylphenylsilicandiol*, $[(C_6H_{11})(C_6H_5)SiO]_3$, F. 117—118°, destillierbar. 2. *Dicyclohexylphenylsiliciumchlorid*, $C_{18}H_{27}ClSi$, Kp.$_2$ 188—192°, F. 45—48°. Färbt sich purpurn am Licht. Eine Acetonlsg. des Prod. gibt mit Alkali *Dicyclohexylphenylsilicol*, $C_{18}H_{28}OSi$ (II), F. 145—146°. — *Dicyclohexylsilicandiol*, $C_{12}H_{24}O_2Si$, F. 164—165°. — *Trianhydrotrisdicyclohexylsilicandiol*, $C_{36}H_{66}O_3Si_3$. Aus II oder III. F. 237—239°. Unter Umständen entsteht auch daneben *Tetraanhydrotetrakisdicyclohexylsilicandiol*, $[(C_6H_{11})_2SiO]_4$, das aber mit dem vorigen zusammen krystallisiert. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 2205—09. Aug.) Bersin.

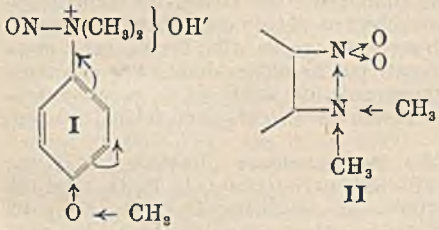
F. C. Whitmore, **N. Thurman** und **Frances H. Hamilton**, *Di-p-tolylquecksilber.* Die Darst. von Di-p-tolylquecksilber, aus Xylol, F. 238°, erfolgt durch 15-std. Kochen von 100 g p-Tolyl-HgCl u. 160 g NaJ in 700 ccm 95%ig. A. unter starkem Rühren. Ausbeute 78—85%. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 226—27. 1932.) Behrle.

Frederic Reverdin, *3,5-Dinitroanisol.* Zu $NaOCH_3$-Lsg. aus 6,3 g Na u. 150 ccm CH_3OH werden 50 g 1,3,5-Trinitrobenzol in 550 ccm CH_3OH zugegeben u. 20 Min. gekocht. Ausbeute 63—77% an 3,5-Dinitroanisol, F. 105°. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 214. 1932.) Behrle.

Herbert Henry Hodgson und **Joseph Harold Crook**, *Salpetrige Säure als Nitriermittel.* 2. Mitt. *Die Nitrierung von Dimethyl-p-anisidin.* (1. vgl. C. **1930**. I. 3032.) Wie Dimethyl-p-toluidin (Hodgson u. Kershaw, C. **1930**. I. 3032) wird Dimethyl-p-anisidin von salpetriger Säure in 90% Ausbeute zu 3-Nitro-4-dimethylamidoanisol nitriert, während Salpetersäure äquivalenter Konz. nicht angreift u. Nitriersäure zur 2-Nitroverb. führt. Auch in anderen Eigg. physikal. Art ähnelt Dimethyl-p-anisidin

dem Dimethyl-p-toluidin. Ein überraschender Unterschied zwischen beiden Verbb. liegt darin, daß in ersterer nur spurenweise CH_3 durch NO ersetzt wird — was Vff. auf die Wrkg. des elektromeren Effekts (+ *T*) des Methoxyls zurückführen, der durch die Salzbldg. der Dimethylaminogruppe in Aktion gesetzt wird (I). Daher ist es auch verständlich, daß p-Nitrodimethylanilin mit seiner stark elektronenanziehenden NO_2-Gruppe nicht nitriert wird, sondern reichlich Nitrosamin liefert (Macmillan u. Reade, C. **1930**. I. 1125). Der F. des 3-Nitro-4-dimethylamidoanisols, der viel tiefer liegt als der des 3,4-substituierten Toluols, zeigt, daß die koordinative Bindung entsprechend II durch Methoxyl stärker begünstigt wird als durch Methyl.

Versuche. *Dimethyl-p-anisidin*, $C_9H_{13}ON$. Aus Anisidin mit Dimethylsulfat u. Alkali in zwei Stufen (sonst minimale Ausbeute). Aus W. Tafeln, F. 48°. *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O_8N_4$, in A. dargestellt, aus Methanol grüngelbe Tafeln, F. 139°. — *3-Nitro-4-dimethylamidoanisol*, $C_9H_{12}O_3N_2$. Aus dem vorigen mit salpetriger Säure. Reinigung über das Chlorhydrat. Rot, F. 14°. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{11}O_3N_2Cl$, aus W. Parallelepipeda, F. 95°. *Pikrat*, $C_{15}H_{15}O_{10}N_5$, aus A. gelbe Nadeln, F. 143° (rot). — *4-Chlor-3-nitroanisol*, $C_7H_6O_3NCl$. Aus nitriertem Acet-p-anisidid (Reverdin, Ber. Dtch. chem. Ges. **29** [1896]. 2595) durch Verseifen u. Sandmeyersche Rk. Aus wss. A. Nadeln, F. 45°. Gibt mit alkoh. Dimethylamin im Rohr vorstehende Verb. — *Nitroso-monomethyl-p-anisidin*, $C_8H_{10}O_2N_2$. Neben 3-Nitro-4-dimethylamidoanisol oder aus monomethyliertem p-Anisidin durch Nitrosieren. Reinigung durch Wasserdampfdest., aus PAe. hexagonale Tafeln, F. 47°. — *2-Nitro-4-dimethylamidoanisol*, $C_9H_{12}O_3N_2$. Aus Dimethyl-p-anisidin mit Nitriersäure bei 0°. Reinigung mit W.-Dampf; aus A. tiefrote Parallelepipeda, F. 44°. *Pikrat*, $C_{15}H_{15}O_{10}N_5$, aus A. rechtwinklige Tafeln, F. 175°. Die 2- u. die 3-Nitroverb. lösen sich in nichtdissoziierenden Lösungsmm. gelb, in dissoziierenden (besonders Phenol) tiefrot. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1812—15. Juni. Huddersfield, Technical College.) Bergmann.



Emil Klarmann, Louis W. Gatyas und **Vladimir A. Shternov**, *Bakteriide Eigenschaften der Monoäther von Diphenolen.* II. Mitt. *Die Monoäther des Hydrochinons.* (I. vgl. C. **1932**. I. 669.) Es wurden verschiedene Monoäther des Hydrochinons dargestellt u. auf ihre bakteriide Wrkg. gegenüber *B. typhosus* u. *Staphylococcus aureus* geprüft. Wie bei den in der I. Mitt. untersuchten Äthern des Resorcins wurde in der bakteriiden Wrkg. gegen B. typhosus ein Maximum gefunden, das hier beim *n-Amyläther* liegt, während die Wrkg. gegen Staphylococcus aureus mit steigendem Mol.-Gew. noch weiter zunimmt. Höhere Äther als der Octyläther konnten wegen ihrer zu geringen Löslichkeit nicht geprüft werden. Die *n-Alkylderivv.* sind wirksamer als diejenigen, die *sekundäre* Alkylgruppen enthalten. Auch die aromat. Äther des Hydrochinons sind bakteriid wirksam, gegen B. typhosus am stärksten der *Phenyläther* (*p-Oxydiphenyloxyd*), gegen Staphylococcus aureus der *Phenylätheyläther.* Der Phenyläther (p-Oxydiphenyloxyd) ist etwa dreimal weniger wirksam als das *p-Oxydiphenylsulfid.* Die Ursache liegt wahrscheinlich in der verschiedenen Lipoidlöslichkeit.

Versuche. Die Darst. der untersuchten Äther erfolgte entweder durch Einw. organ. Halogenverbb. auf Hydrochinon (teils allein, teils in Ggw. von Alkali), die Darst. des Phenyläthers durch Einw. von K-Phenolat auf p-Bromphenol bei 130° bei Ggw. von etwas Cu. Folgende *Monoäther des Hydrochinons* wurden dargestellt: *Äthyläther*, $C_8H_{10}O_2$, F. 65—66°; — *n-Propyläther*, $C_9H_{12}O_2$, F. 56—57°; — *Isopropyläther*, $C_9H_{12}O_6$, Kp.$_4$ 117°; — *n-Butyläther*, $C_{10}H_{14}O_2$, F. 64—65°; — *n-Amyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$, F. 49—50°; — *sek.-Amyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$, F. 48—49°; — *n-Hexyläther*, $C_{12}H_{18}O_2$, F. 48°; — *n-Heptyläther*, $C_{13}H_{20}O_2$, F. 60°; — *n-Octyläther*, $C_{14}H_{22}O_2$, F. 60 bis 61°; — *n-Nonyläther*, $C_{15}H_{24}O_2$, F. 68,5°; — *Phenyläther*, $C_{12}H_{10}O_2$, F. 83°; — *Benzyläther*, $C_{13}H_{12}O_2$, F. 121°; — *Phenyläthyläther*, $C_{14}H_{14}O_2$, Kp. 183°; — *Phenylpropyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$, F. 75—76°. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 298—305. Jan. 1932. Bloomfield [New Jersey], Plant Res. Lab.) Willstaedt.

Emil Klarmann, Louis W. Gates und **Vladimir A. Shternov**, *Bakteriide Eigenschaften der Monoäther von Diphenolen.* III. Mitt. *Die Monoäther des Brenz-*

catechins. Vergleichende Notizen über die drei Serien von Monoäthern. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden in analoger Weise die *Monoäther des Brenzcatechins* untersucht. Die baktericide Wrkg. ist durchweg geringer als die der Äther der anderen Diphenole. Gegen *B. typhosus* ist der n-Amyläther am stärksten wirksam, gegen *Staphylococcus aureus* steigt die Wrkg. stetig bis zum *n-Heptyläther.* Von den aromat. Äthern ist der Phenylathyläther gegen beide Mikroorganismen am stärksten wirksam. — Vff. vergleichen in einer Tabelle die Gesamtergebnisse. Es ist dabei hervorzuheben, daß die Monoäther des Resorcins die stärkste baktericide Wrkg. haben, während von den drei Diphenolen selbst das Resorcin am wenigstens wirksam ist. — Die Verss. werden an *B. coli, B. pyocyaneus, Streptococcus haemolyticus* u. *Vibrio cholerae* weitergeführt. Vorläufige Ergebnisse: Die Gram-negativen B. coli u. B. pyocyaneus verhalten sich in bezug auf ihre Empfindlichkeit ähnlich wie der Gram-negative B. typhosus, der Gram-positive *Streptococcus* haemolyticus ähnelt dem ebenfalls Gram-positiven Staphylococcus aureus. Vibrio cholerae ist gegen alle Verbb. sehr empfindlich, doch ähnelt er trotz seines Gram-negativen Charakters den Gram-positiven Bakterien. — Die Phenyläther der drei Dioxyphenole, die auch als *o-, m-* u. *p-Oxydiphenyloxyd* aufzufassen sind, sind weniger wirksam als die entsprechenden *Diphenylsulfidderivv.*

Versuche. Dargestellte *Monoäther des Brenzcatechins*: *Äthyläther*, $C_8H_{10}O_2$, Kp.$_3$ 74—76°; *n-Propyläther*, $C_9H_{12}O_2$, Kp.$_4$ 80—83°; *n-Butyläther*, $C_{10}H_{14}O_2$, Kp.$_5$ 93 bis 96°; *n-Amyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$, Kp.$_4$ 104—106°; *sek.-Amyläther*, $C_{11}H_{16}O_2$, Kp.$_5$ 102 bis 104°; *n-Hexyläther*, $C_{12}H_{18}O_2$, Kp.$_{3,5}$ 114—116°; *n-Heptyläther*, $C_{13}H_{20}O_2$, Kp.$_4$ 125 bis 127°; *Phenyläther*, $C_{12}H_{10}O_2$, F. 104°; *Benzyläther*, $C_{13}H_{12}O_2$, Kp.$_6$ 157°; *Phenylathyläther*, $C_{14}H_{14}O_2$, F. 48°; *Phenylpropyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$, F. 51°. Die Darst. der Äther erfolgte analog der der Hydrochinon- u. Resorcinderivv. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 1204—11. März 1932.) WILLSTAEDT.

Roger Adams und **Gerald H. Coleman**, *p-Dimethylaminobenzaldehyd.* Kondensation von Dimethylanilin, Formaldehyd u. p-Nitrosodimethylanilin u. Spaltung des Rk.-Prod. mit Formaldehyd u. Essigsäure nach INGVALDSEN u. BAUMAN (C. **1920**. III. 84) führt zu 56—59% Ausbeute an p-Dimethylaminobenzaldehyd, F. 73°, Kp.$_{22}$ 180°. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 208—11. 1932.) BEHRLE.

Ludwik Szperl und **Władysław Wiorogórski**, *Über Selenobenzaldehyd.* (Vgl. C. **1932**. I. 3057.) Bei Einleiten von HCl enthaltendem H_2Se in ein Gemisch von C_6H_5CHO u. C_6H_5COCl in Ggw. von $AlCl_3$ bildete sich ein *trimerer Selenobenzaldehyd*, C_7H_6Se, farblose Nadeln, F. 189—193° (Zers.), Mol.-Gew. 496. Die Wiederholung der Verss. von VANINO u. SCHINNER (Journ. prakt. Chem. **91** [1915]. 124) (Einw. von H_2Se auf C_6H_5CHO in absol. A.) führte zu folgenden Beobachtungen: Ein *monomerer Selenobenzaldehyd* vom F. 83—84° wurde nicht gefunden; dagegen wurde ein in gelben Nadeln krystallisierendes Prod. vom F. 92—93° erhalten, das sich als der *dimere Aldehyd*, vielleicht ein Analogon des Benzoins, herausgestellt hat. Im übrigen wurde der trimere Aldehyd vom F. 189—193° erhalten. Die Ggw. einer Verb. vom F. 166°, von VANINO als γ-Aldehyd bezeichnet, konnte nicht festgestellt werden. (Roczniki Chemji **12**. 270 bis 275. 1932. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Arthur William Chapman und **Charles Hardy Perrott**, *Dynamische Isomerie, bedingt durch wanderungsfähige Kohlenwasserstoffreste.* 4. Mitt. *Die Umlagerung von 3,5-dichlorsubstituierten Triphenylbenzenylamidinen.* (3. vgl. C. **1931**. I. 599.) Um den Einfluß von Substituenten in A u. B auf die Gleichgewichtsrk.:

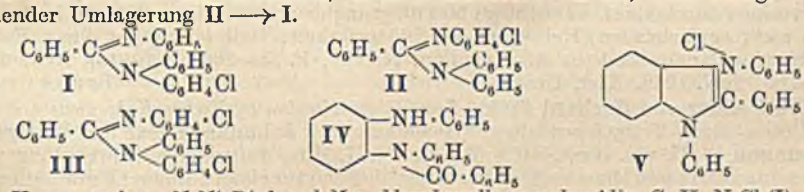
$$\text{I}\ C_6H_5{-}C{<}^{NA}_{NAB} \rightleftharpoons \text{II}\ C_6H_5{\cdot}C{<}^{NA_2}_{NB}$$

zu prüfen, wurden die Paare mit A = C_6H_5, B = 3,5-Dichlorphenyl bzw. A = 3,5-Dichlorphenyl, B = C_6H_5 bei der Standardtemp. 330—331° untersucht. — Die Verwendung von o-Chlorphenyl war erfolglos (s. nächstes Ref.). Im Gleichgewicht war die Verb. I zu 47 bzw. 77% vorhanden. — Die Geschwindigkeit der Rk. I $\longrightarrow$ II war 1,7 bzw. 25,0 $\times$ 10^{-3}, die der Rk. II $\longrightarrow$ I 1,5 bzw. 84,0 $\times$ 10^{-3}. Diese Ergebnisse entsprechen der Theorie der 3. Mitt. Dis bisher untersuchten Fälle mit A = C_6H_5 (B noch p-Tolyl u. p-Chlorphenyl) haben für die Rk. I $\longrightarrow$ II prakt. dieselbe, für II $\longrightarrow$ I sehr verschiedene Geschwindigkeit ergeben. Durch Veränderungen in B wird die Wanderung von A in die Nachbarschaft von B beeinflußt. Die Natur der wandernden Gruppe hat wenig Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts. — Die Umlagerung der Amidine u. die der Iminoäther [BN = $C(C_6H_5)\cdot OA \longrightarrow B(A)N\cdot C(C_6H_5) = O$] ist sehr ähnlich in bezug auf die Bedingungen des Eintretens u. die Wrkg. von Substituenten

auf die Geschwindigkeit. In beiden Fällen beschleunigt Ersatz von A durch einen stärker Elektronen anziehenden Rest, während Ersatz von B verlangsamt. Aber während die Änderung der Geschwindigkeit bei den Imidoäthern für beide Fälle größenordnungsmäßig gleich ist, wirkt bei den Amidinen die Abwandlung von B sich viel schwächer aus, was von den Vff. elektronentheoret. zu deuten versucht wird.

Versuche. Die Amidine wurden nach der Methode der 1. Mitt. (C. **1929**. II. 2882) aus den Anilidimidchloriden u. sekundären Aminen, letztere aus den primären Aminen u. Phenolen über die Iminoäther (C. **1929**. I. 2637), dargestellt. — *Benzoesäure-3,5-dichloranilid*, $C_{13}H_9ONCl_2$. Aus A. F. 147°. — *Benzoesäure-3,5-dichloranilidimidchlorid*, $C_{13}H_8NCl_3$. Aus dem vorigen mit Phosphorpentachlorid. Kp.$_{16-20}$ 231—232°; F. 41°. — *N-3,5-Dichlorphenylbenzimidophenyläther*, $C_{19}H_{13}ONCl_2$. Aus A. derbe Platten, F. 69—70°. — *N-Benzoyl-3,5-dichlordiphenylamin*, $C_{19}H_{13}ONCl_2$. Aus dem vorigen bei 300—310°. F. 107—109°. — *3,5-Dichlordiphenylamin*, $C_{12}H_9NCl_2$. Aus dem vorigen mit alkoh. KOH. Kp.$_{25}$ 222—224°, F. 41—42°. — *N-3,5-Dichlorphenylbenzimido-3,5-dichlorphenyläther*, $C_{19}H_{11}ONCl_4$. Aus A. F. 71°. — *N-Benzoyl-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylamin*, $C_{19}H_{11}ONCl_4$. Blättchen, F. 135—136°. — *3,5,3',5'-Tetrachlordiphenylamin*, $C_{12}H_7NCl_4$. Aus A., F. 160—161°. — *N,N'-Diphenyl-N-3,5-dichlorphenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{18}N_2Cl_2$. Aus A. F. 112°. — *N,N-Diphenyl-N'-3,5-dichlorphenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{18}N_2Cl_2$. Gelbe Nadeln, F. 94—95°. — *N,N'-Di-(3,5-dichlorphenyl)-N-phenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{10}N_2Cl_4$. Krystallpulver, F. 95—97°. — *N,N-Di-(3,5-dichlorphenyl)-N'-phenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{16}N_2Cl_4$. Platten, F. 131—132°. — Zur Analyse der Gleichgewichtsgemische wurde im Bombenrohr mit konz. HCl hydrolysiert, alkal. gemacht u. das Gemisch der Amine u. des Diphenylamins (wenig) mit W.-Dampf übergetrieben. Das (primäre) Amingemisch wird benzoyliert u. der F. zur Gehaltsbest. verwendet. Schmelzpunktsdiagramm der Gemische von benzoyliertem Anilin u. 3,5-Dichloranilin s. im Original. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1770—75. Juni. Sheffield, Univ.) Bergmann.

Arthur William Chapman und **Charles Hardy Perrott**, *Über eine Ringschlußreaktion in der Triarylamidinreihe. Eine neue Darstellung von disekundären Orthodiaminen.* Die drei o-chlorsubstituierten Triarylbenzenylamidine I, II u. III ließen sich nicht ineinander umlagern (vgl. vorst. Ref.), weil schon bei relativ tiefer Temp. andere Rkk. eintreten. Bei 200° oder höher erstarrte die Schmelze von I zu einem in W. l. Chlorhydrat, das beim Behandeln mit Alkali eine nunmehr nur schwer in Salzsäure l. Substanz lieferte. Diese war Benzoyl-N,N'-diphenyl-o-phenylendiamin (IV), offenbar über das Chlorhydrat V entstanden. III ließ sich viel schwerer umlagern, wohl wegen des schwächer bas. Charakters des N-Atoms. II ließ sich bei 267—269° nicht, wohl aber bei 330—333° umsetzen, u. zwar entstand etwas IV, wohl infolge vorangehender Umlagerung II ⟶ I.

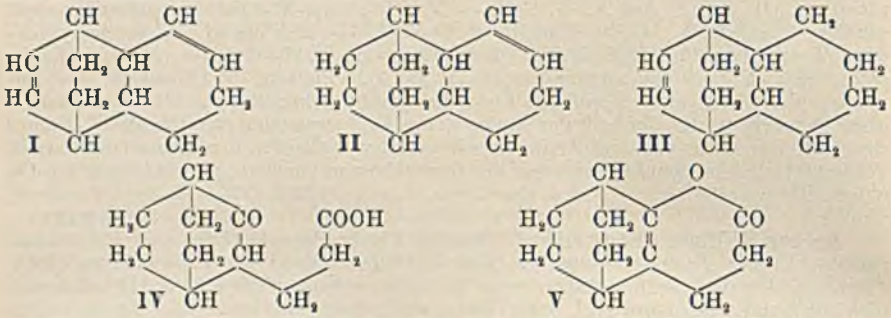


Versuche. *N,N'-Diphenyl-N-o-chlorphenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{19}N_2Cl$ (I). Aus Aceton-A. citronengelbe Krystalle, F. 171°. Konz. HCl hydrolysiert zu Anilin u. o-Chlordiphenylamin. — *N,N-Diphenyl-N'-o-chlorphenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{19}N_2Cl$ (II). Hellgelbe Krystalle aus A. oder PAe., F. 94°. — *N,N'-Di-(o-chlorphenyl)-N-phenylbenzenylamidin*, $C_{25}H_{18}N_2Cl_2$ (III). Aus PAe., F. 142°. — *Benzoyl-N,N'-diphenyl-o-phenylendiamin*, $C_{25}H_{20}ON_2$ (IV). Aus I oder II bei 300—305° (15 Min.) bzw. 230° (1 Stde.) wie oben angegeben (über das 1,2,3-Triphenylbenzimidazoliumchlorid V). Aus A. Nadeln, F. 152°. Hydrolyse führt zu N,N'-Diphenyl-o-phenylendiamin. — *Benzoyl-N-phenyl-N'-o-chlorphenyl-o-phenylendiamin*, $C_{25}H_{19}ON_2Cl$. Aus III 2 Stdn. bei 267—269°; wie oben. Aus A. F. 124—126°. — *N-o-Chlorphenylbenzimino-o-chlorphenyläther*, $C_{19}H_{13}ONCl_2$. Aus Benzoesäure-o-chloranilidimidchlorid u. o-Chlorphenol. Aus A. F. 75 bis 76°. — *Benzoyl-2,2'-dichlordiphenylamin*, $C_{19}H_{13}ONCl_2$. Aus dem vorigen. F. 149°. — *2,2'-Dichlordiphenylamin*, $C_{12}H_9NCl_2$. Kp.$_{27}$ 200—202°, F. 30—31°. Die Kondensation mit Benzanilidimidchlorid zu N-Di-(o-chlorphenyl)-N'-phenylbenzenylamidin gelang nicht. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1775—78. Juni. Sheffield, Univ.) Berg.

Arthur Lapworth und **Wilson Baker**, *α-Cyan-β-phenylacrylsäure.* Die Darst.

erfolgt entsprechend dem ersten, bei LAPWORTH u. MC RAE (C. **1923**. I. 1167) angegebenen Verf. Ausbeute 65—70%. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 175—77. 1932.) BEHRLE.

Kurt Alder und **Gerhard Stein**, *Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe.* II. *Die Konstitution des dimeren $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiens.* (I. vgl. C. **1931**. I. 2610.) Für die zweifach ungesätt. Dimere des $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiens, $C_{12}H_{16}$, haben HOFMANN u DAMM (C. **1926**. I. 2342) die Formel I angenommen. Vff. übertragen die bei der Aufklärung des Dicyclopentadiens bewährte Methode der selektiven Red. u. anschließenden Oxydation auf die fragliche Verb., die sich gleichfalls — wenn auch längst nicht so glatt — selektiv halb hydrieren läßt. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß der entstandenen Verb. II etwas III beigemischt ist. Oxydation des Dihydroderiv. mit K-Permanganat führt zu einer Ketocarbonsäure (IV), in der die Funktion der O-Atome durch Darst. eines Methylesteroxims bewiesen wird. Mit Acetanhydrid entsteht ein ungesätt. Lacton, das sich wieder in IV überführen läßt u. gemäß V sich von dem IV entsprechenden Enol ableitet. Die Ähnlichkeit von V mit Cumarin u. Campher drückt sich in dem Geruch nach Waldmeister u. Menthon aus. V gibt mit Salpetersäure cis-Hexahydroterephthalsäure, wodurch Formel I bewiesen ist.



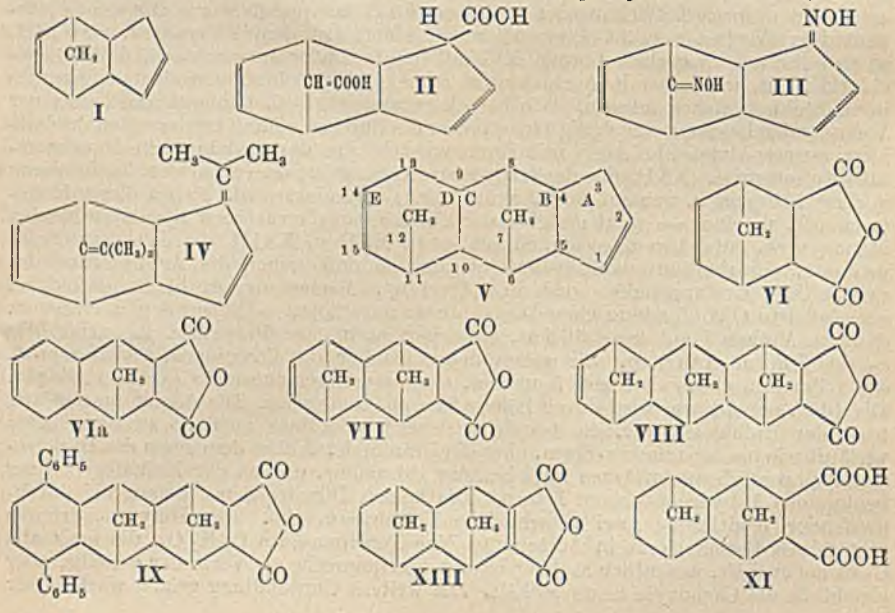
Versuche. *Dihydrobiscyclohexadien*, $C_{12}H_{18}$ (II). Aus I mit Palladiumkolloid u. der berechneten Menge H_2 in A. Kp.$_{16}$ 107—108°. Riecht terpenartig. — *Enollacton* V, $C_{11}H_{14}O_2$. Aus dem vorigen mit Permanganat in reinem Aceton; Behandlung des Rohprod. mit sd. Acetanhydrid; Dest. bei Kp.$_{11}$ 160—190°. Aus PAc. Blättchen, F. 68—69°. Entfärbt Permanganat sofort. Rauchende HNO_3 in Eg. gibt *cis-Hexahydroterephthalsäure*, $C_8H_{12}O_4$, aus W. Nadeln, F. 164°. — *Methylesteroxim der Ketosäure* IV, $C_{12}H_{19}O_3N$. Aus dem vorigen durch alkal. Verseifung; Methylierung der rohen öligen ($KMnO_4$ in Aceton nicht mehr entfärbenden) Ketosäure mit Diazomethan; Oximierung des öligen Esters mit Hydroxylaminacetat in A. Aus Bzn. Nadeln, F. 85—86°. (LIEBIGS Ann. **496**. 197—203. 22/7. 1932. Kiel, Univ.) BERGMANN.

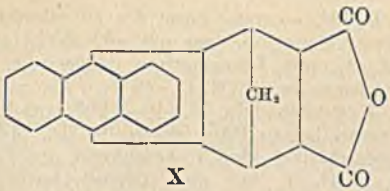
Kurt Alder und **Gerhard Stein**, *Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe.* III. *Über α- und β-Tricyclopentadien.* (Gemeinsam mit **Johannes Reese** und **Wolfgang Grassmann**.) (II. vgl. vorst. Ref.) Die in der I. Mitt. aufgeklärte Umwandlung von Cyclopentadien in sein Dimeres (I) erklärt auch die Struktur einiger dimerer Umwandlungsprodd. des Cyclopentadiens, so die der aus Cyclopentadienkalium u. CO_2 entstehenden Säure (II), die des dimeren Isonitrosocyclopentadiens (III) u. des dimeren Dimethylfulvens (IV). Das ergibt sich in allen Fällen aus der glatten Addition von Phenylazid, die für Bicycloheptensysteme spezif. ist. — Vff. haben vor allem die Bldg. des Tricyclopentadiens untersucht, die sich von der Entstehung des Dimeren insofern prinzipiell unterscheidet, als hier nicht mehr beide Partner konjugierte Systeme enthalten. Neben dem von STAUDINGER u. BRUSON (C. **1926**. I. 3465) entdeckten Trimeren (α-Form) existiert noch eine β-Verb. Daß die Aufnahme des dritten Mol. Cyclopentadien an der linken Doppelbindung von I erfolgt (V), wurde zunächst aus deren besonderer Rk.-Fähigkeit geschlossen. In der Tat gibt das bicycloheptenartige, aus Cyclopentadien u. Maleinsäureanhydrid entstehende Gebilde VI mit Butadien, Isopren u. 1,4-Diphenylbutadien gemäß Schema VI a Additionsprodd. (der Beweis für 1,4-Addition wird für den Fall des α-Tricyclopentadiens unten geliefert). Bei diesen Additionen verschwindet das reaktionsfähige System. Verwendet man aber als Dienkomponente Cyclopentadien, so entsteht immer wieder eine additionsfähige Stelle: VI gibt daher mit dem letztgenannten KW-stoff nicht nur das Additionsprod. VII, sondern weiterhin mit Cyclo-

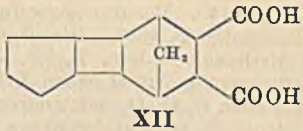
pentadien VIII, mit 1,4-Diphenylbutadien IX. Übrigens kann VI auch Anthracen unter Bldg. von X addieren. —Rein formal könnte von Dicyclopentadien I das dritte Mol. Cyclopentadien auch an der rechten Doppelbindung aufgenommen werden. Daß das nicht der Fall ist, wird folgendermaßen gezeigt: VII ist ein einfach ungesätt. Säureanhydrid, das nach der Hydrierung u. Hydrolyse eine Säure liefert, die Formel XI besitzen muß, wenn Formel VII richtig ist, Formel XII hat, wenn VI das Cyclopentadien durch 1,2-Addition aufnimmt. Ihre Bromierung gibt erwartungsgemäß ein Dibromsubstitutionsprod., daneben aber eine ungesätt. Säure, offenbar XIII, die bei der Oxydation dieselbe Dicarbonsäure $C_{12}H_{16}O_4$ liefert, die auch aus partiell hydriertem Tricyclopentadien zu erhalten ist. Daraus ergibt sich, daß I das dritte Mol. Dien an der linken Doppelbindung aufnimmt. Zusammen mit der Tatsache, daß das Trimere 4 Atome Wasserstoff addiert, der Additionsfähigkeit gegenüber Phenylazid u. den Ergebnissen des oxydativen Abbaus des dihydrierten Trimeren beweist das eindeutig Formel V. — Das Trimere nimmt glatt 2 Atome H auf; das Dihydroderiv. läßt sich über sein Dibromid leicht reinigen; es addiert Phenylazid nicht, hat also seine linke Doppelbindung (in V) verloren. Energ. Oxydation mit Permanganat liefert die drei Verbb. XIV, XV, XVI. Die *Dicarbonsäure* XIV hat cis-Struktur, da sie leicht ein Anhydrid bildet; sie gibt bei der Verseifung ihres Dimethylesters die trans-Säure, die gleichfalls einen gut krystallisierten Dimethylester besitzt — anders als beim Dihydrodicyclopentadien entsteht die cis-Säure ausschließlich. Die *Oxy-cis-dicarbonsäure* XV enthält wie XIV noch alle C-Atome des Ausgangsmaterials; die Funktion der Sauerstoffatome erhellt aus der Bldg. eines Acetyldimethylesters. Acetylchlorid verwandelt die freie Säure in ein Acetylanhydrid, woraus sich cis-Konfiguration ergibt. Zur Erklärung der Bildung von XV nehmen Vff. an, daß aus der Dihydroverb. von V zunächst über ein Diol durch Dehydrierung das Diketon XVII entsteht, das in geringen Mengen gelegentlich auch gefaßt wurde, worauf Enolisierung, neuerliche Hydratisierung zu XVIII u. Aufspaltung stattfindet. Daß Säure XV nicht etwa Formel XIX besitzt, ergibt sich daraus, daß ihr Dimethylester beim Verseifen mit Na-Äthylat auch nicht partiell umgelagert wird. Überraschend ist, daß sich XV beim Erhitzen in eine Lactonsäure verwandelt, da sich die tertiäre Hydroxyl- u. die ringschließende Carboxylgruppe in trans-Stellung zueinander befinden. Es ist anzunehmen, daß zuerst Dehydratisierung eintritt u. dann Addition des von OH entfernten Carboxyl an die Doppelbindung (XX). Da in dem Zwischenprod. CH_2COOH u. COOH in einer Ebene liegen, kann der neue Lactonring ein cis-Ring sein, u. das freigebliebene Carboxyl hat seine räumliche Anordnung gegenüber XV gewechselt. Die *Dicarbonsäure* XVI entspricht in ihrer Entstehung der Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure aus Dihydrodicyclopentadien (Verlust von 3 C-Atomen!) u. ist ident. mit dem Abbauprod. von XIII, so daß ihr mit Sicherheit Formel XVI zukommt. Dafür spricht auch, daß Acetylchlorid nicht, wohl aber h. Acetanhydrid ein Anhydrid liefert, wonach die Carboxyle in cis-Stellung stehen müssen. Wie bei vielen anderen cycl. Glutarsäuren liefert der Vers. der Umlagerung nur wenig trans-Form, die durch die Fähigkeit zur Monohydratbldg. ausgezeichnet ist. Auch mit Brom entsteht aus der cis-Säure ein Monobromsubstitutionsprod. (XXI), das der trans-Säure entspricht, da es bei der Entbromung in diese übergeht u. von sd. Acetanhydrid nicht verändert wird. Neben dieser Monobromverb. u. einer — wohl erst bei der Aufarbeitung entstehenden entsprechenden Monoxyverb. entstehen ungesätt. Säuren, etwa XXII u. XXIII, die direkt zu Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure aufoxydiert wurden, so daß sicher die Angliederung des dritten Mol. Cyclopentadien auch in 1,4 erfolgt. Bemerkenswert bleibt, daß dabei eine isolierte Olefinbindung einer Diensynthese unterliegt. — Neben dem α-Trimeren, das aus Methanol gut krystallisiert, entstehen noch ölige Präparate, die neben der α- die β-Form enthalten. Sie geben nebeneinander das Phenylazid-Additionsprod. der α-Form u. ein zweites sehr ähnliches, aber davon verschiedenes isomeres Addukt. Die Bldg. der β-Form wird durch höhere Tempp. begünstigt. Die Abtrennung gelang nach der Halbhydrierung, die bei dem Gemisch allerdings nicht so streng selektiv verläuft wie bei der reinen α-Form, über die Dibromide. Neben dem einen des Dihydro-α-tricyclopentadiens entstehen zwei isomere Dibromide, die bei der Enthalogenierung beider das Dihydro-β-trimere liefern. Die beiden Dihydrokörper liefern bei durchgreifender Hydrierung zwei verschiedene Tetrahydroverbb. Das Dihydro-β-trimere gibt mit K-Permanganat in Aceton nur eine Dicarbonsäure $C_{15}H_{20}O_4$, die noch alle C-Atome enthält, wesentlich stabiler ist als die entsprechende Verb. der α-Reihe, aber gleichfalls die Carboxyle in cis enthält. Die weitere Umwandlung gelang wieder über

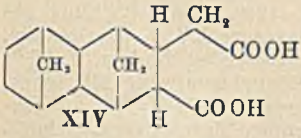
die bei der HELL-VOLHARDschen Bromierung entstehenden ungesätt. Nebenprodd., deren Abbau zur Dicarbonsäure $C_{12}H_{16}O_4$ führte. Diese ist ident. mit der Säure XVI, woraus folgt, daß α- u. β-Tricyclopentadien stereomer sind, daß die zehn C-Atome 6 bis 15 (in V) in beiden Verbb. strukturell u. ster. gleichwertig sind u. daß — da an C_1, C_2 u. C_3 Isomerie nicht möglich ist — die Isomerie durch C_4 u. C_5 bedingt ist. A priori können Ring A u. B zueinander trans-Stellung oder zwei cis-Stellungen besitzen (Ring A auf der gleichen Seite der Ringebene B wie die Brücke zwischen B u. C oder nicht). Trans-Stellung scheidet aus, weil die beiden Säuren $C_{15}H_{20}O_4$ beide cis-Formen sind u. bei der ster. Umlagerung voneinander verschiedene trans-Säuren liefern. α- u. β-Trimeres repräsentieren die beiden cis-Verknüpfungen der Ringe A u. B. Über die ster. Anordnung an C_6 bis C_{15} läßt sich noch nichts aussagen; an sich sind vier Isomerenpaare vom Tricyclopentadien möglich. Die aufgefundene Isomerie läßt bereits sicher schließen, daß die isomeren Trimeren durch Addition an zwei verschiedene Dicyclopentadiene entstehen — da nachgewiesen werden konnte, daß eine — etwa therm. — Umwandlung des α- in β-Isomeres nicht stattfindet. In der Tat konnte in den Vorläufen der Darst. des β-Trimeren das neue Dimere gefunden werden, worüber noch berichtet werden soll. — Da sowohl α- u. β-Tricyclopentadien wie das Additionsprod. VII dieselbe Dicarbonsäure XVI beim Abbau liefern, folgt, daß bei der Addition von Cyclopentadien an das Bicycloheptensystem von vier möglichen Formen stets nur eine u. dieselbe auftritt. — Es wurden schließlich (vgl. nachst. Ref.) die Konfigurationen der oben beschriebenen drei Dibromide des α- bzw. β-Tricyclopentadiens u. des Dihydrodicyclopentadiendibromids durch Dipolmessungen sichergestellt. Die letztgenannte Verb., das Dibromid des Dihydro-α- u. das eine des Dihydro-β-trimeren sind cis-Formen (Dipolmoment 3,14; 3,20; 3,18 — ber. unter Annahme eines Winkels von 39° zwischen den Bromvektoren [$\mu = 2{,}0 \times 10^{-18}$] 3,76), das zweite Dibromid des Dihydro-β-trimeren mit dem Moment 1,92 ist eine trans-Form (ber. mit einem Winkel von 125° ist 1,85). Der Kohlenwasserstoffanteil der Moll. spielt — wie gewöhnlich — auch hier keine Rolle für das Dipolmoment.

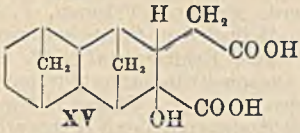
Versuche. *Additionsprod.* **VI a** *aus Butadien und 3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid,* $C_{13}H_{14}O_3$ (VI). Aus den Komponenten in Bzl. bei 140 bis 150° neben kautschukartigen Massen; Isolierung über die entsprechende, bei ca. 190° schmelzende, unbeständige Dicarbonsäure, die mit Acetylchlorid reanhydrisiert wird. Aus Bzn. Nadeln, F. 208°. — *Additionsprod. aus Isopren und 3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäure,* $C_{14}H_{18}O_4$. Wie beim vorigen; Isolierung als Säure. Aus W. Blättchen, F. 151°. — *Verb. aus trans, trans-1,4-Diphenylbutadien und 3,6-Endo-*

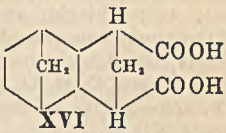


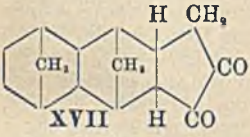

X

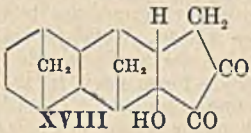

XII

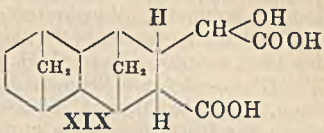

XIV

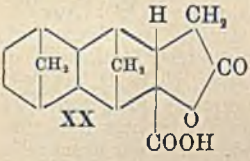

XV

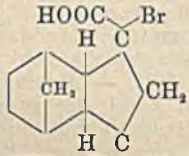

XVI

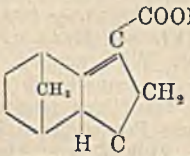

XVII

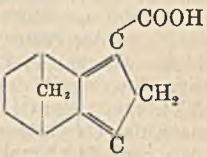

XVIII


XIX


XX


XXI


XXII


XXIII

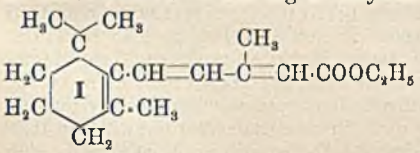
methylen-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäuredimethylester, $C_{27}H_{28}O_4$. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 145° (8 Stdn.); Veresterung des wl., aus Chlf. mit Essigester fällbaren, bei 290° schmelzenden Primärprod. mit HCl-Gas in Methanol. Aus Methanol F. 170—171°. — *Additionsprod.* VII *aus Cyclopentadien und 3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid*, $C_{14}H_{14}O_3$. Aus den Komponenten in Bzl. bei 140—150°. Aus Essigester Nadeln, F. 178°. — *Additionsprod.* VIII *aus Cyclopentadien und* VII, $C_{19}H_{20}O_3$. Aus VI u. viel Cyclopentadien in Bzl. bei 150—160° (20 Stdn.). Aus Essigester Nadeln, F. 280°. — *Additionsprod.* IX *aus trans, trans-1,4-Diphenylbutadien und* VII, $C_{30}H_{28}O_3$. Aus den Komponenten 8 Stdn. bei 140°. Aus Essigester quadrat. Krystalle, F. 301°. — *Additionsverb. aus trans, trans-1,4-Diphenylbutadien und α-Tricyclopentadien*, $C_{31}H_{32}$. Aus den Komponenten 12 Stdn. bei 150°. Aus Essigester oder Eg. F. 206 bis 208°. — *Additionsprod.* X *aus Anthracen und 3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-o-phthalsäuredimethylester*, $C_{25}H_{24}O_4$. Aus den Komponenten (Anthracen u. VI) bei 170° (8 Stdn.); Behandlung des aus Essigsäureanhydrid krystallisierten, oberhalb 355° schmelzenden Additionsprod. mit Methanol u. HCl-Gas. Aus Methanol Prismen, F. 230°. — *Dihydro-α-tricyclopentadien*, $C_{15}H_{20}$. Aus dem α-Tricyclopentadien, für das eine genaue Vorschrift gegeben wird (Reinigung aus Methanol, F. 68°), in Methanol mit Pd-Kolloid u. der berechneten Wasserstoffmenge. Kp.$_{13}$ 145—146°; F. 36°. — *Dihydro-α-tricyclopentadien-cis-dibromid*, $C_{15}H_{20}Br_2$. Aus dem vorigen mit Brom in Chlf. Aus PAe. Nadeln, F. 107°. Zinkstaub in A. liefert quantitativ das Dihydro-α-trimere zurück. — *Tetrahydro-α-tricyclopentadien*, $C_{15}H_{22}$. Aus der Dihydroverb. in Methanol mit Palladiumkolloid u. Wasserstoff. Aus Methanol, F. 49°. — *Dicarbonsäure $C_{12}H_{16}O_4$* (XVI). Durch Oxydation des Dihydro-α-tricyclopentadiens in Aceton mit K-Permanganat; als erster (mit Ä.) aus den sirupösen sauren Rk.-Prodd. krystallisierender Anteil. Aus Essigester Prismen, F. 216—217°. *Anhydrid*, $C_{12}H_{14}O_3$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, aus Essigester Prismen, F. 154°. *Dimethylester*, $C_{14}H_{20}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, aus PAe. Krystallblöcke, F. 74°. — *trans-Form der Dicarbonsäure*, $C_{12}H_{16}O_4 \cdot H_2O$ (XVI). Aus der cis-Säure mit konz. HCl bei 200° (20 Stdn. im Rohr) in geringer Menge; als in Essigester ll. Anteil. Quadrat. Prismen, F. 226°. *Dimethylester*, $C_{14}H_{20}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, aus verd. Methanol Nadeln, F. 96°. — *Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_4$ (XIV). Neben XVI als weiterhin zunächst krystallisierender Anteil. Aus viel W. oder Acetonitril Blättchen, F. 183°. *Anhydrid*, $C_{15}H_{18}O_3$, mit h. Acetylchlorid dargestellt, aus Bzn. Blättchen, F. 151°. *Dimethylester*, $C_{17}H_{21}O_4$,

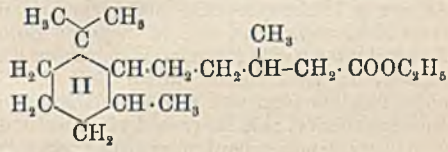
mit Diazomethan dargestellt, aus Methanol F. 46°. — *trans-Form der Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_4$ (XIV). Bei der Verseifung des vorst. Dimethylesters mit sd. Methylatlsg. Aus Essigester F. 186°. *Dimethylester*, $C_{17}H_{24}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, aus verd. Methanol Nadeln, F. 50°. — *Oxydicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_5$ (XV). Als zuletzt krystallisierender Anteil neben XIV u. XVI. Krystallnadeln, F. 110—120° (unscharf). *Dimethylester*, $C_{17}H_{24}O_5$, mit Diazomethan dargestellt, aus PAe. Blöcke, F. 73°. *Acetylanhydrid*, $C_{17}H_{20}O_5$, aus der Säure mit sd. Acetanhydrid oder Acetylchlorid, aus Essigester Prismen, F. 204°. *Acetyldimethylester*, $C_{19}H_{26}O_6$, aus dem Dimethylester mit sd. Acetylchlorid, aus verd. Methanol Prismen, F. 128—129°. Die Verseifung des Dimethylesters mit sd. Na-Methylatlsg. führte nur zur Oxysäure XV. — *Lactonsäure*, $C_{15}H_{18}O_4$ (XX). Aus XV durch Erhitzen auf 200°. Aus Essigester Nadeln, F. 206°. *Methylester*, $C_{16}H_{20}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, aus Methanol sechseckige Blättchen, F. 130—131°. — *Dihydroderivat des aus* VI *und Cyclopentadien entstehenden Additionsprod.* VII, $C_{14}H_{16}O_3$. Durch Hydrierung der VII entsprechenden Säure in verd. Sodalsg. mit Pd-Kolloid u. Wasserstoff; Reanhydrisierung der hydrierten (cis-) Säure — aus Essigester Nadeln, F. 174° (Zers.) — mit sd. Acetylchlorid. Aus Bzn. Nadeln, F. 159 bis 160°. — *trans-Säure*, $C_{14}H_{18}O_4$. Aus der cis-Form mit HCl bei 180—200°. Aus W. F. 247°. — Bei der Bromierung der cis-Form nach Hell u. Volhard entsteht eine *Verb.* $C_{14}H_{14}Br_2O_3$, aus Essigester unansehnliche Krystalle vom unscharfen F. 173°, u. (in der Mutterlauge) ein ungesätt. öliger Anteil, dessen Oxydation mit Permanganat in Aceton die Säure XVI liefert. — *trans-Monobromsäure*, $C_{12}H_{15}O_4Br$ (XXI). Aus der cis-Form der Säure XVI nach Hell u. Volhard; als sodal. Anteil. Aus Acetonitril kleine Blöcke, F. 245°. Wird von sd. Acetanhydrid nicht verändert; Zinkstaub u. Eg. gibt das Hydrat der trans-Form von XVI. — *Monooxysäure*, $C_{12}H_{16}O_5$ (entspr. XXI, statt Br : OH). Im öligen neutralen Anteil der Bromierungsprodd. von XVI nach der Oxydation mit Permanganat in Aceton als in saurem W. leichter l. Verbb. Aus verd. Methanol F. 240° (Zers.). Als in saurem W. wl. Prod. wurde ein bromfreies Gemisch einer einfach u. einer zweifach ungesätt. Säure (wohl XXII u. XXIII) erhalten, das sich nach dem Umlösen aus Eg. bei 290° zersetzt. Die direkte Oxydation des öligen neutralen Anteils mit Permanganat in Aceton führt (nach Behandlung mit Acetanhydrid) zum Cyclopentan-1,3-dicarbonsäureanhydrid, aus Bzn. F. 161°. — Zur Anreicherung von *β-Tricyclopentadien* wird reines Dimeres im Rohr 20 Stdn. auf 170° erhitzt; sein Gemisch mit α-Verb., das erst in Kältemischung erstarrt, bleibt beim Auskrystallisieren der α-Form aus Methanol in der Mutterlauge. Kp.$_{15}$ 137 bis 145°. — *Additionsprod. aus β-Tricyclopentadien und Phenylazid*, $C_{21}H_{23}N_3$. Neben dem in feinen Nadeln krystallisierenden α-Isomeren als kompakte Krystalle aus Essigester. Nach wiederholter Reinigung spitze, breite Nadeln, F. 196°. — *trans-Dihydro-β-tricyclopentadiendibromid*, $C_{15}H_{20}Br_2$. Durch partielle Hydrierung obigen Gemischs u. Bromierung des Prod. (Kp.$_{15}$ 150—153°; erstarrt in der Vorlage) in Chlf. Krystalle aus PAe., in klaren, kompakten Krystallen, F. 106°. — *cis-Dihydro-β-tricyclopentadiendibromid*, $C_{15}H_{20}Br_2$. Neben dem vorigen u. den langen Nadeln des cis-Dihydro-α-dibromids als klare, gestreckte Prismen, aus PAe. F. 123—124°. — *Dihydro-β-tricyclopentadien*, $C_{15}H_{20}$. Aus den Dibromiden mit Zinkstaub in sd. A. Aus Methanol Blättchen, F. 88—89°, die mit Brom wieder beide Dibromide liefern. — *Tetrahydro-β-tricyclopentadien*, $C_{15}H_{22}$. Aus dem vorigen mit Pd-Kolloid u. H_2 in A. Aus Methanol Blättchen, F. 99—100°. — *β-Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_4$ (strukturell XIV). Aus Dihydro-β-tricyclopentadien mit Permanganat in Aceton. Aus Eg. Nadeln, F. 207°. *Anhydrid*, $C_{15}H_{18}O_3$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, aus Bzn. Plättchen, F. 110—111°. *Dimethylester*, $C_{17}H_{24}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, aus PAe. Nadeln, F. 108—109°. Bromierung der Säure nach Hell-Volhard, Behandlung des sirupösen Prod. mit alkoh. KOH u. anschließende Oxydation der angesäuerten, vom A. befreiten wss. Rk.-Lsg. mit K-Permaganat gibt die Säure $C_{12}H_{16}O_4$ (XVI). — *trans-Form der β-Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_4$. Aus dem vorst. Dimethylester mit sd. Na-Methylatlsg. Aus verd. Methanol Nadeln, F. 223° (nicht ganz scharf). *Dimethylester*, $C_{17}H_{24}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, aus verd. Methanol Nadeln, F. 57°. — Es wird noch beschrieben das *Additionsprod. aus Tetracyclopentadien und Phenylazid*, $C_{26}H_{29}N_3$, aus Essigester Nadeln, F. 222°. (Liebigs Ann. **496**. 204—51. 22/7. 1932. Kiel, Univ.) Bergmann.

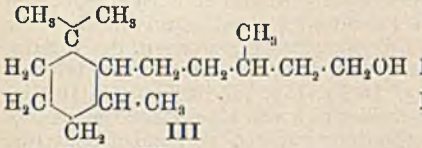
H. L. Donle, *Konfigurationsbestimmung mittels Messung der Dipolmomente bei cis-trans-Isomerie an einigen cyclischen Dibromiden.* Für 1,2-Dihalogenderivv. des (ebenen!) Cyclopentans lassen sich die zu erwartenden Dipolmomente der cis- u. trans-Formen vorausberechnen, da die C-Hal-Momente ersterenfalls einen Winkel von 39°,

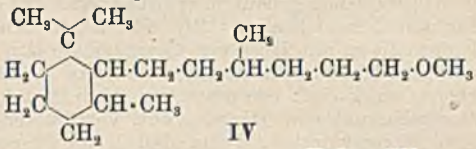
letzterenfalls einen solchen von 125° einschließen. Für Bromverbb. (Gruppenmoment $2{,}00 \times 10^{-18}$) soll die cis-Form das Moment 3,76, die trans-Verb. das Moment 1,85 haben. Vf. hat nach der Methode der Konz.-Abhängigkeit der Polarisation in Bzl.-Lsg. die Dipolmomente von folgenden Substanzen (ALDER u. STEIN, vgl. vorst. Ref.) bestimmt: cis-Dibromid des Dihydro-α-tricyclopentadiens (3,20), cis-Dibromid des Dihydro-β-tricyclopentadiens (3,18), trans-Dibromid des letzteren (1,92), cis-Dibromid des Dihydrodicyclopentadiens (3,14). Daß der KW-stoffrest keinen wesentlichen Anteil am Moment hat, ergibt sich aus der Feststellung, daß das Moment des Dihydro-β-tricyclopentadiens jedenfalls kleiner ist als 0,52. Die Abweichungen der gefundenen Werte vom theoret. Moment sind auf die wechselseitige Beeinflussung der Halogenmomente zurückzuführen. — Die vier untersuchten Dibromide wurden auch (in Hexan) auf ihre Ultraviolettabsorption untersucht. Während die Absorption der cis-Verbb. für $\log k = 0$ bei 38 000 cm^{-1} liegt, absorbiert das untersuchte trans-Bromid mit gleichem $\log k$ schon bei 35 000 cm^{-1}. Daß die trans-Form Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen zeigt, ist von den dihalogenierten Äthylenen her schon längere Zeit bekannt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B **18**. 146—52. Juli 1932.) BERGMANN.

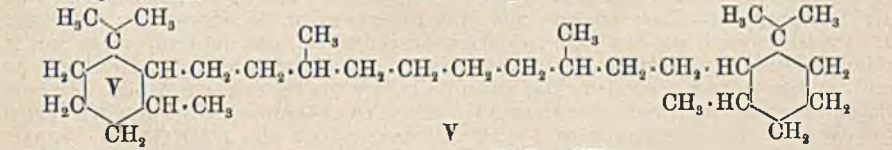
P. Karrer, H. Salomon, R. Morf und **O. Walker**, *Über mehrfach ungesättigte, den β- oder α-Iononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen.* β-Ionon gibt mit Bromessigester u. Zink (REFORMATSKIsche Synthese) den 2-Methyl-4-(1′,1′,3′-trimethyl-2′-cyclohexenyl-(2′))-butadien-(1,3)-carbonsäureäthylester (I), verhält sich also bzgl. der spontanen Wasserstoffabspaltung wie *Benzalaceton* (nach KUHN u. HOFFER, C. **1932**. I. 3050). Tetrahydroionon hingegen liefert den entsprechenden Oxyester. I (wahrscheinlich Isomerengemisch) gibt beim Verseifen eine ölige Säure, aus der ein kleiner Teil in krystalliner Form (F. 125°) abgeschieden werden konnte. I besitzt eine ultraviolette Absorptionsbande mit einem Maximum bei 2790 Å, die Säure zeigt in Heptan das Maximum bei 2770, in A. bei 2900 Å. Vergleich mit dem Schwerpunkt der Bande des Octatrienols (2670) zeigt, daß sich die Konjugation des Carboxyls mit den Äthylendoppelbindungen mehr in Heptan als in A. bemerkbar macht. I gibt bei der katalyt. Hydrierung β-Methyl-δ-(1′,1′,3′-trimethyl-2′-cyclohexyl)valeriansäureester (II), dieser mit Na u. Alkohol den 3-Methyl-5-(1′,1′,3′-trimethyl-2′-cyclohexyl)-pentylalkohol (III). II u. III sieden uneinheitlich, sind also wohl Stereomerengemische. Das III entsprechende Bromid sollte in Form seiner GRIGNARD-Verb. mit Chlormethyläther umgesetzt werden. Jedoch war die Ausbeute an 4-Methyl-6-(1′,1′,3′-trimethyl-2′-cyclohexyl)-hexanol-1-methyläther (IV) sehr gering; ein Hauptprod. war das 3,8-Dimethyl-1,10-di-(1′,3′,3′-trimethyl-2′-cyclohexyl)-decan (V), das als ein cyclisiertes u. hydriertes Squalen Interesse besitzt. — Mit Mg u. Allylbromid liefert α-Ionon den tertiären Alkohol VI,

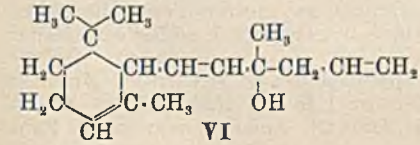


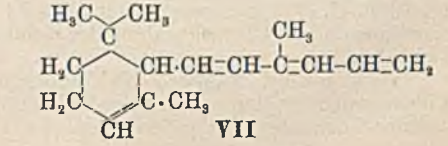












aus dem mit Phenylisocyanat (Enklaar, Chem. Weekblad **9** [1912]. 68) W. abgespalten werden konnte zu 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexatrien (VII). Die Konstitution ergibt sich aus dem Abbau zu Isogeronsäure; CrO_3 ergab 2, K-Permanganat 1 Mol. Essigsäure. β-Ionon scheint mit Allyl-MgBr keinen tertiären Alkohol zu geben.

Versuche. *Ionylidenessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{26}O_2$ (I). Aus β-Ionon, Zink u. Bromessigester in Bzl., Zersetzen mit Essigsäure. Kp.$_7$ 165—168°. $SbCl_3$ in Chlf. färbt je nach der Konz. bräunlich-violett, olivgrün oder blaugrün. — *Ionylidenessigsäure*, $C_{15}H_{22}O_2$. Aus dem vorigen mit k. alkoh. Kalilauge. Kp.$_{0,25}$ 150°. Krystalle z. T. beim Stehen; aus verd. A. F. 125°. — *β-Oxy-β-methyl-γ-(1,1,3-trimethyl-2-cyclohexyl)-valeriansäureäthylester*, $C_{17}H_{32}O_3$. Aus Tetrahydroionon wie oben. Kp.$_{10}$ 178 bis 184°. *Acetylderivat*, $C_{19}H_{34}O_4$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, Kp.$_{10}$ 182—184°. — *Tetrahydroionylessigester*, $C_{17}H_{32}O_2$ (II). Aus I in Eg. mit Platinoxyd u. H_2. Kp.$_8$ 160°. — *β-Tetrahydroionyläthylalkohol*, $C_{15}H_{30}O$ (III). Aus dem vorigen mit Na u. Alkohol. Kp.$_7$ 142—160°. — *Tetrahydrionylessigsäure*, $C_{15}H_{28}O$ (entspr. II). Neben dem vorigen. Kp.$_{0,2}$ 155—162°. *β-Tetrahydroionyläthylbromid*, $C_{15}H_{29}Br$. Aus dem vorigen mit HBr-Gas u. wss. HBr im Bombenrohr. Kp.$_8$ 156—160°. — *Methyl-(γ-tetrahydroionylpropyl-äther* (IV). Aus dem vorigen mit Mg, dann Chlormethyläther. Kp.$_9$ 157°. Wurde nicht ganz rein erhalten. — *1,4-Ditetrahydroionylbutan*, $C_{30}H_{58}$ (V). Neben dem vorigen. Kp.$_{0,025}$ 166—168°. $d^{17,3}_4$ = 0,8860; $n_D^{17,3}$ = 1,48 583. — *4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexadien-(1,5)-ol-(4)*, $C_{16}H_{26}O$ (VI). Aus α-Ionon u. Allylbromid mit Magnesium. Kp.$_9$ 137—140°. — *4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexatrien*, $C_{16}H_{24}$ (VII). Aus dem vorigen durch Kochen mit Phenylisocyanat. Kp.$_{10}$ 127—131°; wasserklare, leichtbewegliche Fl. (Helv. chim. Acta **15**. 878—89. 1/7. 1932. Zürich, Univ.) Bergmann.

J. S. Reichert und **J. A. Nieuwland**, *1,1-Di-p-tolyläthan*. Einleiten von ca. 60 g C_2H_2 während etwa 2 Stdn. in eine Mischung von 606 g Toluol, 70 ccm konz. H_2SO_4 u. 7 g $HgSO_4$ bei 10—15° liefert 1,1-Di-p-tolyläthan, Kp.$_8$ 144—145°, in 60—64% Ausbeute (vgl. C. **1924**. I. 1530). (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 224—26. 1932.) Behrle.

C. F. H. Allen und **S. Converse**, *1,1-Diphenyläthylen*. Zufügen von Essigsäureäthylester in Ä. zu C_6H_5MgBr in Ä. unter Kühlung u. Zers. des Rk.-Prod. mit wss. NH_4Cl-Lsg. ergibt 1,1-Diphenyläthylen in 67—70% Ausbeute (auf Essigester berechnet). (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 221—22. 1932.) Behrle.

Mary S. Lesslie und **E. E. Turner**, *Die Stereochemie 2,2'-disubstituierter Biphenyle.* 1. Mitt. *Die Zerlegung von Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylester in optische Antipoden.* An einem Diphenylmodell mit einem C-Radius von 0,725 u. einem H-Radius von 0,37 zeigt sich, daß, wenn in 2 u. 2' je ein Substituent *X* mit dem Radius 1,18 sitzt, das Molekül e b e n sein kann, weil sich dann die H-Atome in 6 u. 6' mit dem *X* gerade berühren. In Wirklichkeit dürfte diese Konfiguration auch bei noch etwas kleineren *X* nicht möglich sein, weil sich die Atome nicht direkt berühren werden. Daher müssen Biphenylderivv. mit Br (*r* = 1,13) oder Jod (*r* = 1,33) oder Schwefel (*r* zwischen 0,88 u. 1,17) biplanar gebaut u. spaltbar sein. Aus dem S—O-Abstand im K_2SO_4 ergibt sich für den Schwefelradius 0,94. Vff. haben den Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylester hergestellt u. mit Hilfe von Camphersulfosäure die akt. Basen gewonnen, deren Salze sich sehr leicht racemisieren, die aber in Aceton 3 Tage lang opt. unverändert blieben, ebenso auf Zusatz von etwas Py. 24 Stdn. lang. In Py.-Lsg. bei 100° tritt in 10 Min. Racemisierung ein. Die neue akt. Verb. unterscheidet sich von allen bisher bekannten akt. Biphenylderivv. darin, daß 1. nur 2 ortho-Substituenten vorhanden sind (die 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-dicarbonsäure von Meisenheimer u. Beiszwenger, C. **1932**. I. 1783 ist dadurch vor den Biphenylderivv. ausgezeichnet, daß die Gruppen in 8 u. 8' räumlich starr festgelegt sind), u. 2. die orthoständigen (Schwefel-) Atome ihrerseits an 3 andere Atome gebunden sind, wodurch anders als bei einem S-Atom, das zwei Sauerstoffatome trägt (oder bei einer NH_2- oder COOH-Gruppe), ein Vorbeischwingen am Wasserstoff unmöglich wird. — Die Rechenmethode von Stanley u. Adams (C. **1930**. II. 391) ist theoret. nicht glücklich gewählt u. hat nur Sinn, wenn die „Interferenzabstände" (Überschneidung der o-Substituenten) beträchtlich größer oder kleiner sind als 2,9 Å.

Versuche. *2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäurephenylester*, $C_{12}H_8O_5NClS$. Aus dem Chlorid mit Phenol u. wasserfreier Soda bei 100°. Aus PAe.-Bzl. Nadeln, F. 92—93°. — *2-Chlor-5-aminobenzolsulfosäurephenylester*, $C_{12}H_{10}O_3NClS$. Aus dem vorigen mit Zinn-

chlorür in Eg.-HCl. Aus wss. A. Nädelchen, F. 75—76°. — *2-Jod-5-nitrobenzolsulfosäure*, $C_6H_4O_5NJS$. Aus diazotierter p-Nitroanilin-2-sulfosäure u. KJ. Das Na-Salz reagierte nicht mit Cu in sd. W. — *2-Jod-5-nitrobenzolsulfochlorid*, $C_6H_3O_4NClJS$. Aus dem Na-Salz der Säure mit PCl_5. Tafeln aus Essigsäure, F. 122—123°. — *2-Jod-5-nitrobenzolsulfosäurephenylester*, $C_{12}H_8O_5NJS$. Aus dem Clorid, Phenol u. wasserfreier Soda. Aus A. Nadeln, F. 128—129°. — *4,4'-Dinitrobiphenyl-2,2'-disulfosäurediphenylester*, $C_{24}H_{16}O_{10}N_2S_2$. Aus dem vorigen mit Cu-Bronze bei 205° oder aus 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäurephenylester mit Cu-Bronze bei 275°. Aus A. Nadeln, F. 149—150°. — *Racem. Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylester*, $C_{24}H_{20}O_6N_2S_2$. Aus dem vorigen mit Zinnchlorür in Eg.-HCl. Aus PAe.-Aceton oder Essigester quadrat. Tafeln, F. 226 bis 227°. Beim Vers. der Zerlegung mit 2 Moll. (+)-Camphersulfosäure schied sich in absol. A. entweder das Salz der racem. oder der (—)-Base aus ($[\alpha]_{5791}$ = +24,3 bzw. +15,2°), in absol. Methanol das Salz der racem. oder der (+)-Base ($[\alpha]_{5791}$ = +38,1°). Durch Impfen der alkoh. Lsg. mit dem Salz der (—)-Base konnte die Ausscheidung des partiellen Racemats verhindert werden; doch racemisierte sich das unreine Salz der (—)-Base beim Umkrystallisieren. Aus A. konnte nie das Salz der (+)-Base, aus Methanol nie das der (—)-Base erhalten werden. Analog verhält sich (—)-Camphersulfosäure. — (+)-*Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylester*, $C_{24}H_{20}O_6N_2S_2$. Aus Aceton-PAe. Blättchen, F. 222—223°; $[\alpha]_{5791}$ = +28,0° (in Aceton). — (—)-*Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylester*, $C_{24}H_{20}O_6N_2S_2$. F. 222—223°. $[\alpha]_{5791}$ = —24,6° (in Aceton). (Journ. chem. Soc., London **1932**. 2021—26. Juli. Bedford College, Univ. of London.) BERGMANN.

C. S. Marvel, F. D. Hager und **E. C. Caudle**, *Diphenylessigsäure*. $2^1/_2$stdg. Kochen von 250 ccm Eg., 15 g rotem P u. 5 g J mit 5 g W. u. 100 g Benzilsäure u. Eingießen der filtrierten Rk.-Fl. in 20—25 g $NaHSO_3$ in 1 l W. unter Rühren führt in 94—97% Ausbeute zu Diphenylessigsäure. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 219 bis 220. 1932.) BEHRLE.

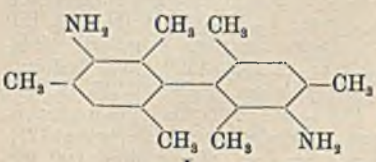
V. Veselý und **F. Štursa**, *Über Monosulfosäuren des 1-Methylnaphthalins*. (Chemické Listy **26**. 209—11. 10/5. 1932. — C. **1931**. II. 996.) MAUTNER.

I. M. Heilbron und **J. S. Heaton**, *9,10-Dibromanthracen*. Die Darst. erfolgt durch Zugeben von 567 g Brom unter Rühren zu einer Suspension von 300 g 80—85%ig. Anthracen in 3 l CCl_4 während $^1/_2$ Stde., langsames Erwärmen auf dem Wasserbad u. schließlich 1-std. Kochen. Ausbeute 83—88%. Nach Reinigung durch Extraktion mit CCl_4, F. 221—222° (korr.). Nach Privatmitteilung von E. DE B. BARNETT wurden durch Umkrystallisieren aus Xylol Proben vom F. 226° (unkorr.) erhalten. (Organic Syntheses. Sammelband **1**. 201—03. 1932.) BEHRLE.

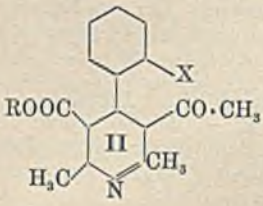
Q. Mingoia, *Über einige neue Phosphinoxyde und phosphinige Säuren mit Pyrrol- und Indolkern*. (Vgl. C. **1930**. I. 3437.) Vf. untersucht die Einw. von $POCl_3$ auf Pyrryl- u. Indolylmagnesiumverbb. Bei der Einw. auf Indolylmagnesiumverbb. bilden sich gleichzeitig trisubstituierte Phosphinoxyde u. disubstituierte phosphinige Säuren. Bei Zusatz von $POCl_3$ zu [2-Methylindolyl-(3)]-magnesiumbromid entsteht sofort ein gelber, in Ä. größtenteils l. Nd. Weiterer Zusatz von $POCl_3$ ergibt eine untere, dichte ölige Schicht, überlagert von einer gelblich opalisierenden äth. Schicht. Nach 20-std. Erhitzen auf dem W.-Bade u. Erkalten wird das Rk.-Prod. mit Eis zers. zu einem dichten rotvioletten Teig. Da die Fl. ausgesprochen sauer reagierte, wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Es entstand eine äth. Schicht, eine wss. Schicht u. ein in W. u. Ä. unl. Rückstand. Aus der äth. Schicht wird beim Eindampfen ein rotbrauner, pechartiger Rückstand erhalten, der mit sd. Petroläther ausgewaschen wird, von dem sich ein geringer Teil in Ä. l. Der Rest läßt sich pulverisieren. Aus diesem Rest wird *Tris-[2-methylindolyl-(3)]-phosphinoxyd*, $C_{27}H_{24}ON_3P$ (I), hellviolette Krystalle, F. 170°, erhalten. Aus dem geringen in Ä. l. Teil wird *Tris-[2-methylindolyl-(1)]-phosphinoxyd* (III) gewonnen. Die wss. Mutterlaugen werden mit $NaHCO_3$ neutralisiert, mit Ä. extrahiert, dann mit verd. HCl angesäuert. Der rosa Nd. ergab nach weiterem Reinigen ein schwach rosa Pulver: *bis-[2-methylindolyl-(3)]-phosphinige Säure*, $C_{18}H_{17}O_2N_2P$ (II); F. 159 bis 160°. *NH_4-Salz. Pb-Salz*, $PbC_{36}H_{32}O_4N_4P_2$. Analog wurden erhalten: *Tris-[indolyl-(3)]-phosphinoxyd*, $C_{24}H_{18}ON_3P$, mkr. Pulver, F. 138—140°, aus Indolylmagnesiumbromid mit $POCl_3$. *Bis-[indolyl-(3)]-phosphinige Säure*, $C_{16}H_{13}O_2N_2P$. *Ag-Salz*, $AgC_{16}H_{12}O_2N_2P$. — Bei der Einw. von $POCl_3$ auf Pyrrylmagnesiumverbb. entsteht außer dem Hauptprod.: *phosporhaltigem Pyrrolschwarz*, *bis-[pyrryl-(2)] phosphinige Säure*, $C_8H_9O_2N_2P$ (IV); verbrennt ohne zu schmelzen. (Gazz. chim. Ital. **62**. 333—42. Mai 1932. Pavia, Univ.) FIEDLER.

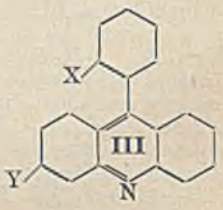
Q. Mingoia, *Über antimonhaltige Derivate des Pyrrols und der Indole.* In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. **1930**. I. 3309) kuppelt Vf. *diazotierte 4-Aminophenylstibinsäure* (*Stibanilsäure*) mit *Pyrrol* u. *Indolen*. Die Darst. der *Stibanilsäure*, die Vf. nach der Methode von I. G. Farben, vgl. C. **1931**. I. 361, mit geringen Modifikationen ausführt, wird genau beschrieben. Die Kupplung der in salzsaurer Lsg. mit Na-Nitrit diazotierten Stibanilsäure mit Pyrrol in alkal. Lsg. führt zu *4-[Pyrrol-(2)-azo]-phenylstibinsäure*, $C_{10}H_{10}O_3N_3Sb$ (I); feines schwarzes Pulver, verbrennt, ohne zu schmelzen. *NH_4-Salz. Pb-Salz*, $PbC_{20}H_{18}O_6N_6Sb_2$. — *4-[Indol-(3)-azo]-phenylstibinsäure*, $C_{14}H_{12}O_3 \cdot N_3Sb$, analog durch Kuppeln von Stibanilsäure mit Indol in verd. alkoh. Alkali. Rotbraunes Pulver, verbrennt unter Feuererscheinung, ohne zu schmelzen. *NH_4-Salz. Ag-Salz*, $AgC_{14}H_{11}O_3N_3Sb$. — *4-[2-Methylindol-(3)-azo]-phenylstibinsäure*, $C_{15}H_{14}O_3N_3Sb$, orangerotes Pulver, schmilzt nicht. *NH_4-Salz. Ag-Salz*, $AgC_{15}H_{13}O_3N_3Sb$. *4-[3-Methylindol-(2)-azo]-phenylstibinsäure*, $C_{15}H_{14}O_3N_3Sb$, rotbraunes Pulver, verbrennt, ohne zu schmelzen. *NH_4-Salz. Pb-Salz*, $PbC_{30}H_{26}O_6N_6Sb_2$. (Gazz. chim. Ital. **62**. 343—50. Mai 1932. Pavia, Univ.) Fiedler.

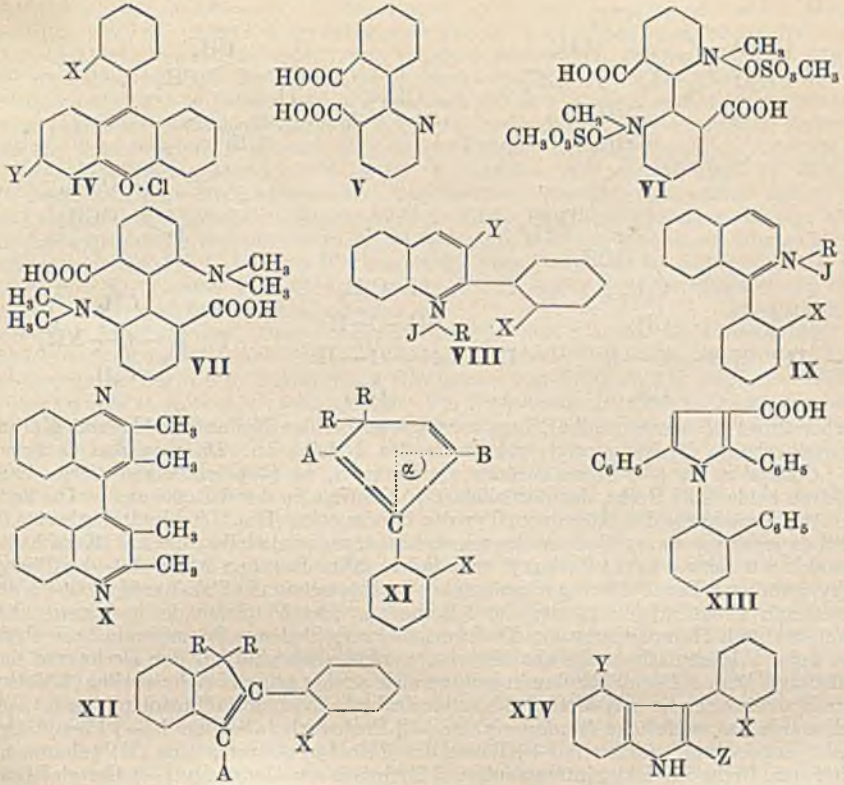
Alice Jean Chalmers, Francis Lions und **Alan Owen Robson**, *Zweikernisomerie vom Biphenyltypus.* I. Mitt. Vff. geben zunächst eine eingehende Diskussion des bisher bzgl. der Biphenylisomerien gesammelten Materials. Daß der Grund dieser Isomerien in der Raumbeanspruchung, nicht in den elektr. Eigg. der ortho-Substituenten zu suchen ist, schließen Vff. daraus, daß Diaminodimesityl (I) nach Moyer u. Adams (C. **1929**. I. 1819) in nicht racemisierbare Antipoden zerlegbar ist. Bzgl. des Begriffs der Raumbeanspruchung der Substituenten schließen Vff. sich gleichfalls der Auffassung von Adams an. — Vff. erwarten neue Erkenntnis von der Unters. heterocycl., biphenylähnlicher Systeme (vgl. die versuchte Zerlegung der 3-o-Nitrophenylindol-2-carbonsäure, Kermack u. Slater, C. **1928**. I. 1420), z. B. von Derivv. des 2-, 3- u. 4-Phenylpyridins. Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß räumliche Störungen dadurch eintreten, daß der C-N-Abstand geringer ist als der C-C-Abstand. Da sicher ein Pyridinstickstoff nicht einer CH-Gruppe entspricht, ist es nötig, Pyridiniumverbb. zu verwenden: „Fünfwertiger" Stickstoff ist ja dem Kohlenstoff stereochem. ganz ähnlich. Eine Differenz liegt hier jedoch im Unterschied der Ladungszustände, so daß dem Diphenyl am ähnlichsten das 4-Phenylpyridin sein dürfte. Vff. haben Verss. unternommen, die Hantzschsche Pyridinsynthese auf o-substituierte Benzaldehyde anzuwenden (Bldg. von II), u. führen die schlechten Ausbeuten in diesem Fall (Hinkel u. Madel, C. **1929**. II. 177) auf die in Rede stehenden räumlichen Verhältnisse zurück. Ferner sollen 9-Phenylacridine des Typs III aus Phenyl- u. m-Tolyl-β-naphthylamin (Y = H bzw. CH_3) u. o-substituierten Benzoesäuren u. die analogen 9-Arylxanthyliumsalze (IV) untersucht werden. Bei den Derivv. der 2-Phenylpyridin-halogenalkylate sollte die hindernde Wrkg. der N-haltigen Gruppe von der Größe der Alkylreste abhängen. Vff. haben α-Naphthochinolin zu 2-(o-Carboxyphenyl)-pyridin-3-carbonsäure (V) oxydiert, aber deren Methosulfat über das Strychnin- u. Brucinsalz nicht spalten können. Doch können nach Ansicht der Vff. hier infolge der Anziehung zwischen Stickstoff u. Carboxyl die beiden Ringe doch in einer Ebene liegen, so daß es interessanter wäre, Verb. VI zu untersuchen. Analog besitzen 6,6′-Bis-(dimethylamido)-diphensäure (VII), ihr Jodmethylat, u. das zugehörige Betain theoret. Bedeutung. Entsprechend den Beobachtungen von Kuhn u. Albrecht (C. **1928**. II. 560. 1881) in der Dinaphthyl- u. Dianthrachinonylreihe beabsichtigen Vff., auch Verbb. der Chinolin- u. Isochinolinreihe (VIII, IX) zu untersuchen, insbesondere das 2,3,2′,3′-Tetramethyl-4,4′-dichinolyl (X), das aus 2,3-Dimethyl-4-bromchinolin nach der Methode von Wibaut u. Overhoff (C. **1928**. II. 565) leicht zugänglich sein sollte. Auch bei Kombinationen von Fünf- u. Sechsringen sind analoge Effekte zu erwarten wie beim Biphenyl, doch müssen bei einem phenylierten Cyclopentadien z. B. (XI) die ortho-Substituenten im Fünfring größer sein als im Biphenyl, weil der Abstand zweier ortho-Stellungen im Biphenyl 2,90, in XI 3,03 ist, u.



I



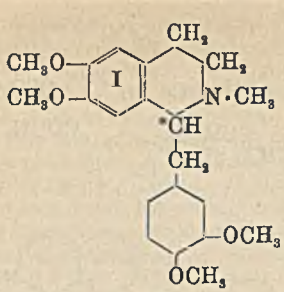


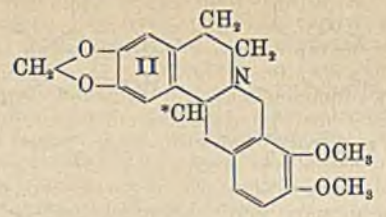


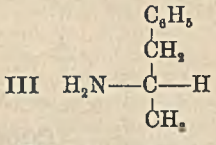
weil überdies in **XI** α 72° (im Biphenyl 60°) beträgt. In **XI** kommt noch die Komplikation hinzu, daß die Valenzwinkel im Fünfring durch die Substituenten R mitbestimmt werden, so daß als passendste Verb. für die Unters. etwa ein Indenderiv. **XII** in Frage käme. Übersichtlicher liegen die Verhältnisse bei N-Phenylpyrrolen, z. B. bei der 1-(o-Biphenylyl)-2,5-diphenylpyrrol-3-carbonsäure (**XIII**) oder einem Indolderiv. von der Form **XIV**.

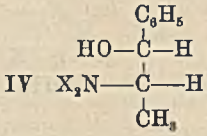
Versuche. *α-Naphthochinolin*, $C_{13}H_9N$. Aus α-Naphthylamin durch Skraupsche Synthese. Reinigung über das Chlorzinkat. Kp. 336—342°; F. 37—38°. — *2-(o-Carboxyphenyl)-pyridin-3-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_4N$ (V). Aus dem vorigen mit alkal. Permanganatlsg. Reinigung über das Ag-Salz. Amorph, F. 238—239° (Zers.). — *Dibrucinsalz des Methosulfats*, $C_{61}H_{67}O_{16}N_5S \cdot 7\,H_2O$. Aus dem amorphen Methosulfat der Säure V in W. u. Brucin. Krystalle einheitlich. Zers.-Punkt 235°; $[\alpha]_D = -26{,}8°$. — *Distrychninsalz des Methosulfats*, $C_{57}H_{59}O_{12}N_5S$. Darst. analog. Oktaeder, Dunkelfärbung bei 205°, kein Schmelzen. $[\alpha]_D = -23{,}4$ bis $-25{,}1°$ (beim Vers. der Fraktionierung). (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales **64**. 320—36. Sydney, Univ., Dept. of Organic Chemistry.) Bergmann.

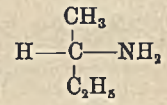
Wolfgang Leithe, *Das optische Drehungsvermögen und die Konfiguration natürlicher Basen.* Zusammenfassender Vortrag. — Wie theoret. zu erwarten, besteht — wenigstens bei einfachen Substanzen — eine Parallelität zwischen Refraktion u. Drehung. So steigt in der Reihe sek. Butylamin—sek. Butyläthylamin—sek. Butyldiäthylamin die Atomrefraktion des N von 2,28 über 2,45 auf 2,54, das molare Drehungsvermögen von 5,7- über 18,2 auf 115,2. Die Drehungsänderung ist also eine Wrkg. der geänderten opt. Eigg. des N-haltigen Substituenten. So ist zu verstehen, daß gleiche chem. Veränderungen an den charakterist. Substituenten (bas. oder saure Gruppe) konfigurativ analoger Substanzen gleiche Änderungen des Drehvermögens bewirken, was schon längst empir. verwendet worden ist. — Für die konfigurative Zuordnung der natürlichen Basen wählt Vf. die Aminosäuren als Bezugssubstanz. Da die (+)-Pipecolinsäure (Piperidin-α-











carbonsäure) in saurer u. alkal. Lsg. verringerte, bei der Hydantoinbldg. mit Kaliumcyanat erhöhte Drehung zeigt, gehört sie der d-Reihe an. Da man das natürliche (+)-*Conhydrin* zu (—)-Pipecolinsäure oxydieren u. zu (—)-*Coniin* reduzieren kann, gehören beide der l-Reihe, das natürliche (+)-*Coniin* also der d-Reihe an. — Die konfigurative Zuordnung der Basen vom Typ des Landanosins (I) u. Tetrahydroberberins (II) wird dadurch erschwert, daß am Asymmetriezentrum unmittelbar ein Bzl.-Kern haftet, der sich nur schwer in ein Carboxyl verwandeln läßt. Dagegen läßt sich (—)-α-Phenyläthylamin nach Benzoylierung u. geeigneter Reaktivierung des Bzl.-Kerns zu l-(+)-Benzoylalanin abbauen, gehört also der l-Reihe an. Der Vergleich der genannten Base erfolgte durch Heranziehung der Drehwerte in verschiedenen Lösungsmm., die ebenso wie beim α-Phenyläthylamin charakterist. veränderlich sind, u. der Drehwerte nach Salzbldg. Dem α-Phenyläthylamin zeigten sich analog seine N-Äthylverbb., 1-Methyltetrahydroisochinolin u. N-Methyl-1-benzyltetrahydroisochinolin (Protolaudanosin); endlich wurde das natürliche *Laudanosin* der (—)-Protoverb., also dem l-(—)-Phenyläthylamin, zugeordnet. Auch die (+)-Basen der *Tetrahydroberberin*reihe (II) gehören alle einer ster. Reihe an. Es ist interessant, daß Hydrastis canadensis nur (—), Corydalis cava nur (+)-Formen liefert, u. daß die einfachen Isochinolinbasen Carnegin u. Pellotin racem. vorkommen. — Bzgl. der *Ephedrinbasen* war bekannt, daß alle am zweiten asymm. C die gleiche Konfiguration haben. Die Konfiguration am ersten ergibt sich aus der Tatsache, daß l-(+)-Mandelsäureamid mit Methyl-MgJ nach Oximierung u. Red. (+)-Norephedrin liefert. Ebenso erhält man von d-(—)-Mandelsäure aus (—)-Ephedrin. Alle Basen leiten sich vom (+)-Desoxyephedrin ab (nebenst.), das aus (+)-α-Benzyläthylamin gewonnen werden konnte. Die Konfiguration des letzteren wurde nach Hydrierung des Kernes durch Vergleich mit dem hexahydrierten α-Phenyläthylamin sichergestellt: (—)-Phenyläthylamin gibt ebenso wie die (+)-Benzylverb. ein rechtsdrehendes Cyclohexanderiv.; die beiden Cyclohexankörper haben auch nach den sonstigen Methoden ihre gleiche Konfiguration gezeigt. (+)-Benzyläthylamin gehört also zur l-Reihe (demnach III), das (—)-Ephedrin hat Formel IV, die Pseudoephedrine haben H u. OH vertauscht. Überraschenderweise kann das natürliche Phenylalanin (l-Reihe) trotz seines ähnlichen Baues nicht mit dem natürlichen Ephedrin zusammenhängen. Die Regel, daß bei (+)-Basen, wenn die NH_2-Gruppe rechts steht, der kleinere Rest oben, der größere unten angeordnet sein muß, haben bei Alkoholen LEVENE u. HALLER in analoger Weise aufgefunden. Danach muß das (+)-sek.-Butylamin, das als Senföl im Löffelkraut vorkommt, die Konfiguration V besitzen. (Österr. Chemiker-Ztg. **35**. 133—36. 1/8. 1932.) BERGMANN.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{NH \cdot CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_3$

James H. C. Smith, *Carotin.* 4. Mitt. *Die Hydrierung von Carotinpräparaten verschiedener Herkunft, von Dihydrocarotin und von Lycopin.* (3. Mitt. vgl. C. **1931**. II. 247.) Vf. hat wie in der 3. Mitt. für Carotin eine Hydrierungszahl von 10 (d. h. 10 Moll. H_2 pro Mol. Carotin) gefunden. Seine Präparate, die durch Krystallisation aus PAe. oder Py. gereinigt waren, schmolzen, wenn sie aus Mohrrüben stammten, nie oberhalb 178°, wenn sie aus Blätter stammten, jedoch schon nach einmaliger Krystallisation. Für die Isolierung aus Blättern hat Vf. das Verf. von WILLSTÄTTER u. MIEG (LIEBIGS Ann.

355 [1907]. 12) modifiziert; der Prozentgeh. an Carotin betrug (auf Trockengewicht berechnet) bei den Blättern der schwarzen Feigen 0,0024, der Zuckerrübe 0,0015, des Spinats 0,0087, von Alfalfa 0,0017, von Blumenkohl 0,0033 u. der Sonnenblume 0,0111. Bei der Sonnenblume u. dem Spinat wurde beobachtet, daß junge Pflanzen mehr Carotin enthalten als alte. — Dihydrocarotin, das nach der in 3. Mitt. angegebenen Methode in Ä. mit Aluminiumamalgam dargestellt wurde, hatte die Hydrierungszahl 9, Lycopin, das aus Tomatenmark hergestellt war u. den F. 166,7 bzw. 167,9—169,0° (in 2 Präparaten) zeigte, die Hydrierungszahl 13 (vgl. Karrer u. Widmer, C. **1928**. II. 775). — Vf. beschreibt eine Mikrohydriervorr., die Resultate von 2% Genauigkeit liefert, wie an Crotonsäure, Naphthalin, Sorbinsäure u. Stilben als Testsubstanzen gezeigt wird. Als Lösungsmm. wurden verwandt Eg., Cyclohexan, Menthan (gewonnen durch Hydrierung von d-Limonen in Eg. mit Platinoxyd als Katalysator) u. Di-n-butyläther im Gemisch mit Eg. (Journ. biol. Chemistry **96**. 35—51. April 1932. Stanford Univ., California. Carnegie Inst. of Washington.) Bergmann.

H. J. Mc Nicholas, *Das Absorptionsspektrum von Carotin und Xanthophyll im Sichtbaren und im Ultraviolett und die Veränderung durch Oxydation.* Das Absorptionsspektrum von Carotin u. Xanthophyll (Präparate von Schertz, C. **1925**. II. 1283 u. früher) wurde in A. u. Ä. durchgemessen. Die Frequenzen der Banden bilden für jeden Stoff eine regelmäßige Folge; sie konvergieren gegen die niederen Frequenzen nach einem einfachen parabol. Gesetz der Form $\nu - \nu_0 = a\,(n - n_0)^2$, wo ν_0, a u. n_0 Konstanten, n aufeinanderfolgende ganze Zahlen sind. Für Carotin ist $\nu_0 = 480{,}2$, $a = 2{,}57142$, $n_0 = -1/2$, $n = 6, 7, 8 \ldots$, für Xanthophyll $\nu_0 = -93{,}0$, $a = 0{,}42353$, $n_0 = -1/2$, $n = 40, 41, 42 \ldots$. Aus den period. Schwankungen der Intensitäten läßt sich folgern, daß die Verbb. drei benachbarte Bereiche selektiver Absorption besitzen, deren Banden sich z. T. überschneiden. — Bei der Oxydation treten für beide Pigmente die gleichen charakterist. Veränderungen des Spektrums auf, die für je zwei verschiedene definierte Oxydationsstufen sprechen. Bei der Oxydation geht Carotin nicht in Xanthophyll über. In der ersten Oxydationsstufe nimmt die Intensität der 2. Bandengruppe (im mittleren Ultraviolett) beträchtlich zu, ebenso verändern sich einige Intensitäten der beiden anderen Gruppen, aber eine Verschiebung tritt nicht ein. In der zweiten Stufe verschwinden alle Banden des reinen Pigments rasch. Vf. vermutet, daß die von Tswett (Ber. Dtsch. botan. Ges. **24** [1906]. 316. 384) angenommenen Pigmente Xanthophyll α', α'' u. β nur verschiedene Oxydationsstufen des (unoxydierten) Xanthophylls α waren. In der Tat hat Schertz (Plant Physiology **4** [1929]. 337) gefunden, daß anoxydiertes Xanthophyll leichter an $CaCO_3$ adsorbiert wird als reines, was den Ergebnissen der Tswettschen spermatograph. Analyse entspricht. Auch die beiden Stufen der Hydrierung, die Zechmeister (C. **1928**. I. 1970. II. 670. 2028. **1929**. II. 2466) bei der Hydrierung des Carotins u. Xanthophylls beobachtet hat, entsprechen den beiden Stufen der Oxydation. Nur werden bei der Hydrierung zuerst die 9 Doppelbindungen (unter Verschwinden der Farbe) angegriffen, die der Oxydation erst zuletzt unterliegen, während die gegen Wasserstoff stabileren letzten 2 Doppelbindungen Sauerstoff sehr schnell aufnehmen. Nach Ansicht des Vfs. greift die Oxydation zuerst die Doppelbindungen in den Ringen, dann die in den offenen Teilen des Carotin- bzw. Xanthophyllmoleküls an. Die erste Stufe ist möglicherweise reversibel. (Bureau Standards Journ. Res. **7**. 171—93. 1931. Washington.) Bergmann.

J. Weichherz und **H. Marschik**, *Die Löslichkeit des Cholesterins in Lösungsmittelgemischen.* Vff. bestimmen die Löslichkeit von Cholesterin in folgenden Gemischen: Alkohol-Wasser, Dioxan-Wasser, Dioxan-Alkohol, Benzol-Alkohol, Benzol-Hexan, Hexan-Alkohol, Hexan-Dioxan. Vff. versuchen die gefundenen Verhältnisse wenigstens qualitativ zu deuten, da man zur quantitativen Erfassung die Solvatation der Lösungsm.-Moll. u. der Cholesterinmoll. kennen muß u. auch die Möglichkeit zur Bldg. definierter Krystallflüssigkeitsverbb. nicht außer acht lassen darf, wie Vff. solche von Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, n-Amylalkohol u. Furfurol isoliert haben. Lsgg. in Isopropylalkohol verwandeln sich schnell in glasklare Gele, die nach mehreren Wochen in Büschel von dünnen Nadeln übergehen. Solche liefert — ohne Gelstufe — auch Isobutylalkohol, etwas derbere n-Amylalkohol. Noch breiter ist die Furfurolverb. krystallisiert. Die Verbb. verlieren bei erhöhter Temp. Krystallfl. u. Krystallform. — Zur Erklärung der Löslichkeitskurven müssen wenigstens 2 Annahmen gemacht werden: 1. Aus der Ähnlichkeit der Löslichkeits- u. der Polarisationskurven in Gemischen kann gefolgert werden, daß die Kurvenform mit der Assoziation der Lösungsm.-Moll. zusammenhängt, die entweder verstärkend oder kompensierend auf die lösende Kraft wirken kann. 2. Die

verschiedenen Lösungsmittelmoll. können das Cholesterinmol. an verschiedenen Stellen solvatisierend angreifen. — In der Reihe Hexan, Benzol, Dioxan, n-Amylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylalkohol, Methylalkohol, Furfurol, W. steigt die DE. u. sinkt die Löslichkeit von Cholesterin. Eine Ausnahme macht nur das Hexan, das trotz sehr kleiner DE. abnorm wenig löst. Die geringen Abweichungen beim n-Amyl- u. Isobutylalkohol sind durch Bldg. der Mol.-Verbb. hinreichend erklärt. (Biochem. Ztschr. **249**. 312—22. 5/7. 1932. Moskau, Chem.-pharmazeut. Inst.) BERGMANN.

Isidor Morris Heilbron, James Charles Edward Simpson und **Donald Graham Wilkinson**, *Untersuchungen in der Sterinreihe.* 12. Mitt. *Die Oxydation von α-Ergostenol und seinen Derivaten.* (11. Mitt. vgl. C. **1932**. I. 2049.) Die Oxydation von α-Ergostenol mit Chromsäure verläuft etwas abweichend von den Angaben von REINDEL (C. **1928**. II. 2654). Neben relativ wenig α-Ergostenon, das aus dem genannten Alkohol bei der Hochvakuumdestillation mit Kupferbronze glatt erhalten werden kann u. auch bei der Oxydation von α-Ergostenol mit BECKMANNscher Mischung neben viel sauren Prodd. entsteht, u. neben 15—20% sauren Prodd., aus denen eine Säure $C_{22}H_{34}O_4$ oder $C_{23}H_{36}O_4$ herausgearbeitet werden kann, entsteht ein hellcitronengelber Körper (mit *A* bezeichnet) der Formel $C_{22}H_{34}O_2$ oder $C_{21}H_{32}O_2$. Er enthält keine Hydroxyle, da er von Essigsäureanhydrid — bis auf die Entfernung der färbenden Verunreinigung — nicht verändert wird. Annahme eines Äthylenoxydringes scheidet wegen der Indifferenz gegen h. alkoh. Schwefelsäure aus; Semicarbazidacetat u. Hydroxylaminacetat liefern zwar neue Verbb. (F. 275 bzw. 196—198°), die aber kein Semicarbazon bzw. Oxim sind. Auch Bromlauge wirkt nicht ein, hingegen gibt CLEMMENSEN-Reduktion einen KW-stoff, der die LIEBERMANN-BURCHARDsche u. die TORTELLI-JAFFÉsche Farbrk. zeigt, aber sich katalyt. nicht hydrieren läßt, also dieselben inakt. Doppelbindungen besitzt wie α-Ergostenol u. somit wie der Körper *A*, der gleichfalls bei der LIEBERMANN-BURCHARDschen Rk. tief purpurrot wird. — α-Ergostenylacetat gibt mit Chromsäure fast nur neutrale Prodd., aus denen isoliert werden konnte: 1. α-Ergostenonolacetat vom F. 172°, das durch sein Semicarbazon identifiziert u. in α-Ergostenonol übergeführt werden konnte, dessen weitere Oxydation α-Ergostendion u. etwas einer krystallisierten Säure ergab. — 2. Zwei isomere Verbb. $C_{29}H_{46}O_4$ oder $C_{29}H_{44}O_4$ vom F. 214—215° bzw. 134—135°. — 3. Eine fl. Substanz $C_9H_{18}O$, die ein Semicarbazon vom F. 156—158° gibt u. von GUITERAS, NAKAMIYA u. INHOFFEN (C. **1932**. I. 3303) als Dihydrothujaketon erkannt worden ist. — Die Oxydation von α-Ergostenylchlorid gab gleichfalls ein neutrales Öl, aus dem eine Verb. $C_{27}H_{43}O_2Cl$ herausgearbeitet werden konnte; sie gibt ein Monoxim, enthält aber kein Hydroxyl u. dürfte ein Ketonoxyd sein.

Versuche. [Die Formeln basieren noch auf der alten Formel des Ergosterins mit C_{27} statt C_{28} ($C_{27}H_{42}O$ statt $C_{28}H_{44}O$). D. Ref.] *Verb. A*, $C_{21}H_{32}O_2$ oder $C_{22}H_{34}O_2$. Neben α-Ergostenon aus α-Ergostenol u. CrO_3 in Eg. als neutrales Prod. Aus Methanol-PAe., dann A. citronengelbe Nadeln, F. 185°, $[\alpha]_D^{23} = +87°$ (in Chlf.). Entsteht in kleiner Menge auch aus α-Ergostenon u. CrO_3. — KW-stoff $C_{22}H_{38}$. Aus dem vorigen nach CLEMMENSEN. Aus Ä.-Methanol, dann Aceton Prismen, F. 85—86°. — *Dimethylester der Säure* $C_{22}H_{34}O_4$ oder $C_{23}H_{36}O_4$, $C_{24}H_{38}O_4$ oder $C_{25}H_{40}O_4$. Aus dem sauren Anteil der Oxydation von α-Ergostenol; durch Verestern der öligen Säure mit Methanol-H_2SO_4. Aus Methanol Nadeln, F. 211—213°, $[\alpha]_D^{24} = +161°$ (in Chlf.). Entsteht auch bei der Oxydation von α-Ergostenol mit BECKMANNscher Mischung neben α-Ergostenon. — *α-Ergostenon.* Aus α-Ergostenol mit Cu-Bronze im Hochvakuum; Kp.$_1$ 240 bis 260°. Aus Ä.-Methanol, dann Aceton Nadeln, F. 130°; *Benzalderiv.*, F. 161—162°. — *α-Ergostenonolacetat*, $C_{29}H_{46}O_3$. Aus α-Ergostenolacetat mit CrO_3 u. Eg. Aus A. hellgelbe Tafeln, F. 170—171°. *Semicarbazon*, $C_{30}H_{49}O_3N_3$, mit Semicarbazidacetat in Ä.-A., aus A. Nadeln, F. 199—200°. — *α-Ergostenonol*, $C_{27}H_{44}O_2$. Aus dem vorigen mit methylalkoh. Natronlauge. Aus A. Nadeln, F. 155—156°. Gibt bei der Acetylierung das Acetat farblos. — *α-Ergostendion*, $C_{27}H_{42}O_2$. Aus dem vorigen mit Chromsäure. Aus A. Tafeln, F. 183°. — *Verb.* $C_{29}H_{44}O_4$ oder $C_{29}H_{46}O_4$ *vom F. 134—135°.* Aus den Filtraten von α-Ergostenonolacetat. Aus A. Prismen. — *Verb.* $C_{29}H_{44}O_4$ oder $C_{29}H_{46}O_4$ *vom F. 214—215°.* Neben α-Ergostenonolacetat u. dem vorigen. Aus A. Tafeln. — *Dihydrothujaketon*, $C_9H_{18}O$. Neben dem vorigen als wasserdampfflüchtiger Anteil u. aus den Oxydationsrückständen durch neuerliche Oxydation. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{21}ON_3$, aus Methanol Nadeln, F. 156—158°. — *Verb.* $C_{27}H_{43}O_2Cl$. Aus α-Ergostenylchlorid mit CrO_3 in Eg. Aus A. Tafeln, F. 217°. *Oxim*, $C_{27}H_{44}O_2NCl$, mit Hydroxylaminacetat dargestellt, aus A. Nadeln, F. 190°. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1699—1705. Juni. Liverpool, Univ.) BERGMANN.

Isidor Morris Heilbron, Frank Stuart Spring und **Eric Taylor Webster**, *Untersuchungen in der Sterinreihe.* 13. Mitt. *Kohlenwasserstoffe der Ergosterinreihe.* (12. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Zu den bisher bekannten Ergosterin-KW-stoffen *allo-α-Ergostan* (Reindel u. Walter, C. **1928**. I. 1777; Reindel u. Delzel, C. **1930**. I. 2103) — von Vff. als Ergostan bezeichnet — u. den beiden *Ergotetraenen* (Rygh, C. **1930**. I. 840; Stoll, C. **1931**. II. 3616) stellen Vff. einige neue dar: aus Ergostadienylchlorid mit Na u. Amylalkohol oder aus α-Ergostadienon bei der Clemmensen-Reduktion entsteht α-Ergostadien, F. 124—125°, das schon Reindel u. Walter unrein in Händen gehabt haben dürften. α-Ergostadien gibt mit HCl β-Ergostadien vom F. 66—67°, bei der Hydrierung α-Ergosten (F. 77—78°), das auch aus α-Ergostenylchlorid u. α-Ergostenon wie oben dargestellt wurde u. nicht mit $SbCl_3$ u. dem Rosenheimschen Reagens, wohl aber nach Tortelli-Jaffé eine Farbrk. gibt. Mit Mercuriacetat in alkoh. Essigsäure gibt Ergostadien Ergostatrien-*D* (F. 134—135°), das auch aus Ergostatrienon-*D* nach Clemmensen zugänglich ist u. dieselben charakterist. Absorptionsbanden bei 235, 243 u. 252 $\mu\mu$ zeigt wie Ergostatrienon-*D* u. Ergosterin-*D* (Heilbron, Johnstone u. Spring, C. **1930**. I. 1157). Ergostatrienon-*D* wird besser als aus Dehydroergosterin mit Nickel aus α-Ergostadienon mit Mercuriacetat hergestellt.

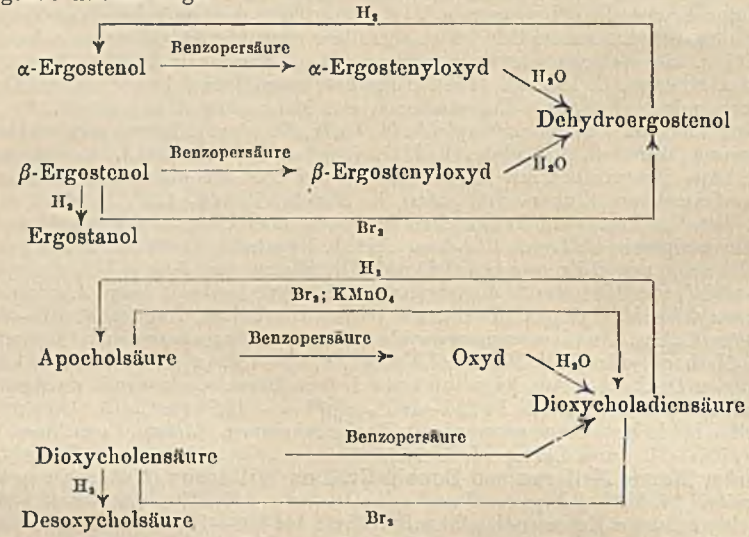
Versuche. *α-Ergostadienylchlorid*, $C_{27}H_{43}Cl$. Aus α-Dihydroergosterin durch Chlorierung. Aus Bzl.-A. Nadeln, F. 137°, $[\alpha]_D^{22} = -7°$ (in Chlf.). — *α-Ergostadien*, $C_{27}H_{44}$. Aus dem vorigen mit Na in Amylalkohol oder aus α-Ergostadienon in Xylol mit amalgamiertem Zink u. HCl. Aus A. Nadeln, F. 124—125°, $[\alpha]_D^{22} = -10°$ (in Chlf.). Mit dem Tortelli-Jafféschen Reagens grüner Ring. — *β-Ergostadien*, $C_{27}H_{44}$. Aus dem vorigen in Chlf. mit HCl-Gas. Aus A. Krystalle, F. 66—67°, $[\alpha]_D^{22} = -33°$. Entsteht auch aus β-Ergostadienylchlorid (Öl; Darst. aus dem β-Dihydroergosterin, F. 123—124°, von Heilbron, Johnstone u. Spring, l. c.) mit Na u. Amylalkohol. — *α-Ergostenylchlorid*, $C_{27}H_{45}Cl$. Darst. wie oben. Aus Bzl.-A. Nadeln, F. 109—110°. — *α-Ergosten*, $C_{27}H_{46}$. Aus dem vorigen wie oben oder aus α-Ergostenon nach Clemmensen. Aus A.-Methanol oder Chlf.-Methanol Nadeln, F. 77—78°, $[\alpha]_D^{22} = +11°$ (in Chlf.). — *Ergostatrien-D*, $C_{27}H_{42}$. Aus Ergostatrienon-*D* (zur Darst. s. oben) mit amalgamiertem Zink u. HCl. Aus A. Nadeln, F. 134—135°, $[\alpha]_D^{23} = +42,7°$ (in Chlf.). Gibt mit $SbCl_3$ eine gelbe, bald über orange rot werdende Farberscheinung. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1705—07. Juni. Liverpool, Univ.) Bergmann.

Isidor Morris Heilbron und **Donald Graham Wilkinson**, *Untersuchungen in der Sterinreihe.* 14. Mitt. *β-Ergostenol und seine Derivate.* (13. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Das Benzoylderiv. des α-Ergostenols gibt mit HCl ein bei 158—160° schmelzendes Isomeres (über das Verh. des Acetylderiv. vgl. Reindel u. Walter, C. **1927**. I. 1483. **1928**. I. 1777; Hart, Speer u. Heyl, C. **1930**. II. 744), das sicher reines β-Ergostenylbenzoat ist. Denn Hydrolyse lieferte β-Ergostenol vom F. 141—142°, dessen Hydrierung zu Ergostanol (allo-α-Ergostanol von Reindel) führt. β-Ergostenol gibt erst bei längerem Stehen die Tortelli-Jaffé-Rk. Hochvakuumdestillation mit Cu-Bronze verwandelt β-Ergostenol in β-Ergostenon, Clemmensen-Reduktion letzteres in β-Ergosten, F. 87 bis 88°, das auch aus β-Ergostenylchlorid mit Na u. Amylalkohol erhalten werden konnte.

Versuche. *β-Ergostenylbenzoat*, $C_{34}H_{50}O_2$. Aus der α-Verb. in Chlf. mit HCl-Gas. Aus Bzl.-A. Prismen, F. 158—160°, $[\alpha]_D^{20} = +18,3°$ (in Chlf.). HCl in Chlf. verwandelt zum Teil wieder in α-Ergostenylbenzoat. — *β-Ergostenol*, $C_{27}H_{46}O$. Aus dem vorigen mit alkoh. KOH. Aus A. Tafeln, aus Ä., Aceton oder Essigester Nadeln, F. 141—142°, $[\alpha]_D^{20} = +19,4°$ (in Chlf.) (vgl. Hart u. Emerson, C. **1932**. I. 2596). *Acetylderiv.*, $C_{29}H_{48}O_2$, Darst. mit Acetanhydrid, aus A. Tafeln, F. 111—112°, $[\alpha]_D^{20} = +13,1°$ (in Chlf.). — *Ergostanol*, $C_{27}H_{48}O$. Aus β-Ergostenol in Essigester mit Pd u. H_2. Reinigung über das Acetylderiv. (aus A., F. 145°); F. 143—144°. — *β-Ergostenon*, $C_{27}H_{44}O$. Aus β-Ergostenol durch Kochen mit Kupferbronze im Vakuum (0,5 mm) u. Destillieren. Aus A., F. 149—151°; $[\alpha]_D^{20} = +36,4°$ (in Chlf.); Oxim, F. 220°. — *β-Ergosten*, $C_{27}H_{46}$. Aus dem vorigen in Xylol mit amalgamiertem Zink u. HCl oder aus β-Ergostenylchlorid (Öl; Darst. aus β-Ergostenol mit PCl_5 u. Ca-Carbonat in Chlf.) mit Na u. Amylalkohol. Aus Aceton Blättchen, F. 87—88°; $[\alpha]_D^{20} = +21,3°$ (in Chlf.). (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1708—10. Juni. Liverpool, Univ.) Bergmann.

Alexander Lang Morrison und **James Charles Edward Simpson**, *Untersuchungen in der Sterinreihe.* 15. Mitt. *Die Beziehung zwischen α- und β-Ergostenol und den zugehörigen Kohlenwasserstoffen.* (14. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Während β-Ergostenol mit Salpetersäure, CrO_3 oder $KMnO_4$ keine definierten Prodd. gibt, liefert Benzopersäure ein Oxyd, dessen Behandlung mit alkoh. H_2SO_4 einen einwertigen Alkohol $C_{27}H_{44}O$

(Acetylderiv., F. 138°) liefert. Letzterer ist ident. mit dem Dehydroergostenol, das WINDAUS u. LÜTTRINGHAUS (C. **1930**. II. 1862) aus α-Ergostenol u. Benzopersäure erhielten. Zunächst entsteht, wie Vff. fanden, ein Oxyd, das nach der Hydrolyse u. Acetylierung obiges Acetat vom F. 138° lieferte. Ebenso geben α- u. β-Ergosten mit Benzopersäure Oxyde (F. 118—119° bzw. 122—123°), deren Hydrolyse zum selben Dehydroergosten (F. 71—72°) führt; letzteres gibt bei der Hydrierung α-Ergosten. Ebenso wird β-Ergostenol von Brom (1 Mol. in Chlf.) in Dehydroergostenol übergeführt, während Mercuriacetat nicht angreift. (Die F.-Angaben von HART u. HEYL, C. **1931**. I. 3128, für Dehydroergostenol u. sein Acetat dürften zu hoch sein.) Die beobachteten Zusammenhänge entsprechen völlig denen zwischen Apocholsäure u. Dioxycholensäure (BORSCHE u. TODD, C. **1931**. II. 454; WIELAND u. DEULOFEU, C. **1931**. II. 1298), wie folgende Tabelle zeigt:



Apocholsäure läßt sich wie α-Ergostenol nicht hydrieren. Vff. halten die Ähnlichkeit zwischen den beiden Paaren für strukturell bedingt.

Versuche. *β-Ergostenyloxyd*, $C_{27}H_{46}O_2$. Aus β-Ergostenol in Chlf. mit Benzopersäure. Aus Methanol Tafeln, F. 152—153°. Krystalle mit W. — *Dehydroergostenol*, $C_{27}H_{44}O$. Aus β- (oder α-)Ergostenyloxyd in A. mit H_2SO_4 oder aus β-Ergostenol mit Brom in Chlf. Aus A. Tafeln, F. 141—142°, $[\alpha]_D^{23} = -16{,}4°$ (in Chlf.). Gibt mit $SbCl_3$ eine gelbe, allmählich rot werdende Farbrk. Gibt wie das vorige in Eg. bei der Hydrierung α-Ergostenol. — *Dehydroergostenylacetat*, $C_{29}H_{46}O_2$. Aus dem vorigen in sd. Acetanhydrid. Aus A. Tafeln, F. 137—138°. Enthält ein konjugiertes System, denn Maleinsäureanhydrid in Xylol bei 135° gibt *Verb.* $C_{33}H_{48}O_5$, F. 164—166°. — *α-Ergostenyloxyd*, $C_{27}H_{46}O_2$. Aus α-Ergostenol wie oben. Aus Methanol Nadeln, F. 114, bis 116°. — *Ergostan*, $C_{27}H_{48}$. Aus β-Ergosten mit Platinoxyd u. H_2 in Eg.-Essigester. Aus Aceton F. 82—83°, $[\alpha]_D^{23} = +21°$ (in Chlf.). — *β-Ergostenoxyd*, $C_{27}H_{46}O$. Aus β-Ergosten mit Benzopersäure in Chlf. Aus Aceton Tafeln, F. 122—123°. — *α-Ergostenoxyd*, $C_{27}H_{46}O$. Darst. analog. Aus Ä.-Methanol, dann Chlf.-Methanol Tafeln, F. 118 bis 119°. — *Dehydroergosten*, $C_{27}H_{44}$. Aus den vorigen beiden Oxyden in A. mit konz. H_2SO_4. Aus Ä.-Methanol Tafeln, F. 71—72°, $[\alpha]_D^{23} = -15°$ (in Chlf.). $SbCl_3$ gibt eine rote Farbrk., Hydrierung α-Ergosten. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1710—14. Juni. Liverpool, Univ.) BERGMANN.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Frederick Bernheim und **Mary L. C. Bernheim**, *Die Oxydation von Prolin und Oxyprolin durch Leber.* Vff. hatten früher (vgl. C. **1932**. II. 1320) festgestellt, daß Pyrrol bei gewissen Oxydationen in der Leber als Katalysator wirkt. Im

Gegensatz dazu werden Prolin u. Oxyprolin selbst in definierter Weise oxydiert. Es wird nur die Hälfte von 1 Mol. O_2 aufgenommen, u. zwar liegt das Optimum bei $p_H = 8$. KCN ist ohne Einfluß. Methylenblau wird reduziert, so daß offensichtlich eine Dehydrogenase vorliegt. An welcher Stelle des Mol. 1 Atom Wasserstoff abgegeben wird, ist unklar, möglicherweise am Stickstoff unter Bldg. eines Kondensationsprod. (Journ. biol. Chemistry **96**. 325—30. Mai 1932. Durham, Duke Univ., School of Medicine.) BERGMANN.

Frederick Bernheim und **Mary L. C. Bernheim**, *Die Einwirkung von kolloidalem Schwefel auf Leberoxydationen.* Die Wrkg. von kolloidalem Schwefel, die z. B. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER (C. **1923**. III. 690) bei der Oxydation von Aldehyden festgestellt haben, beruht auf der Bldg. von H_2S. Unter anaeroben Bedingungen verwandelt Leber kolloidalen Schwefel in H_2S sehr rasch, aerob erheblich langsamer. Urethan, das bekanntlich Dehydrogenasen u. die Red. von Methylenblau durch Leber hemmt, beschleunigt die Umwandlung von S in H_2S überraschenderweise. Erhitzte Leber zeigt die Umwandlung nicht, ausgewaschener Muskel nur sehr langsam. Die Sauerstoffaufnahme durch Leber wird durch H_2S beschleunigt, u. zwar innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Schwefelmenge — ohne daß man die Natur des beschleunigten Systems kennt. Da H_2S die Wrkg. der Proteasen beschleunigt (WALDSCHMIDT-LEITZ u. PURR, C. **1931**. II. 1710), wurde an eine Beteiligung des Schwefelwasserstoffs an einer oxydativen Desaminierung gedacht; doch hat er nach HARE (C. **1929**. II. 896) keinen Einfluß auf die oxydative Desaminierung von Tyramin durch Leber. Die von der Leber freigesetzte NH_3-Menge wird zwar durch H_2S etwas vergrößert, steht jedoch in keinem Verhältnis zur O_2-Aufnahme. Auf die Beschleunigung der O_2-Aufnahme durch H_2S folgt nach einiger Zeit stets eine Hemmung, die durch Urethan aufgehoben werden kann. Urethan u. Schwefel haben für sich allein keine Wrkg. auf die O_2-Aufnahme durch Milchsäure- u. Bernsteinsäuredehydrogenase, hemmen zusammen aber stark. Vff. ziehen aus ihren Resultaten den Schluß, daß in der Leber drei Gruppen von enzymat. Systemem vorhanden sind, solche, die urethanstabil sind u. von H_2S beschleunigt werden, solche, die durch beide Stoffe gehemmt werden, u. solche (Dehydrogenasen), die von Urethan u. H_2S im einzelnen schwach, durch beide zusammen aber stark gehemmt werden. (Journ. biol. Chemistry **96**. 331 bis 339. Mai 1932. Durham, Duke Univ., School of Medicine.) BERGMANN.

H. Munro Fox, *Die Sauerstoffaffinität von Chlorocruorin.* Vf. untersucht das Verhältnis von Chlorocruorin (Atmungsferment!) aus Spirographis spallanzanii u. seinem (reversiblen) Oxydationsprod. unter verschiedenen Sauerstoffdrucken zwischen $p_H = 7{,}0$ u. 8,5 (den Stabilitätsgrenzen des Chlorocruorins), u. zwar absorptionsspektroskop. in dem Teil des sichtbaren Spektrum (604,5 u. 580,5 mμ), wo die beiden Formen des Pigments am deutlichsten verschieden sind. p_H u. Temp. beeinflussen die Sauerstoffaffinität ganz ebenso wie beim Hämoglobin der Säugetiere. Beide Pigmente haben also etwa gleiche Sauerstoffaffinität. Der Temp.-Koeff. der Rk. zwischen Chlorocruorin u. O_2 in der verwendeten Phosphatpufferlsg. (ber. aus den O_2-Drucken bei 50%ig. Sättigung) ist 1,6 für 10° bei $p_H = 8{,}0$ u. 1,5 bei $p_H = 7{,}7$. Das mit Puffer verd. Spirographisblut ist zu 50% gesätt. bei 26° u. $p_H = 7{,}35$ bei einem Sauerstoffdruck von 29 mm Hg. — Als Temperaturgrenzen der Unters. waren 10 u. 16° gewählt, die Extremtempp. des Meeres in den Breiten, in denen Spirographis spallanzanii vorkommt. Für dieses Vork. ist sicher der Temp.-Effekt der Dissoziationskurve von Bedeutung, da bei zu hoher Temp. das Pigment eine so geringe Affinität zum Sauerstoff hat, daß der Unterschied im Sauerstoffdruck von Blut u. Gewebe zu klein wird u. das letztere keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann. (Nature **130**. 92. 16/7. 1932. Birmingham, Univ., Zoological Dept.) BERGMANN.

A. Bernardi und **M. A. Schwarz**, *Einfluß von Natriumchlorid und Kaliumchlorid auf die Aktivität der Amylase des Hühnerkropfes.* V. (IV. vgl. C. **1931**. I. 1462.) NaCl aktiviert die Hühnerkropfamylase, während KCl stark hemmend wirkt. (Giourn. Biol. appl. Ind. chim. **1**. 124—36. 1931. Bologna.) GRIMME.

E_5. Tierphysiologie.

Erw. Schwenk und **F. Hildebrandt**, *Ein neues isomeres Follikelhormon aus Stutenharn.* Bei der Aufarbeitung von Harn schwangerer Frauen u. Stuten nach einem neuen, nicht beschriebenen Verf. wurde — außer dem bereits bekannten Hormonhydrat u. zwei bereits von BUTENANDT (vgl. C. **1932**. I. 3191) beschriebenen Follikelhormonen mit den Drehungen $[\alpha]_D = +166°$ u. 174° in $CHCl_3$ — aus Stutenharn ein

mit δ-Follikelhormon bezeichnetes Krystallisat isoliert, das sich durch seine besonders hohe Wirksamkeit im ALLEN-DOISY-Test auszeichnet, jedenfalls etwa doppelt so wirksam ist wie die bisher aus Stutenharn gewonnenen Krystallisate. Das δ-Follikelhormon mit der Summenformel $C_{18}H_{22}O_2$ ist von den bisher bekannten Follikelhormonen durch seine niedrige Drehung u. durch seine Rk. mit konz. H_2SO_4 scharf unterschieden. Während die bisher bekannten Krystallisate $C_{18}H_{22}O_2$ u. $C_{18}H_{24}O_3$ in konz. H_2SO_4 mit hellcitronengelber Farbe u. rein grüner Fluorescenz in Lsg. gehen, löst sich das δ-Hormon in konz. H_2SO_4 unter stark goldgelber Fluorescenz mit tieforangegelber Farbe, die beim Verdünnen mit W. in Bläulichrot umschlägt. Der Unterschied zwischen den Rkk. der verschiedenen Krystallisate ist besonders deutlich im Lichte der Analysenlampe. Das δ-Hormon liefert ein Monobenzoylderiv.; die Funktion des zweiten O-Atoms konnte noch nicht geklärt werden. Ein Oxim konnte weder aus dem δ-Hormon noch seinem Benzoylderiv. hergestellt werden. Es ist augenblicklich noch nicht zu entscheiden, ob es sich bei der mit δ-Follikelhormon bezeichneten Substanz um ein völlig neues Individuum handelt oder um eine durch Krystallisation nicht trennbare Doppelverb. zwischen einem der bekannten Hormone mit einem physiol. u. opt. weniger wirksamen unbekannten Isomeren. *δ-Follikelhormon* $C_{18}H_{22}O_2$; F. 209° (nach Sinterung bei 200°); $[\alpha]_D^{22,50} = +46,33$ in $CHCl_3$. Das *Monobenzoylderiv.* des δ-Follikelhormons. $C_{25}H_{26}O_3$; F. 177° (Sinterung bei 170°); $[\alpha]_D^{23} = +36,48$. (Naturwiss. **20**. 658—59. 27/8. 1932. Berlin, Hauptlab. SCHERING-KAHLBAUM A.-G.) WADEHN.

P. A. Katzman, Louis Levin und **Edward A. Doisy**, *Über die luteinisierende Substanz des Schwangerenharns.* Die tägliche Injektion von Extrakt aus Schwangerenharn führt bei ausgewachsenen Rattenweibchen zu einem Östrus, der 5—10 Tage anhält, dann verschwinden die Schollen aus dem Abstrich. Werden jetzt die Injektionen abgesetzt, so bleibt der Östrus für 5—12 Tage aus. Die Ovarien enthalten viele Gelbkörper u. sind 4—5-mal schwerer als n. — Werden schwangere Ratten mit dem Extrakt injiziert, so wird die Tragezeit künstlich verlängert, wobei die Föten absterben u. resorbiert werden; sie sind häufig größer als n. Bei ovariektomierten Ratten tritt diese Verlängerung der Tragzeit nicht ein. Wahrscheinlich sind die neugebildeten Gelbkörper verantwortlich für die auf die Föten ausgelösten Wrkgg. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 873—74. 1931. St. Louis, Univ., School of Med. Lab. of Biol. Chem.) WADEHN.

E. A. Doisy, J. Curtis und **W. D. Collier**, *Die Wirkung des Theelins auf das sich entwickelnde Ovar bei der Ratte.* Zuführung von 3 Ratteneinheiten täglich hemmte das sich entwickelnde Ovar nach der ersten Woche, in der die Entw. annähernd n. blieb, stark. Der Gewichtsanstieg setzte innerhalb der nächsten 4 Wochen fast ganz aus, die Zahl der wachsenden Follikel war vermindert, die Zahl der atret. Follikel vermehrt; es tritt eine bemerkenswerte hydrop. Umwandlung des germinalen Epithels ein. Am Ende der 5 Wochen dauernden Verss. waren Gelbkörper nur ganz vereinzelt zu sehen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 885—87. 1931. St. Louis Univ., Lab. of Med., Dep. of Biochem. and Pathol.) WADEHN.

Paul L. Carroll, *Die Wirkung eines östrogenen Hormons auf die Chromatophoren.* Kaulquappen wurden täglich einer Lsg. von Theelin ausgesetzt, die 0,0003125 bis 0,0025 mg Hormon im Liter enthielt. Die Tiere wurden heller als die Kontrollen. Diese Erscheinung ist begründet durch eine zentripetale Bewegung der epidermalen Melanophoren u. eine pseudopodiale Expansion der Leucophoren. Die Geschwindigkeit der Rk. ist direkt proportional der Konz. des Hormons u. der Expositionsdauer. — Intraperitoneale Injektionen geben einen gleichartigen, aber rascheren Effekt. Östrin erzeugt also Albinismus. Es scheint ein Antagonismus zwischen den Hypophysenhormonen u. dem östrogenen Hormon in bezug auf die Melanophoren u. Leucophoren zu bestehen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 874—76. 1931. St. Louis Univ., Dep. of Biol.) WADEHN.

Robert T. Hill, *Austausch von Östrin und Corpus luteum-Hormon bei parabiotischen weiblichen Ratten.* Bei zwei parabiot. verbundenen Rattenweibchen läuft der Östruszyklus unabhängig voneinander. Nach Kastration eines Tieres erlischt der Zyklus beim kastrierten Tier; es kommt also zu keinem Austausch von Östrin. Bei der Schwangerschaft des einen Tieres wird der Zyklus des anderen unterdrückt; es tritt also Corpus-luteum-Hormon vom schwangeren Tier in das n. über. Die Gründe über das unterschiedliche Verh. von Östrin u. Corpus-luteum-Hormon sind noch nicht geklärt. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 866—68. 1931. State Univ. of Iowa, Zool. Lab.) WADEHN.

John J. Jares, *Versuche über die Auslösung der Ovulation und über den hemmenden Einfluß der Gelbkörper auf die Ovulation beim Kaninchen.* Beim Vorhandensein von Gelbkörpern im Ovar muß die zur Auslösung der Ovulation erforderliche Dosis Schwangerenharn um 67—200% der bei n. Verhältnissen erforderlichen Dosis gesteigert werden. Die Veränderungen in den Follikeln unterschieden sich unter diesen experimentellen Verhältnissen nicht von den physiolog. Weise zu beobachtenden. (Amer. Journ. Physiol. **101**. 545—58. 1/8. 1932. Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Anat.) WADEHN.

Howard T. Graber und **Russell A. Cowles**, *Die unterdrückende Wirkung von Corpus-luteum-Extrakten auf die Aktivität des Ovars bei der Ratte.* Bei Ratten, die Corpus-luteum-Extrakt injiziert erhielten, verlängerte sich der Zyklus von 4 bis 5 Tagen n. auf etwa 8 Tage; der Östrus trat also seltener auf. Der injizierte Extrakt wurde durch Ausziehen frischer oder getrockneter Drüsen mit angesäuertem A. erhalten. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 977—79. 1931. Detroit, Digestive Ferments Co. Res. Labb.) WADEHN.

Emil Witschi, *Austausch von Hypophysenhormonen bei parabiotischen Amphibien.* Wird von 2 parabiot. verbundenen *Triturus torosus* einem Tier die Hypophyse entfernt, so tritt die Metamorphose bei beiden Tieren verzögert (um 2—6 Monate), aber gleichzeitig auf. Die noch vorhandene Hypophyse muß also hypertrophieren, um die vermehrte Arbeitsleistung bewältigen zu können. Die Rk. der Melanophoren ist etwas anders, da das hypophysektomierte Tier etwas heller bleibt — auch während der Metamorphose — als sein Parabiont. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 869—71. 1931. State Univ. of Iowa, Zool. Lab.) WADEHN.

Joseph Eidelsberg, *Hypophyse und Zuckertoleranzkurve.* Die Blutzuckerkurve nach der Einnahme von Glucose schwankt auch bei der gleichen Person je nach den obwaltenden Umständen. Nur die genaue Innehaltung stets gleicher Verhältnisse, die näher vorgeschlagen werden, kann zu vergleichbaren Resultaten führen. Zu einer Reihe von Fällen mit Hypophysenerkrankungen wird unter diesen Bedingungen die Blutzuckerkurve aufgenommen, u. festgestellt, daß bestimmte Hypophysenhormone dem Insulin antagonist. sind. (Ann. Internal Medicine **6**. 201—06. Aug. 1932. New York.) WADEHN.

Karl Closs, **Leo Loeb** und **Eaton M. Mac Kay**, *Die Wirkung eines sauren Extraktes aus der Prähypophyse auf die Jodkonzentration des Blutes und der Schilddrüse.* Die Injektion eines sauren Auszugs aus dem Hypophysenvorderlappen führte beim Meerschweinchen zu einem Absinken des J-Geh. in der Schilddrüse u. zu einer Zunahme des J-Geh. im Blut. Diese Veränderungen betreffen den A.-unl. Teil (organ. Teil) des Gesamtjods. Bei der GRAVESschen Krankheit beim Menschen treten dieselben Erscheinungen auf. (Journ. biol. Chemistry **96**. 585—92. Juni 1932. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Pathol.; La Jolla, Calif., Scripps Metabol. Clin.) WADEHN.

Max Aron, *Technischer Beitrag zum Nachweis und zur quantitativen Auswertung des niedrigen Gehalts an prähypophysärem „Thyreostimulin" im Blut und Urin.* (Compt. rend. Soc. Biol. **109**. 218—20. 29/1. 1932. Straßburg, Med. Fak. histol. Inst.) OPP.

Herbert M. Evans, **Karl Meyer**, **Richard Pencharz** und **Miriam E. Simpson**, *Die Beseitigung der Kachexie nach Hypophysektomie durch Verabfolgung von Wachstumshormon und ihre Beziehung zu der Wiederherstellung der Nebennierenrinde.* Die schwere Kachexie, die sich bei hypophysektomierten Tieren einstellt, wird innerhalb 10 Tagen durch Injektionen von Wachstumshormon beseitigt. Das Wachstum setzt wieder ein, der Turgor der Gefäße wird n., der Muskeltonus u. die Muskelstärke werden wiederhergestellt. Das Vorderlappensexualhormon hat diesen Effekt nicht. Die Genitaldrüsen u. ihre Anhangsdrüsen bleiben nach der Zuführung des Wachstumshormons atroph.; Schilddrüse u. Nebenniere werden — wenn auch nicht in vollem Umfang — regeneriert. Jedenfalls sind histolog. die Nebennieren durch die Behandlung mit Wachstumshormon deutlich verändert gegenüber den Nebennieren hypophysektomierter Tiere ohne Behandlung mit Wachstumshormon. Das Cytoplasma erscheint wieder u. die drei Zonen werden wieder deutlich unterscheidbar. Das Verschwinden der Kachexie geht der Wiederherst. der Nebennieren parallel. Die Entfernung der Hypophyse scheint also nicht direkt, sondern über die auf sie folgende Atrophie der Nebennieren die Kachexie zu verursachen. (Science **75**. 442—43. 22/4. 1932. Univ. of California, Inst. of exp. Biol.) WADEHN.

Raymond-Hamet, *Zur natürlichen Klassifikation der adrenalinverwandten Amine.*

Unbefriedigt von den bisherigen Einordnungsvorschlägen (*Ergotamin*umkehr, *Yohimbin*umkehr, *Cocain*abschwächung) schlägt Vf. die Wrkg. maximaler Dosen auf die Gefäße u. die Wrkg. auf den Darm in situ als Einteilungsprinzip vor. Zu den auch in großen Dosen vasokonstriktor. wirkenden Substanzen gehören *Adrenalin, Adrenalon, Dioxyphenyläthylmethylamin, p-Oxyphenylathanolmethylamin* (*Sympatol*), also Körper mit 2 OH-Gruppen im Ring, oder einer phenol. u. einer alkoh. OH-Gruppe. *Ephedrin, Phenyläthylamin* u. *Tyramin* aber können nicht zu den echten sympathicomimet. Pharmaka gerechnet werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 1982—84. 30/5. 1932.) OPPENHEIMER.

W. W. Swingle und **J. J. Pfiffner**, *Über das Rindenhormon der Nebenniere.* Das Rindenhormon ist aus der äth. Lsg. durch verd. Säuren ausschüttelbar. Bei über Permutit gereinigten Rindenhormonlsgg. sind die Rkk. von HOPKINS-COLE, MOLISCH, PAULY, LIEBERMANN-BURCHARD, die Biuret- u. Ninhydrinrk. negativ. Positiv sind die Xanthoproteinrk., MILLON, die Alkali-Kupfer- u. Alkali-Phosphorwolframatrkk.; der positive Ausfall rührt wahrscheinlich von Zersetzungsprodd. des Adrenalins her. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 510—12. 1931. New York, Cold Spring Harbor, Princeton Univ., Biol. Labor.) WADEHN.

R. L. Zwemer, F. J. Agate jr. und **H. A. Schroeder**, *Darstellungsmethode eines aktiven Nebennierenrindenextraktes.* Die beschriebene Methode hält sich eng an die bekannte Methode von SWINGLE u. PFIFFNER. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 721 bis 722. 1931. Columbia Univ., Coll. of Physic. and Surgeons, Dep. of Anat.) WADEHN.

Harold Eric Martin, *Physiologische Leukocytose. Die Veränderungen der Leukocytenzahl während Ruhe und Arbeit und nach subcutaner Injektion von Adrenalin.* (Journ. Physiol. **75**. 113—29. 21/6. 1932. Manchester, Royal Infirmary.) OPPENHEIMER.

Th. Konschegg, *Adrenalin, Nebennieren und Blutdruck.* Gewebs- u. besonders Blutlipoide bewirken in Adrenalinlsgg. eine allmähliche Abnahme des Adrenalingeh. Durch Säuren läßt sich ein Teil des gebundenen Adrenalins wieder in Freiheit setzen. Ein larviertes — an Lipoide gebundenes — Adrenalin kommt im Blut vor. (Ztschr. ges. exp. Medizin **81**. 559—627. 2/5. 1932. Graz, Pathol. anat. Inst.) WADEHN.

M. Reiss, K. A. Winter und **J. Valdecasas**, *Studien über die Funktion der Nebennierenrinde.* VI. *Die Wirkung des Nebennierenrindenhormons auf den respiratorischen Standardumsatz des Kaninchens.* (V. vgl. C. **1932**. II. 732.) In kurzfristigen Verss. bewirkt Nebennierenrindenhormon beim mit Urethan narkotisierten Kaninchen eine Senkung des respirator. Quotienten. Diese Senkung stammt aus einer Vermehrung der CO_2-Abgabe, während der O_2-Verbrauch gleich bleibt oder ansteigt. Es werden unter dem Einfluß des Nebennierenrindenhormons Kohlehydrate eingespart. Interrenalkörperextrakte wirken ebenso wie Nebennierenrindenextrakte. (Endokrinologie **11**. 97—101. Aug. 1932. Prag, Deutsche Univ., Inst. f. allgem. u. exper. Pathol.) WAD.

Jiri Stefl, *Die Ausflockung von Lecithin durch Nebennierenextrakte.* (Vgl. C. **1930**. II. 1239.) Es war beobachtet worden, daß Nebennierenlipoide durch Eiweiß (Serumalbumin) ausflocken. Die Ggw. von H_2O_2 ist, entgegen der früheren Angabe, nicht dazu notwendig. Reines Lecithin aus Ei oder auch aus Nebenniere zeigt diese Eigg. nicht. Wird aber der Lecithinlsg. der bei der Aufarbeitung des Lecithins aus der Nebenniere abfallende Extrakt wieder zugefügt, so tritt die Flockung auf Eiweißzugabe wieder ein. Es wird vermutet, daß der Träger dieser Erscheinung das Cortin oder ein dem Cortin nahestehender Stoff sei. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 1006—08. 1931. Brünn, Masaryk Univ., Dep. of Pharmacol.) WADEHN.

W. W. Swingle, J. J. Pfiffner und **Bruce Webster**, *Über die Wirkung des Nebennierenrindenhormons auf den Gasstoffwechsel bei epinephrektomierten Katzen.* (Vgl. C. **1931**. II. 1714.) Nach der Entfernung der zweiten Nebenniere bleibt der Gasstoffwechsel noch 4—6 Tage n., sinkt dann aber allmählich auf 50% der Norm ab, während der Zustand des Tieres sich stark verschlechtert. 24—48 Stdn. nach Einsetzen der Hormonbehandlung beginnt der Gasstoffwechsel zu steigen u. erreicht nach 3 Tagen häufig übernormale Werte. Nach Absetzen des Hormons sinkt der Gasstoffwechsel rasch auf die Norm, erhält sich dort einige Tage u. beginnt dann allmählich weiter zu sinken. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 728—30. 1931. Columbia Univ., Princeton Univ., Dep. of Med., Coll. of Phys. and Surg.) WADEHN.

Bruce Webster, J. J. Pfiffner und **W. W. Swingle**, *Die Wirkung des Nebennierenrindenhormons auf den Gasstoffwechsel von normalen, thyreoidektomierten und thyreoidektomierten-epinephrektomierten Katzen.* Sowohl bei den schilddrüsenlosen als auch den schilddrüsenlosen-nebennierenlosen Katzen, deren Gasstoffwechsel stark ge-

sunken war, brachten die Injektionen von Rindenhormon den Gasstoffwechsel wieder zur Norm zurück. Die Schilddrüse ist also für diese Wrkg. des Hormons nicht notwendig. — Normale Katzen antworten auf Injektion von Rindenhormon nicht mit Steigerung des Gasstoffwechsels. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 1021—22. 1931. Princeton Univ., Columbia Univ., Departm. of Med., Coll. of Phys. and Surg.) WAD.

Alfred E. Koehler, *Die Wirkung von Nebennierenrindenextrakt auf die Stickstoff- und Zuckerausscheidung bei pankreaslosen Hunden.* Zur Herst. des Extraktes werden Nebennieren mit A. ausgezogen, der Rückstand vom A. in Bzl. oder Ä. gel. u. der Rückstand vom Bzl. in W. übergeführt. Die Injektion des Extraktes (1 ccm täglich = 45 g Nebenniere) senkt beim pankreaslosen Hunde die N- u. Zuckerausscheidung erheblich. Nach 4—6 Tagen steigt bei weiterer Extraktzuführung die Zuckerausscheidung erneut an. Erst nach einer Schonzeit von etwa 1 Woche konnte erneute Senkung des Harnzuckers erzielt werden. — In früheren Verss. hatte der Extrakt eine erhebliche kalorigene Wrkg. gezeigt. Die perorale Wirksamkeit ist nur $^1/_{15}$ der hypodermalen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 989—91. 1931. Santa Barbara, Calif., Santa Barbara Cottage Hosp., Potter Metabolic Clin.) WADEHN.

Howard H. Burnham, *Einige Unterschiede in der Wirkung des Ephedrins und des Adrenalins auf die gewundene Nasenschleimhaut.* Ephedrin bewirkt zwar eine Schrumpfung des kavernösen Gewebes der Nasenschleimhaut, die Capillaren u. kleineren Gefäße werden aber im Gegenteil dilatiert. Bei Benutzung von Cocainlsgg. ist es vorteilhafter, Adrenalin statt Ephedrin zu verwenden, da Adrenalin die Resorption des Cocains sicherer begrenzt. (Canadian med. Assoc. Journ. **27**. 168—70. Aug. 1932. Toronto, Univ. of Toronto, General Hospital.) WADEHN.

F. A. Hartman, K. A. Brownell und **A. A. Crosby**, *Einige Erfahrungen bei der Herstellung von Cortin.* (Vgl. C. **1932**. I. 406.) Cortin ist sehr empfindlich gegenüber O_2. Es empfiehlt sich daher, den Ä. im Vakuum zu entfernen. In Abwesenheit von O_2 kann der wss. Extrakt 5 Min. lang gekocht werden, ohne sonderlich an Aktivität einzubüßen. Die Zugabe von Hydrochinon oder Lävulose verzögert den Aktivitätsverlust in der wss. Lsg. Gegenüber Alkalien ist Cortin besonders empfindlich, durch $^1/_{10}$-n. NaOH wird es bei 20° in weniger als 1 Stde. zerstört, $^1/_{10}$-n. HCl ist unter denselben Bedingungen ohne Einfluß. Der am Schluß des Verf. hergestellte Trockenrückstand muß mit W. bei gewöhnlicher Temp. u. unter nicht zu langer Einwirkungszeit ausgezogen werden. Adsorbentien [Holzkohle, Permutit, LLOYDs Reagens, $Al(OH)_3$] nehmen stets Gemische von Cortin u. tox. Substanzen aus der Lsg. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 962—63. 1931. Univ. of Buffalo, Dep. of Physiol.) WADEHN.

J. Marmorston-Gottesman und **David Perla**, *Die Wirkung von Cortininjektionen auf die Widerstandsfähigkeit epinephrektomierter Ratten gegenüber großen Dosen von Histamin.* Große Dosen Cortin heben die Widerstandsfähigkeit epinephrektomierter Ratten gegenüber Histamin auf annähernd die Höhe bei n. Ratten. Andere Hormone hatten diese Fähigkeit nicht. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 1022—23. 1931. New York, Montefiore Hosp. Lab. Div.) WADEHN.

David Perla und **J. Marmorston-Gottesman**, *Über eine Substanz im Harn normaler erwachsener Menschen, die die Widerstandsfähigkeit epinephrektomierter Ratten steigert.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Harn junger erwachsener Personen wird mit Bzl. extrahiert, das Bzl. bei 40° im Vakuum verdampft, der Rückstand in Ä. gel. u. der Ä. im Vakuum verjagt. Der Rückstand wird in Öl gel., so daß 1 ccm Öl 300 ccm Harn entspricht. Bei der Ausprobung des Extraktes an der epinephrektomierten Ratte ergab sich, daß er die Widerstandsfähigkeit dieser Tiere gegen Histamin erhöht. In 1 l Harn ist etwa so viel Wirksubstanz enthalten wie in 200 g Nebenniere. Die Injektion des Harnextraktes bewirkte, daß 1 Woche nach der Epinephrektomie die Tiere 8—10% an Gewicht zunahmen, während sonst Gewichtsstillstand oder Gewichtssenkung eintritt. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 1024—27. 1931. New York, Montefiore Hosp. Lab. Div.) WADEHN.

Michel Polonovski, Gaston Bizard und **Paul Boulanger**, *Über die Wirkung von Adrenalin, Insulin und von Phlorrhizin auf die Ammoniakausscheidung im Harn beim Hunde.* Trotz der gegensätzlichen Einw. von Insulin u. Adrenalin auf den Blutzucker, steigern sie gleichsinnig die NH_3-Ausscheidung im Harn. Der Zuckerstoffwechsel scheint also nicht direkt mit der NH_3-Ausscheidung zusammenzuhängen; die NH_3-Ausscheidung spiegelt aber die Wrkg. des Zuckerstoffwechsels auf die Alkalireserve wieder. Bei fallender Alkalireserve steigt die NH_3-Ausscheidung. Phlor-

rhizin hatte auf die Alkalireserve u. auf die NH_3-Ausscheidung keinen Einfluß. (Compt. rend. Soc. Biol. **108**. 1252—55. 1932.) WADEHN.

T. L. Althausen, *Die Wirkung der Zuführung von Glucose und Insulin auf den Glykogengehalt der normalen und der experimentell geschädigten Leber.* Bei n. Kaninchen vermindert die gemeinsame Zuführung von Insulin + Glucose den Glykogengeh. der Leber, wenn dieser hoch ist; die gemeinsame Zuführung von Insulin + Glucose erhöht aber den Leberglykogengeh., wenn dieser niedrig ist. Glucose allein erhöht den Glykogengeh. der Leber. Bei experimentell geschädigter Leber (z. B. durch P- oder $CHCl_3$-Vergiftung) wird der ohnehin niedrige Glykogengeh. der Leber durch die Verabfolgung von Insulin + Glucose noch weiter vermindert. Die Insulinmedikation bei Leberkrankheiten ist also nicht vorteilhaft. (Ann. Internal Medicine **6**. 193—200. Aug. 1932. San Francisco, Calif.) WADEHN.

A. Cade, Ph. Barral und **J. Roux**, *Anaphylaktische Erscheinungen nach Insulin und die Pathogenese gewisser Intoleranzerscheinungen nach Insulin.* (Vgl. BARRAL u. ROUX, C. **1932**. II. 82.) Bei Patienten, die Überempfindlichkeit gegenüber Insulin zeigen, wird Desensibilisierung empfohlen. (Bull. Acad. Méd. [3] **105**. 575—79. 1931.) WADEHN.

D. Santenoise, *Über die Auffindung und die Isolierung des Vagotonins.* Zusammenfassender Bericht über die bisherigen eigenen Forschungen (vgl. C. **1932**. I. 2059). (Bull. Acad. Méd. [3] **107** (96). 738—43. 31/5. 1932.) WADEHN.

R. Brinkman, R. Margaria, N. U. Meldrum und **F. J. W. Roughton**, *Der CO_2-Katalysator im Blut.* In einem Schüttelapp. mit Thermostaten ist unter Anschluß an einen BARCROFT-Manometer ein Spezialglasgefäß mit 2 getrennten Abteilungen angebracht. Die erste Abteilung wird mit 2 ccm 0,1-mol. $NaHCO_3$, die andere mit 2 ccm 0,15-mol. Puffermischung von $p_H = 6,6—6,4$ (Kakodylat- oder Phosphatpuffer) beschickt. 0,1 ccm verschiedener Lsgg., deren katalyt. Wrkg. geprüft werden soll, werden zugefügt u. nach 4 Min. etwa die CO_2-Bldg. am Manometer abgelesen. *Oxyhämoglobin* (0,0012%) verdoppelt die Rk.-Geschwindigkeit. Höhere Konzz. lassen die Geschwindigkeit proportional zunehmen. *Reduziertes Hämoglobin, Methämoglobin,* gel. Erythrocyten wirken auch katalyt. *CO-Hämoglobin*wrkg. ist unsicher, nicht hämolysierte Erythrocyten sind unwirksam. Ebenso Hämin. Dagegen hat Globin (aus Hämoglobin) positive Resultate gegeben. Desgleichen resynthetisiertes Hämoglobin (aus Hämin u. Globin). Muskelhämoglobin entspricht dem Bluthämoglobin. Kaltblüterhämoglobin ist schwächer wirksam als das von Warmblütern. *Hämocyanin* (von Maia) wirkt schwach, *Chlorocruorin* (von Branchiomme) stärker. Zusatz von 0,001 *Cyanid* zum Säugetierblut gab einmal eine 40%ig. Steigerung, ein andermal vollkommene Hemmung. Das katalyt. System („*Carbonic Anhydrase*" genannt) läßt sich vom Hämoglobin trennen. Nach Fällung von Hämoglobin durch Chlf. ist das Filtrat, erhalten nach 36-std. Stehenlassen der Mischung bei Zimmertemp., so wirksam wie Hämoglobin selbst. Kohle adsorbiert die Anhydrase. Temp. von 55° zerstört (in 35 Min.) die Aktivität, obwohl das sich bildende Methämoglobin sonst noch unverändert ist. (Journ. Physiol. **75**. Nr. 1. 3 P—4 P. 30/5. 1932.) OPPENHEIMER.

David James Bell, *Die Abwesenheit anormaler Glucoseformen in Blutdialysaten.* Die Diskrepanz zwischen den aus der Cu-Red. u. durch Polarisation erhaltenen Blutzuckerwerten hatte zur Annahme der Ggw. der *γ-Glucose* geführt. VISSCHER (C. **1926**. II. 249) hatte die Erniedrigung der opt. Werte der Ggw. von linksdrehendem d-Na-Lactat zugeschrieben, das nach NOORDEN (Biochem. Ztschr. **45** [1912]. 96) durch Glykolyse entsteht. Vf. bestätigt die VISSCHERsche Annahme durch Best. des d-Na-Lactats u. des Zuckers mit der Cu-Methode in Blutdialysaten, da er gute Übereinstimmung mit den aus diesen Werten berechneten u. den gefundenen Polarisationswerten findet. (Biochemical Journ. **26**. 349—52. 1932. Aberdeen, Univ., Physiolog. Dep.) REUTER.

J. T. Irving, *Der Einfluß der Jodessigsäure auf das Blutzuckerniveau.* Nach Injektion von *Natriumjodacetat* tritt Hyperglykämie auf, die durch *Insulin*injektion nicht aufgehalten werden kann. (Journ. Physiol. **75**. Nr. 1. 4 P—5 P. 30/5. 1932. Bristol, Univ., Dep. of Physiol.) OPPENHEIMER.

George Martin Guest und **William De Witt Andrus**, *Chemische Untersuchungen über die Blutveränderungen bei Zerstörung oberer Darmabschnitte. I. Die Phosphorverteilung und intrazelluläre Veränderungen.* Bei Prüfung der verschiedenen P-Verbb. (anorgan. P, säurelöslicher P, organ. u. säurelöslicher P [„Ester-P"], in A. u. Ä. l. P u. Gesamt-P) zeigte sich, daß bei Darmzerstörung der Ester-P die größten Verände-

rungen eingeht, u. zwar ging dessen Zunahme parallel mit dem Cl-Verlust in den Erythrocyten, so daß es den Anschein gewinnt, als ob die organ. P-Verbb. an das Alkali gebunden werden, das durch die Cl-Abgabe in den Zellen frei wird. (Journ. clin. Investigation **11**. 455—73. Mai 1932. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Dep. of Pediatr.) OPP.

William De Witt Andrus, George M. Guest, Richard F. Gates und **Alta Ashley**, *Chemische Untersuchungen über die Blutveränderungen bei Zerstörung oberer Darmabschnitte. II. Die Beziehungen zwischen Toxämie und chemischen Veränderungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Veränderungen nach Darmzerstörung werden durch *Histamin*injektion beschleunigt u. verstärkt. (Journ. clin. Investigation **11**. 475—88. Mai 1932.) OPPENHEIMER.

F. Seelich, *Über eine quantitative und reversible Reaktion des Serums mit Äther sowie über deren Abhängigkeit von der Temperatur.* In Erweiterung der Verss. von SÖRENSEN (C. **1931**. I. 1769) zeigt Vf., daß Serum, wenn es in geeigneter Weise geschüttelt wird, bis 700% seines Volumens an Äther zu binden vermag; nach Aufnahme von 400% erstarrt es zu einem Gel, das aber weiter Äther aufnimmt. Im Zustand der Ruhe wird der Äther wieder abgeschieden. Serum, welches über 50° erhitzt war, u. gealtertes Serum nehmen weniger Äther auf. Die Sättigungsmenge eines über 57° erhitzten Serums verhält sich zu der des nativen wie 2 : 3. Es wird weiter gezeigt, daß die von SÖRENSEN beschriebene Emulsionsschicht bei über 50° erhitzten Seren weniger stabil ist. Zur Erklärung dieser Effekte nimmt Vf. an, daß das Serum ein Molekülkolloid ist, in dem die Komponentensysteme (Moleküle) nebst dem gebundenen W. einen ähnlich großen Raum einnehmen wie bei den ideal konz. Lsgg. Im Ruhezustand sind die Moll. orientiert, z. B. in parallel gelagerten Ketten, u. zwar infolge von Kräften, die bei der durch Schütteln bewirkten Unordnung frei werden u. den Äther binden. Im Ruhezustand ordnen sich die Moll. wieder, wobei naturgemäß angenommen werden muß, daß das Einordnungsbestreben sehr wirksam ist; die Hypothese, daß bewegtes Serum ganz allgemein adsorptionsfähiger ist, würde die bekannten Theorien (BENNHOLD) über die Transportfunktion der Serumproteine stützen. Die verringerte Aufnahmefähigkeit erhitzten oder gealterten Serums wird durch irreversible Veränderungen der Moll. erklärt. (Biochem. Ztschr. **250**. 549—59. 19/7. 1932. Paris, Institut Pasteur.) BERGMANN.

I. Claudatus, *Über die Aminosäuren des Liquor cerebrospinalis.* (Compt. rend. Soc. Biol. **109**. 235—36. 29/1. 1932. Jassy, Med. Fak. med.-chem. Lab.) OPPENHEIMER.

Agustin D. Marenzi, *Die modernen Ernährungsprobleme. Die Proteine als Nährfaktoren.* Zusammenfassung einer Vortragsreihe des Vf. (Anales Farmacia Bioquimica. Suppl. **2**. 1—35. 1931.) WILLSTAEDT.

Wm. H. Adolph und **Shen-Chao Chen**, *Die Ausnutzung von Calcium bei Sojabohnendiät.* Die Ca-Bilanzen zeigten, daß Kuhmilch u. Sojabohnenquark als Ca-Quellen in der chines. Diät gleich wirksam sind. Erhöhung der Proteinaufnahme erleichtert die Einstellung des Ca-Gleichgewichtes. 0,45 g Ca täglich erwies sich für einen erwachsenen Chinesen (55 kg) als täglicher Mindestbedarf. (Journ. Nutrit. **5**. 379—85. Juli 1932. Peiping, China, Yenching Univ.) GROSZFELD.

P. Karrer und **K. Schöpp**, *Trennung von Vitamin A, Carotin und Xanthophyllen.* Vitamin A u. Carotin lassen sich nach WOLFF, OVERHOFF u. VAN ECKELEN (C. **1930**. II. 2149) durch Entmischung zwischen Methanol u. PAc. oder durch fraktionierte Adsorption an Fasertonerde trennen, da Vitamin A in den oberen Schichten festgehalten wird. Zweimalige Adsorption genügt zur vollständigen Trennung; die Elution kann mit einer Mischung von PAc. u. 10% Methanol erfolgen. Für die Trennung von Vitamin A einerseits, Xanthophyll u. Zeaxanthin andererseits kommt Entmischung nicht in Frage, wohl aber Adsorption, u. zwar genügt einmalige Fraktionierung mittels gefälltem Calciumcarbonat, das Vitamin A nicht, wohl aber Xanthophyll u. Zeaxanthin u. wohl auch die sauerstoffreicheren Carotinoide aufnimmt. (Helv. chim. Acta **15**. 745—46. 1/7. 1932. Zürich, Univ.) BERGMANN.

Betty R. Monaghan und **Francis O. Schmitt**, *Die Wirkung von Carotin und Vitamin A auf die Oxydation von Linolensäure.* Carotin hemmt die Sauerstoffaufnahme von Linolensäure beträchtlich, oxydiertes Carotin, wie es beim Stehen einer Carotinlsg. in Capronsäure erhalten wird, beschleunigt sie. Ebenso verhindert Vitamin A (Ätherextraktion des unverseifbaren Anteils von Dorschlebertran; Verdampfen — wurde vor jedem Vers. frisch dargestellt) in kleinen Konzz. die Autoxydation von Linolensäure für einige Stunden völlig. Wenn das Vitamin durch Oxydation zerstört ist, verschwindet die Hemmung. Bei der Sauerstoffaufnahme durch das System Linolen-

säure, Vitamin A, Hämoglobin wird das Vitamin schnell umgewandelt. Sein Umwandlungsprod. beschleunigt die O_2-Aufnahme der Linolensäure. Diese Verss. legen die Auffassung nahe, daß im Organismus des Vitamin A für den Fettstoffwechsel bzw. — da die hoch ungesätt. Säuren vor allem in Form von Phospholipoiden vorkommen — für den Phospholipoidstoffwechsel von Bedeutung ist. Da nach MOORE (C. **1931**. II. 3113) Anhäufung von Vitamin A in der Leber stattfindet, erhält eine gelegentlich schon ausgesprochene Vermutung, daß die Bldg. der Phospholipoide in der Leber stattfindet, neue Bedeutung. Auch die anderen Schädigungen bei Vitamin-A-Mangel lassen sich auf Veränderungen der Phospholipoide zurückführen. Vorläufige Verss., über die noch berichtet werden soll, haben einen merklichen Unterschied im Phospholipoidgeh. von n. u. Vitamin-A-arm aufgezogenen Ratten erwiesen. (Journ. biol. Chemistry **96**. 387 bis 395. Mai 1932. St. Louis, Washington Univ.) BERGMANN.

Charles E. Bills und **Francis G. Mc Donald**, *Krystallisiertes Vitamin D.* Wie Vff. kürzlich (C. **1932**. I. 1922) feststellten, hat das krystallisierte Vitamin D der deutschen u. der engl. Forscher geringere antirachit. Wirksamkeit als nicht krystallisierte Präparate der Vff. Durch Übertragung der Literaturwerte für einige krystallisierte Vitamin-D-Präparate in internationale Einheiten wird gezeigt, daß ihre Wirksamkeit sehr verschieden ist. Die Präparate, die die Vff. früher hergestellt hatten (C. **1930**. II. 3593; **1931**. I. 959; II. 3106; **1932**. I. 1922) besaßen eine Wirksamkeit von 92593; 71000; 10000; 25000 internationalen Einh./mg. Das Prod. IIIa von JENDRASSIK u. KEMÉNYFFI (C. **1930**. I. 1640) hatte eine Wirksamkeit von 90138 nach den etwas qualitativen Angaben der Vff., wahrscheinlicher nur eine solche von 70000 Einheiten, das noch ölige Prod. von REERINK u. VAN WIJK (C. **1932**. I. 3458) eine Wirksamkeit von 69444 Einheiten/mg, das letzte Präparat von ASKEW u. Mitarbeitern (C. **1931**. II. 2895) eine solche von 40000 Einheiten. Das sog. Vitamin D_1 von WINDAUS, LÜTTRINGHAUS u. DEPPE (C. **1931**. II. 2632) besitzt, wie eine Umrechnung der mit der vorbeugenden Technik erzielten Resultate auf die Heiltechnik ergibt, eine Wirksamkeit von 19200, Vitamin D_2 eine solche von 36000 Einheiten/mg. — Vff. teilen weiter mit, daß ihre öligen Präparate (25000 Einheiten/mg) allmählich vollständig durchkrystallisiert sind (Abbildungen im Original; Nadelrosetten). Sie nehmen an, daß Krystallisationsfähigkeit der Vitaminpräparate nur Zeichen eines relativen Reinheitsgrades ist, u. vermuten, daß auch die besten bisherigen krystallisierten Präparate nur Mischkrystalle mit sehr viel inakt. Material darstellen. (Journ. biol. Chemistry **96**. 189—94. April 1932. Evansville, Indiana, Mead Johnson u. Co.) BERGMANN.

Wolfgang Heubner und **Marta Frerichs**, *Untersuchungen über den Gehalt von Handelspräparaten an Vitamin D.* In Schutzverss. an Ratten wurde eine größere Anzahl von Präparaten, im wesentlichen ölige Lsgg. von bestrahltem Ergosterin bzw. Lebertranarten mit u. ohne Deklaration sowie Emulsionen von Lebertran, auf ihren D-Geh. geprüft. Im allgemeinen wurde der deklarierte Geh. an Vitamin D bestätigt, wenn man entsprechend den Fehlergrenzen der biol. Methodik eine Differenz zwischen deklariertem u. gefundenem Wert zwischen 1 u. 2,5 für erlaubt hält. Nur ein Präparat hatte eine Abweichung im Sinne einer Höherdosierung (Vigantollebertran; nach einem Jahr war die Wirksamkeit stark verringert), ein zweites hatte trotz Deklaration keine antirachit. Wrkg. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165**. 553—70. 10/5. 1932. Heidelberg, Pharmakol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Frederic W. Schlutz, *Über die klinische Bedeutung des Vitamins D beim Säugling und beim Kinde.* Ausführungen über die Zusammenhänge zwischen Vitamin D u. Calcium- u. Phosphorstoffwechsel, über das Vork. von Vitamin D, die Aktivierung durch Bestrahlung, die Dosierung u. die Vorsichtsmaßregeln bei der Therapie u. Prophylaxis. (Journ. Amer. med. Assoc. **99**. 384—88. 30/7. 1932. Chicago.) SCHWAIBOLD.

J. Avellar de Loureiro, *Über das Vitamin D des Lebertrans und das bestrahlte Ergosterin.* Aus Lebertran wurden Ozonide in der Weise isoliert, daß das Öl mit Essigsäure geschüttelt u. der Extrakt wiederholt mit PAe. gewaschen wird. Der in PAe. befindliche Anteil enthält alles Vitamin A, der Essigsäureextrakt das Vitamin D. Letzterer, der in fast allen Fettlösungsmm. l. u. in KW-stoffen teilweise l. ist, enthält auch Ozonide in beträchtlicher Menge (Benzidinrk.). Mit Heptan kann eine weitere Aufteilung vorgenommen werden in zwei Fraktionen, die biol. hinsichtlich ihrer D-Wirksamkeit untersucht wurden. Die unl. Fraktion ist beträchtlich wirksam, die l. ist unwirksam. Eine Identität der Ozonidsubstanzen mit dem antirachit. Faktor kann nicht angenommen werden, ebensowenig kann bis jetzt eine Erklärung über deren Bedeutung gegeben werden. Bemerkenswert ist, daß solch oxydierende Sub-

stanzen zusammen mit dem Vitamin D im Lebertran vorkommen. (Compt. rend. Soc. Biol. **106**. 555—57. 1931. Paris, Fac. med., Inst. pharmacol. et thérap.) SCHWAIB.

A. Jendrassik, *Zur Kenntnis des D-Vitasterins.* IV. *Aktivierung von Ergosterinlösungen durch Bestrahlung mit natürlichem Licht.* (III. vgl. C. **1930**. I. 1640.) Ergosterinlsgg. (0,05% in A., Schichtdicke 0,5 cm) wurden in CO_2-Atmosphäre u. Quarz- oder Cellophanbedeckung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Ein Teil der Verss. wurde in 3450 m Höhe, andere in Budapest (100 m) vorgenommen. In beiden Versuchsserien erlangten die bestrahlten Ergosterinlsgg. zum Teil kräftige antirachit. Wrkg. Es konnte die Wirksamkeit auf 1 mg Bestrahlungsprod. 200 internationale Einheiten erreichen, d. h. mehr als den 50. Teil der mit ultraviolettem Licht erreichbaren Wirksamkeit. Die Absorption von Ergosterinlsgg. nimmt unter der Einw. des Sonnenlichtes fortwährend ab; ein Zusammenhang zwischen der Abnahme der Absorption u. der Vitaminbldg. war nicht nachweisbar. (Biochem. Ztschr. **252**. 205—11. 20/8. 1932. Budapest, Staatl. Hygien. Inst.) WADEHN.

Howard H. Beard, Robert E. Burk, Howard E. Thompson und **Harry Goldblatt**, *Die antirachitische Aktivierung von Ergosterin in Abwesenheit von Sauerstoff.* Im Hochvakuum destilliertes Ergosterin wurde im Hochvakuum, also unter O_2-Ausschluß, mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Es wurde ebensogut aktiviert wie ein n. bestrahltes Ergosterin, der Sauerstoff spielt also bei der Vitaminbldg. keine Rolle. Gleichzeitig ergibt sich aus den Verss., daß Hochvakuumdestillation allein keine Aktivierung herbeiführt u. die Vitaminbldg. durch nachherige Bestrahlung nicht stört. (Journ. biol. Chemistry **96**. 307—12. Mai 1932. Cleveland, Western Univ., School of Medicine u. Morley Chem. Labor.) BERGMANN.

Richard J. Block und **George R. Cowgill**, *Das antineuritische Vitamin.* 2. Mitt. *Die Entfernung von Verunreinigungen durch Oxydationsmittel.* (1. Mitt. vgl. C. **1932**. I. 2601.) Die nach der Methode der 1. Mitt. hergestellten salzfreien alkoh. Vitamin-B_1-Konzentrate enthalten noch reichlich polymere Kohlehydrate u. N-haltige Verunreinigungen. Vff. versuchten erstere durch Oxydationsmittel zu entfernen, was nach Angaben von ZILVA (C. **1922**. III. 69) über die Stabilität des Vitamins gegen Ozon aussichtsreich erschien. Es ergab sich, daß die Oxydation des salzfreien Konzentrats bei 100° (10—20 Stdn.) u. bei 61° (in Ggw. des konstant sd. Gemisches A, W, CCl_4) in 5—10 Stdn. wenig gute Resultate lieferte, wohl aber die Oxydation des unreinen Konzentrats, das mit Fullererde gewonnen wurde, bei 61° (3—48 Stdn.). Als Oxydationsmittel wurden verwendet Salpetersäure, Toluolsulfochloramidnatrium, CrO_3 u. K-Permanganat, endlich Wasserstoffperoxyd. Mit HNO_3 blieben stets Stickoxyde in den Vitaminlsgg., die Verwendung des Toluolderiv. hatte den Nachteil, daß man die gebildeten Verbb. erst wieder entfernen mußte, die anorgan. Verbb. hinterließen Red.-Prodd., die der Reindarst. des Vitamins sehr hinderlich wären, obwohl die Oxydation das Vitamin offensichtlich nicht angreift — hingegen bewährte sich H_2O_2 sehr gut. Vff. geben ein genaues Verf. zur Reinigung des Vitamins an, das das CCl_4-Verf. der 1. Mitt. mit dem Oxydationsvers. vereinigt. Die erhaltene Vitaminlsg. ist frei von anorgan. Salzen u. gibt nach dem Verf. von VAN SLYKE keinen Aminostickstoff. (Journ. biol. Chemistry **96**. 127—32. April 1932. New York, Columbia Univ., College of Phys. u. Surgeons u. New Haven, Yale Univ., Labor. of Physiol Chem.) BERGMANN.

Sator Ohdake, *Isolierung von „Oryzyanin" (antineuritischem Vitamin) aus Reishäutchen.* I. Vf. hat die Unters. des schon von SUZUKI (Biochem. Ztschr. **43** [1912]. 89) in Reishäutchen aufgefundenen Vitamins B wieder aufgenommen, u. zwar folgt er mit einigen Änderungen dem Verf. von JANSEN u. DONATH. Das Vitamin B wurde als Chlorhydrat der Base $C_{12}H_{16}O_2N_4S$ in monoklinen Tafeln vom F. 250° erhalten. Es zeigte in Dosen von 0,01—0,02 mg pro Tag Heilwrkg. an Tauben u. weißen Ratten. Als Basaldiät diente für Tauben: 71% gereinigte Stärke, 15% Fleischextrakt, 10% Butter, 4% Salzmischung nach MC COLLUM, für Ratten 70% Stärke, 15% Fleischextrakt, 10% Butter u. 5% Salzmischung. Im „akt. Oryzyanin", wie es nach SUZUKI hergestellt wird, ist kein Wachstumsvitamin u. kein Antipellagrafaktor vorhanden. Es wurde mittels Silbernitrat u. Baryt in fünf Fraktionen zerlegt (Einzelheiten im Original). In der ersten Fraktion wurde *Adenin* (aus 1 kg „akt. Oryzyanin" entsprechend 3000 kg Reishäutchen 25 g) u. *Hypoxanthin* gefunden; Trennung über die Pikrate: Adeninpikrat (gelbe Nadeln) ist in W. viel schneller l. als die bei 246° schm. hellgelben Tafeln des Hypoxanthinpikrats. Die zweite Fraktion enthielt Nicotinsäure (53,1 g aus 1 kg akt. Oryzyanin), F. 255°, Pikrat, F. 219° u. Adenin (1,3 g). In Fraktion III fanden sich Nicotinsäure, antineurit. Vitamin u. eine unaufgeklärte *Base* $C_3H_6N_2$,

Chlorhydrat, $C_3H_7N_2Cl$, aus verd. A. dicke Platten, F. 267° (Zers.), die keine Diazo-, Biuret- u. Purinrk. gibt u. ident. ist mit einem vom Vf. früher aus Hefe isolierten, gleich zusammengesetzten Prod. Dasselbe — jedoch in anderen Mengenverhältnissen — ließ sich aus Fraktion IV isolieren. — Fraktion V enthielt Nicotinsäure (34,8 g Chlorhydrat [farblose Tafeln aus verd. A., F. 245°] aus 1 kg akt. Oryzyanin), eine unbekannte *Base* $C_8H_{10}O_3N$ (4,5 g Chlorhydrat aus 1 kg Material; die Formel ist unmöglich. D. Ref.), *Chlorhydrat*, aus verd. A. lange Tafeln, F. 204—205°, die starke Diazork. zeigen, u. Cholin (10 g Pikrat, hellgelbe Prismen, F. 246°). — Das Vitaminchlorhydrat $C_{12}H_{16}N_4O_2S \cdot 2\,HCl$ wurde nur in einer Menge von 0,85 g (roh 1,31 g) aus 2 kg „akt. Oryzyanin" erhalten. Es gibt einen farblosen Nd. mit Phosphorwolframsäure oder Mercurisulfat, einen braunen mit Jodjodkali oder DRAGENDORFFschem Reagens u. einen gelben mit Pikrolonsäure (nicht Pikrinsäure). Der Schwefel läßt sich in der LESSAIGNEschen Probe, nicht aber direkt in der wss. Lsg. mit Nitroprussidnatrium oder Pb-Acetat nachweisen. Die Verb. gibt die Diazork., aber in anderer Färbung als Histidin, Histamin oder Thymin (nämlich gelblich, nach einigen Minuten schwach rot), u. eine schwach grünliche Färbung mit Phosphormolybdänsäure u. Ammoniak; die Proben auf Purin u. Arginin sind negativ. Alkoh. Lsgg. von Goldchlorid u. Platinchlorid geben in monoklinen Tafeln krystallisierende Ndd. Aus der antineurit. Aktivität der Reishäutchen ergibt sich ein Vitamingeh. von 0,0003%. (Bull. Agricult. chem. Soc. Japan **8**. 11—44. Jan.-März 1932. Tokyo Imperial Univ., Faculty of Agricult.) BERGM.

Herbert M. Evans und **Samuel Lepkovsky**, *Die Ersatzwirkung von Fett für Vitamin B.* 2. Mitt. *Die Bedeutung des Schmelzpunktes und der Ungesättigtheit verschiedener Fette.* (1. Mitt. vgl. C. **1928**. II. 2733; vgl. auch C. **1932**. I. 93.) Vff. untersuchen, ob die früher gemachte Beobachtung, daß Fette z. T. Vitamin B ersetzen können, hinsichtlich des F. u. Sättigungsgrads der Fette irgendwelche Einschränkung erfährt. Sie benutzen folgende Fette: Baumwollsaatöl (mit einer Jodzahl von 107,5), teilweise hydriertes Baumwollsaatöl vom F. 38,0° (80,0), hydriertes Baumwollsaatöl vom F. 62,0 (1,0—1,5) „synthet. Baumwollsaatöl" (s. unten; Jodzahl 105,0—110,0), Öl von Perilla ocimoides (187,0), ein partielles u. ein völliges Hydrierungsprod. davon vom F. 42,0 bzw. 67,5° (72,0 bzw. 1,0—2,0), Cocosnußöl vom F. 25,0° (7,0—8,0), hydriertes Cocosnußöl vom F. 35,0 (0—0,2) u. „synthet. Cocosnußöl" vom F. 27,0° (5,0), endlich Schmalz vom F. 34,0° (60,0). Die „synthet. Öle" wurden dargestellt durch Verseifung der Öle mit 70%ig. KOH, Ansäuern, Sammeln der Säure, Hochvakuumdest. u. Wiederveresterung mit frisch destilliertem Glycerin. Ihre Jodzahl ist kleiner als die der natürlichen Prodd., weil ein kleiner Teil der ungesätt. Säuren bei der Hochvakuumdest. im Rückstand bleibt. — Um die Absorption des Fettes festzustellen, wurde das verbrauchte Futter genau kontrolliert u. der Fettgeh. der Faeces ermittelt. Als Test wurde das Wachstum von Ratten gewählt, die zum Futter außer bestimmten Mengen Hefe (als Vitamin B lieferndes Material) die genannten Fette zugesetzt bekamen. Mit Ausnahme der Fette, die infolge ihres hohen F. (z. B. 62°) nicht ganz absorbiert werden, können alle untersuchten Präparate unabhängig von F. u. Jodzahl Vitamin B ersetzen. Auch die Hydrierung der natürlichen Öle unter sehr energ. Bedingungen (170°, hohe Drucke), sowie die Verwendung synthet. Fette ändert daran nichts, nur daß Hydrierung den Absorptionskoeff. etwas verringert. Die synthet. Fette haben anscheinend etwas bessere Wrkg., wohl weil sie wirklich nur aus den Glyceriden bestehen —, wenn sie in kleineren Mengen verfüttert werden. Größere Mengen bewirken in vorläufig noch unerklärter Weise Durchfall, ohne daß aber die Fettmenge in den Fäces merklich zunimmt. (Journ. biol. Chemistry **96**. 165—77. April 1932. Univ. of California.) BERGMANN.

Herbert M. Evans und **Samuel Lepkovsky**, *Die Ersatzwirkung von Fett für Vitamin B.* 3. Mitt. *Die Wirkung der Glyceride einzelner Fettsäuren.* (2. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Glyceride reiner Fettsäuren in bezug auf ihre Ersatzwrkg. für Vitamin B. Es wurden verwendet Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-Caprin- u. Caprylsäureglycerid. Die Veresterung wurde durch Erhitzen mit überschüssigem Glycerin auf 200° unter Durchleiten von CO_2 (zur Durchmischung u. Entfernung des gebildeten W.), dann durch Erhitzen im Hochvakuum auf 220—230° durchgeführt. Wie die Best. der Acetylzahl festgestellt wurde, lagen Gemische von Di- u. Triglyceriden vor, u. zwar war das Verhältnis in den einzelnen Fällen 68,7 : 31,3 — 71,0 : 29,0 — 43,8 : 56,2 — 21,1 : 74,9 — 34,9 : 65,1 — 8,2 : 91,8. Mit diesen Werten stimmen die Verseifungszahlen überein, nur im Fall des Caprylsäureglycerids nicht, möglicherweise infolge von Anhydridbldg. Die FF. der Präparate waren 58—59;

58—60; 53—54; 43; 25—26; 7—8. Die Fütterungsverss. ergaben folgendes: In Abwesenheit von Vitamin B bewirken manche Glyceride besseres Wachstum als natürliche Fette, besonders das der Myristin- u. der Caprylsäure. Ein Zusammenhang mit der Struktur besteht offenbar nicht. In Ggw. des Vitamins B (Hefe) zeigen sich die natürlichen Fette den untersuchten Glyceriden überlegen. Stearinsäureglycerid ersetzt Vitamin D nicht, vermutlich infolge schlechter Resorption; jedoch hat diese nichts mit dem hohen F. zu tun, da auch Stearinsäureäthylester (F. 25—26°) kaum besser absorbiert wird. Bei großen Hefemengen erniedrigten einige Glyceride sogar das Wachstum unter das bei fettfreier Diät. Stearinsäureglycerid bewirkte ziemlich kleines, ihr Äthylester noch geringeres Wachstum. Palmitinsäureäthylester wirkte wie Caprylsäureglycerid. (Journ. biol. Chemistry **96**. 179—88. April 1932. Berkeley, Univ. of California.) BERGMANN.

Tillmans, *Über unsere gegenwärtigen Kenntnisse vom Wesen des C-Vitamins.* Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. Volksernährung Diätkost **7**. 238—39. 5/8. 1932. Frankfurt.) SCHWAIBOLD.

O. Dalmer und **Th. Moll**, *Narkotin und Vitamin C.* Eine experimentell sehr eingehende Prüfung der Angaben von RYGH (C. **1932**. I. 834), daß in reifen Apfelsinen antiskorbut., ätherl. Substanzen vorkommen, in unreifen als deren Vorstufe Narcotin sich findet u. daß man auf chem. Wege (Entmethylierung im Meconinanteil) oder durch Bestrahlung Narcotin antiskorbut. wirksam machen kann, führte zu der Feststellung, daß die Angaben von RYGH unzutreffend sind. Methylnornarcotin, in der Weise wie RYGH hergestellt, zeigte keine C-Wirksamkeit; es konnte allerdings nicht krystallisiert erhalten werden. Nach der Methode von PERKIN u. ROBINSON (Journ. chem. Soc., London **99** [1911]. 786) konnte aus Kotarnin u. Normeconin nur eine molekulare Additionsverb., bei höheren Tempp. nur ein nicht krystallisierendes Isomeres des Methylnornarcotins erhalten werden, die beide im Meerschweinchenvers. keine Skorbutschutzwrkg. zeigten u. sich auch nicht durch Bestrahlung aktivieren ließen. — Weder aus unreifen Apfelsinen noch aus Kartoffelpreßsaft ließ sich Narcotin isolieren, obwohl absichtlich zugesetztes Narcotin unter den verwendeten Bedingungen glatt regeneriert werden konnte. Hingegen ließ sich aus dem Kartoffelpreßsaft in kleiner Menge Solanidin gewinnen. Als endgültiger Beweis gegen RYGH wird angeführt, daß frisch bereiteter Citronensaft nach dem Neutralisieren (in CO_2-Atmosphäre) durch Ausätherung keine Verminderung seiner Vitaminwirksamkeit zeigt u. daß im Äther bzw. einer weinsauren Ausschüttlung des äth. Extrakts keine antiskorbut. wirksame Substanz enthalten ist. — Von den Verss. können nur die folgenden referiert werden: *Normeconin*, $C_8H_6O_4$. Aus Meconin mit Jodwasserstoff (frisch über rotem Phosphor destilliert) 30 Min. bei 108°. Reinigung durch Hochvakuumsublimation u. Krystallisation aus Eg., F. 226—228°. — Die aus Normeconin u. Kotarnin in A. bei 120—123° als Chlorhydrat erhaltene amorphe *Substanz*, $C_{20}H_{20}O_7NCl$ zersetzte sich bei raschem Erhitzen bei 199—202° (ohne Schwarzfärbung, aber unter Gasentw.), sie hat Eigg. wie das Methylnornarcotin, das durch Entmethylieren von Narcotin gewonnen wird, liefert aber mit Diazomethan Gnoscopin. In sd. A. lieferte die gleiche Kondensation gelbe Nadeldrusen von unscharfem F. (Erweichen von 110°, dann allmähliche Zers.), die wegen der schlechten Analysen u. der Eigg. nicht als Methylnornacotin angesprochen werden. Das Chlorhydrat, das mit HCl in A. entsteht u. bei 240—245° schmilzt (Bräunung ab 230°), hat die Formel $C_{12}H_{14}O_3NCl$ eines Spaltprod., es ist vom isomeren gelben Kotarninchlorid verschieden. Das Kondensationsprod. gibt aus salzsaurer Lsg. an Essigester quantitativ Normeconin ab, die wss. Restlsg. gibt ein amorphes Pikrat u. ein krystallin. Perchlorat, die von den Kotarninderivv. verschieden sind. Ebenso gibt das Kondensationsprod. mit Diazomethan Meconin, aber nicht Kotarnin, sondern eine amorphe tertiäre Base, die aus Kotarnin u. Diazomethan nicht entsteht. Auch Kondensationsverss. mit Diacetylnormeconin, Dibenzoylnormeconin, 6-Brom-6-jodnormeconin u. dem Dibenzyläther des 6-Bromnormeconins führten nicht zum Ziel. (Ztschr. physiol. Chem. **209**. 211—30. 29/7. 1932. Darmstadt, Forschungslab. von MERCK.) BERGMANN.

Shinsuke Ohata, *Untersuchungen über experimentellen Skorbut.* XII. *Über den Schwefelstoffwechsel von Meerschweinchen bei Vitamin-C-freier Fütterung.* (XI. vgl. C. **1932**. I. 2062.) Der Schwefelgeh. der verschiedenen Organe von an Skorbut erkrankten Meerschweinchen zeigt nur geringe Unterschiede gegenüber den entsprechenden Organen n. Tiere mit Ausnahme einer gewissen Erhöhung des S-Geh. der Lungen der skorbut. Tiere. Entsprechende Unterss. des Futters u. der Exkremente ergaben geringe Unterschiede, die durch die verringerte Futteraufnahme der Vers.-Tiere ver-

ursacht sein dürften. Der S-Geh. des Harnes der Vers.-Tiere war erhöht, wahrscheinlich infolge Abbaues von Körpersubstanz durch Skorbut. Bemerkenswerte Beziehungen zwischen Krankheitsursache u. Veränderungen im Schwefelstoffwechsel bestehen offenbar nicht. (Journ. Biochemistry **15**. 285—99. Mai 1932. Tokyo, Jikei-Kwai Med. Coll.) SCHWAIBOLD.

Shinsuke Ohata, *Untersuchungen über experimentellen Skorbut.* XIII. *Ein Beitrag zum Studium des Schwefelstoffwechsels von Meerschweinchen bei Vitamin-C-freier Fütterung.* (XII. vgl. vorst. Ref.) In Verss. gleicher Art wie vorst. beschrieben, wurde nun auch eine getrennte Best. des verschiedenartig gebundenen Schwefels durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß der Neutralschwefel von skorbut. Meerschweinchen vermehrt ist, die Menge an Ätherschwefelsäure dagegen vermindert. Die erhöhte Ausscheidung an Schwefel insgesamt im Harn skorbut. Meerschweinchen ist im wesentlichen auf die vermehrte Ausscheidung von Neutralschwefel zurückzuführen. (Journ. Biochemistry **15**. 301—10. Mai 1932.) SCHWAIBOLD.

Hilda Black Kifer und **Hazel E. Munsell**, *Vitamingehalt von drei Spinatsorten.* Fütterungsverss. an Ratten u. Meerschweinchen. Vitamin A u. B sind in allen 3 Sorten in gleichen Mengen vorhanden, wogegen der Geh. an Vitamin C wechselt. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Farbe, äußerer Beschaffenheit u. Vitamingeh. war nicht festzustellen. (Journ. agricult. Res. **44**. 767—71. 15/5. 1932.) W. SCHULTZE.

Fritz Bischoff, W. D. Sansum und **M. Louisa Long**, *Eine vergleichende Untersuchung über mit Gerste oder Alfalfa gefütterte Kaninchen.* Ein wesentlicher Unterschied im p_H des Plasmas oder dem CO_2-Geh. des Blutes der beiden Gruppen von je 7 Tieren wurde nicht gefunden. Im Urin schwankte p_H bei der Gerstengruppe zwischen 5,2 u. 6,2, bei der Alfafagruppe zwischen 8,2 u. 9,5. Bei den Alfalfakaninchen wurden keine pathol. Änderungen gefunden, bei den anderen trat frühzeitiges Sterben ein infolge Mangeldiät (bei dreien wurde fettige Veränderung der Leber, bei einem ein diffuser Nephritisherd festgestellt). (Journ. Nutrit. **5**. 403—11. Juli 1932. Santa Barbara, California, Cottage Hospital.) GROSZFELD.

David Epstein, *Die Reaktion des Verdauungskanals des Batrachiers gegenüber autonomen Wirkstoffen. Frosch und Kröte gegenüber Arecolin.* (Vgl. C. **1932**. II. 1037.) Die Rk. von Oesophagus, Dick- u. Dünndarm verschiedener Frosch- u. Krötenarten gegenüber Arecolin, Pilocarpin, Physostigmin, Adrenalin, $BaCl_2$ u. Nicotin wird untersucht. Bei Frosch u. Kröte besteht die Versorgung des Oesophagus u. Magens hauptsächlich aus motor. Fasern, während beim Darm im allgemeinen die parasympath. Fasern inhibitor. Art sind. (Journ. Physiol. **75**. 99. 30/5. 1932. Univ. of Cape Town, Dep. of Pharmacol.) WADEHN.

M. Loeper und **J. Tonnet**, *Oxalsäureproduktion durch Taenia.* Der *Glykogen*geh. von Tänien nimmt innerhalb 24 Stdn. ab unter gleichzeitigem Anstieg der *Glucose* u. *Oxalsäure*, die sich als Ca-Salzablagerung im Gewebe auch mkr. erkennen läßt. (Compt. rend. Soc. Biol. **106**. 716—17. 1931.) OPPENHEIMER.

M. Loeper, R. Degos und **J. Tonnet**, *Die Oxalsäurebildung in einigen glykogenhaltigen Geweben.* (Vgl. vorst. Ref.) Auch in der Leber des Kaninchens, im Kalbsherzen usw. läßt sich die Oxalsäurebldg. parallel mit dem autolyt. Glykogenschwund u. der Glucosevermehrung nachweisen. (Compt. rend. Soc. Biol. **106**. 717—18. 1931.) OPPENHEIMER.

Viktor Gorlitzer, *Die Beeinflussung des Stoffwechsels durch die Halogenwasserstoffsäuren im Tierexperiment, mit besonderer Berücksichtigung der Fluorwasserstoffsäure.* (Vgl. C. **1932**. II. 1032.) Der Stoffwechsel der weißen Maus erfährt durch per- oder subcutane Verabreichung von HF-Lsg. eine erhebliche Senkung. HCl in gleicher Konz. zeigt keine Stoffwechselverminderung. HBr u. HJ bedingen Stoffwechselsteigerung. Auf Kaulquappen wirkt HF entwicklungshemmend. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165**. 443—61. 10/5. 1932. Wien, Krankenh. d. Stadt.) ZIRM.

Joachim Frhr. von Ledebur, *Einfluß der Monojodessigsäure auf Reflextätigkeit, Gaswechsel und Zuckerverbrauch des Zentralnervensystems.* Die fragliche Säure (1 : 15 000) vergiftet das Rückenmark des Frosches, so daß dessen Reflexerregbarkeit aufhört. Der Gaswechsel erscheint auch noch im Laufe der nächsten Stde. nur wenig herabgesetzt, u. sinkt erst dann beträchtlich ab. Der Zuckerverbrauch des Rückenmarkes ist durch die Vergiftung fast völlig gehemmt. Zusatz von Milchsäure hatte auf den Rückenmarkgaswechsel nur geringen Einfluß. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **230**. 229—37. 21/6. 1932. Breslau, Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

Joachim Frhr. von Ledebur, *Die Acetylcholinkontraktur des quergestreiften Muskels nach Monojodessigsäurevergiftung.* Acetylcholin bewirkte bei mit Monojodessigsäure vergifteten Froschmuskeln eine Kontraktur, die gegenüber n. Muskeln aber nur etwa 60% betrug. Der Acetylcholinkontraktur folgte bei den vergifteten Muskeln die typ. Monojodessigsäurestarre. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **230**. 394—400. 22/7. 1932. Breslau, Physiolog. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Colin Ashley Mawson, *Der Milchsäurestoffwechsel des mit Monojodessigsäure vergifteten Froschmuskels. I. Der Milchsäurestoffwechsel des anaeroben Jodacetatmuskels. II. Der Milchsäurestoffwechsel des aeroben Jodacetatmuskels.* I. Weder in zerschnittener Froschmuskulatur, noch im intakten gereizten Froschmuskel konnte anaerob ein Schwund von Milchsäure in Ggw. von Monojodessigsäure nachgewiesen werden. II. Ein mit Monojodessigsäure vergifteter Froschmuskel (Sartorius) kann aerob in Ggw. von Lactat sehr viel mehr Spannung leisten als ohne Lactat. Wird dabei O_2 durch N_2 ersetzt, so tritt auch mit Lactat sehr bald Unerregbarkeit u. Starre ein. In Ggw. von O_2 wird ein Teil des zugesetzten Lactats verbrannt; Vf. nimmt an, daß diese Energie zur Resynthese des Phosphagens verwendet wird. Ein Schwund von zugesetztem Kreatin zu einem aeroben, mit Monojodessigsäure vergifteten Muskel konnte nicht nachgewiesen werden. (Journ. Physiol. **75**. 201—12. 21/6. 1932. Manchester, Dep. of Physiol., the Victoria Univ.) LOHMANN.

J. J. R. Macleod, *Zuckerbildung und das energieliefernde Material des Muskels.* Aus allgemeinen Erwägungen über die Größe des respirator. Quotienten im Warmblütermuskel u. den Stoffwechsel des diabet. Tieres wird gefolgert, daß ein Kohlehydrat besonderer Art bei der Muskeltätigkeit unmittelbar verbrannt wird. Dieses Kohlehydrat dürfte dem Muskelglykogen nahe verwandt sein. (Austral. Journ. exp. Biol. med. Science **9**. 119—25. 1932. Aberdeen, Dep. of Physiol., Univ.) LOHMANN.

F. Plattner und **E. Krannich**, *Über das Vorkommen eines acetylcholinartigen Körpers in den Skelettmuskeln.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1932**. II. 1935.) Bei der Schildkröte wurde, ähnlich wie beim Frosch, in den für Dauerleistungen beanspruchten Muskeln (Retraktoren des Kopfes u. Schwanzes, Testococcygeus, Longus colli, Rectus femoris) ein höherer Geh. an acetylcholinartiger Substanz gefunden als bei anderen Muskeln (Vastus, Pectoralis). Ebenso verhält sich die Acetylcholinempfindlichkeit. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **230**. 356—62. 22/7. 1932. Innsbruck, Physiol. Inst. d. Univ.) LOH.

Th. Naegeli und **Fr. Meythaler**, *Die Beteiligung der Milz an der Gallenfarbstoffbildung. Zugleich ein Beitrag zur Ursache des Toluylendiaminikterus.* (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165**. 571—82. 10/5. 1932. Bonn, Univ.-Klinik.) ZIRM.

W. W. Prawdicz-Neminski, *Die biologische Bedeutung einiger Ionen. VI. Über den Chemismus der Einwirkung von Gleichstrom auf das lebende Nervengewebe (Polarisationseffekt).* Unter Einw. von Gleichstrom auf das Nervengewebe u. die Cerebrospinalachse werden in speziellen Zweikammerapp. die gasförmigen Prodd. gesammelt u. analysiert. Qualitative Analysen ergaben Ausscheidung von NH_3 in die Luft der Kathodenkammer u. von CO_2 in die Anodenkammer. Die NH_3-Ausscheidung an der Kathode wird als Resultat der erregenden Wrkg. auf das Nervengewebe erklärt. (Ztschr. Biol. **92**. 465—80. 6/6. 1932. Kiew, Lab. d. Inst. f. Gesundheitsschutz d. Kinder.) ZIRM.

N. W. Goljachowski, *Wirkung des Magnesiums auf das Herz und sein Verhalten zu Kalium und Calcium.* Verss. am Froschherzen. Mg erhöht die Empfindlichkeit des Herzens bei Erhöhung der Ca-Konz., verringert sie bei Erhöhung der K-Konz. Mg verstärkt eine mäßige Ca-Vergiftung u. kompensiert eine mäßige K-Vergiftung. Vergiftungserscheinungen bei n. Ca-Geh. aber geringerem K-Geh. der Ringerlsg. werden durch Mg verstärkt. Mg u. Ca können sich aber nicht gegenseitig vertreten; abgesehen hiervon nimmt das Mg aber keine besondere Stellung in der Reihe der zweiwertigen Ionen ein. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **230**. 401—11. 22/7. 1932. Saratow, Lab. f. Pharmakologie d. Med. Inst.) LOHMANN.

A. Besredka, *Über die lokale Immunität der Haut gegen Arsenik.* (Compt. rend. Soc. Biol. **110**. 766—69. 11/7. 1932. Paris, Inst. PASTEUR.) OPPENHEIMER.

Léon Binet und **A. Arnaudet**, *Quantitative Veränderungen des Gehalts an reduziertem Glutathion in der Leber nach verschiedenen experimentell erzeugten Bedingungen.* Zufuhr von *Na-Hyposulfit* läßt den Glutathiongeh. beim n. Tier ansteigen u. hemmt dessen Senkung bei künstlichem Choledochusverschluß. (Compt. rend. Soc. Biol. **108**. 1117 bis 1118. 8/1. 1932.) OPPENHEIMER.

Frederick S. Hammett und **Dorothy Wall Hammett**, *Der Einfluß der Sulfhydryl- und Sulfoxydgruppe auf das differenzierte Wachstum bei der Regeneration der Schere des*

Einsiedlerkrebses (*Pagurus longicarpus*). Durch Substanzen mit SH-Gruppe wird die Regeneration beschleunigt. (Protoplasma **16**. 253—86. Juli 1932. Philadelphia, The Lankenau Hosp., Research Inst.) OPPENHEIMER.

P. Junkersdorf und **K. Weinand**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die stoffwechselphysiologische Wirkung des Guanidins.* Subcutan injiziertes Guanidin senkt nach anfänglichem Anstieg den Blutzuckerspiegel auf sehr tiefe Werte. Der Zeitpunkt der Hypoglykämie ist abhängig vom Ernährungszustand des Tieres. Unter der Einw. von Guanidin verliert die Leber beinahe ihr ganzes Glykogen. Auch das Muskelglykogen ist stark reduziert. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165**. 462—81. 10/5. 1932. Bonn, Univ.) ZIRM.

R. Sulzer, *Die Dehnungskurve des ruhenden Ventrikels und die Wirkung des Strophantins.* Die Strophantinwrkg. äußert sich an der Ruhedehnungskurve anfangs in einer Verstärkung des Verkürzungszustandes, wodurch eine Kontraktur entsteht. Diese ist durch Druck noch zum größten Teil lösbar. Erst durch längere Einw. höherer Konzz. kommt eine Starre zustande, die durch Druck nicht mehr beseitigt werden kann. Strophantin ruft am aktiven Herzmuskel eine Erhöhung der isometr. Druckwerte u. vollständigere isoton. Entleerung hervor. Am rhythm. schlagenden Herzen stellt die Verbesserung des aktiven Zustandes eine Verkleinerung des diastol. Herzvolumens dar. Bei vorheriger Stauung nimmt gleichzeitig das Schlagvolumen zu. (Ztschr. Biol. **92**. 571—78. 6/6. 1932. Basel, Physiol. Inst.) ZIRM.

Adalbert Van Bogaert, *Wirkung des linksdrehenden Ephedrins auf die Chronaxie des motorischen Nerven, der schnellen und der langsamen Muskeln.* (Compt. rend. Soc. Biol. **108**. 1132—33. 8/1. 1932.) OPPENHEIMER.

J. Raventos, *Nicotinwirkung auf die Nervenleitung beim Nerv-Muskelpräparat.* (Compt. rend. Soc. Biol. **110**. 739—40. 1/7. 1932. Barcelona.) OPPENHEIMER.

Etienne Chabrol, **R. Charonnat**, **M. Maximin**, **R. Waitz** und **J. Porin**, *Die choleretische Wirkung von Kompositen.* (Vgl. C. **1932**. II. 1652.) Einige der untersuchten Kompositenarten, z. B. Artemisia absinthium, Gnaphalium dioicum, Taraxacum dens-leonis, wirkten stark choleret.; die Sekretion steigerte sich auf das 3—4-fache. Injiziert wurden die Dekokte aus frischen Pflanzen auf intravenösem Wege. Auszüge aus getrockneten Pflanzen sind ebenfalls wirksam. (Compt. rend. Soc. Biol. **108**. 1100 bis 1102. 1932.) WADEHN.

Raymond-Hamet, *Über die physiologische Wirkung des Mezcalins, des Hauptalkaloids des Peyotl.* Nach Verss. an Hunden wirkt *Mezcalin* im allgemeinen hypoton. u. vasodilator. Die Wrkgg. elektr. Vagusreizung werden aufgehoben. Mezcalin löst anfangs starke intestinale Darmkontraktionen aus. Nach diesem Verh. unterscheidet sich also das Mezcalin in seiner pharmakolog. Wirkungsweise beträchtlich von den chem. verwandten Aminen: β-Phenyläthylamin u. Aminoäthylpyrogallol, die beide zur Gruppe der sympathicomimet. Amine gehören. (Bull. Acad. Méd. [3] **105**. (95) 46—54. 1931. [Labor. therap. Faculté Medecine].) MAHN.

Peter Weger, *Einwirkung des Baldrians auf die Temperatur.* Vf. fand nach subcutaner Injektion von Baldrianinfus u. alkoholfreier Tinktur Temp.-Erhöhung beim Meerschweinchen. Die an sich temperaturerhöhenden Baldriandosen verstärken die temperaturherabsetzende Wrkg. des *Antipyrins.* Die potenzierende Wrkg. von Baldrian wird dadurch erklärt, daß die lähmende Wrkg. des Antipyrins auf das Vasomotorenzentrum im Sinne einer sensibilisierenden Zustandsänderung verstärkt wird. Die temperaturerniedrigende Wrkg. von *Natrium santoninicum* u. *Pikrotoxin* bleibt von Baldrian unbeeinflußt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165**. 652—58. 10/5. 1932. Riga, Pharmakol. Inst. d. Univ.) ZIRM.

M. R. Bonsmann, *Über Gewöhnungs- und Kumulationserscheinungen unter der Wirkung von Narkoticis beim Hunde.* Nach mehrmaliger Einverleibung von Luminal verschwindet die anfänglich vorhandene Diuresehemmung, während Ataxie u. cerebrale Erscheinungen an Stärke zunehmen. Die Gewöhnung ist bei Luminal spezif. *Luminal*vorbehandlung vermag nicht die Diuresehemmung von A. u. *Tonephin* aufzuheben. Tonephin mit Luminal bedingt eine wesentliche Verstärkung der Ataxie. Veronalnatrium zeigt keine eindeutige Diuresehemmung, während *Phanodorm* ausgesprochen antidiuret. wirkt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165**. 659—84. 10/5. 1932. Leipzig, Pharmakol. Inst. d. Univ.) ZIRM.

Léon Launoy und **Jean Coutière**, *Eichen der Toxizität und der Aktivität einiger Hypnotika aus der Barbitursäurereihe.* Von einigen Barbitursäurederivv. (*Veronal, Dial, Soneryl, Amytal, Nembutal*) wird die narkot. Breite aus dem Verhältnis von

narkot. u. tox. Einheiten berechnet. Tox. bzw. narkot. Einheiten werden dadurch erhalten, daß die tox. Dose (an Kaninchen ermittelt) u. die narkot. Dose (die Dose, die in 4—6 Min. einen genau definierten narkot. Zustand auslöst) auf das gleiche Vol. äquimolekularer Lsgg. bezogen werden. Der quantitative Vergleich der narkot. Breite der 5 Verbb. wird so gewonnen, daß tox. u. narkot. Einheiten von 1 g Veronal als 1 gesetzt u. die tox. u. narkot. Einheiten der anderen Verbb. auf diese Einheit (tox. bzw. narkot. Wert) des Veronals bezogen werden. Für die 5 Verbb. werden für die narkot. Breite folgende Vergleichszahlen erhalten: Veronal 1, Dial 1,04, Soneryl 1,22, Amytal 1,21 u. Nembutal 1,6. (Bull. Acad. Méd. [3] **105.** (95) 973—77. 1931.) Mahn.

Walther Laubender und **Wilhelm Ost**, *Vergleichende pharmakologische Prüfung zweier neuer Lokalanästhetica: Percain und Pantocain.* Percain u. Pantocain haben die gleiche anästhesierende Wirksamkeit bei vergleichender Prüfung an den sensiblen Nervenendigungen der Froschpfote. Bzgl. der Dauer der Anästhesie ist Percain dem Pantocain überlegen. Der gleiche Befund wurde an der Kaninchencornea erhoben. Die Prüfung der Wirksamkeit an der motor. Nervenfaser ergab, daß bei niederen Konzz. das Pantocain, bei höheren dagegen das Percain rascher wirksam ist. Percain u. Pantocainkonzz., die an der sensiblen Nervenfaser in der gleichen Zeit zur Leitungsunterbrechung führen, verhalten sich wie 3 : 1 bis 5 : 1. Am Kaninchen erweist sich Percain als doppelt so giftig wie Pantocain. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **165.** 520 bis 537. 10/5. 1932. Frankfurt/Main, Univ.) Zirm.

A. M. Master und **Alfred Romanoff**, *Behandlung an rheumatischem Fieber Erkrankter mit und ohne Salicylate. Eine klinische und elektrocardiographische Studie.* Salicylate verhindern nicht das Auftreten von Herzkomplikationen bei rheumat. Fieber, obwohl sie als Antipyretica u. Analgetica besonders geeignet sind. (Journ. Amer. med. Assoc. **98.** 1978—80. 4/6. 1932. New York.) Gehrke.

Frank Wokes, *Der antiseptische Wert und die Toxizität von Mentholisomeren.* Die Wirksamkeit von *d-Menthol, d,l-Menthol, d,l-Isomenthol* u. *d,l-Neomenthol* ist, verglichen mit *l-Menthol*, unter Schwankungen bei den verschiedenen Bakterienarten etwas stärker. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. **5.** 233—44. April/Juni 1932. London, Pharmaceut. Soc. of Sc. Be., Pharmacol. Lab.) Oppenheimer.

Henry Blanc, L'épreuve de la phénol-sulfone-phtaléine en chirurgie urinaire. Paris: Masson et Cie. 1932. (186 S.) 8°. 25 fr.

J. Jacobson, Le traitement du trachome par l'éther benzyl-cinnamique. Paris: J. B. Baillière et fils 1932. (72 S.) Br.: 24 fr.

Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie mit Berücksichtigung der experimentellen Pharmakologie. Hrsg. von **Albrecht Bethe, Gustav v. Bergmann, Gustav Emden, A. Ellinger.** Bd. 18. Berlin: J. Springer 1932. 4°.
18. Nachträge u. Generalreg. zu Bd. 1—18. (XVI, 764 S.) M. 98.—; Hldr. M. 106.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Walter Hecht, **Wolfgang Himmelbaur** und **Wilhelm Koch**, *Versuche über den Einfluß der Höhenlage auf Ertrag und Gehalt einiger Arzneipflanzen.* (Heil-Gewürz-Pflanzen **14.** 121—49. 11/6. 1932.) P. H. Schultz.

W. Peyer und **K. Rosenthal**, *Über Extractum Frangulae fluidum.* Systemat. Unters. von Handelsprodd. u. selbst hergestellten Extrakten. (Pharmaz. Presse **37.** Wiss. prakt. Heft 66—67. Mai 1932.) P. H. Schultz.

P. Rom, *Untersuchung einer kleinkörnigen Secale cornutum Droge.* Die Unters. eines im Handel befindlichen Mutterkorns von 6—12 mm Länge ergibt, daß es den gleichen Alkaloidgeh. aufweist wie n. Mutterkorn. Auch die Öle zeigen bis auf die SZ. übereinstimmende Werte. (Pharmaz. Monatshefte **13.** 84—85. April 1932.) P. H. Schultz.

A. Ritter von der Osten, *Anbau und Gewinnung von Yerba Mate in Argentinien.* (Heil-Gewürz-Pflanzen **14.** 149—52. 11/6. 1932.) P. H. Schultz.

W. Peyer und **F. Gstirner**, *Der Mate des Handels.* Geh.-Beststt. verschiedener Handelssorten. Mkr. Unters. Kaffeinbest. Best. des Wasserextraktes. Rohfaserbest. Gerbstoffbest. Angaben über pharmakolog. Arbeiten anderer Autoren. Geschmacksverbesserung. (Apoth.-Ztg. **47.** 672—74. 4/6. 1932. Halle.) P. H. Schultz.

Heinrich Münkner, *Die modernen Schlafmittel der Fettreihe.* Einteilung der Schlafmittel auf Grund der genet. Zusammenhänge unter besonderer Berücksichtigung

der chem. Konst. u. therapeut. Wrkg. Additionsverbb. (Apoth.-Ztg. **47**. 642—46. 28/5. 1932. Stolp.) P. H. SCHULTZ.

Aage Nyfeldt, *Über „Leberpräparate"*. Vortrag. Kurze, allgemeine Übersicht über perniciöse Anämie u. Präparate zu ihrer Bekämpfung. (Dansk Tidsskr. Farmaci **6**. 125—33. Juli 1932.) E. MAYER.

A. Lemaire und **O. Gaudin**, *Die Pyrethrine in der Krätzebehandlung*. Vff. fanden eine fettfreie Gallerte mit 5‰ *Pyrethrinen* als wirksam, unschädlich u. sauber in der *Krätzebehandlung*. (Bull. Sciences pharmacol. **38**. 692—94. 1931.) HARMS.

Frank H. Sedgwick, *Medizinische Haarpflegemittel*. Die bewährten Mittel zur Bekämpfung von Haarkrankheiten werden besprochen. (Manufacturing Chemist **3**. 136—39. Juni 1932.) GRIMME.

R. L. Mayer, *Therapeutische Neuheiten. Interruptin neu* (KUTTNER u. STARKE, FABR. CHEM. PRÄPARATE, Berlin SW 29): Fett- u. luftblasenfreie sterile salbige M., die Auszüge von Hypophysenhinterlappen enthält. Der J-Geh. des früheren Präparats (C. **1931**. II. 1315) ist fortgelassen. *Aretin-Provocol Leunbach* (CHEM. VERTRIEBS-GES. Wiesbaden): Neuer Name für Provocol (C. **1931**. II. 2481). Es ist noch J-haltig. (Chem.-Ztg. **56**. 481—83. 18/6. 1932. Breslau.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel. Sarkolyt* (I. G. FARBENINDUSTRIE, AKT.-GES., Frankfurt a. M.): Sterile, schwach alkal. Lsg. von 2,5 g Muskeladenylsäure (Adenosinphosphorsäure) als Na-Salz + 7,5 g NaCl je Liter, in Ampullen zu 1 ccm. Identitätsrkk. u. Prüfungen s. Original. Intravenös, intramuskulär oder subcutan gegen alle Formen der Angina pectoris u. zur unterstützenden Therapie der Herzmuskelstörungen. (Apoth.-Ztg. **47**. 774. 29/6. 1932.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel. Evipan* („BAYER-MEISTER LUCIUS", I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen a. Rh.): N-Methylcyclohexenylmethylmalonylureid, F. 143—145°, wl. in W. u. Ä., ll. in h. A. u. Essigester. Typ. Einschlaf- u. Wiedereinschlafmittel bei Schlafmangel wegen Nichteinschlafens oder vorzeitigem Erwachen nach kurzem Spontanschlaf, ferner bei geringer Schlaftiefe, das auch noch in den frühen Morgenstunden gegeben werden kann. Tabletten zu 0,25 g. — *Per-Abrodil* (Herst. ders.): 35%ig. sterile wss. Lsg. von 3,5-dijod-4-pyridon-N-essigsaurem Diäthanolamin. Je ccm 0,175 g J. Zur Röntgenkontrastdarst. des Nierenbeckens, der Harnleiter u. der Blase, ferner von Gefäßbezirken, Gelenken u. Fisteln. Identitätsrkk. u. Prüfungsmethoden beider Präparate s. Original. (Apoth.-Ztg. **47**. 830—31. 13/7. 1932.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel. Isarol „Ciba"* (CIBA BERLIN A.-G., Berlin-Wilmersdorf): NH_4-Salz der sulfonierten Dest.-Prodd. bituminöser Schiefer. Dickfl., braunrote M., l. in W., Glycerin u. A. S-Geh. 10%. Bei Acne, Psoriasis, Vaginitis usw. Rezeptformeln s. Original. (Apoth.-Ztg. **47**. Nr. 40. Beilage Neue Arzneimittel etc. Heft **11**. Lfg. 1. 21—24. 1932.) HARMS.

H. Mattis und **E. Mandrysch**, *Zur Sterilisation des D. A.-B. VI*. Entgegen BUDDE (C. **1931**. I. 1479), übereinstimmend mit KONRICH (C. **1931**. II. 273) sind Vff. der Ansicht, daß die vom D. A.-B. VI vorgeschriebene Dampfsterilisation bei 100° keine Keimfreiheit des Sterilisationsgutes gewährleistet. (Apoth.-Ztg. **46**. 897. 1931. Köln-Mülheim, Lab. d. Troponwerke Dinklage u. Co.) HARMS.

F. Amelink, *Eine neue Sterilisationsmethode für Jodoform. Ist Jodoform steril?* (Unter Mitarbeit von **N. J. M. Vorstman**.) Die üblichen Sterilisationsmethoden sind für Jodoform nicht zweckmäßig (Begründung). Vf. hat die etwas modifizierte Methode von SANDERS (C. **1927**. I. 1188) auf Jodoform angewandt, die auf der Neigung des Formaldehyds (aus Paraformaldehydtabletten) beruht, mit Eiweißstoffen unl. Verbb. zu bilden u. somit Mikroorganismen abzutöten. Die Methode bewährte sich, wenn dafür Sorge getragen wurde, daß der Formaldehyd das Pulver gut durchdringen konnte. Formaldehyd geht unter den Bedingungen der Sterilisation mit Jodoform keinerlei chem. Rk. ein u. läßt sich aus dem Pulver leicht wieder entfernen. — Zur Frage, ob Jodoform an sich steril ist, stellte Vf. fest, daß es nach vorheriger Infizierung nach 2-monatiger Aufbewahrung für sich unter Luftabschluß keimfrei war. Es besitzt also nicht nur keim h e m m e n d e, sondern auch keim t ö t e n d e Wrkg. Ob diese auf das Jodoform selbst oder etwaige Zers.-Prodd. zurückzuführen ist, steht nicht fest. (Pharmac. Weekbl. **69**. 850—59. 23/7. 1932.) DEGNER.

Gödecke & Co., Chem. Fabrik A.-G., Berlin-Charlottenburg. *Herstellung leicht zerfallender Tabletten*, dad. gek., daß man den zu tablettierenden Stoff mit *Gelatinelsg.*

zusammenbringt, *HCHO* darauf einwirken läßt, trocknet u. allein oder unter Zusatz anderer Stoffe tablettiert. (**D. R. P. 555 718** Kl. 30h vom 5/2. 1931, ausg. 27/7. 1932.) SCHÜTZ.

A. Bukowski sukc. Apteka i Pracownia Chemiczna, Warschau, *Haltbare und farblose Lösungen von Adrenalin und Novocain.* Zur Entfernung des im W. gel. O_2 wird dieses mit $NaHSO_3$ u. HCl gekocht u. mit NaH_2PO_2 versetzt, das die Rk. des Adrenalins mit O_2 in der wss. Lsg. verhindert; ferner wird Benzoesäure zugesetzt, welche den zersetzenden Einfluß des Glases verhindert u. schließlich wird das Adrenalin u. Novocain gel. Die Lsg. wird filtriert u. das Gefäß mit N_2 gefüllt. (**Poln. P. 13 966** vom 16/4. 1929, ausg. 12/9. 1931.) SCHÖNFELD.

Soc. Nouvelle des Mines de Saint-Champ, Frankreich, *Reinigen von ichthyosulfonsauren Salzen*, insbesondere von *ichthyosulfonsaurem Ammonium.* Das unreine NH_4-Salz wird in verd. Lsg. der *Dialyse* unterworfen, wodurch insbesondere die Sulfate u. andere anorgan. S-Verbb. entfernt werden. (**F. P. 729 936** vom 26/3. 1931, ausg. 3/8. 1932. M. F. MÜLLER.

Gustav Heckert, München, *Veredelung von Schieferölen und Schieferölpräparaten*, 1. dad. gek., daß man Schieferöle bzw. Schieferölpräpp. mit einer Lsg. von Jod zu einer chem. Verb. umsetzt. — 2. dad. gek., daß man entweder die Trockensubstanz des Schieferölpräp. oder eine organ. Lsg. desselben mit einer Lsg. von Jod behandelt. — Z. B. werden 150 ccm Schieferöl ($D.^{11}$ 0,995) mit einer Lsg. von 22 g Jod in 180 ccm Ä. durchgeschüttelt u. 20 Stdn. stehen gelassen. Dann wird das nicht umgesetzte Jod mit einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$ entfernt, das Öl filtriert u. der Ä. abdest. Ausbeute an *jodiertem Schieferöl* 138 ccm; Jodgeh. 0,48%, $D.^{13}$ 1,010; l. in CS_2, CCl_4, wl. in A., ll. in A.-Ä. (1 : 1), unl. in W. Die gemäß dem Verf. erzeugten Präpp. besitzen eine beachtenswerte therapeut. Wrkg. u. sind besonders wertvoll für die Behandlung von Krankheiten, die durch Milben hervorgerufen werden. (**D. R. P. 554 294** Kl. 12o vom 1/3. 1927, ausg. 7/7. 1932.) R. HERBST.

Morris S. Kharasch, Chicago, V. St. A., *Reinigen von Insulin.* Man behandelt insulinhaltiges Material in wasserfreier Form mit wasserfreiem fl. NH_3, verrührt einige Zeit, filtriert unter Ausschluß von Feuchtigkeit, entfernt das NH_3 aus dem Filtrat durch Absaugen, löst den Rückstand in W. u. stellt mit HCl auf den isoelektr. Punkt (p_H = etwa 5) ein, wobei das gereinigte *Insulin* ausfällt. (**A. P. 1 866 569** vom 22/8. 1931, ausg. 12/7. 1932.) ALTPETER.

Włodzimierz Kurczyński, Łódź, *Vitaminhefe.* Die Hefe wird ohne Luftzutritt während der Ultraviolettbestrahlung der Wrkg. eines elektromagnet. Feldes ausgesetzt. (**Poln. P. 13 573** vom 13/3. 1931, ausg. 12/6. 1931.) SCHÖNFELD.

Hans Geier, München, *Haarfärbemittel für lebendes Haar*, aus Gemischen von *Seifenlsg.* u. *Henna, Reng, Nußbaumblättern, röm. Kamillen, Pyrogallussäure, Sumach* u. *Catechu*, gek. durch einen Geh. an *Zwiebelschalen.* (**D. R. P. 556 338** Kl. 30h vom 12/6. 1929, ausg. 6/8. 1932.) SCHÜTZ.

Franz Nöcker, Stuttgart, *Zahnreinigungsmittel*, 1. bestehend aus Lsgg. oder Mischungen aus *Benzylalkohol* bzw. dessen *Estern* mit *niederen Fettsäuren* u. *Verdünnungsmitteln.* — 2. gek. durch einen weiteren Geh. an *Füll-* u. *Schleifmitteln*, die zur Herst. von *Zahnputzmitteln* üblicher Art gebräuchlich sind. (**D. R. P. 556 490** Kl. 30h vom 22/7. 1927, ausg. 9/8. 1932.) SCHÜTZ.

H. J. Spitzen jr., De bereiding der galenische praeparaten van de Nederlandsche pharmacopee. 5e uitg. (Pharmaceutische techniek.) 5e, herziene druk. Amsterdam: D. B. Centen 1932. (44 S.) 8°. fl. 1.—.

R. Weitz, Formulaire des médicaments nouveaux pour 1933. 36e éd. Paris: J.-B. Baillière et fils 1932. (531 S.) Br.: 36 fr.

G. Analyse. Laboratorium.

Heinrich Menzel, *Notiz zur praktischen Mischungs- und Verdünnungsberechnung.* Vf. trägt die Gewichtsmengen der zu mischenden Lsgg. (*m* u. *n*) als Strecken aneinander an (Summe *a*) u. zieht in den entsprechenden Punkten Senkrechte, deren Länge dem %-Geh. entspricht (p_1, p_2, p, bei reinem Lösungsm. 0). Aus den geometr. Flächenbeziehungen ergeben sich die Formeln zur Berechnung der fehlenden Größen bei 4 bzw. 3 vorgelegten Größen. (Chem. Fabrik **5**. 289—90. 10/8. 1932. Dresden, T. H., Anorg.-chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

Rudolf Köppen, *Ein elektrisch gesteuertes Bürettenventil.* In dem verjüngten Teil der Bürette ist ein Glashohlkörper eingeschliffen, der mit etwas Spielraum einen Eisenkern umschließt. Auf das Rohr ist eine elektr. Spule geschoben, um die ein Fe-Mantel gelegt ist. Durch den elektr. Schalter (Klingelknopf) können bei feiner Ausflußdüse sehr geringe Fl.-Mengen (bis $^1/_{100}$ ccm) entnommen werden. Hersteller des App.: Gebr. Ruhstrat A.-G., Göttingen. (Chem. Fabrik **5**. 273. 27/7. 1932. Göttingen, Univ., Inst. f. anorg. Chemie.) R. K. Müller.

H. Löber, *Wesentliche Verbesserungen zum Ablesen von Quecksilberthermometern.* In den beschriebenen Thermometerkonstruktionen wird 1. ein in das Glas eingelegter roter Emaillestreifen so auf die Quecksilberkapillare abgebildet, daß dem Beschauer das Quecksilber rot erscheint, ist 2. die Skala unmittelbar auf eine in das rückseitige Thermometerrohr eingeschmolzene Emailleschicht aufgebracht, so daß selbst bei stärksten Erschütterungen eine Verschiebung oder Beschädigung der Skala vermieden wird, ist 3. das Thermometerrohr auf der Vorderseite verstärkt u. linsenförmig ausgebildet, so daß die Skala zugleich mit dem Anzeigefaden vergrößert erscheint. (Glas u. Apparat **13**. 131—33. 21/8. 1932. Ilmenau, Thüringer Glas-Instrumenten-Fabrik Alt, Eberhardt u. Jäger.) Leszynski.

Ludwig Ramberg, *Einige Worte über Mikrowaagen vom Kuhlmanntyp.* (Vgl. C. **1929**. II. 1564.) Vf. fordert, daß der Reiter bei Mikrowaagen leichter als beim Kuhlmann-Typ gemacht wird u. daß seine Form so gewählt wird, daß die Lage seines Schwerpunktes bzw. seines Moments, bezogen auf die Mittelschneide der Waage unabhängig davon ist, ob er sich in der Kerbe dreht. Geeignet erscheinen „Stabreiter" aus Quarz. (Svensk Kem. Tidskr. **44**. 188—91. Juli 1932.) R. K. Müller.

F. Sartorius, *Magnetische Dämpfung, Öl- oder Luftdämpfung für Analysenwaagen?* (Chem.-Ztg. **56**. 583. 23/7. 1932. — C. **1932**. II. 1658.) R. K. Müller.

H. Ebert, *Fortschritte der Vakuumtechnik.* Fortsetzung von C. **1931**. II. 471. Neuerungen an Vakuumpumpen, Vakuummantelflaschen, Verbb. von Glas u. Metall in Vakuum, Vakuumschalter, Bericht über Strömung verd. Gase. (Glas u. Apparat **13**. 91—93. 99—101. 107—08. 12/6. 1932.) Salmang.

Maruscha von Brandenstein und **Hans Klumb**, *Über die Verwendung organischer Substanzen in der Hochvakuumtechnik, insbesondere bei dem Betrieb von Hochvakuumpumpen.* (Vgl. C. **1931**. II. 2358.) Vorverss. mit Apiezon B (vgl. Burch, C. **1929**. I. 176) zeigen eine gegenüber Hg geringere Evakuierungsgeschwindigkeit der Hochvakuumpumpe. Von *n-Dibutylphthalat* (*Palatinol C*) werden physikal. Konstanten bestimmt: opt. Durchlässigkeit bis ca. 3200 Å nach kurzen Wellen bei 25 mm Dicke, Brechungsquotient bei 16° 1,381, D. 1,05, Ausdehnungskoeff. der Fl. $7,6 \cdot 10^{-4}$, Koeff. der inneren Reibung Fl. 0,37, Dampf $3 \cdot 10^{-4}$, Capillarkonstante 35 Dyn/mm, Verdampfungswärme ca. 50 cal/g, spezif. Wärme der Fl. 0,4 cal, greift Cu, Messing, Fe, Zn in der Hitze an, nicht merklicher Angriff bei Sn, Al, Cr, Pb, Ni, Bräunung bei Erhitzen an der Luft, Zers. unter Gasentw. (W., C_4H_8, Butylalkohol, Phthalsäure?), nimmt Gase auf, völlige Entgasung nur durch längeres Erhitzen. Bei Verwendung organ. Verbb. als Treibsubstanz in luftgekühlten Diffusionspumpen können Drucke in der Größenordnung 10^{-2}—10^{-3} Dyn/qcm erzeugt werden, jedoch bei n. Dibutylphthalat nur innerhalb eines engen Temp.-Bereichs. Vff. beschreiben eine neue Pumpenkonstruktion. In mehrstufigen Hochvakuumpumpen lassen sich organ. Substanzen nicht verwenden, wohl aber in einfachen Dampfstrahlpumpen, die bei einigen 1000 Bar Vorvakuum einen Druck von ca. 5 Bar erzeugen u. bei Einschaltung einer Diffusionsstufe Hochvakuum zu erreichen gestatten. Die Gasaufnahme läßt sich durch Verwendung fester Treibstoffe, z. B. Paraffin, ausschalten. Als Manometerfüllung ist n-Dibutylphthalat ungeeignet. (Physikal. Ztschr. **33**. 88—93. 15/1. 1932. Berlin, Univ., Physikal. Inst.) R. K. Müller.

C. R. Fellers und **J. A. Clague**, *Ein neuer Festigkeitsprüfer für Gallerten.* Der App. besteht aus einem Metallstab mit angesetztem Plungerkolben. Der Stab ist in einer Metallhülse gegen eine Feder verschiebbar angeordnet. Bei der Benutzung des App. wird der Kolben mit wachsender Kraft gegen die Oberfläche der Gallerte gedrückt, bis die Oberfläche zerreißt. Der größte Druck, den die Gallerte aushält, ohne zu zerreißen, wird an einer Skala abgelesen, die sich auf der mit einem Längsschlitz versehenen Metallhülse befindet. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition **4**. 106—07. 15/1. 1932. Amherst, Mass., Massachusetts State College.) Düsing.

S. Lallemand, *Über die Wirksamkeit einer Paraffinölschicht, bei deren Verwendung als Schutzdecke gegen den Luftsauerstoff.* Die O_2-Löslichkeit in Paraffinöl stempelt

eine Paraffinschicht zu einem denkbar ungeeigneten O_2-Protektor. Verss. beweisen auch, daß O_2-armes W., mit Paraffinschicht bedeckt, ständig an O_2 zunimmt, wenn auch langsamer als nicht bedecktes W., aber nach 100 Stdn. den Maximalwert erreicht hat, den ungeschütztes W. in 50 Stdn. erreicht. Nur bei geringem O_2-Geh. der Fl. bleibt bei Paraffinbedeckung der Gasgeh. für 6 Stdn. etwa konstant, nimmt sogar etwas ab, weil die Paraffinschicht etwas O_2 auch aus der Fl. aufnimmt. (Compt. rend. Soc. Biol. **110**. 719—21. 1/7. 1932. Straßburg, Med. Fak., Embryol. Inst.) OPP.

W. Geyer, *Verfeinerung der Brückenmethode zur Messung von Elektrolytwiderständen bei hohen Frequenzen.* Durch Verwendung von Hochfrequenz (Wellenlänge zwischen 39 u. 835 m) kann der Widerstand von Elektrolyten nach der Brückenmethode mit einer Genauigkeit von 0,1‰ gemessen werden; wesentlich ist eine gute Abschirmung der einzelnen Teile. Zur Vermeidung von Erwärmung des Elektrolyten werden nur sehr schwache Ströme verwendet, die dann sehr hoch verstärkt werden. — Vf. mißt dann die Dispersion von $MgSO_4$-Lsg. gegen NaCl-Lsg. zwischen 39 u. 185 m Wellenlänge gegen 835 m Wellenlänge; die Ergebnisse sind im Einklang mit der DEBYEschen Theorie. (Ann. Physik [5] **14**. 299—320. Aug. 1932. Berlin-Zeuthen.) LORENZ.

Fritz Weigert, *Photodichroismus und Photoanisotropie.* XII. *Methodische Bemerkungen.* (XI. vgl. C. **1932**. II. 977.) Vf. beschreibt ein empfindliches Polarimeter mit Monochromator, welches zur schnellen u. genauen Unters. der photoanisotropen Effekte dienen soll. Weiter wird ein Schema für die Ermittlung der Photodoppelbrechung u. des Photodichroismus angegeben, zur schnellen Durchmessung großer Versuchsserien. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **18**. 73—87. Juli 1932.) FRIESER.

A. P. H. Trivelli, *Mikrophotographie mit ultraviolettem Licht.* (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** (1931). 338—41. 1932. — C. **1931**. II. 2103.) LESZ.

Paul Kraft, *Die Mikrophotographie mit infraroten Strahlen.* (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** (1931). 341—45. 1932. Jena, CARL ZEISS-Werke.) LESZYNSKI.

H. Linke, *Ein neues mikrokinematographisches Aufnahmegerät.* Beschreibung des mikrokinematograph. Aufnahmegerätes der ASKANIAWERKE. Die Aufnahmefrequenz des für Forschungsfilme bestimmten Gerätes ist einstellbar von 100 Bildern/Sekunde bis zu 1 Bild/10 Stdn. Der Antrieb erfolgt automat. Zeitmarkierung durch Glimmlampe. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** (1931). 271—74. 1932. Berlin, Askaniawerke, Kinotechn. Werkstätten.) LESZYNSKI.

Max Haitinger, *Methoden der Fluorescenzanalyse.* Sammelreferat. (Mikrochemie **11**. 429—64. 1932. Wien.) LESZYNSKI.

Ernst Mayer, *Zur Farbmessung.* Polemik gegen PERRY (vgl. C. **1932**. I. 3087). Das PULFRICHsche Stufenphotometer ist dem GUILDschen App. durchaus überlegen. (Farbe u. Lack **1932**. 262. 18/5. Wilhelmshorst.) KÖNIG.

Eugen Wetzel, *Grundlagen und Methoden der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration unter besonderer Berücksichtigung der elektrochemischen Methoden.* Zusammenfassung. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **72**. 401—02. 408—09. 26/7. 1932.) SCHÖNF.

E. S. Prshewalski, **A. W. Frost** und **T. N. Karskaja**, *Standardlösungen und standardisierte Prüfungsmethoden der Schwefel-, Salz- und Salpetersäure.* Analysengang für die Unters. von H_2SO_3, HNO_3 u. HCl auf Reinheit u. Beimengungen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **470**. Transact. Inst. pure chem. Reagents Nr. 12. 49—70. 1931.) SCHÖNFELD.

Josef Bicskei, *Über die Einstellung der n-Salzsäure mit festem Natriumthiosulfat.* (Ztschr. analyt. Chem. **88**. 414—17. 1932. — C. **1932**. I. 3087.) WOECKEL.

R. Hac und **K. Kâmen**, *Das Thalliumcarbonat als titrimetrische Eichsubstanz.* (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**. 145—54. April 1932. Prag. — C. **1932**. I. 1691.) LESZYNSKI.

Elemente und anorganische Verbindungen.

G. D'Este, *Gasometrische Bestimmungen mittels eines Ureometers von Art des Calcimeters.* II. (I. vgl. C. **1932**. I. 2976.) Vorschriften zur Unters. von Cu- u. Hg-Salzen, Bromaten u. Jodaten, Hydrazin, Hypochlorit u. Hypobromit, H_2O_2 u. Na_2O_2. Näheres im Original. (Boll. chim. farmac. **71**. 437—45. 15/6. 1932. Venedig.) GRIMME.

P. Szeberényi, *Bemerkungen zur jodometrischen Bestimmung des Polysulfidschwefels.* (Vgl. C. **1932**. II. 410.) Bei dem früher beschriebenen Verf. kann durch zu starkes Erhitzen bei unvollständiger Lsg. des S ein zu geringer J_2-Verbrauch gefunden werden. Vf. führt dies darauf zurück, daß ein Teil des NaJO in $NaJO_3$ übergeführt

wird, das als Oxydationsprod. Polythionsäuren statt H_2SO_4 liefert. Um dies zu vermeiden, soll man nicht über freier Flamme, sondern durch Hineinlegen in sd. W. erhitzen. (Ztschr. analyt. Chem. **88**. 433—35. 1932. Oradea, Lab. f. Hygiene.) R. K. MÜ.

P. Mougnaud, *Über eine Bestimmungsmethode für Fluor.* (Vgl. C. **1932**. II. 899.) In einer früheren Arbeit (C. **1931**. II. 3019) zeigt Vf., daß die Best. des F_2 in alkal. Lsg. als CaF_2 nicht einwandfrei ist. Verss. ergaben jedoch, daß trotz allem diese Best.-Form die beste ist. Es hat sich herausgestellt, daß es gleichgültig ist, ob man in neutraler, saurer oder alkal. Lsg. arbeitet, daß die Fällung schneller vor sich geht in Ggw. eines großen Überschusses von $CaCl_2$ u. daß unter diesen Bedingungen der gebildete Nd. leicht durch Zentrifugieren auswaschbar ist. — Arbeitsvorschrift: In einer Ag- oder Bakelitkapsel wird ein Teil einer Na_2F_2-Lsg., der etwa 0,4 g CaF_2 entspricht, abgewogen. Man dampft auf 5 ccm ein u. fügt 4 ccm $CaCl_2$-Lsg. hinzu. Es bildet sich ein gelatinöser Nd., der sich beim Zentrifugieren mit einigen ccm dest. W. in einem Röhrchen sofort absetzt. Man dekantiert u. bringt ihn in 5 ccm gesätt. CaF_2-Lsg. zur Suspension, kocht auf, läßt abkühlen u. zentrifugiert. Das Auswaschen mit CaF_2-Lsg. wird noch einmal wiederholt. Dann wäscht man 4-mal mit je 5 ccm dest. W. Mit einem Minimum an W. wird der Nd. filtriert, dann getrocknet, geglüht u. gewogen. Da die verwendete W.-Menge 29 ccm beträgt, die theoret. 0,0005 g CaF_2 lösen kann, beläuft sich bei 0,4 g der theoret. Fehler auf 0,132%. Prakt. ist er etwas größer, doch gibt die Methode durchaus genügende Werte. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 1507—09. 25/4. 1932.) WOECKEL.

R. Heilingötter, *Über die Bestimmung kleiner Kalkmengen neben großen Mengen Magnesia.* (Vgl. C. **1925**. I. 2251.) In Anlehnung an BOBTELSKY u. MALKOWA-JANOWSKI (C. **1928**. I. 553) schlägt Vf. folgendes Verf. vor: 1—2 g Magnesit werden in verd. HCl gel. u. zur Trockne eingedampft, der Rückstand nach Einw. von etwas konz. HCl mit W. aufgenommen, durch Aufkochen gel. u. von SiO_2 u. unl. Silicaten abfiltriert. Das Filtrat wird mit ca. 1 g NH_4Cl versetzt, $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$ mit NH_3 gefällt, u. nach Lsg. des Sesquioxyde in verd. HCl nochmals umgefällt. Die vereinigten Filtrate werden auf ein Vol. von 250 ccm gebracht. Man fällt $Ca^{\cdot\cdot}$ mit 20 g $(NH_4)_2C_2O_4$ bei Siedehitze, filtriert nach $^1/_2$ Stde., löst den Nd. in verd. HCl u. fällt mit der halben Menge Fällungsmittel nochmals so oft, bis eine konstante Menge CaC_2O_4 erreicht ist. Der Mg-Geh. ergibt sich aus der Differenz. (Chem.-Ztg. **56**. 582 bis 583. 23/7. 1932. Zwickau, Öff. Chem. Unters.-Lab. Dr. H. WOLF G. m. b. H.) R. K. MÜ.

L. Malaprade, *Beitrag zur Bestimmung des Mangans in eisenhaltigen Erzeugnissen.* Bei der Oxydation von Mn^{+2} zu Mn^{+7} mit $(NH_4)_2S_2O_8$ kann in Lsgg., die viel Fe enthalten (Lsgg. von Stählen mit weniger als 1% Mn), nicht Metaphosphorsäure zugegeben werden, da der sich bildende Nd. die Titration stört. Statt dessen kann Orthophosphorsäure verwendet werden. Bei der Titration des entstandenen Mn^{+7} mit H_2O_2 bildet sich nun Fe-Orthophosphat; es muß ein Überschuß von H_2O_2 zugefügt werden, der dann mit $KMnO_4$ zurücktitriert wird. Mn^{+3}-Salze reagieren mit H_2O_2 nach: $Mn_2O_3 + H_2O_2 = 2\,MnO + O_2 + H_2O$. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 241—48. Febr. 1932. Nancy, Faculté des Sciences.) LORENZ.

I. M. Kolthoff und **E. A. Pearson**, *Die Titration von Zink mit Kaliumferrocyanid. Der Gebrauch von Diphenylamin oder Diphenylbenzidin als innerer Indicator.* Vff. prüfen die Methode von CONE u. CADY (vgl. C. **1927**. I. 3112), Zn mit $K_4[Fe(CN)_6]$ unter Benutzung von Diphenylamin oder Diphenylbenzidin zu titrieren, auf ihre Brauchbarkeit. Die erhaltenen Resultate sind von den Titrationsbedingungen (Geschwindigkeit der $K_4[Fe(CN)_6]$-Zugabe, Temp., direkte Titration oder Rücktitration) abhängig. In Übereinstimmung mit CONE u. CADY wurde gefunden, daß bei der Benutzung von Diphenylbenzidin keine Indicatorkorrektion in Rechnung gesetzt werden muß, während beim Gebrauch von 1%ig. Diphenylamin 0,033 ccm 0,025-mol. $K_4[Fe(CN)_6]$-Lsg. addiert werden müssen pro Tropfen (0,023 ccm) Indicatorlsg. Vff. geben dem Diphenylamin den Vorzug, weil bei der Benutzung von Diphenylbenzidin der Farbumschlag zuweilen weniger scharf ist. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition **4**. 147—50. 15/1. 1932. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) DÜSING.

A. Okáč, *Quantitative Mikrobestimmung von Nickel und Kobalt nebeneinander (elektrolytisches Verfahren).* (Vgl. C. **1932**. II. 575.) Zur Best. von Ni neben Co im Anschluß an das Verf. von WAGENMANN (Ztschr. analyt. Chem. **55** [1916]. 348) löst Vf. die zusammen an der Pt-Drahtnetzelektrode abgeschiedenen Metalle in etwas HNO_3 (1 : 1), dampft Lsg. u. Waschwasser auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne ein u. führt die Nitrate sorgfältig mit W. in ein Zentrifugierglas über. Nach Erwärmen auf

dem Wasserbade wird 1 ccm 1%ig. Dimethylglyoximlsg. u. NH_3 zur Neutralisation zugesetzt, zentrifugiert, die Fl. durch ein Capillarröhrchen vorsichtig abgehebert, der Nd. dreimal durch Zentrifugieren mit h. W. gewaschen. Der Nd. wird dann in einigen Tropfen HCl gel., 1—2 ccm H_2O_2 zugefügt, die Lsg. in das Elektrolysiergefäß übergeführt, das Zentrifugierröhrchen mit 1—1,5 ccm NH_3 u. W. gewaschen, bis das Vol. der Lsg. 6 ccm beträgt. Nach Vertreiben des O_2 durch Erwärmen auf h. Wasserbad wird bei 40—50° elektrolysiert. Co wird aus der Differenz oder durch Elektrolysieren der abgeheberten Lsg. nach Zerstörung des Dimethylglyoxims mit H_2O_2 u. HCl bestimmt. (Ztschr. analyt. Chem. **88**. 431—33. 1932. Brünn, Masaryk-Univ., Inst. f. analyt. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Organische Substanzen.

Raymond D. Cool, *Die Bestimmung kleiner Äthyljodidmengen.* Durch Behandlung mit Cl- oder Br-W. wird das Jodid in Jodat verwandelt. Der Halogenüberschuß wird mit Phenol beseitigt u. J, durch das Jodat aus KJ frei gemacht, durch Thiosulfattitration bestimmt. Die Fehler sollen kleiner sein als mit der $AgNO_3$-Methode, wie sie ursprünglich für die Äthyljodidbest. bei Herzminutenvolumenmessung angegeben wurde. (Journ. biol. Chemistry **97**. 47—52. Juli 1932. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Lab. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

D. S. Davis, *Analyse von Benzolcyclohexanmischungen.* Wiedergabe eines Diagramms: Brechungsindex/Zus. von Bzl.-Cyclohexan-Lsgg. zur Best. der Zus. reiner Bzl.-Cyclohexanmischungen aus dem Brechungsindex. (Chemist-Analyst **21**. Nr. 4. 14—15. Juli 1932. East Northfield, Mass.) LORENZ.

John R. Sampey, Kenneth H. Slagle und **E. Emmet Reid**, *Einige analytische Reaktionen von Alkylsulfiden in Benzol- und gereinigten Naphthalösungen. Dialkylsulfide* R_2S lassen sich in Bzl.- u. in von ungesätt. KW-stoffen befreitem Bzn. durch Umsetzung mit Bromwasser u. Hydrolyse der entstehenden Sulfiddibromide nach $(CH_3)_2SBr_2 + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2SO_4 + 2\,HBr$ titrieren. Die Methode ist sehr genau; Beleganalysen mit Diäthyl-, Diisopropyl-, Dipropyl-, Diisobutyl- u. Dibutylsulfid in Bzl. s. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3401—04. Aug. 1932.) OSTERTAG.

John R. Sampey und **E. Emmet Reid**, *Einige analytische Reaktionen von Alkylmercaptanen in Benzollösung.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der jodometr. Best. von Mercaptanen in verd. Lsgg. ist die Rk.-Dauer von sehr großer Bedeutung; namentlich sek. Mercaptane werden sehr langsam oxydiert; die Rk. ist bei prim. Mercaptanen in 3 Stdn., bei sek. Mercaptanen in 24 Stdn. prakt. beendet. Man kann Mercaptane auch acidimetr. bestimmen u. zwar entweder durch Titration der bei der Oxydation gebildeten HJ oder der bei der Umsetzung mit $HgCl_2$ freiwerdenden HCl. Alle diese Methoden sind nur bei Abwesenheit von ungesätt. KW-stoffen anwendbar. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3404—09. Aug. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) OSTERTAG.

Maria Maxim, *Nachweis und Bestimmung des Dichloräthylsulfids durch Verbrennung.* Vf. oxydiert den S des Dichloräthylsulfids durch Verbrennung im offenen Rohr zu SO_2, das durch Auffangen in 20%ig. $BaCl_2$-Lsg. + 10—20 ccm H_2O_2 (Perhydrol MERCK) in SO_3 übergeführt u. als $BaSO_4$ gefällt u. gewogen wird. Das Gas wird in das Verbrennungsrohr eingeführt, indem langsam mit $KMnO_4$-Lsg. u. $CaCl_2$ vorgereinigte Luft durch die benzol. Lsg. geleitet wird, oder auch durch direktes Ansaugen aus einer Gaskammer durch eine Gasuhr. (Chem.-Ztg. **56**. 503. 25/6. 1932. Bukarest.) R. K. MÜLLER.

C. Kollo und **N. Crişan**, *Über den Nachweis des Methylalkohols in Gegenwart von Äthylalkohol auf mikrochemischem Wege.* Es wird ein Verf. beschrieben, um geringe Mengen von CH_3OH neben C_2H_5OH nachzuweisen. 10 Tropfen der Alkoholmischung, die 0,5—50% CH_3OH enthalten kann, werden tropfenweise unter Umschütteln zu 5 ccm BECKMANNscher Mischung gegeben, nach 5 Min. 2—3 ccm abdest., das Aldehydgemisch mit überschüssiger 0,5%ig. Lsg. von *Methon* (vgl. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30** [1897]. 1801) bei 100° gefällt, abgesaugt u. getrocknet. Da bei 500—600 mm das *Acetaldimethon* bei 52°, das *Formaldimethon* bei 63° sublimiert, lassen sich beide im Mikrosublimationsapp. nach EDER bequem trennen u. durch die verschiedene Krystallform (vgl. KLEIN u. LINSER, C. **1930**. I. 2085) identifizieren. (Bulet. Soc. Chim. Romania **13**. 82—88. 1931. Bukarest, Pharmaz. Fakultät.) BERSIN.

Maurice Nicloux, *Mikrobestimmung des Alkohols in Alkohol-Luftgemischen.* Der A. wird leicht u. vollständig von W. aufgenommen. Bei einer Geschwindigkeit des A.-Luftgemisches von 400—500 ccm die Stde. genügt eine Batterie von 5 hinter-

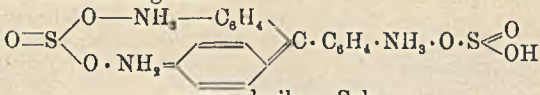
einandergeschalteten Waschflaschen, von denen die erste von 40 ccm Inhalt mit 22 ccm H_2O, die anderen von 10 ccm Inhalt mit 4—5 ccm H_2O beschickt sind. Beim Vorliegen sehr kleiner Mengen A. wird der Inhalt der 4 ersten Waschflaschen vereint u. der A. in der früher angegebenen Weise bestimmt. Der Inhalt der 5. Waschflasche wird als Kontrolle für sich verarbeitet. — Zur Konz. des A. aus den wss. Lsgg. dient der Dest.-App. von SCHLOESING-AUBIN. (Compt. rend. Soc. Biol. **107**. 527—29. 1931.) WAD.

Gino Carrara, *Über die Glycerinphosphorsäuren.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. CHARPENTIER u. BOCQUET, C. **1932**. I. 1648.) Auf Grund der Tatsache, daß Glykole mit 2 OH in Nachbarstellung von Bleitetracetat leicht oxydiert werden, während Glykole mit nicht benachbarten Hydroxylen nicht reagieren (vgl. CRIEGEE, C. **1931**. I. 2188), läßt sich eine quantitative Best. der *α-Monoglycerinmonophosphorsäure* in Ggw. des *β*-Isomeren durchführen: Das eingewogene Gemisch freier Säure oder der Salze wird 24 Stdn. mit einer Lsg. von Tetracetat in Eg. (ca. $^1/_{10}$-n.) stehen gelassen, dann mit KJ-Lsg. versetzt u. das freigewordene J mit Thiosulfat titriert. In einem Parallelvers. wird reine Tetracetatlsg. bestimmt. Aus der Differenz des Thiosulfatverbrauchs erhält man den Geh. an α-Form. Das *Na-Salz* der α-Säure läßt sich als Hexahydrat in einfacher Weise aus dem Ca-Salz mit Na_2CO_3 in wss. Lsg. durch Einengen darstellen, F. 68—70°. Aus dem α- u. *β*-Salz wurden ferner die entsprechenden *Chininsalze* erhalten, F. (α) 158—160° bzw. 178—180° (*β*). — Im Verlauf synthet. Verss. wurde die Bldg. eines neuen Esters beobachtet, der als *Polyphosphat eines Polyglycerins* angesehen wird u. durch Abspaltung von n-1 Moll. H_2O aus n Moll. Monoester entsteht. Das *Na-Salz* war nicht krystallisierbar. (Giorn. Chim. ind. appl. **14**. 236—37. Mai 1932. Mailand, Soc. An. Carlo Erba.) HELLRIEGEL.

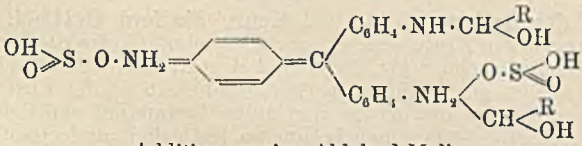
J. A. Atanasiu und **A. I. Velculescu**, *Potentiometrische Bestimmung von Benzidin durch Diazotierung.* Die Titration von Benzidin mit KNO_2 wird in 10%ig. HCl-Lsg. bei 60° durchgeführt, als Elektroden dienen Pt-Ni. Die Potentiale stellen sich recht langsam, gegen Ende der Titration etwas schneller ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1080—82. 6/7. 1932. Bukarest, Univ. Inst. f. industrielle Chemie.) LORENZ.

P. Rumpf, *Untersuchung der Farbreaktion von Aldehyden, der sogenannten Schiffschen Reaktion.* SCHIFFsche Rk. wird die Färbung genannt, die beim Versetzen einer mit SO_2 entfärbten Fuchsinlsg. mit Aldehyden auftritt. Der Mechanismus dieser Farbrk. soll durch Absorptionsmessungen untersucht werden. Zunächst wird festgestellt, daß es sich nicht um einen Oxydationsvorgang handelt; denn die Rk. geht auch bei völligem Ausschluß von O_2 vor sich. — Die Absorptionsunterss. werden mit Parafuchsin statt Fuchsin durchgeführt, da Vf. reines Fuchsin nicht zur Verfügung stand. Die Spektren beider Verbb. in Lsg. gleicher Acidität sind ident. Durch Zusatz von HCl wird das Absorptionsmaximum in beiden Fällen von 5370 nach 5560 Å verschoben; ähnlich wirkt eine zur Entfärbung nicht ausreichende Menge SO_2. Die Spektren der Lsgg. nach Einw. von Aldehyden auf die mit SO_2 entfärbten Verbb. sind unter sich ident. (Maximum zwischen 5600 u. 5700 Å), aber verschieden von Mischungen Fuchsin + Aldehyd. Bei der Einw. von Aldehyden auf das mit SO_2 entfärbte Fuchsin bildet sich eine Verb. definierter Zus. — Mit HCHO vertieft sich die Färbung — im Absorptionsmaximum gemessen — ständig während mehrerer Stdn. u. bleibt dann unverändert. Mit Äthanal, Propanal, n-Butanal u. Isobutanal wird das Maximum der Färbung nach 10 Min. erreicht; die Färbung klingt — bei Ggw. von viel SO_2 — zuerst rasch, dann langsamer ab u. ist nach einem Tage verschwunden. Die Höhe des Absorptionsmaximums ist am größten bei Äthanal, niedriger bei n-Butanal u. Propanal, am niedrigsten bei Isobutanal. Mit Crotonaldehyd entwickelt sich die Färbung nur langsam u. nimmt mit der Zeit sehr langsam immer mehr an Intensität zu. — Bei allen l. Aldehyden der Fettreihe, soweit sie n. Rk. geben, wird das Maximum innerhalb sehr weiter Konz.-Grenzen binnen 10 Min. erreicht. Wenn sehr wenig SO_2 zugegen ist, wird die Lsg. nicht mehr entfärbt; das Absorptionsspektrum geht allmählich in das des Fuchsins in saurer Lsg. über. Bei Ggw. eines Überschusses an Aldehyd entfärbt sich die Lsg. unter Bldg. eines violetten Nd., dessen Spektrum in HCl-Lsg. ident. mit dem der entsprechenden SCHIFFschen Base ist. — Die meisten aromat. Aldehyde geben mit SO_2-reichen Fuchsinlsgg. die n. Rk. Während Ketosen nicht einwirken, tritt bei Aldosen unter bestimmten Bedingungen die Rk. nach längerer Zeit in vermindertem Ausmaß ein. — Fuchsin u. Parafuchsin können ersetzt werden durch: DÖBNERsches Violett, Rosanilinblau u. HOFFMANNsches Violett; dagegen nicht durch: Hexamethylviolett, Malachitgrün u. Brilliantgrün; bei dem 5-fach methylierten Triaminotriphenylmethan tritt Rk. nur mit HCHO ein. — Nach

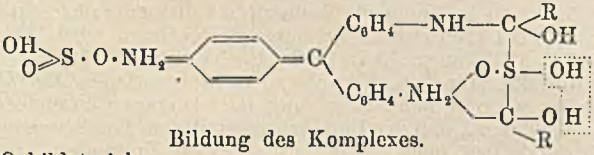
Erörterung der Salzbldg. von Pararosanilin wird — vielfach in Anlehnung an die Ergebnisse von WIELAND u. SCHEUING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **54** [1921]. 2527). — der Mechanismus der Rk. diskutiert. Für den „Normalfall" (Äthanal bis Butanal) läßt sich folgendes Schema angeben:



saures dreibas. Salz

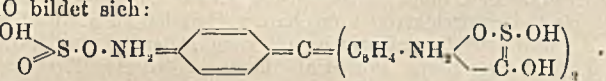


Addition zweier Aldehyd-Moll.

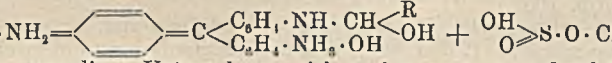


Bildung des Komplexes.

Mit HCHO bildet sich:



Vf. versucht, diese Ansicht aus den Absorptionsdaten quantitativ zu belegen, u. bespricht dann die Zerstörung des Komplexes im „Normalfall"; wenn wenig SO_2 u. Aldehyd zugegen sind, zerfällt der Komplex unter Aufnahme von 3 Mol. W. in:



Die Erfahrungen aus dieser Unters. lassen sich analyt. verwerten: durch Verwendung des Spektrographen kann die SO_2-Menge herabgesetzt werden, wodurch die Empfindlichkeit der Rk. gesteigert wird ($^1/_{10}$—$^1/_{100}$ g Aldehyd in 1 l Lsg.). HCHO u. Crotonaldehyd lassen sich durch ihr Verh. leicht nachweisen; durch Aufnahme der Absorptionsspektren sind auch Äthanal, Propanal u. die Butanale unterscheidbar. Schließlich sind auch quantitative Aldehydbestst. möglich. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 503—28. April 1932. Paris.) LORENZ.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Josef Gicklhorn, *Mikrophysik und Mikrochemie in der Biologie und Medizin.* Sammelreferat. (Mikrochemie **11**. 369—428. 1932. Prag.) LESZYNSKI.

A. Bolaffi, *Über die quantitative Bestimmung von Cholin mit spezieller Berücksichtigung der Bestimmung in tierischen Geweben.* Die Methode besteht in der Fixierung von Cholin mit $HAuCl_4$, Konz. der alkoh. Lsg., Fällen mit Phosphorwolframsäure, Zers. des Nd. durch Alkalisierung mit $Ba(OH)_2$, Ausfällen des Baryts mit H_2SO_4, Fällen des Cholins mit ROMANscher Jodjodkaliumlsg., Abfiltrieren des Nd. u. jodometr. Titration in Chlf.-Lsg. Näheres im Original. (Annali Chim. appl. **22**. 205—20. April 1932. Mailand.) GRIMME.

Zdeněk F. Klan, *Mikrochemische Reaktionen auf Scopolamin.* (Vgl. C. **1932**. I. 1126.) Krystalline Reaktionsprodd., die beim Nachweis als Fingerzeig dienen können, gibt Aurichlorid. Literatur. (Časopis Československého Lékárnictva **12**. 91 bis 94. 15/4. 1932.) MAUTNER.

V. Lang und **L. Rybáček**, *Über das Adsorptionsvermögen tablettierter Medizinalkohle.* Drei verschiedene Handelsprodd. tablettierter Medizinalkohle wurden auf das Adsorptionsvermögen gegenüber Lsgg. von Methylenblau u. Sublimat nach den Vorschriften des D. A. B. 6 für pulverige Kohle geprüft (die in der Tschechoslovakei gültige Ph. A. VIII enthält Carbo medicinalis noch nicht). Bzgl. der Adsorption von Sublimat entsprach keines der drei Muster den Anforderungen, zwei waren prakt. vollständig unwirksam; bzgl. des Adsorptionsvermögens für Methylenblau entsprach

nur eines den Vorschriften des D. A. B. 6; ein Muster war vollständig unwirksam. (Časopis Československého Lékárnictva **12**. 165—68. 15/7. 1932.) MAUTNER.

C. Rohmann und **P. Gericke**, *Zur Wertbestimmung der Medizinalkohlen.* Umfassende krit. Betrachtung der beiden vom D. A. B. VI angegebenen Methoden. Bei höher molekularen Stoffen, wie Methylenblau, stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht sehr langsam ein. Vff. benutzen deshalb für ihre Verss. Antipyrin. Über Einzelheiten der Methodik u. die Ergebnisse vieler Versuchsreihen (1 Figur, 7 Tabellen) vgl. Original. (Pharmaz. Ztg. **77**. 652—55. 22/6. 1932. Jena.) P. H. SCHULTZ.

United Water Softeners Ltd. und **Henry Stafford Hatfield**, London, *Fortlaufende Bestimmung der Menge eines in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes* durch Messung eines durch die Fl. fließenden elektr. Stromes, dad. gek., daß die Fl. durch die elektrolyt. Zelle mit einer solchen gleichbleibenden Geschwindigkeit geleitet wird, daß der durch die Zelle fließende Strom den zu bestimmenden Bestandteil vollständig ausscheidet oder chem. verändert. — Von den bekannten Methoden zur fortlaufenden Prüfung strömender Fll. durch Messung des elektr. Leitvermögens unterscheidet sich das neue Verf. darin, daß der zu bestimmende Bestandteil vollständig abgeschieden oder chem. verändert u. die hierzu erforderliche Strommenge bestimmt wird. (**D. R. P. 554 671** Kl. 42 l vom 10/9. 1927, ausg. 13/7. 1932. E. Prior. 20/9. 1926.) HEINRICHS.

Willy Kordatzki, München, *Vorrichtung zur automatischen Durchführung elektrometrischer Titrationen* unter Benutzung einer mittels eines Eintauchstabes betätigten Überlaufbürette, dad. gek., daß der Eintauchstab mit dem Fortbewegungsmechanismus für den Registrierstreifen eines selbstregistrierenden Voltmeters zur Aufzeichnung des Potentials der Indicatorelektroden mechan. verbunden ist u. durch diesen vorwärts bewegt wird, so daß jeweils gleichzeitig mit dem Potential der Indicatorelektroden die bis zur Erreichung dieses Potentials herausbeförderte Titrationslösungsmenge selbsttätig aufgezeichnet wird. — Die Vorr. liefert also für jeden Augenblick der Titration ein eindeutiges Bild von den chem. Vorgängen, die sich bis zu diesem Augenblick in der Reaktionslsg. abgespielt haben. (**D. R. P. 555 990** Kl. 42 l vom 13/10. 1929, ausg. 1/8. 1932.) HEINRICHS.

Erich Habann, Berlin, *Vorrichtung zur Feststellung und Messung von bestimmten Gasen in Gasgemischen.* 1. dad. gek., daß das Gasgemisch an einem elektr. Kontakt, z. B. einem Kontaktdetektor, der die Fähigkeit besitzt, die verschiedenen Gase verschieden stark an der Kontaktstelle zu adsorbieren, vorbeigeleitet wird u. die Strom- bzw. Spannungsänderungen am Kontakt gemessen werden. — 2. dad. gek., daß ein Kontakt benutzt wird, der, insbesondere in Luft, eine fallende Charakteristik aufweist. — 3. dad. gek., daß eine Vielzahl von Kontakten in Form eines Pulvers oder eines Pulvergemisches, das sich zwischen zwei Metallelektroden befindet, verwendet u. das zu untersuchende Gas am Pulver vorbei oder durch das Pulver hindurchgeleitet wird. — 2 weitere Ansprüche. — Die auswählende Adsorption des Kontaktes hängt von der chem. Beschaffenheit der Elektroden des Kontakts ab. So adsorbiert ein Kontakt aus ZnO u. einem dünnen Metalldraht, der sich lose gegen das ZnO lehnt, vorzugsweise O_2, dagegen ist die Adsorption von H_2 sehr gering. Bringt man daher einen solchen Kontakt in Luft u. schickt einen konstanten elektr. Strom durch die Kontaktstelle, so ist die Größe der elektr. Spannung direkt ein Maß für den Geh. der Luft an H_2. (**D. R. P. 555 991** Kl. 42 l vom 26/2. 1931, ausg. 3/8. 1932.) HEINRICHS.

Karl Schultze, Altona-Blankenese, *Feuchtigkeitsmesser* mit einem hygroskop. Stoff in Faden- oder Bandform, dad. gek., daß der hygroskop. Stoff *Agar-Agar* ist. — Dieser in Faden- oder Bandform verwendete Stoff soll das bei Feuchtigkeitsmessern übliche menschliche Haar ersetzen, weil seine Empfindlichkeit größer ist als die des menschlichen Haares. (**D. R. P. 551 723** Kl. 42 i vom 20/7. 1930, ausg. 3/6. 1932.) HEINRICHS.

Georg von Hevesy, Chemical analysis by x-rays and its applications. London: McGraw-Hill 1932. (333 S.) 8°. 18 s. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

C. G. Haubold A.-G., *Großleistungszentrifugen.* In der neuen Konstruktion ist das Schälmesser durch eine Löffelaustragevorr. ersetzt. Außerdem ist eine automat.

Druckölsteuerung angebracht. Die Vorteile der Konstruktion werden beschrieben. (Chem.-Ztg. **56**. 632—33. 10/8. 1932. Chemnitz.) R. K. Müller.

—, *Die elektrostatische Abscheidung. Ihre Anwendung zur Entfernung von Staub und Nebel aus Gasen.* Theoret. Grundlagen. Anwendung in verschiedenen chem. Industrien. (Chem. Age **27**. 100—02. 30/7. 1932.) Schuster.

T. C. Angus, *Das neue Katathermometer.* Durch Erhöhung des Kühlbereichs wird die Anwendungsmöglichkeit ausgedehnt. Vf. gibt ein Nomogramm für die Berechnung von Luftgeschwindigkeiten u. des Kühlvermögens. (Chem. Engin. Mining Rev. **24**. 343—44. 5/7. 1932. London, Schule f. Hygiene u. Tropenmedizin.) R. K. Müller.

R. Plank, *Neue Kältemittel.* Die von der amerikan. Kälteindustrie neuerdings empfohlenen *organ. Cl-F-Verbb.* werden krit. auf ihre Eignung als Kältemittel geprüft. Bei CF_2Cl_2 (vgl. Midgley u. Henne, C. **1930**. II. 594) ist der relativ hohe Dampfdruck gegenüber CH_3Cl u. SO_2 ungünstig, in Ggw. von W. muß sowohl Korrosion als auch bei etwaigen Undichtigkeiten Vergiftung durch das nach $CF_2Cl_2 + H_2O = COCl_2 + 2\,HF$ entstehende $COCl_2$ befürchtet werden. Dieselben Gefahren bestehen bei $CFCl_3$, das an sich als Kältemittel für Turbokompressoren geeignet wäre. CF_3Cl dürfte gegenüber CO_2 einige Vorteile aufweisen. — Die Vergiftungsgefahr bei *CH_3Cl* wird oft übertrieben, eine Sicherung liegt in der Anwendung eines Zusatzes von Riechstoffen wie Acetophenon, wodurch die Erkennung von CH_3Cl in Luft sichergestellt ist. — Vf. gibt für CF_2Cl_2 eine Dampftabelle u. ein *i*, log *p*-Diagramm. — *Methylformiat* verd. Schmieröl nicht, ist aber feuchtigkeitsempfindlich, es dürfte sich vorwiegend für hermet. gekapselte Kleinkältemaschinen eignen, ebenso auch *Dimethyläther.* *SF_6* (vgl. Schumb u. Gamble, C. **1931**. I. 913) ist sehr inaktiv u. ungiftig, vor CO_2 hat es als Hochdruckkältemittel den Vorteil, daß sein krit. Punkt (+88,9°) höher liegt, prakt. Erfahrungen sind nicht bekannt. (Ztschr. ges. Kälte-Ind. **39**. 133 bis 136. 154—58. 1 Tafel. 1932. Karlsruhe.) R. K. Müller.

Typke, *Über Gefrierschutzmittel für Autokühler.* Vf. vergleicht nach der Schmelztemp. der Ausscheidungen die Gefrierschutzwrkg. von A., Reinglycerin, Dixol, Glysantin, Äthylen-, Propylen- u. Butylenglykol u. Propylalkohol bei verschiedenen Konzz. (20—50 Vol.-%). Als billigstes Schutzmittel ergibt sich DAB 6-*Glycerin*, während die reine Frostschutzwrkg. bei *Glysantin* am höchsten ist. (Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. **25**. Nr. 4. 5—7. Petroleum **28**. Nr. 23. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **5**. 6—7. 8/6. 1932.) R. K. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Wilhelm Pungs** und **Karl Eisenmann**, Ludwigshafen, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel.* Als Waschfl. werden die bei der katalyt. Hydrierung von Kohlenoxyden entstehenden Nebenprodd. verwendet, die aus hochmolekularen Alkoholen, Ketonen, Aldehyden u. unbestimmten sauerstoffhaltigen organ. Verbb. bestehen. Solche Waschfll. sollen mit einem Kp. über 200° bei 20° bis zu 59% ihres eigenen Gewichtes an Bzn. aufnehmen. (**A. P. 1 839 702** vom 19/4. 1928, ausg. 5/1. 1932. D. Prior. 21/5. 1927.) Horn.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Emulsionen und Suspensionen* in W. unl. oder schwer l. organ. Verbb., z. B. von aliphat. bzw. hydroaromat. *Alkoholen* u. *Ketonen*, wie *Cyclohexanol* oder *Cyclohexanon*, *Anilin*, *Ölsäure*, *Farbstoffen* u. dgl., ausgenommen höher molekulare, aliphat. KW-stoffe u. Verbb., die Phenolhydroxylgruppen enthalten, in W., dad. gek., daß als *Dispergiermittel* saure *Oxybenzolphosphorsäureester* oder deren Salze, z. B. *Dikresylphosphat*, allein oder zusammen mit anderen *Emulgatoren*, wie Seifen oder Sulfonsäuren, verwendet werden. (**Holl. P. 25 696** vom 20/11. 1926, ausg. 15/1. 1932, D. Prior. 10/3. 1926.) Schmalz.

Reiert Johanson, Norwegen, *Mischen von festen Stoffen mit Flüssigkeiten.* Das feste Gut, z. B. $CaCN_2$, aus dem CaC_2 entfernt werden soll, wird mittels eines Fülltrichters in der Mitte einer Mischplatte verteilt u. beim Rotieren der Platte durch verstellbare, feststehende Schaber langsam zum Rande bewegt. Dem in dünner Schicht gelagerten Gut wird am Rande W. entgegengespritzt, so daß die Verteiler u. Mischvorr. nicht benetzt werden. Auf einer tiefer liegenden, zweiten Mischplatte wird das Gut umgekehrt vom Rande zur Mitte bewegt u. mittels einer Transportschnecke fortgeschafft. (**F. P. 722 110** vom 17/8. 1931, ausg. 11/3. 1932.) Horn.

Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie, Chorzów, *Reinigung von Salzen*, insbesondere vom Schlamm, Ton, Fe-Oxyden u. dgl., welche in der Salzlsg. eine Suspension erzeugen, dad. gek., daß das gemahlene Rohsalz mit einer gesätt. Lsg.

desselben Salzes vermischt, dann absitzen gelassen u. die Suspension von der Lsg. in einem besonderen App. abgetrennt wird. Die gesätt. Rohsalzlsg. kann im Kreislauf verwendet werden. (**Poln. P. 13 923** vom 13/4. 1929, ausg. 5/9. 1931.) Schönfeld.

Jay Gould Coutant, New York, *Reinigen von Gasen.* Die h., feste Stoffe, wie Asche, unverbrannte Kohle o. dgl. enthaltenden Gase oder Dämpfe werden zunächst durch zersprühtes W. gereinigt u. sodann in einem besonderen Kühlsystem mit Hilfe von filmdünnen W.-Häutchen gekühlt. Die gesamte Anlage wird näher beschrieben. (**A. P. 1 866 193** vom 8/12. 1930, ausg. 5/7. 1932. F. Prior. 10/12. 1929.) Drews.

L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Trennen von Gasgemischen.* Für die Kälteerzeugung verwendet man die unter äußerer Arbeitsleistung erfolgende Ausdehnung einer Fraktion des verdichteten Gases. Die Ausdehnung verläuft vom Verflüssigungsdruck des Gasgemisches ab bis zu einem niedrigen, nahe dem atmosphär. Druck liegenden Druck, wobei das Gasgemisch in indirekter Berührung mit einem der Trennungsprodd. steht. Die in Frage kommende gasförmige Fraktion wird nach partieller Erhitzung nur zu einem Teil expandiert. Der unter Druck stehende Rest wird auf annähernde Umgebungstemp. erhitzt, auf hohen Druck verdichtet, danach mit der gleichen Menge desselben, vor der Verdichtung befindlichen Gases in Wärmeaustausch gebracht u. hierauf mit der gesamten Menge der genannten gasförmigen Fraktion in Wärmetausch gesetzt. Die hierbei in dem unter Höchstdruck stehenden Gas gebildete Fl. wird an geeigneter Stelle aus dem Trennapp. abgezogen. (**F. P. 729 293** vom 6/1. 1932, ausg. 21/7. 1932. Oe. Prior. 16/11. 1931.) Drews.

Franz Pollitzer, Großhesselohe und **Heinrich Kahle**, Höllriegelskreuth, *Trennen von Gasgemischen.* Das als Kühlmittel für das Gas dienende Fl.-Gemisch wird unmittelbar in den Gegenstromwärmetauscher expandiert u. im Gegenstromwärmetausch mit den Frischgasen verdampft. Die Dämpfe bleiben mit den unverdampften Teilen der Fl. in Berührung. Weil die höher sd. Bestandteile sich im fl. Teil ansammeln, so siedet der letzte Teil der Fl. bei erheblich höherer Temp. als der erste Teil. Die Verdampfung findet daher in einem weiten Intervall statt. Das Gemisch von Fl. u. Dampf wird zu den wärmeren Teilen des Austauschers geführt. Die gesamte Trennanlage, welche sich besonders für die Zerlegung von *Koksofengas* eignet, wird in Einzelheiten näher beschrieben. (**A. P. 1 865 135** vom 24/5. 1929, ausg. 28/6. 1932.) Drews.

Soc. Industrielle des Dérivés de l'Acétylène, Frankreich, *Verfahren zum Aufrechterhalten eines konstanten Gasdruckes in geschlossenen Systemen.* Um bei Deststt. u. Rektifikationen einen genau bestimmten Gasdruck zu erhalten, sind sämtliche Teile der Vorr. mit einer Ausgleichkammer verbunden, in der mittels einer Pumpe u. einer Fl.-Säule oder eines Sicherheitsventiles ein genauer Druck hergestellt u. erhalten werden kann. (**F. P. 721 510** vom 22/7. 1931, ausg. 4/3. 1932. D. Prior. 22/7. 1930.) Horn.

Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolag, Schweden, *Absorptionskältemaschine.* Das Aufhören der Wärmezufuhr bei den mit fl. Brennstoffen betriebenen App. wird durch geeignete Maßnahmen angezeigt, z. B. durch eine Luftschraube, welche so angebracht ist, daß sie beim Erlöschen des Brenners in ihrer Bewegung aufhört. Auch kann ein geeigneter Anstrich, dessen Färbung sich bei der Erniedrigung der Temp. ändert, verwendet werden. So eignen sich z. B. die Jodide des Hg, Ag u. Cu. (**F. P. 729 893** vom 18/1. 1932, ausg. 2/8. 1932. D. Prior. 19/1. 1931.) Drews.

Wulff Berzelius Normelli, Deutschland, *Periodisch wirkende Absorptionskältemaschine.* Die durch die Absorption des Kältemittels in einer Fl. oder in einem festen Körper freigewordene Wärme wird auf eine Hilfsfl. übertragen, welche sie in einen Wärmespeicher führt; dieser besteht ganz oder teilweise aus festen, sich verflüssigenden Stoffen, wie krystallin. *Na-Phosphat.* Der Wärmespeicher gibt die Wärme an die umgebende Luft ab. Die Wärme kann auch durch eine Fl. abgeleitet werden, welche mit dem Kreislauf der Hilfsfl. nicht in Berührung kommt. Als Absorptionsmittel für das Kältemittel sind akt. Kohle oder SiO_2 genannt. — Die gesamte Anlage wird näher beschrieben. (**F. P. 729 550** vom 13/5. 1931, ausg. 26/7. 1932. D. Prior. 14/5. 1930 u. 17/4. 1931.) Drews.

Ernst Koenemann, Berlin-Halensee, *Verfahren zur mittelbaren Erzeugung von Dampf.* Zu E. P. 352 492; C. **1932**. I. 2493 ist nachzutragen, daß außer Zinkchloridammoniakat auch andere anorgan. Stoffe in fl. Zustand verwendet werden können, soweit sie gasförmige Wärmeträger umkehrbar abgeben u. aufnehmen. Hier kommen Salze mit angelagerten Gasen in Frage, insbesondere mit angelagertem SO_2, CO, CO_2

u. NH_3, z. B. $AlCl_3 \cdot SO_2$. Ferner eignen sich die NH_3-Salze der H_3PO_4, welche sich bei Erwärmung unter NH_3-Freigabe in NH_3-ärmere Phosphate verwandeln, um bei tieferer Temp. unter NH_3-Aufnahme die NH_3-reicheren Phosphate zurückzubilden, z. B. $(NH_4)_4 \cdot P_2O_7$. (**D. R. P. 555 057** Kl. 13 g vom 1/2. 1928, ausg. 16/7. 1932.) DREWS.

F. Brénier, Manuel du fabricant de produits chimiques. II. Les produits chimiques. Paris: J.-B. Baillière et fils 1932. (285 S.) 16°.

Bibliographie des livres francais d'industrie et de technologie. Paris: J.-B. Baillière et fils 1932. (236 S.) Br. 2 fr.

III. Elektrotechnik.

A. v. Nagy, *Mycalex, ein hochwertiges Isoliermaterial.* (AEG.-Mitt. **1932.** 313—15. Sept. — C. **1932.** II. 751.) LESZYNSKI.

M. G. Say und **C. R. Maguire**, *Über die photoelektrische Zelle.* Theorie der photoelektr. Zelle. Anwendung für photometr. Messungen unter besonderer Berücksichtigung der Photometrie der elektr. Lampen. (Journ. Roy. Techn. College **2.** 680—88. Jan. 1932.) LESZYNSKI.

Soc. des Electrodes de la Savoie, Paris, *Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb von Elektroöfen* mit Hohlelektroden, durch deren am unteren Ende trichterförmig erweiterte Bohrung der Ofen beschickt wird, dad. gek., daß die Höhe der Beschickung in der Bohrung möglichst konstant gehalten wird u. den Elektroden während des Betriebes eine Drehbewegung oder eine auf- u. abwärts gerichtete Bewegung erteilt wird. — Durch Anwendung des Verf. wird erreicht, daß die erweiterte Form am unteren Ende der Elektrodenbohrung dauernd entsprechend dem Elektrodenverbrauch unverändert gehalten wird, so daß ein gleichmäßiger u. besonders geringer Elektrodenabbrand erzielt u. die Bldg. von Ansätzen an der Wandung der Hohlelektrode vermieden wird. (**D. R. P. 552 169** Kl. 21 h vom 24/2. 1929, ausg. 14/6. 1932. Fr. Prior. 22/3. 1928.) HEINRICHS.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin, *Verfahren zur Wärmeübertragung mittels eines in dissoziierter Wasserstoffatmosphäre erzeugten elektrischen Lichtbogens in Anwendung auf das Schneiden von Metallen* nach D. R. P. 521 139, dad. gek., daß zwischen einer bewegten Elektrode u. dem die andere Elektrode bildenden Werkstück ein Lichtbogen erzeugt wird. — Der Lichtbogen wird also nicht mehr zwischen zwei schräg stehenden Elektroden gebildet, sondern es ist lediglich eine Elektrode nötig, die an der Schneidnaht entlang geführt wird, so daß eine Ersparnis an Elektroden aus W-Material sich ergibt. Ferner ist es möglich, das Verf. mit Gleichstrom durchzuführen, indem die bewegte Elektrode u. das Werkstück an die beiden Pole einer Gleichstromquelle angeschlossen werden. (**D. R. P. 554 488** Kl. 21 h vom 25/8. 1926, ausg. 8/7. 1932. A. Prior. 26/8. 1925. **Zus. zu D. R. P. 521 139; C. 1931. I. 3493.**) HEINRICHS.

Kabelfabrik- und Drahtindustrie-Akt.-Ges., Wien (Erfinder: **Alfred Roth**, Wien), *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Kabeln*, wobei die Kabel nach der Evakuierung zur weitgehendsten Entlüftung einer Gasbehandlung unterzogen werden, dad. gek., daß zur Gasbehandlung der Kabel Gase oder Dämpfe oder deren Gemische verwendet werden, die chem. in die gleiche oder verwandte Gruppe (z. B. in dieselbe homologe Reihe) gehören wie die nachträglich zur Verwendung gelangende Imprägniermasse. — Es kommen z. B. Gase oder Dämpfe in Frage, die aus der chem. oder physikal. Behandlung (mit Ausnahme der Verbrennung) der Erdöle, Kohlen, Asphalte u. Bitumina oder der Fette u. fetten Öle entstehen, z. B. Öl- oder Blaugas oder auch Dämpfe von Isolierfll. Nach Oe. P. 126901 soll sich die Kabelimprägniermasse selbst während der Aufbewahrung, des Mischens u. Kochens unter einer Atmosphäre der oben genannten Gase oder Dämpfe befinden. Zur Verdrängung von Luftresten können diese auch durch die Imprägniermasse hindurchgeleitet werden. (**Oe. P. 117 389** vom 29/11. 1928, ausg. 25/4. 1930 u. **Oe. P. 126 901** [Zus.-Pat.] vom 16/12. 1930, ausg. 25/2. 1932.) GEISZLER.

Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren G. m. b. H., Deutschland, *Aus mehreren Stücken zusammengesetzter elektrischer Isolator.* Die einzelnen Stücke werden unter Verwendung einer Zwischenlage von Hanf, Werg oder Papiermasse zusammengeschraubt. Die Papiermasse wird zweckmäßig mit Teer getränkt. Bei Hanf oder Werg sind Dextrin, Lacke, Harze oder in Leinöl suspendierte Mennige geeignete Tränkmittel. Die Mittel

gewährleisten eine spannungsfreie Verb. der einzelnen Isolatorteile. (**F. P. 598 554** vom 20/5. 1925, ausg. 19/12. 1925. D. Prior. 20/5. 1924.) GEISZLER.

Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren G. m. b. H., *Zusammengesetzter Isolator.* (**F. P. 39 717** vom 4/2. 1931, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 7/2. 1930. **Zus. zu F. P. 598 554; vgl. vorst. Ref.** — C. **1932**. I. 1560 [E. P. 362233].) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Elektroden für Sammler*, besonders für solche mit alkal. Elektrolyten. Die Elektrode besteht aus einer zusammenhängenden porösen M. aus einem Metall der Fe-Gruppe oder aus Fe_3O_4, deren Poren eine akt. M., z. B. Co, enthalten. Die Metalle der Fe-Gruppe oder das Fe_3O_4 werden aus den betreffenden Carbonylen hergestellt. Im Falle der Verwendung von Fe oder Fe_3O_4 überzieht man die Porenwände mit einem elektrochem. widerstandsfähigen Metall, wie Ni oder Co. (**E. P. 331 540** vom 4/1. 1929, ausg. 31/7. 1930.) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Ackermann**, Mannheim), *Herstellung von Elektroden für Sammler mit alkalischen Elektrolyten* nach D. R. P. 535 468, dad. gek., daß man die Porenwände des Elektrodenkörpers auf elektrolyt. Wege mit dem Metallüberzug, insbesondere mit einem Ni-Überzug, versieht. — Außer Nickel können auch Legierungen des Ni mit anderen Metallen, insbesondere Co, verwendet werden. Durch geeignete Maßnahmen, insbesondere durch Einhaltung eines genügend hohen Metallgeh. oder einer genügend hohen Temp. des Bades im Innern des Elektrodenkörpers, ist dafür zu sorgen, daß die Metallabscheidung möglichst im Innern des Körpers stattfindet. (**D. R. P. 555 015** Kl. 21 b vom 25/1. 1930, ausg. 22/7. 1932. **Zus. zu D. R. P. 535 468; C. 1931. II. 3135.**) HEINRICHS.

Deutsch-Englische Quarzschmelze G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg (Erfinder: **Zacharias von Hirschberg**, Berlin-Pankow), *Elektrische Metalldampflampe mit mindestens einer flüssigen Elektrode*, gek. durch ein aus wiederholt geschmolzenem Quarzgut bestehendes Leuchtrohr. — Dieser Werkstoff hat einerseits alle Eigg. des bisher üblichen geschmolzenen Bergkrystalls in bezug auf Temp.-Wechselbeständigkeit, Widerstandsfähigkeit, Härte usw. u. ist andererseits für die gewebezerstörend wirkenden, kurzwelligen ultravioletten Strahlen zwischen 240 bis 280 $\mu\mu$ undurchlässig, wohl aber läßt er die therapeut. wirksamen ultravioletten Strahlen von großer Wellenlänge hindurch. (**D. R. P. 556 040** Kl. 21 f vom 10/6. 1926, ausg. 5/8. 1932.) HEINRICHS.

Radio-Röhren-Laboratorium Dr. Nickel G. m. b. H., Berlin-Marienfelde, *Glühkathode auf einer metallischen Unterlage mit einem emittierenden Überzug*, dad. gek., daß Mittel vorgesehen sind, durch die während des Betriebes eine Aufrauhung des Kathodenträgers unter der Emissionsschicht bewirkt wird. — Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Überzug zum festen Haften auf der Unterlage zu bringen. Wenn man die Kathode genügend hoch erhitzt, bildet sich im Laufe der Zeit an der Berührungsfläche von Metall u. emittierender Substanz durch Diffusion eine Mischung, die sogar zu einer chem. Verb. führen kann. Die Diffusionssphäre hat sowohl mit dem Metall als auch mit dem Überzug einen so festen Zusammenhang, daß die Überzugsmasse sehr fest auf dem Metall haftet. Unter Umständen ist es zweckmäßig, zwischen der Unterlage u. dem Überzug eine Zwischensubstanz anzuordnen; als solche hat sich z. B. bei Verwendung von Ni als Metallunterlage Ba als günstig erwiesen. (**D. R. P. 556 088** Kl. 21 g vom 3/7. 1927, ausg. 2/8. 1932.) HEINRICHS.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **August Gehrte**, Berlin-Friedenau), *Verfahren zur Herstellung einer hochemittierenden Glühkathode für Entladungsgefäße*, insbesondere Gleichrichter, bei dem auf eine hochschmelzende Unterlage eine hochemittierende Schicht von Th durch Zers. von $Th(NO_3)_4$ aufgebracht wird, dad. gek., daß auf die Wolframunterlage $Th(NO_3)_4$, mit einem Flußmittel, wie Borax, versetzt, aufgetragen wird. — Es bildet sich eine hochemittierende Schicht von metall. Th. (**Oe. P. 128 604** vom 16/4. 1928, ausg. 10/6. 1932. D. Prior. 10/6. 1927.) GEISZLER.

W. R. Bullimore, London, *Glühkathodenrohr.* Das Glühkathodenrohr besitzt eine äquipotentiale Kathode, welche auf indirektem Wege elektr. aufgeheizt wird. Die Emissionsfläche der Kathode besteht innen aus einem geeigneten zylindr. geformten Teil aus SiO_2 oder einem anderen wärmebeständigen u. isolierenden Material, welches ein elektr., in dem Glühkathodenrohr befindliches Aufheizelement trägt. Letzteres ist von der Emissionsfläche isoliert. (**Schwed. P. 70 408** vom 30/5. 1928, ausg. 14/10. 1930.) DREWS.

V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Die anorganische Groß- und Düngemittelindustrie 1931. Ammoniak; Schwefelsäure.* (Vgl. C. **1932**. I. 1408.) Situations- u. Fortschrittsbericht. Besprechungen der neueren Verff. zur H_2SO_4-Herst. u. Verarbeitung auf Düngemittel. (Metallbörse **22**. 593—94. 913—14. 945—47. 989—90. 1932. Berlin.) Grimme.

L. Hackspill, *Der Wasserstoff als wichtigster Grundstoff unserer heutigen chemischen Großindustrie.* Übersicht über die industriellen Anwendungsmöglichkeiten des Wasserstoffs u. die Verff. zu seiner Herst. (Rev. gén. Sciences pures appl. **43**. 426—32. 31/7. 1932. Straßburg.) Schuster.

Donat Langauer, *Einfluß der Magnesiumsalze auf die Löslichkeit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid.* Die Polythermen des KCl u. NaCl in Ggw. von $MgCl_2$ bzw. $MgSO_4$ zeigen folgendes: Die Löslichkeit des NaCl nimmt ganz wenig ab; sie nimmt im allgemeinen ab mit der Zunahme der Temp.; nur bei 100° nimmt sie bei sämtlichen Mg-Konzz. etwas zu. Die Löslichkeit des KCl zeigt bei einer Konz. von 5,89 $MgCl_2$ u. 3,05 $MgSO_4$ in 100 Teilen W. eine Abnahme bis 90°. Auf der entsprechenden Polytherme erscheint ein Minimum bei 105°; die Lsg. befindet sich bei 105° in unmittelbarer Nähe der Grenze gemeinsamer Existenz von Sylvinit u. Langbeinit. Mkr. wurden jedoch im entsprechenden Nd. Spuren von Leonit festgestellt. Mg-Salze erniedrigen die Löslichkeit von KCl weit mehr bei höheren, als bei niederen Tempp., was auf die Bldg. von K-Mg-Sulfat bei höheren Tempp. zurückzuführen sein dürfte. Die Abnahme des NaCl-Geh. mit der Zunahme der Mg-Ionenkonz. findet viel rascher statt, als die Abnahme des KCl-Geh. Hinsichtlich der KCl-Fabrikation ergeben sich aus der Unters. unter anderem folgende prakt. Schlüsse: Bei einem Geh. von ca. 30 g $MgSO_4$/l kann Leonit oder Langbeinit auftreten u. damit die Ergiebigkeit des Prozesses erniedrigen. Bei Zunahme der Mg-Salzkonz. findet ein bedeutender Abfall der ausgeschiedenen K-Menge statt. $MgCl_2$ ist viel schädlicher als $MgSO_4$ u. verursacht eine viel stärkere Abnahme der Löslichkeit von KCl. (Roczniki Chemji **12**. 258—69. 1932. Lemberg, Techn. Hochschule.) Schönfeld.

Donald L. Reed, E. J. Fox und **J. W. Turrentine**, *Kali und Tonerde aus Wyomingit.* Vff. untersuchen die Extraktion von Wyomingit (11,0% K_2O, 11,7% Al_2O_3, 4,9% Fe_2O_3, 6,5% MgO, 4,5% CaO, 53,0% SiO_2) mit 6-n. HNO_3 u. mit NO_2. Mit HNO_3 allein bei 100° ist die Extraktionsgeschwindigkeit zunächst sehr hoch, fällt aber rasch ab; feine Mahlung ist von geringem Einfluß. Beim Einleiten von NO_2 in eine wss. Suspension des Minerals bei Zimmertemp. werden 27% des K_2O extrahiert; die Mineralsuspension wirkt hierbei als Pufferlsg.; es werden demnach auch bei der HNO_3-Behandlung N-Oxyde in der Lsg. zurückgehalten. Der Abdampfrückstand der HNO_3-Extraktion enthält ca. 70% der metall. Bestandteile des Minerals als Nitrate. Diese werden durch Rösten bei 825—850° in Metalloxyde u. K-Aluminat übergeführt, welch letzteres mit W. ausgelaugt wird. Mit der so erhaltenen Lsg. können die bei der Extraktion entweichenden N-Oxyde absorbiert werden, bei nachfolgendem Verdünnen fällt $Al(OH)_3$ aus u. kann auf Al verarbeitet werden, während nur KNO_3 in der Lsg. verbleibt u. einen konz. K-Dünger liefert. Die Gesamtausbeute, bezogen auf den K- u. Al-Geh. des Minerals, beträgt bisher ca. 67%. (Ind. engin. Chem. **24**. 910—14. Aug. 1932. Washington, Bur. of Chem. and Soils.) R. K. Müller.

J. W. Turrentine, *Zunehmende Angebote einheimischen Kalis.* Überblick über die Entw. der amerikan. Kaligewinnung u. ihren gegenwärtigen Stand. (Ind. engin. Chem. **24**. 921—23. Aug. 1932. Washington, Bur. of Chem. and Soils.) R. K. Müller.

Union Chimique Belge, Soc. An., Belgien, *Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff neben wenig Sauerstoff enthaltenden Gasen.* Die Kondensation des S erfolgt in metall., vorzugsweise vertikal angeordneten Kondensatoren, welche von den Kühlgasen von unten nach oben durchstrichen werden. Der Kondensator besteht aus Stahl oder einem anderen, gegen die Einw. von S, H_2S, O_2, SO_2 u. HCN widerstandsfähigen Metall. Die Gase dürfen nicht unter den Taupunkt abgekühlt werden. Für den im Kondensator noch nicht abgesetzten S kann ein weiterer Raum vorgesehen werden. Die Temp. der diesen Raum verlassenden Gase soll oberhalb der Kondensationstemp. des W. liegen. (**F. P. 729 529** vom 21/3. 1931, ausg. 26/7. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von schwefliger Säure.* S wird in der Hitze im Gegenstrom mit einem Strom von Oleum behandelt. Die hierbei aus dem Oleum entstandene H_2SO_4 wird von neuem mit SO_3 versetzt, wozu man

schwach SO_3-haltige Gase benutzt, insbesondere katalyt. behandelte Röstgase. (**F. P. 728 800** vom 24/12. 1931, ausg. 11/7. 1932. D. Prior. 2/1. 1931.) Drews.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig, *Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure.* Die Umwandlung von SO_2 in SO_3 erfolgt in mehreren Stufen u. die Rk.-Wärme der einen Stufe wird zum Erhitzen des Kontaktraumes der nächsten Stufe verwendet. (**Tschechosl. P. 34 003** vom 28/3. 1928, ausg. 10/11. 1930.) Schönfeld.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Deutschland, *Herstellung von Schwefelsäure.* Der Rk.-Behälter, in welchem die Mischung von H_2SO_4 mit H_2SO_4 u. Stickoxyde enthaltenden Gasen vor sich geht, besteht aus Quarz. Er wird gegebenenfalls durch W. gekühlt. (**F. P. 728 242** vom 14/12. 1931, ausg. 2/7. 1932. D. Prior. 27/12. 1930.) Drews.

F. Hilscher und **Saline Ludwigshalle**, Wimpfen a. N., *Verarbeitung von Flußspat auf Flußsäure, Kieselflußsäure oder Fluorsilicium,* dad. gek., daß man auf den Flußspat oder auf die Flußspatkieselsäuremischung unter Erwärmen u. Bewegen H_2SO_4 allmählich in dem Maße einwirken läßt, daß die Rk.-M. bis zum Schluß möglichst trocken u. pulverig bzw. feinkörnig bleibt. (**D. R. P. 554 365** Kl. 12i vom 18/11. 1928, ausg. 7/7. 1932.) Drews.

Chemical & Metallurgical Corp. Ltd., Runcorn, **John Wallace Crabtree**, Runcorn, und **Simon Bernard Casson**, Manchester, *Gewinnung von Chlorwasserstoffsäure.* Die zur Zers. des NaCl erforderliche H_2SO_4 wird exzentr. zur Achse der Rührstangen an einem Punkt oberhalb von deren Armen eingeführt. Die Teile der Rührarme, welche unter der Eintrittsstelle der Säure liegen, sind durch leicht entfernbare Schutzbleche o. dgl. geschützt. (**E. P. 375 039** vom 21/5. 1931, ausg. 14/7. 1932.) Drews.

Hans Harter und **Franz Streitberger**, Teplitz-Schönau, *Exothermische katalytische Gasreaktionen, besonders Synthese von Ammoniak.* (Vgl. C. **1928.** II. 1603 [E. P. 291 253].) Die Gase werden in den Kontaktraum durch eine aus mehreren Rohren verschiedener Länge bestehende Verteilungsvorr. eingeleitet. (**Tschechosl. P. 34 244** vom 9/7. 1927, ausg. 25/11. 1930.) Schönfeld.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **K. Göggel**), *Wärmeregenerierung bei exotherm verlaufenden katalytischen Gasreaktionen.* Der an den Kontaktraum grenzende Raum wird durch Scheidewände so unterteilt, daß das ankommende, den Raum passierende Gasgemisch oder andere Kühlmittel einen spiralförmigen Weg, zweckmäßig im Gegenstrom zu den Gasen im Kontaktraum zurücklegt. Der App. eignet sich besonders für die *NH_3-Synthese.* (**Schwed. P. 70544** vom 20/2. 1928, ausg. 4/11. 1930. D. Prior. 26/3. 1927.) Drews.

Appareils et Evaporateurs Kestner, Lille, *Konzentrieren von Salpetersäure.* Die Konz. erfolgt durch Dest. der HNO_3 mit H_2SO_4 mittels W.-Dampf oder sonstigen, von der Konz. der H_2SO_4 stammenden Dämpfen. Die Konz. wird durch Durchleiten einer h. Fl. durch die H_2SO_4 u. anschließend durch einen Überhitzer, durch welchen der aus der H_2SO_4 entwickelte Dampf strömt, bevor er in die HNO_3-Dest.-Kolonne gelangt, vorgenommen. Die von der Fl. auf die H_2SO_4 u. den W.-Dampf übertragene Wärme muß leicht geregelt werden können. (**E. P. 376 583** vom 20/10. 1931, ausg. 4/8. 1932. F. Prior. 4/11. 1930.) Drews.

General Carbonalpha Co., Belgien, *Reinigen von zur katalytischen Herstellung von Kohlenstoff bestimmten Gasen.* Die Gase werden mit einem Gemisch von gepulvertem C u. Fe in Berührung gebracht. Man arbeitet zweckmäßig unter Druck. Zur Reinigung kann auch das C-haltige Prod. Verwendung finden, welches aus CO-reichen Gasen mittels Fe-Katalysatoren gewonnen worden ist; der beim Reinigungsprozeß aufgenommene S ist der Verwendung des Prod. nicht hinderlich, so daß es nicht regeneriert zu werden braucht. (**F. P. 729 460** vom 14/3. 1931, ausg. 25/7. 1932.) Drews.

General Carbonalpha Co., Belgien, *Gewinnung von Kohlenstoff durch katalytische Zersetzung von Kohlenoxyd.* Als Katalysator verwendet man ein Gemisch von Fe u. C, welches nennenswerte Mengen von S nicht enthält. Man stellt diesen Katalysator z. B. her, indem man peinlichst gereinigtes CO unter geeigneten Bedingungen auf einen Fe-Oxyd enthaltenden Kontakt einwirken läßt, daß ein Prod. aus 40% Fe u. 60% C entsteht. (**F. P. 729 461** vom 14/3. 1931, ausg. 25/7. 1932.) Drews.

American Lurgi Corp., New York, übert. von: **Gustav Bailleul**, Frankfurt a. M., *Aktivieren von kohlenstoffhaltigem Material unter gleichzeitiger Gewinnung von brennbaren Gasen.* C-haltige Stoffe werden bei Tempp. von 400—700° mit einem Gemisch

von W.-Dampf u. einem nicht über 6% freien O enthaltenden Gas behandelt. Dieses Gasgemisch wird vorerhitzt; seine Temp. soll jedoch 250° nicht übersteigen. Die Einw. der Gase erfolgt solange, bis der Verbrennungsverlust der C-haltigen Substanz ca. 40%, aber nicht darüber, beträgt. (**A. P. 1 865 667** vom 23/9. 1930, ausg. 5/7. 1932. D. Prior. 4/10. 1929.) Drews.

Erich Strohbach, Wien, *Raffinierung kolloidaler Lösungen von Graphit in organischen Dispersionsmitteln*, 1. dad. gek., daß aus einer Graphitsollsg. in organ. Dispersionsmitteln nur die gröbere disperse Phase von der feineren dispersen Phase durch Gele bildende Mittel abgetrennt wird. — 2. dad. gek., daß die Gelbldg. der gröberen dispersen Phase durch Koagulationsmittel entsprechend schwacher Wrkg. hervorgerufen wird. — 3. dad. gek., daß zum Schutz der feiner dispersen Phase gegen Gelbldg. die Abscheidung der gröberen dispersen Phase in Ggw. von Basen oder reduzierend wirkenden Mitteln oder in Ggw. von Basen u. reduzierend wirkenden Mitteln bewirkt wird. — 5 weitere Ansprüche. (**D. R. P. 556 707** Kl. 12i vom 8/7. 1928, ausg. 13/8. 1932. Oe. Prior. 15/6. 1928.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen.* KW-stoffe mit höherem Mol.-Gew. als CH_4 werden mit W.-Dampf unter vorzugsweise äußerer Erhitzung zers., wobei man unter 1000° mit Katalysatoren arbeitet, welche sich in längeren feuerfesten Röhren befinden. Zur Vermeidung der Rußbldg. arbeitet man mit zwei Katalysatoren verschiedener Aktivität. Der aktivere Katalysator folgt hierbei auf den weniger akt. Katalysator. Genannt sind Katalysatoren, welche bestehen 1. aus gefällten Hydraten des Ni u. Al mit 60% Tonerdezement; 2. aus gefälltem Ni-Carbonat, Kaolin u. Magnesia. Die Katalysatoren werden hintereinander geschaltet. (**F. P. 729 429** vom 9/1. 1932, ausg. 23/7. 1932. D. Prior. 17/1. 1931.) Drews.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., V. St. A., *Reinigen von Wasserstoff.* Der H_2 wird über auf ca. 700° erhitztes metall. Mg oder eine geeignete, Mg enthaltende Legierung geleitet. (**F. P. 728 760** vom 23/12. 1931, ausg. 11/7. 1932. A. Prior. 6/1. 1931.) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin, *Gewinnung von Kaliumnitrat.* Eine bei erhöhter Temp. fast gesätt. Lsg. von KNO_3, K_2SO_4 u. K-Mg-Sulfat wird gekühlt, so daß sich KNO_3 abscheidet. Zu der Mutterlauge gibt man unter Erhitzen solche Mengen von $Mg(NO_3)_2$, K_2SO_4 u. W., daß dadurch von neuem eine zur Fällung von KNO_3 geeignete Lsg. erhalten wird. (**E. P. 377 131** vom 29/2. 1932, ausg. 11/8. 1932. D. Prior. 1/9. 1931.) Drews.

Soc. des Mines de Kali Sainte-Thérèse, Frankreich, *Verarbeiten der bei der Kaliumchloridherstellung aus Sylvinit anfallenden Schlämme.* Die Schlämme werden in Auslaugeapp. mit aus dem Kreislauf stammenden Mutterlaugen behandelt. Hierbei wird die Geschwindigkeit des Fl.-Stromes in der Einführungszone der Schlämme so verringert, daß ein möglichst vollständiges Absetzen derselben gewährleistet ist. Die Geschwindigkeitsminderung des Fl.-Stromes wird durch Teilung desselben in zwei Abzweige erreicht. Auf diese Weise werden die nicht unbeträchtlichen Mengen des vom Schlamm zurückgehaltenen KCl gewonnen. (**F. P. 729 994** vom 2/4. 1931, ausg. 4/8. 1932.) Drews.

Édouard Urbain, Paris, *Trennen der bei der Umsetzung zwischen Kaliumchlorid und Natriumsulfat entstehenden Salze.* Das K_2SO_4 wird in demselben Maße, wie es sich bildet, aus der Lsg. abgeschieden, indem man eine entsprechende NH_3-Konz. in ihr aufrecht erhält. Beispiel: 100 kg Sylvinit mit 28% KCl werden mit 26 kg Na_2SO_4 umgesetzt. Zu diesem Zwecke werden die festen Prodd. mit 300 l NH_3-Lsg. von 22° Bé gerührt. Man erhält 32 kg K_2SO_4 neben 84 kg in der Lsg. verbleibendem NaCl. Die Lsg. kann zwecks Gewinnung von $NaHCO_3$ carbonatisiert werden. (**F. P. 729 506** vom 19/3. 1931, ausg. 26/7. 1932.) Drews.

Édouard Urbain, Paris, *Herstellung von Natriumcarbonat.* NaCl wird mit dem Doppelsalz $2\,MgCO_3 \cdot NH_4HCO_3 \cdot 4\,H_2O$ in Ggw. von zur Lsg. des entstandenen NH_4Cl ausreichenden Mengen W. umgesetzt. Das entstandene Doppelcarbonat wird durch h. W. zers. (**F. P. 40 563** vom 3/1. 1931, ausg. 27/7. 1932. **Zus. zu F. P. 724 539; C. 1932. II. 755.**) Drews.

Furness Corp., Philadelphia, übert. von: **William H. Furness**, National Park, *Gewinnung von Kupferhydroxyd.* Aus einer ammoniakal. Lsg. eines Cu-Salzes wird Cu-Hydroxyd durch kaust. Alkali gefällt u. aus der Lsg. entfernt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf 55° nicht übersteigende Tempp. erhitzt, so daß NH_3 verflüchtigt

u. weiteres Cu-Hydroxyd gefällt wird. Das NH_3 kehrt in den Kreislauf zurück. (**A. P. 1 867 357** vom 23/2. 1927, ausg. 12/7. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Teichmann** und **Franz Specht**), *Fällen von Titanverbindungen.* Ein Teil der H_2SO_4 aus Lsgg. von $TiOSO_4$ u. H_2SO_4 wird in Form von schwer l. Sulfaten gefällt. Als Fällmittel verwendet man zweckmäßig $CaCO_3$. Überdies eignen sich $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$. Ferner kann *Benzidin* benutzt werden. Der Ausgleich der Neutralisation erfolgt hiernach durch Zugabe von NaOH oder Na_2CO_3. (Hierzu vgl. E. P. 346 116; C. **1931**. II. 129.) (**Aust. P. 511/1931** vom 2/2. 1931, ausg. 25/2. 1932.) Drews.

Edward Sydney Simpson, South Perth, *Herstellung von Mangansulfat.* Mn-Oxyde werden in Ggw. von Feuchtigkeit der Einw. von SO_2 ausgesetzt. Hierbei bildet sich Manganosulfat. Die Rk. verläuft selektiv, da etwa in den Ausgangsstoffen vorhandene Fe-Verbb. nicht verändert werden. Die erhaltene Mn-Sulfatlsg. dient insbesondere als Zusatz bei der Herst. von *Düngemitteln.* (**Aust. P. 1230/1931** vom 17/3. 1931, ausg. 14/4. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kontinuierliche Herstellung von Bleichpulver.* Ca-Hydrat wird mit einem Strom von unverdünntem oder mäßig verd. gasförmigem Cl im Überschuß bis zur Beendigung der Chlorierung behandelt. Der Partialdruck des W. wird während der Rk. auf einem solchen Wert gehalten, daß dadurch die Rk.-Fähigkeit des Ca-Hydrates nicht beeinträchtigt wird. Man kann gegebenenfalls in Ggw. von CCl_4 arbeiten. (**E. P. 375 827** vom 1/4. 1931, ausg. 28/7. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entwässern von Chlorkalk,* dad. gek., daß nach dem Hauptpatent hergestellter krystallin. Chlorkalk 1. nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs u. dgl. im Vakuum bei niederen Tempp. unter langsamer Erhöhung der Temp. bis auf 90—100° bei 10—20 mm Hg vom freien u. gebundenen W. befreit wird, oder daß 2. die wss. Chlorkalk-CCl_4-Brühe bei gewöhnlichem Druck oder leichtem Vakuum zum Sieden erhitzt wird. In diesem Falle reißt der sd. CCl_4 das W. azeotrop. mit, trennt sich bei der Verflüssigung wieder vom W. u. läuft zur Brühe zurück. Der Kreislaufprozeß ist beendet, wenn kein W. mehr übergeht. (**Oe. P. 126 575** vom 25/8. 1930, ausg. 25/1. 1932. It. Prior. 25/11. 1929. **Zus. zu Oe. P. 121 976; C. 1931. II. 292.**) Schmalz.

Herman Douglas Nyberg, Schweden, *Herstellung eines Basenaustauschers.* Geeignete Tone werden in einer Kugelmühle mit einer gleichen Menge W. zerkleinert, so daß eine schlammige M. entsteht. Hiernach gibt man das Doppelte des vorhandenen Vol. der M. an W. hinzu u. läßt das Gemisch während mehrerer Stdn. ruhen. Es entsteht eine an Quarz reiche Ablagerung, u. darüber, in der Oberschicht, sog. Reinschlamm. Dieser wird sodann, nach dem Abtrennen, bei erhöhter Temp., z. B. 50°, mit 2—4% NaCl behandelt. Nach 24 Stdn. ist der Reinschlamm auf die Hälfte seines Vol. konz. Die Schicht von klarem W. wird abgezogen; sodann wird das bei der Zerkleinerung entstandene getrocknete feine Pulver zugegeben. Nunmehr führt man durch Zusatz von Trinatriumphosphat die noch vorhandenen Ca- u. Mg-Zeolithe in Na-Zeolithe über. Die M. wird anschließend getrocknet u. auf ca. 800—900° erhitzt. (**F. P. 729 597** vom 29/12. 1931, ausg. 26/7. 1932. Schwed. Prior. 25/2. 1931.) Drews.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Walter Kerstan, *Gußemailfehler, ihre Ursachen und Verhütung.* Beschreibung der Gußeisensorten, ihrer Zus. u. des Einflusses der Legierungsbestandteile auf Fehler. (Emailwaren-Ind. **8**. 366—67. 375—78. 382—84. 1931. Köln.) Salmang.

—, *Kochfestigkeit von Email.* Vergleich der Best. der Korrosion durch Auskochen von Hohlgefäßen, Platten u. von Gries, was aber verworfen wird. Eine Fritte ergab nach verschiedener Wärmebehandlung nur 10% Unterschied in der Löslichkeit, nach Verschmelzen mit verschiedenen Mühlenzusätzen ungefähr dasselbe. Von viel größerem Einfluß ist die Art der Kochflüssigkeit. (Glashütte **62**. 526—28. 1/8. 1932.) Salmang.

Egon Arnot, *Einiges über die Herstellung von Marmor-, Achat- und Fleck-Tongläsern am Glasofen.* Betriebsanweisungen. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**. 533—34. 21/7. 1932.) Salmang.

Alfons Weberbauer, *Über die Säurebeständigkeit von Glas in Abhängigkeit von seiner chemischen Zusammensetzung und über die Verwitterung von Glas.* Im Grundglase 82% SiO_2, 18% Na_2O wurde SiO_2 stufenweise durch andere Oxyde ersetzt. Die

Wrkg. der Alkalien wurde durch Ersatz von SiO_2 in einem Bleiglase festgestellt. Die Unterss. wurden an Gries von gekühlten Gläsern vorgenommen. Bei einem n. Hohlglas griff 10%ig. HCl stärker an als andere Säuren. Mit steigender Konz. der Säuren sank der Angriff. Bei Zugabe geringer Mengen des betreffenden Oxyds wurde immer der Angriff herabgesetzt bis zu 7 bzw. 25% des Oxyds. Dann stieg der Angriff wieder stark an. Barytgläser waren am unbeständigsten gegen Säure. Bei 5% Oxydzusatz war die Reihenfolge der Oxyde: BaO, PbO, B_2O_3, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, ZnO, MgO. Bei 10% Oxydzusatz: BaO, PbO, B_2O_3, CaO, MgO, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3. Bei 15% Oxydzusatz: CaO, BaO, B_2O_3, MgO, PbO, ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3. Bei 20% Oxydzusatz: B_2O_3, CaO, MgO, BaO, ZnO, PbO, Fe_2O_3. Die Zus. des Gelösten schwankt stark nach der Zus. des Glases. B_2O_3-Gläser haben bei 7,5% ein Maximum der Haltbarkeit, Al_2O_3-haltige bei 15%. Kaligläser verhielten sich gegen Säure schlechter als Natrongläser. Bei 25% BaO verhielten sich beide Alkalien gleich. Die Angriffe durch Säure u. die durch h. W. sind ganz unvergleichbar, dagegen scheinen Säurebeständigkeit u. Verwitterung in Zusammenhang zu stehen. (Glastechn. Ber. **10**. 361—74. Juli 1932. Weißwasser, O.-L., Osram G. m. b. H.) Salmang.

R. Lassé, *Untersuchung über die Veränderung der Durchlässigkeit von Gläsern für ultraviolettes Licht durch Quarzlichtbestrahlung.* Eine Uviolspiegelglasplatte u. eine gewöhnliche Spiegelglasplatte von gleicher Stärke wurden bestrahlt, die Verfärbungen photometr. gemessen. Direkte Messung der Fluorescenz von U-Glasplatten ergab weniger brauchbare Ergebnisse als Messung der Durchlässigkeit durch Schwärzungsmessungen an photograph. Platten. Das Uviolglas ließ 5-mal mehr kurzwelliges Licht durch als gewöhnliches Glas. Nach 18-std. Bestrahlung mit dem nicht filtrierten Licht der Quarzlampe wurde die Durchlässigkeit von Uviolglas um 19%, die des gewöhnlichen Glases um 34% vermindert. Natürliche Bestrahlung wird wegen der geringeren Intensität nur geringe Schwächung der Durchlässigkeit hervorrufen. (Helv. phys. Acta **5**. 92—101. 15/4. 1932. Bürglen, Wollfärberei Cunz A. G.) Salmang.

Hermann Lütge, *Über die Temperaturabhängigkeit der Absorption bei Farbgläsern.* An 7 Farbgläsern wurde die Absorption zwischen —190 u. +400° untersucht. Dabei ergab sich, daß sich in diesem Intervall die Wellenlänge von Werten gleicher prozentueller Durchlässigkeit linear mit der Temp. verschiebt. (Glastechn. Ber. **10**. 374 bis 378. Juli 1932. Hannover, Inst. f. Wärmemeßtechnik d. Techn. Hochsch.) Salm.

Shizuta Moriyasu, *Die Löslichkeit von Bleigläsern in Wasser.* (Vgl. C. **1932**. I. 273.) Durch eigene Verss. u. Erörterung der Verss. anderer wird ermittelt, daß die Löslichkeit mit dem molekularen Verhältnis $K_2O : Na_2O$ wächst, wenn die molekularen Prozentsätze von PbO u. SiO_2 konstant gehalten werden. Wenn das molekulare Verhältnis von K_2O zu Na_2O konstant gehalten wird, nimmt die Löslichkeit mit dem molekularen Verhältnis $PbO : SiO_2$ ab. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 260—65 B. Juni 1932. Tokyo, Elektrotechn. Lab. d. Verkehrsministeriums.) Salm.

Fritz Ohl, *Celluloid in der Sicherheitsglasindustrie.* Im Sicherheitsglas hat sich Celluloid als Zwischenschicht trotz gewisser Nachteile (Vergilben, Blasig- u. Sprödewerden) bewährt. Cellon (Celluloseacetat) vergilbt prakt. nicht. (Plast. Massen **2**. 146—48. Aug. 1932.) Scheifele.

Wilber Stout, *Clarionton von Vinton county, Ohio.* Beschreibung eines ausgedehnten Tonvork. von SK 31 für Trockenpreßziegel u. dgl. (Journ. Amer. ceram. Soc. **15**. 397—406. Juli 1932. Columbus, Ohio, Geolog. Survey.) Salmang.

A. F. Greaves-Walker und **W. C. Bangs**, *Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften von Schiefertonen durch Zusatz von Säuren.* H_2SO_4 ist in Lsgg. von unter 1% immer wirksamer als HCl in beliebiger Konz. (Brick Clay Record **81**. 18—19. Juli 1932. Raleigh, N. Car. State College.) Salmang.

Ernst Schölzel, *Zur Gießfähigkeit niederschlesischer Kaoline und Tone.* An 12 Bunzlauer Tonen wurde außer den gewöhnlichen keram. Eigg. die Gießfähigkeit, das Ansaugeverhalten u. das Verh. beim Gießen untersucht. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **13**. 322—27. Juli 1932. Bunzlau, Keram. Fachschule.) Salmang.

W. J. Rees, *Feuerfeste Ofenbaustoffe.* (Vgl. C. **1931**. II. 1901.) Allgemein gehaltene Übersicht. (Heat Treating Forging **17**. 78. 184. 294. 400. 1931.) Salmang.

—, *Der neue keramische Werkstoff Sinterkorund.* Mechan., therm., chem. u. elektr. Eigg. Anwendungsmöglichkeiten. (Chem.-Techn. Rdsch. **47**. 200. 14/6. 1932.) Poetsch.

Herrmann, *Über die Luftdurchlässigkeit von Zementmörtel.* Bericht über Prüfung von Mörtelplatten gegen Durchlässigkeit für Luft. Je nach Mischungsverhältnis des

Mörtels, W.-Geh. u. Erhärtung schwankte die Durchlässigkeit stark. (Zement **21**. 439—40. 28/7. 1932. Berlin, Städt. Untersuchungsamt.) Salmang.

W. N. Jung, *Sinterung der Zementklinkersteine.* Auf den aus Klinker u. Zement hergestellten Klinkersteinen bildet sich im Ofen eine Brennhaut, die den Schutz gegen das Brenngut abgibt. Beim Stillstand des Ofens zerfällt diese Brennhaut u. der Stein versagt beim Wiederanheizen. Durch Zusatz verschiedener Stoffe wurde die Beständigkeit der Klinkersteine zu erhöhen versucht, was am besten mit 1% $CaCl_2$ + 2—3% Cr_2O_3 gelang. Sehr gut wirkte auch Zugabe von 2% CaO, wodurch die Bldg. von zerrieselndem $2\,CaO \cdot SiO_2$ an kalkärmeren Stellen vermieden wurde. So hergestellte Steine waren 9-mal so widerstandsfähig wie gewöhnliche Klinkersteine. (Zement **21**. 433—38. 28/7. 1932. Moskau, Staatl. Inst. f. Baumaterialien.) Salmang.

Joseph A. Kitts, *Zusammenstellung der Grundsätze für Betonmischungen.* III. (II. vgl. C. **1932**. II. 1494.) Die Betonherst. wird als ein sorgfältig zu leitender Fabrikationsvorgang geschildert. (Concrete **40**. Nr. 7. 9—11. Juli 1932. San Francisco, Cal.) Salmang.

L. A. Perry, *Haben Beimischungen einen rechtmäßigen Platz bei der Herstellung von Beton?* Vf. warnt vor der Anwendung von Beimischungen, gibt aber für den Fall ihrer Verwendung Angaben über Vorsichtsmaßregeln. (Pit and Quarry **24**. Nr. 7. 38—40. 29/6. 1932. Pioneer Sand & Gravel Co.) Salmang.

—, *Hochdruckdampf beschleunigt die Erhärtungsgeschwindigkeit.* Die Vorteile u. Nachteile dieses Erhärtungsverf. werden gegenüber gestellt. (Concrete **40**. Nr. 7. 19—20. Juli 1932.) Salmang.

L. Krüger, *Steifeprüfung von Beton.* Durch Vergleich der amerikan. u. der deutschen Methode wird gezeigt, daß beide brauchbare Ergebnisse geben. Vf. schlägt vor, die Betonkegel nur 20 cm hoch zu machen u. auf der Unterlage 15-mal zu erschüttern. (Beton u. Eisen **31**. 198—203. 5/7. 1932. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) Salmang.

C. L. Brock, *Betonwasserprüfapparat.* Ein Aräometer kann unten eine Schale mit 500 g der abgewogenen Mischung tragen. Es sinkt je nach dem W.-Geh. derselben mehr oder weniger tief ein. Seine Teilung gibt den W.-Geh. in % an. (Rock Products **35**. Nr. 13. 44—45. 2/7. 1932. New York, Fröhling & Robertson Inc.) Salmang.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserfesten Schleifmitteln*, insbesondere Schleifpapier. Als Bindemittel verwendet man Kondensationsprodd., die man aus mehrwert. Alkoholen u. einem Gemisch von mehrbas. Säuren oder synthet. Harzcarbonsäuren mit Fettsäuren von mindestens 10 C-Atomen erhält. — Z. B. verwendet man als harzbildendes Kondensationsprod. den *Glycerinmischester* der *Leinöl-* u. *Phthalsäure* oder der *Ricinolsäure* u. *synthet. Harzcarbonsäure*, die man durch Einw. von Chloressigsäure auf das Anfangskondensationsprod. von Phenol u. CH_2O erhält. Die mit solchen Bindemitteln in üblicher Weise hergestellten Schleifkörper sind sehr elast. (**E. P. 376 121** vom 18/10. 1931, ausg. 28/7. 1932. D. Prior. 18/10. 1930.) Sarre.

Osram Akciova Společnost, Prag, *Elektrische Glühlampen.* Die inneren Glasteile bestehen aus einem Glas, das Alkali- u. Pb-Silicate u. 2—4% CaO enthält. Z. B. enthält das Glas 62 Teile SiO_2, 7,0 Teile Na_2O, 8,0 Teile K_2O, 20,0 Teile PbO, 3 Teile CaO. (**Tschechosl. P. 34 463** vom 28/6. 1926, ausg. 25/12. 1930. D. Prior. 1/8. 1925.) Schönfeld.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts A.-G., Ujpest bei Budapest, *Verfahren zur Herstellung stellenweise unterbrochener Metallüberzüge (Metallspiegel) auf der Innenwand aus isolierendem Material hergestellter geschlossener Gefäße, beispielsweise elektrischer Glühlampen*, Elektronenröhren, Photozellen, durch Verdampfung oder Zerstäubung der betreffenden Metalle im Vakuum oder in geeigneter Gasatmosphäre niedrigen Druckes, wobei die frei zu haltenden Wandteile den Metalldämpfen bzw. den zerstäubten Metallteilchen gegenüber abgeschirmt werden, dad. gek., daß zur Abschirmung fl. oder pulver- bzw. grießförmige feste Stoffe verwendet werden u. daß während der Verspiegelung das Gefäß in solcher Lage gehalten wird, daß der Schirmstoff unter Einw. einer äußeren Kraft, z. B. der Schwerkraft, sich an der oder den Stellen der inneren Gefäßwandung ansammelt, die abgeschirmt werden sollen. — Bei Wahl der genannten Abschirmungsstoffe können diese nach erfolgter Verspiegelung ohne Schädigung des Gefäßes u. der in ihm befindlichen Apparaturteile aus ihrer während der Verspiegelung innegehabten Lage in eine solche

andere Lage gebracht werden, in der sie, im Gefäß belassen, den Betrieb des Apparates nicht mehr stören, oder in der sie aus dem Gefäß ohne Öffnung desselben durch einen Rohransatz, z. B. durch das Pumpröhrchen oder irgendeinen Hilfsrohransatz, ohne weiteres entfernt werden können. (**D. R. P. 554 480** Kl. 21 f vom 18/6. 1931, ausg. 8/7. 1932.) Heinrichs.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Josephus Antonius Maria Smelt**, Holland), *Glasmischung für Ultravioletllampen.* Durch den Zusatz von $NH_4F \cdot HF$ wird die Durchdringbarkeit der Glasmischung für ultraviolette Strahlen wesentlich gesteigert. Außerdem enthält die Mischung neben höchstens 0,1% Fe u. anderen Bestandteilen, wie BaO oder CaO, Alkalioxyde in beträchtlicher Menge u. ist prakt. frei von Pb, Sb u. Ti. Dazu 1 Zeichnung. (**Aust. P. 2168/1931** vom 19/5. 1931, ausg. 12/11. 1931. Holl. Prior. 20/5. 1930.) Eben.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt, *Verbinden von Porzellan mit Glas.* Man verwendet Glas mit einem Ausdehnungskoeff. von weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ u. einem Erweichungspunkte, bei dem auch die Porzellanglasur erweicht, bzw. das Porzellan mit dem Glas verschmilzt. Besonders geeignet erwies sich hierfür sog. Pyrex- oder Supremaxglas. Das verwendete Porzellan soll einen möglichst hohen Ausdehnungskoeff. haben. (**Tschechosl. P. 33 906** vom 24/2. 1928, ausg. 10/11. 1930. Oe. Prior. 25/2. 1927.) Schönfeld.

Arthur S. Watts, Columbus, V. St. A., *Verfahren zum Brennen keramischer Waren in einem einheitlichen Tunnelofen*, in dem die Waren nacheinander einem Vorbrennen, Verglühen u. Glasieren unterworfen werden, dad. gek., daß die Waren nach einem oder mehreren der Arbeitsvorgänge einem plötzlichen Temperaturabfall außer dem der Glasierphase folgenden Kühlvorgang ausgesetzt werden. — Der Temperaturabfall nach dem Vorbrennen erzeugt ein Schwinden in der Ware unter Austreibung flüchtiger Bestandteile infolge der Zusammenziehung feinster Poren. Durch eine angemessene Zwischenkühlung nach dem Verglühen wird die Wärmedurchdringung verringert oder verzögert, wenn die Ware danach der Hochtemp. beim Garbrennen mit Glasur ausgesetzt wird, u. es wird ein Überbrennen vermieden, das bei dem plötzlichen Übergang der Ware aus der Vorglühzone in die Glasurzone leicht eintreten kann. (**D. R. P. 556 056** Kl. 80 c vom 16/6. 1929, ausg. 6/8. 1932.) Heinrichs.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, A.-G., Deutschland, *Behandeln von Zement und Zementmörteln.* Zwecks Beeinflussung der zum Abbinden erforderlichen Zeit, Erhöhung der Wasserdichtigkeit usw. werden den Rohstoffen CNSH bzw. eins oder mehrere Salze der CNSH, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Zusatzstoffen, wie Chloriden oder Nitraten zugefügt. Der Zusatz von NH_4CNS oder $Ba(CNS)_2$ erhöht beträchtlich die Wasserdichtigkeit, $Ca(CNS)_2$ steigert die Abbindegeschwindigkeit, z. B. von 6—7 Stdn. auf 10—20 Min. (**F. P. 725 024** vom 23/10. 1931, ausg. 6/5. 1932. D. Prior. 17/2. 1931.) Kühling.

Éternit Emaillé Soc. an., Cappelle-au-Bois, Belgien, *Glasieren von Asbestzementplatten.* Frisch bereitete, noch feuchte Asbestzementplatten werden mit mehreren Lagen von Zementbrei überzogen, wobei vor dem Auftragen der zweiten u. ferneren Schichten die frühere Schicht mittels h. Eisen oder Walzen geglättet wird. Nach dem Abbinden wird das Ganze einer Atm. von CO_2 ausgesetzt. Die Erzeugnisse sind sehr fest, Ausblühungen erfolgen nicht. (**E. P. 371 522** vom 20/2. 1931, ausg. 19/5. 1932.) Kühling.

Jules Gernaert, Belgien, *Beton.* An Stelle von Sand werden andere inerte oder puzzolan. Stoffe, besonders Bimsstein, in gekörntem oder gepulvertem Zustande, mit Zementbrei gemischt. Je nach dem Grade der Zerkleinerung des Zusatzstoffes (Bimsstein) werden gelochte, halbgelochte oder völlig dichte Gegenstände erhalten. (**F. P. 721 119** vom 7/8. 1931, ausg. 29/2. 1932. Belg. Prior. 13/9. 1930.) Kühling.

Klagshamns Cementverks Aktiebolag, Klagshamn (Erfinder: **A. Christoffersson**), *Herstellung von Gasbeton.* Zu einer Grundmischung von Zement u. Sand bzw. anderen Bestandteilen gibt man in einer Menge von 3—5 Gewichts-% gepulverten oder geschlämmten Bauxit. Die gesamte M. wird innig durchmischt. Die Blasenbldg. sowie die Herst. des fertigen Prod. erfolgt in der üblichen Weise. (**Schwed. P. 69 619** vom 20/6. 1929, ausg. 10/6. 1930.) Drews.

E. I. Lindman, Stockholm, *Trocknen von Gasbeton.* Ein Teil des aus dem Gasbeton durch Erwärmen ausgetriebenen W.-Dampfes wird nach seinem Erhitzen durch den weiter zu trocknenden Gasbeton geleitet. Man kann gegebenenfalls ein Gemisch von Luft u. W.-Dampf verwenden. Zur Erzeugung der Zirkulation befindet sich

unter dem Gasbeton im Trockenraum ein Wärmeaggregat. (**Schwed. P. 69 660** vom 7/3. 1928, ausg. 17/6. 1930.) DREWS.

Heinz Hock, Berlin, *Herstellung von Kunststeinen, Beton und ähnlichen Baustoffen aus Kesselhausschlacke (Steinkohlenschlacke)*, dad. gek., daß 30 bis 60% grobkörnige Kesselhausschlacke, 15 bis 25% granulierte Hochofenschlacke, 10 bis 15% Kiessand u. Füllstoffe, wie Thermosit, Naturbims, Lavaschlacke u. dgl. mit Zement, besonders Hochofenzement oder anderem sulfatbeständigen Zement, vermischt werden. — Die Erzeugnisse besitzen bei verhältnismäßiger großer Leichtigkeit hohe Druckfestigkeit. (**D. R. P. 554 548** Kl. 80 b vom 13/8. 1930, ausg. 14/7. 1932.) KÜHLING.

Kasp. Winkler & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Zement-, Mörtel- oder Betongegenstände.* Zement, Mörtel oder Beton wird vor dem Abbinden oder es wird dem Anmachwasser ein kolloidal gel. bas. Salz eines 3-wertigen Metalles zugesetzt, z. B. ein durch Eintragen von $Al(OH)_3$ in eine wss. Lsg. von $AlCl_3$ erhaltenes Erzeugnis. Die Wasserfestigkeit der abgebundenen Gegenstände ist erheblich größer als die in bekannter Weise hergestellten. (**F. P. 724 503** vom 14/10. 1931, ausg. 28/4. 1932. D. Prior. 24/10. 1930.) KÜHLING.

Alessandro Magnani, Casale Monferrato, Italien, *Herstellen von Rohren durch Eingießen von gegebenenfalls mit Faserstoff gemischtem Mörtel* zwischen 2 tangential zueinander umlaufende u. gegeneinander einstellbare Walzen, 1. dad. gek., daß der unmittelbar zwischen den beiden Walzen in einer dem Durchmesser des Rohres an jeder Stelle entsprechenden Menge eingegossene Mörtel durch einen im Innern der Aufwickelwalze erzeugten Unterdruck an die Wandung gesaugt u. durch eine selbsttätig einstellbare Formatwalze verdichtet wird, wobei die Winkelgeschwindigkeit der Formatwalze höher sein kann als die der Aufwickelwalze. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. gemäß Anspruch 1, dad. gek., daß der Mörtelbrei auf die Aufwickelwalze durch eine parallel zur Walze verschiebbare Pumpe verteilt wird, deren Kolben durch eine annähernd parallel zur Achse der Aufwickelwalze verlaufende Führung gesteuert wird. (**D. R. P. 554 845** Kl. 80 a vom 19/1. 1930, ausg. 15/7. 1932. It. Prior. 9/12. 1929.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Jan Hampl, *Ostrauer Salpeter.* Der Ostrauer Salpeter hat dieselbe chem. Zus. wie der Kalkammonsalpeter der I. G. u. der Nitrokalk. Er ist ein Gemisch von Calciumcarbonat u. Ammonnitrat. (Věstník Československé Akad. Zemědělské **8.** 597—600. 1932.) MAUTNER.

M. Venezia, *Untersuchungen über einen Taubenguano.* I. Bericht über die Unters. eines etwa 1 Jahr alten Taubenguanos. Derselbe erleidet nach dem Anfeuchten mit W. schon nach wenigen Tagen eine starke Gärung, bedingt durch die Anwesenheit von reduzierbaren Substanzen. Er enthält eine starke Bakterienflora u. an für die Pflanzenernährung wichtigen Verbb. bei 13,4% W. 57,7% organ. M., 29,0% Aschenbestandteile, 3,85% N, 7,93% P_2O_5, davon 0,64 in W., 4,91% in Ammoncitrat l., 5,4% CaO, 4,6% MgO u. 9,6% K_2O. — Unter den N-Verbb. ließen sich nachweisen Harnstoff, freies u. gebundenes NH_3 u. Nitrat. (Annali Chim. appl. **22.** 325—28. Mai 1932. Portici.) GRIMME.

S. Dojmi di Delupis, *Ammoniak- und Salpeterdüngungsversuche bei Getreide.* Unterschiede im Weizenertrage nach Düngung mit $(NH_4)_2SO_4$ u. mit $NaNO_3$ bzw. $Ca(NO_3)_2$ sind kaum bemerkbar. Bei den Gefäßverss. wurde ein N-Koeff. von 0,122 nach MITSCHERLICH festgestellt. (R. Staz. chim.-agrar. speriment. Roma Pubbl. Nr. **281.** 17 Seiten. 1932.) GRIMME.

W. Acker, *Einflüsse der Kaliernährung auf die Widerstandsfähigkeit der Kulturpflanzen.* Zusammenfassende Darst. über die Auswrkg. von Kalimangelerscheinungen. An eigenen Verss. wird die chemotrop. Wrkg. der Kaliverbb. nachgewiesen u. die Schnelligkeit der Wiederaufrichtung von gelagerten Gerstenhalmen bestimmt. Bei einer K_2O-Düngung von 45 kg/ha betrug der Grad der Halmaufkrümmung 1,00, bei einer Düngung von 1000 kg/ha bereits 6,52. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde Abt. B. **11.** 313—19. Juli 1932.) W. SCHULTZE.

Walter Acker, *Die Wirkung der Kalidüngung auf den Bau und das mechanische Verhalten des Gerstenhalmes.* Gefäßverss. mit Glassand, gleicher Grunddüngung u. gestaffelten Kaligaben (0—1,2 g K_2O) u. ähnliche Freilandverss. auf lehmigem Sandboden. Mit gesteigerter Kaligabe nahm auch die Standfestigkeit des Halmes zu. Die

maximale Festigkeit lag jedoch nicht bei der höchsten Kaligabe, sondern bei einem Verhältnis 1 K_2O : 1 N : 1,6 P_2O_5, so daß ein Zusammenwirken der Nährstoffe zur Erreichung des Festigkeitsmaximums angenommen werden muß. Überschüssiges Kali wirkte teilweise sogar halmschwächend. Dagegen förderten auch die höchsten Gaben die Intensität der negativ-geotrop. Aufkrümmung. Mikroskop. Unters. der verschiedenen Festigungselemente bei wechselnder Kalidüngung. (Wiss. Arch. Landwirtschaft. Abt. A.: Pflanzenbau **9**. 104—55. 17/6. 1932. München, Inst. f. Acker- u. Pflanzenbau d. Techn. Hochschule.) W. Schultze.

Jaroslav Souček, *Ein Düngungsversuch mit Karbohumat zur Zuckerrübe.* Karbohumat ist ein organ. Dünger, der 12—18% W., 20—26% Asche u. ca. 62% organ. Huminstoffe enthält, wovon etwas mehr als die Hälfte wasserl. ist. Feldverss. mit Karbohumat allein u. Zusatzdüngung aus Chilesalpeter, Superphosphat u. 40%ig. Kalisalz ergaben keinen nennenswerten Mehrertrag an Blattmasse, Rübenmasse u. Zuckergeh. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56**. 441—43. 27/5. 1932. Forschungsinst. d. čechosl. Zuckerindustrie.) W. Schultze.

Seeger, *Stickstoffdüngungsversuche bei Hopfen.* Als Grunddüngung erhielt jeder Stock 7,5 g P_2O_5 als Thomasmehl u. 25 g K_2O als 40%ig. Kali; dazu je 20,0 g N als Ammonsulfat, Harnstoff oder Kalkstickstoff. Die beste Ausbeute an Grün- u. Darrgewicht lieferte Kalkstickstoff, dann folgen Harnstoff u. Ammonsulfat. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde Abt. B. **11**. 306—13. Juli 1932. Stuttgart, Württemberg. Landwirtschaftskammer.) W. Schultze.

V. Novák und **B. Maláč**, *Ein Beitrag zur Frage über den Einfluß der Kalkdüngung auf die Bodenreaktion und den Wiesenbestand.* Bei alleiniger Kalkung ergibt sich im allgemeinen eine geringere Heuernte als bei gleichzeitig gegebener Volldüngung in Form von Kunstdünger. (Věstník Československé Akad. Zemědělské **8**. 489—93. 1932.) Mautner.

G. W. Robinson und **Minnie Richardson**, *Der Verwitterungsgrad von Böden.* Als Maßstab für den Verwitterungsgrad wird der Fe- u. Al-Geh. der Tonfraktion im Vergleich zum gesamten Fe- u. Al-Geh. des zu bestimmenden Bodens angesehen. (Nature **129**. 581—82. 16/4. 1932. Bangor, Univ. College of North Wales.) W. Schultze.

F. Zunker, *Die Durchlässigkeit des Bodens.* Es wird der Ausdruck:

$$Q = \mu \cdot h/\eta \; l \; U^2 \text{ cm } [p_0/(1 - p)] \, F \text{ (in ccm/sec)}$$

entwickelt. Hierin ist: Q die durchströmende Fl. oder Gasmenge, η die Zähigkeit der Durchflußmasse, h der Druckunterschied in cm Wassersäule, F der Querschnitt der Bodensäule, p das gesamte Porenvolumen u. p_0 das wirksame Porenvolumen, welches sich als Differenz aus dem gesamten Porenvolumen u. dem Volumen der absorbierten M. ergibt: $p_0 = p - (W/100)(1 - p)\, s$, ($s$ = spez. Gew.). Verss. mit verschiedenen Filterapparaten. Es wird ein neuer Filterapp. beschrieben, der ein Gefälle von mehreren Tausend gestattet. Verss. mit einem schweren Tonboden ergeben, daß die absorbierte u. den Porenraum für den Strömungsvorgang verengende Wassermenge gleich dem doppelten Wert der Hygroskopizität des Bodens ist. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde Abt. A. **25**. 1—24. 1932. Breslau, Univ.) W. Schul.

H. Niklas, **A. Hock** und **A. Frey**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Sättigungsgrad und Pufferung eines Bodens und den Reaktionswerten. I. Beziehungen zwischen Reaktion und Sättigungsgrad. II. Beziehungen zwischen Sättigungsgrad und Pufferung.* I. Auf sauren Böden zeigen die Sättigungsgrade nach Gehring u. Kappen gute Übereinstimmung, nur gering ist die Übereinstimmung auf schwach sauren u. neutralen Böden. Ebenso bestehen auf sauren Böden enge Zusammenhänge zwischen der p_H-Zahl des KCl-Auszuges, der Austauschacidität, der hydrolyt. Acidität u. dem Sättigungsgrad nach Kappen. — II. Best. des Pufferungsvermögens verschiedener Böden nach den Methoden von Goy u. Jensen. Die Pufferungswerte nach Goy stehen in keinem Zusammenhang zum Sättigungsgrad. Dagegen ergeben sich für die Pufferungswerte nach Jensen vielfach Übereinstimmungen mit der Austauschacidität u. dem Sättigungsgrad. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde. Abt. A. **25**. 203—28. 330—48. 1932. Weihenstephan, Agrikulturchem. Inst.) W. Schultze.

Ladislav Smolík, *Die Pufferkapazität der Böden und des kolloiden Lehmes.* Die Pufferkapazität von Böden, welche Lehm von ähnlicher chem. Zus. enthalten, ist von der Menge des Lehmes abhängig u. dieser proportional. Die Pufferkapazität von Böden mit gleicher Menge an Lehm, jedoch verschiedener chem. Zus., hängt von dem Verhältnis SiO_2 : Sesquioxyde im Lehm ab; je größer dieses Verhältnis ist, desto höher

ist auch die Pufferkapazität des Bodens. (Věstník Československé Akad. Zemědělské **8**. 493—97. 1932.) Mautner.

Ladislav Smolík, *Die chemische Zusammensetzung des kolloiden Lehmes mit Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung des Bodens.* Im kolloiden Lehm sind vor allem P_2O_5, Fe, Al u. Mg angesammelt, wogegen die anderen wichtigeren Elemente, wie S, K, Ca, Ti, Si, Mn u. Na vorzugsweise im nichtkolloiden Bodenanteil enthalten sind. Die prozentualen Anteile der im kolloiden Lehm enthaltenen Elemente mit Bezug auf den Gesamtgeh. dieser Elemente im ganzen Boden werden angegeben. (Věstník Československé Akad. Zemědělské **8**. 593—96. 1932. Brünn, Staatl. Versuchsanstalt.) Mautner.

Reinhold Supper, *Über die Wirkung von Trockenbeizen.* Nach Verss. des Vf. haben Bodenart, Bodenrk. u. W.-Verhältnisse des Saatbettes keinerlei Einfluß auf die Wrkg. von Trockenbeizen. Es wurde jedoch festgestellt, daß feuchte Erde ausgesprochen absorbierend auf die Beizmittel wirkt, so daß schon nach 1 Tage ihre Wrkg. abgeschlossen ist. Eine mehrtägige Lagerzeit des gebeizten Getreides vor der Aussaat erhöht in der Regel die Wirksamkeit des Beizmittels. (Ztschr. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz **42**. 305—50. Juli/Aug. 1932. Hohenheim.) Grimme.

V. Casaburi, *Neue Verwendungen der synthetischen Gerbstoffe, sowie deren Salze.* Die Hg- u. Cu-Verbb. synthet. Gerbstoffe wirken ausgesprochen keimtötend u. sind gut brauchbar als Saatgutbeizmittel. (Collegium **1932**. 431—36. Mai. Neapel.) Grimme.

Günther Schoene, *Die Kohldistel (Cirsium oleraceum) und ihre Bekämpfung.* Die Bekämpfung wurde vorgenommen 1. durch Anwendung von ätzenden Düngemitteln (ungeölter Kalkstickstoff, Hederichkainit u. eine Mischung beider im Verhältnis 1 : 10), 2. durch Vergiftung mit Hedit, 3. durch Bearbeitungsmaßnahmen (Walzen, Jäten, Zerschneiden des Rhizoms, völliger Umbruch), 4. durch Bewirtschaftungsmaßnahmen (Volldüngung, Verlegung der Schnittzeiten, Kurzhalten durch Weide). Die besten Erfolge wurden nicht durch chem. Bekämpfungsmittel erzielt, da diese auch die Grasnarbe erheblich verletzen. Der sicherste Weg der Vernichtung ist der völlige Umbruch. (Wiss. Arch. Landwirtschaft. Abt. A.: Pflanzenbau. **9**. 55—103. 17/6. 1932. Berlin, Inst. f. Kulturtechnik d. Landw. Hochsch.) W. Schultze.

Zattler, *Peronosporabekämpfung während der Blütezeit des Hopfens.* Zur Bespritzung wird eine 1%ig. Kupferkalkbrühe vorgeschlagen. Es müssen mindestens 2 Bespritzungen durchgeführt werden, die eine bei Beginn der Blütenbldg., die andere zur Zeit der Vollblüte. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **72**. 643. 20/7. 1932. München, Landesanstalt f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) W. Schultze.

Zattler, *Letzte Maßnahmen zur Peronosporabekämpfung im Hopfenbau.* Zur letzten Bespritzung sollen nur noch ½%ig. Kupferkalkbrühen verwendet werden, um die Qualität der Ernteprodd. nicht zu beeinträchtigen. Nur wenn stärkere Ndd. u. damit stärkere Abwaschung des Spritzbelages zu erwarten ist, ist eine höhere Konz. (¾—1%) noch zulässig. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **72**. 707. 8/8. 1932. München, Landesanstalt f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) W. Schultze.

W. Cottier, *Bekämpfung des Graskäfers (Odontria zealandica White).* Bekämpfungsverss. mit Bleiarsenit, „White Island" (21% W., 21% S, 9% $CaSO_4$, 43% SiO_2), Schwefelkohlenstoff, Naphthalin, p-Dichlorbenzol, Sublimat u. einigen unter verschiedenen Handelsnamen bekannten Kohlenteerderivv. („Restar"). Die besten Ergebnisse lieferten Bleiarsenat, Schwefelkohlenstoff u. „Restar"-Emulsionen. (New Zealand Journ. Science Technol. **13**. 317—40. Juni 1932.) W. Schultze.

Jar. Hromádko und **Jos. Fořt**, *Beitrag zum Problem der Ermittelung des Düngungsbedarfes unserer Böden.* Histor. u. systemat. Übersicht über die einschlägigen Methoden. Als die genaueste u. sicherste Methode zur Best. aller Nährsubstanzen kann die Methode in Gefäßen von Mitscherlich betrachtet werden. (Chemický Obzor **6**. 291—92. 320—26. **7**. 9—10. 36—40. 55—63. 31/3. 1932.) Mautner.

C. Ahrens, *Über die Bestimmung der säureunlöslichen Bestandteile in Rohphosphaten.* Bei der Best. nach der üblichen HCl-Methode wird vorhandenes Fluorcalcium zers. u. flüchtig, wodurch Fehler bis zu 2% eintreten können. Durch Zusatz von Borsäure wird die Verflüchtigung von Kieselsäure vermieden, u. es entweicht nur BF_3. 2 g feingemahlenes Rohphosphat werden mit 60 ccm einer Perchlorsäure-Borsäurelsg. mehrmals eingedampft, dann mit W. u. HCl verd., ausgewaschen, verascht u. gewogen. Die gleichen Resultate konnten auch mit einer Salzsäure-Borsäurelsg. erzielt werden. (Superphosphate **5**. 136—40. Juli 1932. Hamburg, Dr. Gilberts öffentl. chem. Lab.) W. Schultze.

Paul Reckendorfer, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Haftfähigkeit (Windfestigkeit) von Stäubemitteln.* Blattausschnitte bestimmter Größe werden künstlich bestäubt u. dann einem gemessenen Luftzug ausgesetzt. Darauf wird die Menge des anhaftenden Staubes bestimmt. Im Original Beschreibung der nötigen Apparatur (zahlreiche Figg.) u. Auswertung der erhaltenen Resultate. (Fortschr. d. Landwirtsch. 7. 222—26. 15/4. 1932. Wien.) GRIMME.

Edouard Urbain, Frankreich, *Herstellung von Düngemitteln.* Man verwendet trockene Gemische, welche bei der Aufnahme von W. in den NH_4, P u. Mg enthaltenden Dünger übergehen. Beispiel: Zu Superphosphat gibt man die theoret. Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ u. $MgSO_4$, welche in Ggw. von W. das Superphosphat in ein Gemisch von $CaSO_4$ u. Ammoniummagnesiumphosphat überführen würden. Dieses Gemisch kann unmittelbar als Düngemittel Verwendung finden. Man kann jedoch auch die zur Umsetzung benötigte Menge W. zugeben; das Prod. soll trotzdem trocken u. leicht pulverisierbar bleiben. (**F. P. 40 531** vom 2/12. 1930, ausg. 22/7. 1932. **Zus. zu F. P. 714 227; C. 1932. I. 1145.**) DREWS.

Chemieverfahren Ges. m. b. H., Bochum, *Düngemittel.* Rohphosphat wird in einem Gemisch von K_2SO_4 u. HNO_3 in solchen Mengen gel., daß KNO_3, H_3PO_4 u. $CaSO_4$ entstehen; die H_3PO_4 wird mit NH_3 neutralisiert. (**Tschechosl. P. 33 993** vom 26/9. 1928, ausg. 10/11. 1930. D. Prior. 10/12. 1927.) SCHÖNFELD.

Herbert Ritter, Dortmund (Erfinder: **Wilhelm Gluud** und **Walter Klempt**, Dortmund-Eving), *Herstellung ammoniakhaltiger Mischdünger* aus einem beliebigen Gemisch von $(NH_4)_2SO_4$ mit anderen NH_4-Salzen unmittelbar aus den vom Abtreiber kommenden NH_3-Schwaden in zwei Behältern, 1. dad. gek., daß dem einen der Behälter, die beide die gleiche, an $(NH_4)_2SO_4$ u. anderen NH_4-Salzen gesätt., im Kreislauf verwendete Stammlsg. enthalten, nur H_2SO_4 u. dem anderen ein Gemisch von H_2SO_4 u. anderen Säuren zufließt, worauf zur Abscheidung des Salzgemisches nur die eine der beiden Lsgg. eingeengt u. die mit H_2SO_4 versetzte erst vor der Krystallabscheidung mit der eingeengten vereinigt u. auf feste Mischdünger verarbeitet wird. — 2. dad. gek., daß die Lsg. in dem Behälter, der mit verschiedenen Säuren arbeitet, schwach ammoniakal., u. die Lsg. in dem anderen Behälter, der nur mit H_2SO_4 arbeitet, schwach sauer gehalten wird. — 3. dad. gek., daß der Prozeß kontinuierlich gestaltet wird. (**D. R. P. 556 371** Kl. 16 vom 6/9. 1928, ausg. 10/8. 1932.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Mischdüngern*, 1. dad. gek., daß CaO u./oder andere Basen oder Salze in an sich bekannter Weise mit N_2 u. Phosphorsauerstoffverbb. enthaltenden Gasen behandelt werden, die bei der Oxydation von P oder P-Verbb. mit solchen Gasen oder Dämpfen, die neben N_2 noch O_2 oder an P O_2 abgebende Oxydationsmittel enthalten, insbesondere Luft, erhalten werden, worauf nach Absorption der Phosphorsauerstoffverbb. der zurückbleibende N_2 in bei der Kalkstickstoffherst. üblicher Weise in CaC_2 eingeleitet wird u. schließlich nach beendeter Absättigung die in beiden Phasen erhaltenen Rk.-Prodd. miteinander vermischt werden. — 2. dad. gek., daß bei der Verwendung von unter der Einw. der Phosphorsauerstoffverbb. flüchtige Säure abspaltenden Salzen, wie Sulfaten oder Chloriden, die abgehenden Gase erst nach durch Auswaschung oder Absorption bewirkter Entfernung der flüchtigen Säuren mit dem CaC_2 zur Rk. gebracht werden. (**D. R. P. 556 464** Kl. 16 vom 4/6. 1930, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Heinrich Koppers A.-G., Essen, und **Christian J. Hansen**, Essen-Rellinghausen, *Herstellung eines Mischsalzes aus Ammonsulfat und Ammonphosphat* in Abänderung des Verf. gemäß D. R. P. 545 829, 1. dad. gek., daß an Stelle der Behandlung der zunächst erzeugten Thiosulfatlsg. mit SO_2 durch Zusatz von H_3PO_4 ein Teil Thiosulfat zers. wird, wobei aus den Zers.-Prodd. des Thiosulfats mit dem Rest des unzers. Thiosulfats Polythionate entstehen, die darauf unter den Bedingungen des Hauptpatents in Sulfate umgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß das bei erheblicher H_3PO_4-Zugabe anfallende Monoammonphosphat durch nachträgliche NH_3-Zufuhr in Diammonphosphat umgewandelt wird. (**D. R. P. 556 519** Kl. 12k vom 29/5. 1930, ausg. 10/8. 1932. **Zus. zu D. R. P. 545 829; C. 1932. I. 2367.**) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Haltbare, nicht zusammenbackende, Ammoniumnitrat enthaltende Düngemittel.* Die betreffenden Düngemittel werden in Stücke von unregelmäßiger Gestalt übergeführt. Der Durchmesser jedes Stückes soll wenigstens 4—5 mm betragen, vorzugsweise jedoch mindestens 10 mm. Ein Durchmesser von 10 cm soll nicht überschritten werden. Wesentliche Mengen von

feineren Teilchen u. Staub sind fernzuhalten. Beispiel: 300 Teile $(NH_4)_2SO_4$ werden in eine Schmelze von 200 Teilen 3% W. enthaltendem NH_4NO_3 eingetragen. Die M. passiert eine Mischvorr. u. nimmt schließlich die Form von nierenförmigen Klümpchen an; hierauf folgt Trocknen u. Kühlen. (**E. P. 376 247** vom 30/1. 1931, ausg. 4/8. 1932.) Drews.

Kali-Chemie A.-G., Berlin (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Berlin-Niederschöneweide), *Gleichzeitige Herstellung von Magnesiadüngemitteln* einerseits u. chlor- bzw. sulfatfreiem Kali u. Stickstoff oder Kali, Stickstoff u. Phosphorsäure enthaltenden Düngemitteln andererseits, dad. gek., daß man K-Mg-Carbonate, wie sie bei der Herst. von K_2CO_3 erhalten werden, unmittelbar durch Behandlung mit Säuren, welche Pflanzennährstoffe enthalten, wie HNO_3 u. H_3PO_4 oder Mischungen dieser, in Lsg. bringt, worauf man die Magnesia aus der Lsg. in an sich bekannter Weise als Mg-NH_4-Carbonat bzw. als Mg-Phosphat oder Mg-NH_4-Phosphat vollständig abscheidet u. die von dem Nd. getrennte Lsg. auf Kali u. N bzw. Kali, N u. H_3PO_4 enthaltende Düngemittel verarbeitet. (**D. R. P. 556 779** Kl. 16 vom 3/11. 1928, ausg. 13/8. 1932.) Drews.

Soc. Nouvelle des Mines de Saint-Champ, Frankreich, *Düngemittel mit verbesserter Wirkungsweise.* Düngemittel, z. B. $NaNO_3$, werden mit einem die Pflanze gegen den Angriff von Kryptogamen u. Parasiten schützenden Stoff vermischt. Z. B. eignet sich das bei der Calcinierung von bituminöser Kalkerde gewonnene Prod., welches mit den bei der Dest. dieser Kalkerde gewonnenen, organ. gebundenen S enthaltenden Ölen imprägniert ist. Man verwendet ein Gemisch von 59% $NaNO_3$ u. 41% des S-haltigen Prod. Der Zusatz bewirkt außerdem eine Verminderung der Hygroskopizität u. des Zusammenbackens des Düngemittels. (**F. P. 729 454** vom 13/3. 1931, ausg. 25/7. 1932.) Drews.

Union Chimique Belge, Soc. An., Brüssel, *Unkrautvertilgungsmittel.* Das Mittel enthält ein oder mehrere Chlorate, ein oder mehrere Perchlorate oder ein oder mehrere Perjodate. (**Belg. P. 363 444** vom 3/9. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930.) Drews.

Clarence P. Byrnes, Sewickley, übert. von: **Karl H. Fulton** und **Marcus T. Inman jr.**, Pittsburgh, V. St. A., *Insekticide und fungicide Mittel*, gek. durch einen Geh. an partiell oxydierten aliphat. KW-stoffen oder Naphthenen, z. B. Oxydationsprodd. von Petroleumfraktionen, Schieferöl usw., die von den Alkoholen bis zu den Säuren rangieren. — Z. B. setzt man einer Bordeauxbrühe, die aus 4 Lbs. $CuSO_4$, 4 Lbs. $Ca(OH)_2$ u. 50 Gallonen W. besteht, 4% der oben genannten Oxydationsprodd. in Form einer Seifenemulsion zu, wobei man eine haltbare Suspension erhält. Durch den Zusatz der Oxydationsprodd. wird die Verteilung der insekticiden Mittel u. so auch ihre Wirksamkeit vergrößert. (**A. P. 1 826 065** vom 14/1. 1926, ausg. 6/10. 1931.) Sarre.

Standard Oil Co., übert. von: **Frederick W. Sullivan jr.** und **Elmer W. Adams**, Whiting, V. St. A., *Insekticides Mittel*, das auf Pflanzen u. Bäumen verwendet werden kann, bestehend aus einem Gemisch von Mineralöl, einer Alkalimetallverb. von Mineralölsulfonsäuren, einem kolloidalen Emulgierungsmittel u. W. — Z. B. vermischt man 1% Leim, 20% W., 77,77% *Weißöl*, 1,23% Na-Mineralölsulfonat u. eine Spur Toluol zu einer dicken Emulsion, die als Spritzmittel mit W. entsprechend verd. wird. *Pb-Arsenat, Pariser Grün* oder andere Gifte können zugesetzt werden. (**A. P. 1 830 969** vom 15/7. 1926, ausg. 10/11. 1931.) Sarre.

Stahl-Chemie G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Verwendung *bas. Ferriarsenits*, 1. wie es erhalten wird durch Erhitzen vorzugsweise sehr verd. Ferrisalzlsgg. mit Arsenigsäureanhydrid u. oder Salzen der H_3AsO_3, für Zwecke der Schädlingsbekämpfung. — 2. in Form des durch Zerstäubungstrocknung erzielten Prod. — 3. mit vorzugsweise sehr geringen Zusätzen von für Schädlingsbekämpfungszwecke bekannten Giftstoffen, insbesondere solchen organ. Natur, wie z. B. den wirksamen Bestandteilen von Pflanzen der Papilionaceen oder Solanaceen. — 4. in Form von zur Verteilung u. Aufbringung besonders geeigneten Lsgg. bzw. Suspensionen, gegebenenfalls unter Zusatz von indifferenten Streckmitteln. — 5. als Farbstoff für Anstrichfarben für Schiffsböden u. dgl. — Das *bas. Ferriarsenit* ist als Schädlingsbekämpfungsmittel dadurch besonders wertvoll, daß es sich für höhere Warmblüter als unschädlich erweist u. leicht in haltbare Suspensionen überzuführen ist. (**D. R. P. 555 505** Kl. 45 l vom 19/2. 1931, ausg. 25/7. 1932.) Sarre.

Ch. Seltensperger, Agriculture générale. Amélioration du sol. Engrais. Paris: J.-B. Baillière et fils 1932. (110 S.) Br.: 5 fr.

Jahresbericht für Agrikultur-Chemie. Unter Mitw. von ... hrs. von F. Mach. Folge 4, 12. 1929, d. ganze Reihe Jg. 72. Berlin: Parey 1932. (XXXIV, 586 S.) gr. 8°. M. 84.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

M. H. Kraemer, *Beitrag zur Kenntnis des Induktionstiegelofens und seiner Metallurgie.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **76**. 866—68. 3/9. 1932. Berlin.) LESZYNSKI.

F. R. Hensel und **J. A. Scott**, *Metallurgische Charakteristik von Induktionsöfen, bestimmt durch die Aufnahme von Sauerstoff durch geschmolzenes Nickel.* Vergleichende Verss. mit Induktionsöfen von 60 u. 5000 Perioden über ihre Eignung für metallurg. Zwecke. Als Maßstab wird die Bldg. von NiO in einer Ni-Schmelze zugrunde gelegt. Es wird festgestellt, daß sich die Löslichkeit von NiO in Ni mit steigernder Temp. erhöht u. ebenfalls in Abhängigkeit von der Schmelzdauer u. den Wirbelströmen während der Schmelzdauer steht. Die Best. von NiO neben Ni wird nach 2 angegebenen analyt. Verff. durchgeführt. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **1932**. Preprint 15 Seiten.) NIKLAS.

Alfred Stock, *Wozu kann Beryllium verwendet werden?* Überblick über die Entw. der Darst. u. die Anwendungsmöglichkeiten als Desoxydationsmittel u. für Legierungen, insbesondere Be-Bronzen. (Chem. Markets **31**. 37—40. Juli 1932.) R. K. MÜLLER.

—, *Über die Gewinnung und Verwendung von Indium.* Kurze Übersicht. (Metall-Wirtschaft **11**. 476—77. 26/8. 1932.) LESZYNSKI.

W. Feit, *Die technische Gewinnung von Rhenium und Gallium.* Kurze, zusammenfassende Übersicht über die Gewinnung von Re u. Ga im Mansfelder Kupferschieferbergbau u. über die für die beiden Elemente bestehenden Verwertungsmöglichkeiten. (Österr. Chemiker-Ztg. **35**. 137. 1/8. 1932.) LESZYNSKI.

Hiroshi Imai und **Masami Hagiya**, *Über die Natur der β-Umwandlung der Kupfer-Zinnlegierungen.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1931**. I. 1230.) Unters. des β-Eutektoides u. seines Zerfalls in 3 Stufen $\beta \longrightarrow \beta' \longrightarrow \beta'' \longrightarrow \alpha + \delta$. Kinetik des eutektoiden Zerfalls wird dilatometr. verfolgt. Der starke Abfall des Widerstandes, der im Anlaßvorgang der abgeschreckten β-Bronze bei 250—350° auftritt, ist auf die Entstehung eines Zwischenzustandes β″ zurückzuführen, dessen Krystallgefüge gleichfalls untersucht wird. Martensit. Nadelstruktur, die beim Abschrecken bei höheren Tempp. in Sn-ärmerer β-Bronze entsteht, zerfällt sehr langsam durch Anlassen bei 450—500° u. ist wahrscheinlich nicht als die α-Krystallart, sondern Zwischenstruktur β′ anzusehen. (Memoirs Ryojun College Engin. **5**. 77—89. März 1932.) NIKLAS.

K. W. Ray und **W. N. Baker**, *Anlaufbeständige Silberlegierungen.* Verss., dem Münzsilber einen anlaufbeständigen Überzug zu geben, führen zur Unters. des Ag-Zn-Al-Systems mit 75—100% Ag u. der Festigkeitseigg. dieser Legierungen. Weiterhin wurden mehrere Legierungen des Ag mit Cr, Zn, Al, Be, Si, Cu, Sn u. Ba auf Anlaufbeständigkeit geprüft, desgleichen werden Nitrierungsverss. mit diesen Legierungen bei höheren Tempp. unternommen. (Ind. engin. Chem. **24**. 778—81. Juli 1932.) NIKLAS.

Oswald Bauer, *Metallforschung.* Überblick über die Forschungsergebnisse des KAISER WILHELM-INSTITUTS FÜR METALLFORSCHUNG zu Berlin-Dahlem in den letzten Jahren. (Aluminium **14**. Nr. 2. 1—2. 31/1. 1932.) NIKLAS.

F. Pester, *Festigkeitsprüfungen an Stangen und Drähten bei tiefen Temperaturen.* Bei den auf dem Drahtbiegeapp. von TARNOGROCKI in der Kälte ausgeführten Verss. wurde ermittelt, daß Cu-, Al- u. Aldreydrähte eine Erhöhung der Biegezahl erfahren. Bei einer Temp. von —20° bis —30° erreichen Aldreydrähte ihren tiefsten, Stahldrähte ihren höchsten Wert. Die Biegefähigkeit von Cu, Bronze u. Al erfährt bis zu einer Temp. von —60° eine Steigerung, während die Wechselbiegezahl von Aldreydrähten durch die Kälte nicht wesentlich beeinflußt wird. (Ztschr. Metallkunde **24**. 115—20. Mai 1932.) KALPERS.

Erich Becker, *Praktische Erfahrungen bei der Herstellung von Schleuderguß aus N. E.-Metallen.* Arbeitsbedingungen beim Schleuderguß. Verhinderung von Entmischungen durch Einhaltung geeigneter Drehzahlen, bestimmter Formen- u. Gießtempp., Gefüge des Schleudergusses, Lunkerbldg. u. Härte der Außen- u. Innenschichten. Abhängigkeit der Drehzahl der Formen von dem Radius der Form u. der Eigenart des zu vergießenden Metalls u. Anwendung des waagerechten u. senkrechten Schleudergusses. Ausbildung der Formen für den Schleuderguß. Ausfuttern von Lagerkörpern mit Weißmetall. Herst. von Zahnradkörpern, Gleitbacken etc. (Ztschr. ges. Gießereipraxis **53**. 291—94. 311—12. 24/7. 1932.) NIKLAS.

C. Hansen, *Einige Eigenschaften von Ölsandkernen.* Besondere Kennzeichen der Öle, z. B. Jod-, Verseifungs-, Säurezahl u. Viscosität. Verh. verschiedener Öle, z. B. *Lein-, Tung-* u. *Sojaöl.* Maximaler Widerstand in Abhängigkeit vom Prozentgeh. an Öl u. von der Trockentemp. Einfluß von Katalysatoren auf die Öle, desgleichen von Harzen. Die Öle besitzen folgende Vorteile: Eine verhältnismäßig kleine Ölmenge kann ausreichen, um eine große Sandmenge zu agglomerieren; der Widerstand der mit Öl agglomerierten Kerne wird durch Feuchtigkeit wenig beeinflußt. Der durch das Öl erreichte Zusammenhalt der Kerne wird durch die Wärme leicht zerstört. (Bull. Assoc. techn. Fonderie **6**. 27—31. Jan. 1932.) NIKLAS.

Hans Korzinsky, *Schmelzschweißen und Schmelzschneiden.* Eine allgemeine Übersicht über die beim Schweißen u. Schneiden gebräuchlichen Apparaturen. (Schlägel u. Eisen **30**. 27—32. 1/2. 1932. Brünn.) LÜDER.

M. v. Schwarz und **F. Goldmann**, *Die Widerstandsschweißung des Nickels.* Widerstandsschweißung von Ni u. Ni-Legierungen ist eine Ergänzung der Schmelzschweißung, da sie sich besonders für geringe Werkstoffstärken eignet. Sie ist wegen der, der jeweiligen Arbeit angepaßten Maschinen ein reines Massenfertigungsverf. Für die Nickelschweißung nach diesem Verf. ist die Punkt-, Naht- u. die Stumpfschweißung prakt. anwendbar. Abbildungen zeigen Beispiele der Mikrogefüge von Widerstandsschweißungen von Ni u. seinen Legierungen. (Nickel-Ber. **1932**. 113—16. Juli.) NIKLAS.

E. Palmblad, *Knicksicherheit geschweißter Druckstäbe.* Die verhältnismäßig einfache Verstärkung durch eingeschweißte Bleche an dem Traggerüst einer am Seitenkasten eines Schwimmdocks gebauten Kranbahn hat die Tragfähigkeit der Stütze auf das Mehrfache erhöht. (Mitt. Forschungsanstalten Konzerns Gutehoffnungshütte **2**. 43—44. Juli 1932.) KALPERS.

O. Macchia, *Über die Bestimmung der Dicke von elektrolytischen Chromniederschlägen.* (Vgl. C. **1932**. I. 3222.) Vf. vergleicht verschiedene Methoden zur Best. der Dicke von elektrolyt. niedergeschlagenen Cr-Schichten an möglichst gleichmäßigen Ndd. Die elektrochem. Methode ist nur bei verhältnismäßig kleiner u. regelmäßiger kathod. Oberfläche anwendbar. Die Wägung u. die mkr. Unters. des Nd., sowie die chem. Methode erfordern eine mehr oder weniger vollständige Zerstörung des Nd. Die Best. der Angriffsgeschwindigkeit mit HCl weist ebenfalls Nachteile auf (Ungenauigkeit, Blindprobe). Vf. empfiehlt folgendes Verf.: ein Stück der zu verchromenden Fläche wird mit einem Gummistopfen zugedeckt, die übrige Fläche mit einer dünnen Schicht von Paraffin, oder noch besser Schweinefett überzogen; die nicht überzogene Fläche wird verchromt, der Cr-Nd. mit HCl gel. u. die $CrCl_3$-Menge bestimmt. Aus dieser u. der bekannten Fläche läßt sich die Dicke des Nd. berechnen. Das Verf. hat den Vorzug, von der Gestaltung der Oberfläche verhältnismäßig unabhängig zu sein. (Industria chimica **7**. 717—25. Juni 1932. Fermo, Techn. Inst., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

J. Pospíšil, *Qualitätsprüfung von Nickelüberzügen.* Fehlerhafte Stellen des Überzuges können ohne Beschädigung der anderen Ni-Schicht hervorgehoben werden durch folgende Lsg.: 1 l W., 5 g Kaliumferricyanid, 5 g Kaliumbichromat, 10 g Kaliumjodid, 1 g Mercurichlorid u. 150 ccm konz. Salzsäure. — Nach 1 Minute erhält man auf Kupfer rotbraune Flecke, auf Messing einen matten Quecksilberbelag. (Chemické Listy **26**. 287—89. 25/6. 1932.) MAUTNER.

J. Chloupek und **Vl. Z. Daneš**, *Über die Korrosion von Metallen.* Kurze Übersicht vom physikal.-chem. Gesichtspunkt. (Chemický Obzor **7**. 49—52. 73—76. 30/4. 1932.) MAUTNER.

Minerec Corp., New York, *Schwimmverfahren zur Erzanreicherung.* Das Erz wird in suspendiertem Zustande in Ggw. von organ., N-freien, doppelt gebundenen S enthaltenden Verbb. der Flotation unterworfen, insbesondere in Ggw. von Derivv. der Thiokohlensäure, wie *Diäthyldixanthogenat*, $C_2H_5OC(:S)S.S.C(:S)OC_2H_5$ u. *Xanthogensäureanhydrid.* Zur Herst. von Diäthyldixanthogenat wird Äthylxanthogenat mit J-KJ bis zum Aufhören der Entfärbung behandelt. Ähnlich wird *Propyl-* u. *Butyldixanthogenat* hergestellt. *Xanthogensäureanhydrid*, $C_2H_5OC(:S)SC(:S)OC_2H_5$ erhält man aus Äthylxanthogenat in A. u. Chlorameisensäureester; gelbe Krystalle. (**Poln. P. 14174** vom 23/5. 1927, ausg. 10/10. 1931. A. Prior. 3/8. 1926.) SCHÖNFELD.

Minerec Corp., New York, *Schwimmverfahren zur Erzanreicherung.* Das suspendierte Erz wird mit den Rk.-Prodd. von Metallxanthogenaten u. Säurechloriden behandelt. Beispiele: *Äthylxanthogenat* in A. wird unter Kühlen mit C_2H_5OCOCl be-

handelt; es resultiert ein gelbes Öl. Aus *K-Äthylxanthogenat* in CCl_4 u. CH_3COCl erhält man eine ölige Fl. Ähnliche Flotiermittel entstehen durch Einw. von $COCl_2$ in Toluol oder von SO_2Cl_2 auf *äthylxanthogensaures K.* (**Poln. P. 14175** vom 23/5. 1927, ausg. 10/10. 1931. A. Prior. 24/1. 1927.) SCHÖNFELD.

Thos. Firth & John Brown Ltd., England, *Gegen chemische Einflüsse widerstandsfähiger austenitischer Chrom-Nickel-Stahl* mit mehr als 0,07% C. Die Legierung enthält 0,3—0,9% Ti. Die übrigen Bestandteile können in folgenden Grenzen schwanken: Cr 10—20%, Ni 6—14%, C 0,07—0,25%. Außerdem kann der Stahl zur Erhöhung der Schweißbarkeit 0,3—1,5% W enthalten. (**F. P. 722032** vom 28/8. 1931, ausg. 10/3. 1932. E. Prior. 4/9. 1930.) GEISZLER.

Bethlehem Steel Co., Pen., V. St. A., übert. von: **Charles E. Spigelmire**, Sparrows Point, und **Robert M. Walters**, Dundalk, Maryland, *Beseitigung von Oberflächenfehlern an Gußblöcken*, z. B. von Rissen u. Gußnähten. Zur Erzielung von einwandfreiem Walzgut brennt man die fehlerhaften Stellen aus dem Gußblock mit einem Sauerstoffbrenner aus, der eine trichterförmige Mündung besitzt, damit die Wände der Brennstelle möglichst flach ausfallen, so daß Überlappungen beim Walzprozeß nicht eintreten können. (**A. P. 1861760** vom 12/12. 1930, ausg. 7/6. 1932.) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Franz Duftschmid**, Heidelberg, und **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rhein, *Herstellung von Gegenständen aus reinem Eisen von besonders guten magnetischen Eigenschaften.* Fein verteiltes reines Fe, besonders solches, das durch therm. Zers. des Carbonyls erhalten wurde, wird zu Blöcken gesintert, die, gegebenenfalls nach einer Behandlung mit H_2 in der Wärme, im Vakuum, vorzugsweise auf eine Temp. unter 900°, erhitzt werden. Nach dem Sintern können die Blöcke einer Knetbehandlung in der Kälte von beschränktem Umfange unterworfen werden, um die Korngröße des Endprod. zu beeinflussen. Der Werkstoff besitzt hohe Anfangs- u. Maximalpermeabilität bei geringer Koerzitivkraft u. Hysteresis. (**A. P. 1855739** vom 9/8. 1930, ausg. 26/4. 1932. D. Prior. 28/8. 1929.) GEISZLER.

Zakłady Hohenlohego-Hohenlohe-Werke, Sp. Akc., Polen, *Gewinnung von Zink aus brikettiertem Zinkstaub.* Die Briketts werden in hermet. geschlossenen u. geneigten Muffelöfen bei 700—900° geschmolzen. Zur Ausführung des Verf. eignen sich die bei der Dest. von Zn, Cd usw. verwendeten Öfen. (**Poln. P. 14009** vom 7/9. 1929, ausg. 21/9. 1931.) SCHÖNFELD.

Beryllium Development Corp., New York, übert. von: **Harry Correll Claflin**, Cleveland, *Gewinnung von Beryllium.* Als Ausgangsstoffe dienen Silicate oder silicat. Erze, welche man mit einem Gemisch von Alkali- oder Erdalkalisilicofluorid u. Alkali- oder Erdalkalifluorid reagieren läßt. Man arbeitet bei Tempp. von 600—900°. Die Rk. verläuft folgendermaßen: $BeSiO_4 + CaSiF_6 + CaF_2 \longrightarrow 2\,CaBeF_4 + 2\,SiO_2$. Das Rk.-Prod. wird mit H_2SO_4 behandelt; danach wird das in Lsg. befindliche Be-Sulfat vom CaF_2 getrennt u. mit Alkalihydroxyd in Be-Hydroxyd übergeführt. Letzteres ergibt beim Calcinieren BeO, aus dem metall. Be gewonnen werden kann. (**E. P. 374705** vom 27/8. 1931, ausg. 7/7. 1932. A. Prior. 17/9. 1930.) DREWS.

American Metal Co., Ltd., New York, übert. von: **Harvey M. Burkey**, Plainfield, und **Lawrence E. Cole**, Rahway, New York, *Aufarbeiten von Blei, Zinn und Kupfer enthaltenden Metallabfällen.* Die Legierungen werden gesaigert. Die Saigerrückstände verschm. man in einem Kupolofen unter Verflüchtigung des Hauptteiles der flüchtigen Metalle (Pb, Sn, Zn) auf ein Schwarzkupfer, das im Konverter verblasen wird. Die fl. Konverterschlacke wird zur Abscheidung der Hauptmenge des Cu in einen Schlackenofen eingetragen, in dem sie eine h. geblasene Koksschicht durchfließt. Das erhaltene Metall wird im Konverter verblasen, während die entstandene kupferarme Schlacke in einen Kupolofen zur weiteren Entarmung eingetragen wird. Die umlaufende Schlackenmenge wird verringert. Außerdem wird das Kupferbringen beschleunigt. (**A. P. 1858236** vom 19/8. 1930, ausg. 17/5. 1932.) GEISZLER.

Carl Müller, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von dünnen Drähten oder Folien für meßtechnische, insbesondere thermoelektrische Geräte*, dad. gek., daß dünne Drähte oder Folien durch die Diffusionseinw. von sie umgebenden Stoffen in ihrer physikal. oder chem. Zus. ganz oder teilweise, gegebenenfalls auch nur auf einen Teil ihrer Ausdehnung, verändert werden. — Die Veränderung geschieht z. B. dadurch, daß auf die Drähte oder Folien Metallschichten aufgebracht u. durch Diffusion mit ihnen homogen legiert werden, oder daß eine Elektrode von sehr geringer Dicke durch Diffusion von sie umgebenden chem. Stoffen auf einen Teil ihrer Ausdehnung

in eine thermoelektr. wesentlich verschiedene Verb. übergeführt wird. Insgesamt 13 Ansprüche. Die Erfindung will die Herst. feiner Drähte usw. aus solchen legierten Materialien oder chem. Verbb. möglich machen, die bisher infolge mangelnder Dehnbarkeit, Schweißbarkeit, Lötbarkeit usw. sich nicht zu geringen Stärken verarbeiten u. verwenden ließen, obgleich sie hierfür wegen hoher Thermokraft oder hoher Festigkeit oder Temperaturbeständigkeit besonders geeignet wären. Auch für chem. Zwecke, z. B. teilweise durchlässige Scheidewände, Katalysatormaterialen bietet das Verf. Verwertungsmöglichkeiten. (**D. R. P. 554 315** Kl. 21 b vom 10/6. 1926, ausg. 12/7. 1932.) Heinrichs.

Victor Moritz Goldschmidt und **Kristoffer Stenvik**, Oslo, Norwegen, *Gießereiformmaterial*, bestehend aus einem Gemisch von gebranntem Olivin u. einem Bindemittel. (**Can. P. 292 430** vom 15/1. 1929, ausg. 27/8. 1929.) M. F. Müller.

Pittsburgh Research Corp., Pittsburgh (Erfinder: **W. E. Moore**), *Raffinieren von Metallen*, wobei das Metall in geschmolzenem Zustand durch eine Säule von körnigem, vorzugsweise kohlehaltigem, durch elektr. Strom hoch erhitztem Widerstandsmaterial sickert, dad. gek., daß das Metall in fester Form in den oberen Teil der Säule eingeführt wird, so daß über der Säule eine luftabschließende Schicht erzeugt wird u. wobei das Metall auf Grund der höheren Temp. allmählich schm. u. durch die Säule hindurchsickert. (**Schwed. P. 69 832** vom 21/5. 1928, ausg. 22/7. 1930.) Drews.

George F. Doran, Worcester, Massachusetts, V. St. A., *Raffination von Metallen und Legierungen.* Den geschmolzenen Ausgangsstoffen wird $KMnO_4$ u. C zugesetzt. (**A. P. 1 857 947** vom 14/3. 1931, ausg. 10/5. 1932.) Geiszler.

S. M. Tschumanow, U. S. S. R., *Beizen von Eisengegenständen.* Weitere Ausbildung des Verf. nach Russ. P. 11 588, darin bestehend, daß man die dort verwendeten Sulfonsäuren durch Behandlung mit gasförmigem NH_3 u. Rühren in feste Form überführt. (**Russ. P. 24 209** vom 24/1. 1930, ausg. 30/11. 1931. **Zus. zu Russ. P. 11 588; C. 1931. I. 3167.**) Richter.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Metallbeläge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Die zu überziehenden Metalle werden anod. oxydiert, bis zur Entstehung eines hauchdünnen Metallbelages in einem Cu, Messing od. dgl. enthaltenden Entfettungsbade als Kathode geschaltet u. schließlich mit der beliebig starken Schicht eines anderen Metalles galvan. überzogen. (**F. P. 725 848** vom 6/11. 1931, ausg. 18/5. 1932. D. Priorr. 6/11. 1930. 20/6. 1931.) Kühling.

Parker Rust-Proof Co., Detroit (übert. von: **Matthew Green**, Detroit, **Elmer M. Jones**, Adrian, und **Hobart H. Willard**, Ann Arbor, Michig.), *Rostschutzmittel*, erhalten durch Lösen von Eisenmangan in einer h., 60—75%ig. H_3PO_4, wobei sich FeH_2PO_4 bildet. Die Säure wird im Überschuß angewandt. Die noch h. Lsg. wird filtriert u. das Phosphat auskrystallisiert. Die Krystalle werden in einer nicht oxydierenden Atmosphäre getrocknet. (Vgl. E. P. 273 168; C. **1927.** II. 1618.) (**Can. P. 291 600** vom 6/10. 1926, ausg. 23/7. 1929.) M. F. Müller.

[russ.] **W. G. Agejenkow**, Methoden der techn. Analyse von Erzen u. metallurgischen Prodd. der Kupfer-, Blei- u. Zinkindustrie. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (136 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] **A. I. Beljajew, M. B. Rapoport** und **E. I. Chasanow**, Aluminium. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (159 S.) Rbl. 2.25.

[russ.] **W. A. Bogoljubow**, Gewinnung von Ferrowolfram aus Scheelit u. Wolframit. Moskau: Wiss.-Techn. Verlag für Maschinenbau, Metallbearbeitung u. Eisenmetallurgie 1932. (39 S.) Rbl. 0.80.

[russ.] **I. Irresberger**, Eisengießerei. Moskau: Gosmaschmetisdat 1932. (80 S.) Rbl. 1.—.

[russ.] **M. F. Schtschukin**, Anreicherung von Molybdanerzen. Moskau-Leningrad: Bergbauverlag 1932. (28 S.) Rbl. 1.—.

[russ.] **A. N. Speranski**, Rohstoffbasis der Eisenmetallurgie. Lieferung I. Moskau: „Intern" 1932. (66 S.)

IX. Organische Präparate.

Soc. An. des Distilleries des Deux Sèvres, Melle, *Trennung von organischen Flüssigkeiten.* Handelt es sich um die Trennung von 2 Fll. durch Dest., deren eine (*A*) in W. unl. oder wl. ist u. deren andere (*B*) mit W. mischbar ist in Ggw. von W., so wird dem Gemisch eine Hilfsfl. (*E*) zugesetzt, die mit W. ebenfalls unmischbar ist, u. die Dest. derart durchgeführt, daß durch Entstehung eines azeotropen Gemisches zunächst die Entwässerung erfolgt, worauf die beiden Fll. *A* u. *B* voneinander leicht

getrennt werden können. Beispiele: Die Trennung von *Isoamylalkohol* von *Isobutylalkohol* ist in Ggw. von W. unmöglich, weil ersterer mit W. ein azeotropes Gemisch vom Kp. 94,9°, letzterer ein solches vom Kp. 90,5° bildet. Man führt die Dest. in Ggw. von Bzl. als *E* durch. — Bei der Trennung von *Cyclohexanol* u. *Glykolchlorhydrin* in Ggw. von W. (ersteres bildet mit W. ein Gemisch vom Kp. 97,8° u. 20% Cyclohexanolgeh.) verwendet man als *E* weiteres Cyclohexanol u. nimmt in der ersten Dest.-Kolonne die Entwässerung, in der zweiten die Trennung von Glykolchlorhydrin vor. — Bei der Trennung von *Cyclohexylacetat* u. *Essigsäure* verwendet man als Hilfsfl. (*E*) Äthylacetat. (**Tschechosl. P. 34 718** vom 24/1. 1929, ausg. 10/1. 1931. Belg. Prior. 6/2. 1928.) Schönfeld.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalytische Wasserabspaltung.* Die Beheizung der Rk.-Kammern soll mittels Heizflächen erfolgen, die von einer Seite die Wärme, z. B. durch h. Gase, Salzschmelzen, oder auf elektr. Wege, zugeführt erhalten, während an der anderen, der Rk.-Kammer zugekehrten Seite die Katalysatoren angeordnet sind. Besonders geeignet sind z. B. Rippenrohre. Das Verf. soll angewendet werden zur Umwandlung von *Isoamylalkohol* u. *1,3-Butylenglykol* in ungesätt. KW-stoffe, wie *Isoamylene* u. *Butadiene*, von *Glykolen* in *Oxyde*, von *Alkoholen* u. *Säuren* in *Ester* u. von *Säuren* in ihre *Anhydride*. Die Rk.-Temp. beträgt 250 bis 300° u. als Katalysatoren dienen z. B. NaH_2PO_4 u. roter *P*, oder NaH_2PO_4 u. $Al(OH)_3$ oder $NaPO_3$ u. *Bauxit*. (**E. P. 367 892** vom 27/11. 1930, ausg. 24/3. 1932.) Dersin.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Trichloräthylen.* Tetrachloräthan wird in Dampfform vermischt mit anderen Dämpfen, wie W.-Dampf, bei höheren Tempp. über Katalysatoren geleitet, die aus einem inerten Material poröser Struktur u. Metallsalzen bestehen. Z. B. werden 1 Gewichtsteil Tetrachloräthandampf u. 2 Gewichtsteile W.-Dampf bei 450—500° über mit Cu-Phosphat beladenen Bimsstein geleitet. Das erhaltene schwere Öl besteht aus prakt. reinem *Trichloräthylen.* (**E. P. 374 949** vom 19/3. 1931, ausg. 14/7. 1932. D. Prior. 16/4. 1930.) R. Herbst.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Butadienderivaten.* Man läßt auf Monovinylacetylen Halogenwasserstoffsäuren einwirken u. erhält Stoffe der allgemeinen Formel: $CH_2 = C(X) — CH = CH_2$, wo X ein Halogenatom darstellt. Die erhaltenen *2-Halogen-Butadien-1,3*-Derivv. werden als *Fluoropren, Chloropren, Bromopren* u. *Jodopren* bezeichnet. Man kann die Rk. in Ggw. von Katalysatoren, wie der Chloride von *Hg, Mg, Ca, Au, Cu*, NH_4, des *Pyridins* u. *Methylammoniumchlorid* durchführen. Als Nebenprodd. erhält man Halogenverbb. der allgemeinen Formel: $(X)CH_2 — CH = C — CH_2$, z. B. das *Chlor-4-Butadien-1,2*, u. ferner Dihalogenderivv., wie z. B. *Dichlor-2,4-Buten-2*. Man mischt z. B. 50 g kg. *Monovinylacetylen*, 175 ccm *HCl* (D. 1,19), 25 g $CuCl_2$ u. 10 g NH_4Cl u. schüttelt unter gelegentlicher Kühlung mehrere Stunden. Das Prod. wird fraktioniert u. ergibt eine von 55—75° sd. Hauptfraktion, die fast reines *Chlor-2-Butadien-1,3* darstellt. Die von 75—135° sd. höhere Fraktion besteht aus *Dichlorbuten-2*. (**F. P. 721 532** vom 30/7. 1931, ausg. 4/3. 1932. A. Prior. 22/10. 1930.) Dersin.

Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, *Herstellung von Äthylenglykol.* Auf Äthylen werden bei höheren Tempp., vorzugsweise zwischen 150—300°, u. vorzugsweise bei Drucken von mindestens 50 at Luft u. W. zur Einw. gebracht. Mit Vorteil bedient man sich dabei eines Katalysators, wie Arsen, Antimon oder Verbb. derselben oder Mischungen aus diesen Elementen u. ihren Verbb. Ohne Anwendung von W. wird *Äthylenoxyd* gebildet. (**F. P. 729 952** vom 27/3. 1931, ausg. 4/8. 1932.) R. Herbst.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Charles E. Burke**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Alkyläthern des Pentaerythrits.* Ein Gemisch von Mono-, Di- u. Triäthyläthern des Pentaerythrits entsteht, wenn 775 g Äthylchlorid in einer Lsg. von 1400 g PAc. mit 400 g Pentaerythrit u. 520 g NaOH in einem Nickelautoklaven 2 Stdn. auf 150° erhitzt werden. Die Äther werden durch Dest. unter vermindertem Druck getrennt. Sie dienen als Lösungs- u. Weichmachungsmittel. Statt der Alkylchloride lassen sich mit demselben Erfolg Bromide, Jodide oder Sulfate verwenden. (**A. P. 1 859 913** vom 27/1. 1928, ausg. 24/5. 1932.) Eben.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Heyse**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Alkoxyaldehyden* aus Alkoholen u. ungesätt. Aldehyden, dad. gek., daß man ungesätt. aliphat. Aldehyde bei nahe dem Gefrierpunkt

des W. liegenden Tempp. in Ggw. eines alkal. Kondensationsmittels mit primären Alkoholen zur Rk. bringt u. nach Neutralisation die Umsetzungsprodd. isoliert. — Als alkal. Kondensationsmittel kommen beispielsweise die Alkoholate u. Hydroxyde der Alkalien u. Erdalkalien in Frage. Z. B. läßt man bei 0° 210 g Crotonaldehyd in eine Lsg. von 0,8 g Na in 700 g Butanol einlaufen. Nach 5-std. Stehen bei 0° wird mit Essigsäure neutralisiert. Durch Dest. wird sodann der erzeugte *n-Butyläther des Acetaldols* isoliert; Kp.$_{28}$ 80°. In ähnlicher Weise werden aus Acrolein u. Methanol *ω-Methoxypropionaldehyd*, aus Acrolein u. A. *ω-Äthoxypropionaldehyd*, aus Crotonaldehyd u. Methanol *β-Methoxy-n-butyraldehyd* (Kp. 128°) u. aus Crotonaldehyd u. A. *β-Äthoxy-n-butyraldehyd* (Kp.$_{52}$ 64°) gebildet. **D. R. P. 554 949** Kl. 12o vom 5/8. 1930, ausg. 15/7. 1932.) R. HERBST.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Rudolf Schmidt**, Berlin-Grunewald), *Verfahren zur Darstellung von Acetalen α,β-ungesättigter Aldehyde* durch Einw. von Orthoameisensäureestern oder Formimidoäthern bzw. deren Quecksilbersalzen in Ggw. eines geeigneten Katalysators, dad. gek., daß man bei solchen α,β-ungesätt. Aldehyden, die in Ggw. von Säuren oder Salzen hydroxylhaltige Lösungsmm. addieren, die Rk. ohne Anwendung von Lösungsmm. bzw. in Ggw. nur geringer Mengen hydroxylhaltiger Lösungsmm. ausführt oder daß man Lösungsmm. benutzt, die keine Additionsprodd. mit diesen Verbb. geben. — Man läßt z. B. 73 g *Acrolein* mit 240 g *Orthoameisensäureäthylester*, 5 ccm *A.* u. 4 g *Salmiak* 5 Tage stehen. Nach dem Abdest. des Ameisensäureesters erhält man das *Acroleinacetal* in sehr guter Ausbeute. Analog verfährt man bei Verwendung von *Formimidoäther*, indem man nur die zur Zers. theoret. nötige Menge *A.* anwendet. — In analoger Weise erhält man aus *Crotonaldehyd Crotonaldehyddiäthylacetal* in Ggw. von *Bzl.* u. $KHSO_4$ als Katalysator. (**D. R. P. 553 177** Kl. 12o vom 3/2. 1929, ausg. 22/6. 1932.) DERSIN.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Harry B. Dykstra**, V. St. A., *Herstellung von Vinylacetat.* Man leitet C_2H_2 in eine Mischung von *Essigsäure, Sulfoessigsäure, Essigsäureanhydrid* u. $HgSO_4$ bei Temp. < 50° mit solcher Geschwindigkeit, daß es völlig absorbiert wird, u. dest. nach Zusatz von *Na-Acetat* das gebildete *Vinylacetat* im Vakuum ab. In analoger Weise kann man auch *Vinylpropionat* herstellen. (**A. P. 1 849 616** vom 28/8. 1929, ausg. 15/3. 1932.) DERSIN.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Daniel E. Strain**, V. St. A., *Herstellung von Vinylestern.* Man leitet C_2H_2 in eine Mischung von niederen *Fettsäuren*, $HgSO_4$, *Sulfoessigsäure*, einem *Fettsäureanhydrid* u. von $Fe_2(SO_4)_3$ bei Tempp. von 5—50°. Als Fettsäure kommt in 1. Linie *Essigsäure* in Frage. Man leitet z. B. C_2H_2 in ein Gemisch von 600 g *Eisessig*, 43 g $HgSO_4$, 30 g *Sulfoessigsäure*, 30 g *Essigsäureanhydrid* u. 12 g $Fe_2(SO_4)_3$ u. hält die Temp. der Mischung bei 6—18°, bis eine Gewichtszunahme von 142 g eingetreten ist. Nach Zugabe von 50 g wasserfreiem *Na-Acetat* wird bei vermindertem Druck fraktioniert dest u. 335 g *Vinylacetat*, 330 g *Essigsäure* u. 17 g *Äthylendiacetat* erhalten. Die Ausbeute an Vinylacetat beträgt 86%. (**A. P. 1 849 647** vom 3/6. 1930, ausg. 15/3. 1932.) DERSIN.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, *Herstellung von Acrylsäureäthylester.* Man läßt Hydracrylsäure, A. u. ein wasserabspaltendes Mittel in saurem Medium bei erhöhter Temp. u. gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck aufeinander wirken. Z. B. werden 45 kg Hydracrylsäure, 50 kg A. u. 40 kg H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,84 langsam unter Rühren auf 175° erhitzt. Es wird *Acrylsäureäthylester* in einer Ausbeute von 80—90% erhalten. (**Schwz. P. 153 190** vom 15/4. 1929, ausg. 16/5. 1932. D. Prior. 18/6. 1928.) R. HERBST.

Pfanstiehl Chemical Co., Waukegan, Illinois, übert. von: **Robert S. Black**, Highland Park, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Galaktonsäure und ihrem Lacton.* Galaktan wird in wss. Lsg. bei 50—70° mit Halogen behandelt u. die so erhaltene Lsg. von *Galaktonsäure*, gegebenenfalls bei vermindertem Druck bei 50—70°, eingedampft, bis das *Lacton* auskrystallisiert. Z. B. wird eine wss. Lsg. von Galaktan vom spez. Gew. 1,12 auf 50—70° angewärmt u. alsdann in dieselbe Cl_2 eingeleitet. (**A. P. 1 864 229** vom 21/3. 1927, ausg. 21/6. 1932.) R. HERBST.

Stickstoffwerke Ges. m. b. H., Berlin, *Herstellung von Erdalkali- und Magnesiumcyanamiden* aus den Carbonaten, Oxyden u. NH_3, bzw. einem Gemisch von NH_3, CO_2 u. HCN, dad. gek., daß die Rk. in einer Vorr. aus Cu durchgeführt wird, welches keine NH_3 zers. Bestandteile enthält, wie z. B. aus Phosphorbronze. (**Tschechosl. P. 34 407** vom 29/12. 1928, ausg. 10/12. 1930. D. Prior. 5/1. 1928.) SCHÖNFELD.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Herstellung von Xanthogenaten* durch Einw. von CS_2 auf die Alkalimetallalkoholate von sek. u. tert. Alkoholen, z. B. von *Isopropylalkohol* oder *tert. Butylalkohol*. Die Prodd. dienen zur Flotation, als Schädlingsbekämpfungs- u. Vulkanisationsmittel. (**E. P. 377 077** vom 14/12. 1931, ausg. 11/8. 1932.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **L. Benda**, Frankfurt a. M., und **Otto Sievers**, Hohe Tanne b. Hanau a. M.), *Darstellung von O-Äthern der 2-Acylamino-1-oxybenzolarsinsäuren*, dad. gek., daß man 2-Acylaminonitro-1-oxybenzole in der OH-Gruppe durch aliphat. Reste substituiert, die erhaltenen Nitroverbb. der Red. unterwirft u. die entstehenden Aminoverbb. in an sich bekannter Weise in die entsprechenden Arsinsäuren überführt. — Man erwärmt z. B. ein Gemisch von W., $ClCH_2COOH$ (I), Na_2CO_3 u. *4-Nitro-2-acetylamino-1-oxybenzol* (II) auf 60°, setzt langsam KOH zu, kocht 4 Stdn. u. gießt auf Eis, wobei *4-Nitro-2-acetylamino-1-phenoxyessigsäure* erhalten wird. Durch Red. mit Fe-Spänen u. CH_3COOH wird die *4-Aminoverb.* erhalten, die als noch pastenförmiges *Hydrochlorid* unmittelbar mit $NaNO_2$ diazotiert u. mit Na-Arsenit u. $CuSO_4$ zur *4-Arsinsäure* umgesetzt wird. — Aus II, in KOH gel., wird in der Siedehitze durch Einw. von *Äthylenchlorhydrin* die *1-Oxyäthoxyverb.* erhalten, F. 268°, die mit Fe u. CH_3COOH in die *4-Aminoverb.* u. nach Bart in die *4-Arsinsäure* umgewandelt wird. — Aus *5-Nitro-2-acetylamino-1-methoxybenzol* erhält man die *2-Acetylamino-1-methoxybenzol-5-arsinsäure*, — aus *4-Nitro-2-benzoylamino-1-oxybenzol* durch Einw. von I, Red. des Prod. u. Arsenierung die *2-Benzoylamino-1-oxyessigsäurebenzol-4-arsinsäure*. (**D. R. P. 552 267** Kl. 12q vom 30/11. 1930, ausg. 11/6. 1932. **E. P. 373 071** vom 30/11. 1931, Auszug veröff. 9/6. 1932. D. Prior. 29/11. 1930.) Altp.

Naugatuk Chemical Co., V. St. A., *Herstellung von Styrol*. Man erhitzt *halogeniertes Äthylbenzol*, z. B. *Chloräthylbenzol* in Ggw. von Salzen der *HCl*, H_2SO_4, H_3PO_4 oder *Essigsäure* mit organ. Basen, wie *Pyridin*, *Anilin*, *Dibenzylamin* oder *Diäthylamin* u. trennt das *Styrol* durch Dest. im Dampfstrom ab. Man chloriert z. B. 100 Teile *Äthylbenzol* bei 100—110° im Dunkeln, bis 15 Teile Cl_2 absorbiert sind. Man fraktioniert dann u. erhält 44,5 Teile, die unter 150° sd. u. aus *Äthylbenzol* bestehen. Der Rückstand wird etwa $2^1/_2$ Stdn. bei 155—175° in Ggw. von 3,5 Tln. *Pyridinhydrochlorid* gekocht u. nach Abtrennung des Katalysators mit Dampf dest. Man erhält 46,6 Teile Dest. mit etwa 51% *Styrol*. 9 weitere Beispiele. (**F. P. 721 843** vom 21/8. 1931, ausg. 8/3. 1932. A. Prior. 22/8. 1930.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Styrol und seinen Homologen*. In dem Verf. des Hauptpat. sollen Katalysatoren verwendet werden, die mehr als 3% ihres Gewichtes an mit H_2 leicht reduzierbaren Oxyden, z. B. *Cu*, *Co* oder *Fe*, in Form von gegen Hitze widerstandsfähigen Verbb. enthalten, z. B. in Form von *Metallaten* oder *Phosphaten*. Man leitet z. B. 5 kg *Äthylbenzol* u. 5 kg W. in Dampfform während 24 Stdn. über 1 Liter eines auf 600° erhitzten Katalysators, der aus 20% *CuO* u. 80% *Floridaerde* besteht u. vor der Rk. bei 600° mit W.-Dampf behandelt wurde. Die Ausbeute an Styrol beträgt 98%. In weiteren Beispielen sind Gemische von Fe_2O_3 u. *Floridaerde*, ferner *Eisenchromat* + *Floridaerde* u. Gemische von *Zink-* u. *Kobaltphosphat* erwähnt. (**E. P. 371 335** vom 14/11. 1930, ausg. 19/5. 1932. **Zus. zu E. P. 340 587; C. 1931. I. 3171.**) Dersin.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Katalytische Umwandlung von Nopinen in Pinen oder von Nopinen oder Pinen in Camphen* unter Verwendung geringer Mengen von anorgan. Säuren oder von anorgan. oder anorgan.-organ. Komplexsäuren, die mit den Terpenen nicht oder nur sehr langsam reagieren. — In 1 kg *Nopinen* wird bei 100° Metavanadinsäure portionsweise (0,5 g) viertelstündlich eingetragen u. verrührt. Dabei entsteht zunächst *Pinen* oder *Camphen*. Ferner wird Molybdän-, Wolfram-, Phosphor-Molybdän- u. Phosphor-Wolframsäure als Katalysator vorgeschlagen. (Vgl. F. P 704809; C. **1931.** II. 1195.) (**E. P. 375 395** vom 25/3. 1931, ausg. 21/7. 1932. D. Prior. 15/4. 1930.) M. F. Müller.

Howards & Sons Ltd., **John William Blagden** und **Walter Edward Huggett**, Ilford, Essex, *Isolierung oder Reinigung von isomeren Mentholen*, die in Gemischen von isomeren Mentholen für sich oder zusammen mit anderen Substanzen enthalten sind, durch Behandlung mit H_3PO_4 in solcher Menge, daß die Menthole ganz in das Phosphorsäureadditionsprod. übergeführt werden, worauf das Prod. abgetrennt u. nachher zerlegt wird. — Ein Gemisch von Mentholisomeren, erhalten aus einem teilweise gereinigten Hydrierungsprod. des Piperitons, das hauptsächlich aus racem. Mentholen besteht, wird bei gewöhnlicher Temp. mit H_3PO_4 (89%ig) gemischt, wobei eine feste M. erhalten

wird. Durch Erwärmen mit PAe. wird eine Lsg. erhalten, aus der die Additionsverb. beim Abkühlen krystallisiert. Das Prod. wird durch Erhitzen zers., wobei die Menthole überdest. Die Phosphorsäurebehandlung kann mehrmals wiederholt werden. (**E. P. 376 356** vom 10/4. 1931, ausg. 4/8. 1932.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., **Berthold Stein**, Mannheim, und **Arthur Krause**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Alkoxyanthrachinonen*, dad. gek., daß man Aryloxyanthrachinone oder deren Substitutionsprodd. mit Lsgg. von Alkalimetallen oder Alkalihydroxyden in einwertigen Alkoholen behandelt. — Das Verf. bedeutet einen techn. wichtigen Weg zur Darst. der Alkoxyderivv. aus den in vielen Fällen leichter zugänglichen Aryloxyanthrachinonen. Es wird hierbei die Aryloxygruppe durch die dem verwendeten Alkohol entsprechende Alkoxygruppe ersetzt. Die Alkoxyanthrachinone dienen als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen oder therapeut. wichtigen Prodd. Z. B. trägt man in eine Lsg. von KOH in CH_3OH bzw. eine solche von metall. Na in CH_3OH bei 80 bzw. 75° *1-Phenoxyanthrachinon* ein, u. rührt die braungelbe Schmelze bei diesen Tempp. weiter, wobei sie nach kurzer Zeit unter Abscheidung feiner gelber Nadeln dickfl. wird. Durch Verdünnen der Schmelze mit W., Absaugen u. Auswaschen mit W., erhält man so in guter Ausbeute das *1-Methoxyanthrachinon*. — Ersetzt man den CH_3OH durch *A.* bzw. *n. Butylalkohol*, so entstehen dabei das *1-Äthoxyanthrachinon*, F. 152—153°, bzw. das *1-n-Butyloxyanthrachinon*, F. 116—117°. — In ähnlicher Weise werden gewonnen aus: CH_3OH u. *1,4-Diamino-2-phenoxyanthrachinon* (I), dargestellt aus *1,4-Diamino-2-bromanthrachinon* u. *Phenol*, das *1,4-Diamino-2-methoxyanthrachinon*, u. ausgehend von *äthylalkoh.* KOH das *1,4-Diamino-2-äthoxyanthrachinon*, — aus I u. *n. Butylalkohol* das *1,4-Diamino-2-n-butyloxyanthrachinon*, F. 186—188°, in organ. Lösungsmm. mit rotvioletter Farbe l., die gelbe Lsg. in H_2SO_4 schlägt auf Zusatz von $B(OH)_3$ nach erdbeerfarben um u. zeigt eine sehr kräftige orangerote Fluorescenz. *Acetatseide* wird in einem sehr klaren Rosa gefärbt, — sowie aus CH_3OH u. *1,4-Diamino-2,3-diphenoxyanthrachinon* das *1,4-Diamino-2,3-dimethoxyanthrachinon*, F. 183 bis 185°, mit einem Geh. von 64,9% C, 4,7% H u. 9,2% N, in konz. H_2SO_4 mit erdbeerroter Farbe l. (**D. R. P. 538 014** Kl. 12q vom 11/5. 1930, ausg. 9/11. 1931. **E. P. 361 338** vom 18/6. 1930, ausg. 17/12. 1931.) Schottländer.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Foulon, *Die Wirkung des Lichtes beim Mustern von Färbungen.* Das *Agelinduslicht*, erzeugt mit einer mit CO_2 geladenen Gasentladungsröhre, stimmt in der Leuchtfarbe bis auf einen verschwindenden Bruchteil mit der des Tageslichtes überein. Mit dem Agelinduslicht können oft noch feinere Farbenunterschiede als mit natürlichem Tageslicht erkannt werden. (Dtsch. Färber-Ztg. **68**. 381. 24/7. 1932.) Süvern.

K. Hishiyama und **H. Sekiguchi**, *Studien über das Beizen von Seide mit Chromalaun.* I. Die Menge vorhandenen Cr-Alauns hat geringen Einfluß auf die Menge an fixiertem Cr, 20—40% Cr-Alaun genügen. Die größte Menge Cr_2O_3 ist nach 30 Min. fixiert. Die stärkste Fixierung findet bei 100° statt. Zusatz von Na_2SO_4 erhöht etwas die Fixierung, Zusatz über 50% läßt die Fixierung sinken. Zusatz von NaCl hindert die Fixierung von Cr_2O_3. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 113 B—116 B. März 1932.) Süvern.

Fritz Ohl, *Über das Färben von Acetatkunstseide.* Typ. Acetatseidenfarbstoffe sind meist sehr schwache Basen ohne deutliches Salzbildungsvermögen, die mehr oder weniger in Acetylcellulose l. sind. Mit bas. Farbstoffen, die keine Löslichkeit in Acetylcellulose zeigen, kann man völlige Durchfärbung erzielen, wenn man Na-Phenolat oder KCNS zusetzt; durch doppelte Umsetzung entsteht das entsprechende organ. Salz der Farbbase, das in Acetylcellulose l. ist. Von Bedeutung ist der Acetylgeh. der Seide, auch die Art der acetylierten Cellulose, ihre Vorbehandlung, Angriff des Cellulosemoleküls bei der Acetylierung, Geh. an freier oder gebundener H_2SO_4 u. die physikal. Struktur des Acetatmaterials. Die Spinnbedingungen sind für das Farbstoffaufnahmevermögen ohne Bedeutung. (Metallbörse **22**. 817. 881—82. 13/7. 1932.) Süvern.

H. Rettberg, *Fehler beim Färben von Kunstseide.* Lassen sich die Stränge nach dem Veredeln nicht oder schwer abspulen, so wurde zu lange oder von ungeschulten Arbeitskräften behandelt. Glanzverlust kann eintreten bei zu langer Bearbeitung in der Färberei, wenn z. B. das Färben nach Muster zu lange dauert oder die Färbung abgezogen u. wieder aufgefärbt wird. Zu schnelles Färben mit schwer egalisierenden

Farbstoffen, überladene Bottiche u. schlechtes Umziehen sind Ursachen ungleichmäßiger Färbungen. (Dtsch. Färber-Ztg. **68**. 394. 31/7. 1932.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin, *Das Färben von Wolle und Kammlingen, die mit Aluminiumchlorid carbonisiert waren.* Fortsetzung zu C. **1932**. II. 1519. Vf. geht weiter auf den Nachweis von Al in Wolle ein u. legt dar, daß die Anwesenheit von Al zu Ungleichmäßigkeiten in der Färberei führen kann, da nicht nur Beizenfarbstoffe, sondern auch saure u. selbst bas. Farbstoffe mit Al Lacke bilden. Es empfiehlt sich daher, die verschiedenen mit $AlCl_3$ carbonisierten Wollpartien vor oder nach dem Färben zu mischen. Auch bei der Walke mit Seife machen Al-carbonisierte Wollen oft Schwierigkeiten. Ein Vorteil gegenüber mit H_2SO_4 carbonisierter Wolle ist die weißere u. reinere Farbe der mit $AlCl_3$ behandelten Ware. (Textile Recorder **50**. No. 593. 58. 15/8. 1932.) FRIEDEMANN.

L. L. Lloyd, *Fehler in stückfarbigen Woll- und Kammgarnwaren.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 1697 referierten Arbeit. (Journ. Textile Inst. **23**. P 97—100; Amer. Dyestuff Reporter **21**. 461—63. Wool Rec. **41**. 1197. 1202. 1932.) FRIEDE.

S. Wilmer Kendall, *Moderne Flintstein- und Kugelmühlentechnik.* (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. **15**. 66—96. März 1932.) SCHEIFELE.

W. A. Stapleton, *Die Feinmahlung von Farbstoffen und Chemikalien.* Die Bedeutung der Windsichtung für die Feinmahlungstechnik. (Ind. Finish. Journ. Paint Colour Rec. **3**. 139—42. Juli 1932.) SCHEIFELE.

Harold C. Parks, *Herstellung und Anwendung der Pigmente.* (Drugs, Oils Paints **47**. 522—23. Juli 1932.) SCHEIFELE.

H. N. Bassett, *Bleimennige und Eisenoxydrot.* Bleimennige ist auch heute noch die beste Metallgrundierfarbe. (Engineering **134**. 225—26. 19/8. 1932.) SCHEIFELE.

C. D. Holley, *Zinkpigmente in der Farbenfabrikation.* Reines ZnO, bleihaltige Zinkoxyde, Lithopone u. reine Zinksulfide sind zur Zeit die wichtigsten u. weitgehendst angewendeten Gruppen der Zinkpigmente. (Canadian Chem. Metallurgy **16**. 190—91. 195. Juli 1932. Detroit, Mich.) KÖNIG.

—, *Kalkechte Blaufarben.* I. HEBING. Kalkunechte Blaufarben. Die Kalkechtheit des *Ultramarins.* Ersatz des letzteren durch kalkbeständige blaue Teerfarblacke aus Rhodalin, Türkisblau, Methylenblau, Viktoria-Reinblau. Kalkbeständigkeit ist nicht immer mit Lichtechtheit verbunden. — II. VEREINIGTE ULTRAMARINFABRIKEN, A. G. VORM. LEVERKUS, ZELTNER & CONS. Die vollkommene Lichtechtheit der Ultramarinsorten gegenüber den sog. Kalkblaufarben wird hervorgehoben. Spezialsorten für Putztechnik, Zement- u. Freskoarbeiten. (Farbe u. Lack **1932**. 258. 18/5.) KÖNIG.

S. Seldin, *Herstellung von Caseinfarben.* (Vgl. hierzu C. **1932**. II. 779.) (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 1. 28—32.) SCHÖNFELD.

B. L. Wehmhoff und **D. P. Clark**, *Normale Vervielfältigungs-(Mimeographen)-Farbe.* Eine Normal-Mimeographenfarbe des U. S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE hat im Mittel folgende Zus.: Lampenruß 6,4%, Violett-Toner 0,6%, Aluminiumhydrat 2,2%, Stearinpech-Ölgemisch (long varnish) 0,6%, Ricinusöl 78,5%, Lanolin 11,7%. Zuerst werden die festen Bestandteile mit Stearinpech-Ölmischung, Lanolin u. einem Teil des Ricinusöls im Säulenmischer verknetet, dann auf einer 4-Walzenmühle verrieben u. die resultierende Paste mit dem restlichen Ricinusöl auf eine Konsistenz von 25—30 Poisen bei 25° verd. (Amer. Ink Maker **10**. Nr. 6. 17—18. Juni 1932.) SCHEI.

R. S. Morrell, **S. Marks** und **A. C. Elm**, *Das Vergilben trocknender Filme.* (Vgl. C. **1931**. II. 2218.) Krit. Bemerkungen. (Ind. engin. Chem. **24**. 593. Mai 1932.) WACHH.

Karl Buser, *Über Quellung von Ölfilmen.* Quellwerte verschiedener Filme. Einfluß von Filmgewicht u. -dicke. Kombinationen von Standölfilmen. W.- u. Haftfestigkeit von Anstrichschichten. Die Quellbarkeit wächst mit steigendem Leinölstandölgeh., desgl. der frühere Eintritt sichtbarer Trübung. Isolierter Holzölfilm hält sich gegen W. besser als Leinölfilm. Erhöhte W.-Löslichkeit setzt die Filmfestigkeit stark herab. (Farbe u. Lack **1932**. 256—57. 18/5. 1932.) KÖNIG.

D. L. Gamble, *Lichtreflektierende Eigenschaften von Anstrichen.* Bei Unters. des Einflusses verschiedener Wandanstriche auf Intensität u. Verteilung der Beleuchtung wurde selbst bei nur direkter Beleuchtung die Überlegenheit der weißen u. hellgetönten gegenüber den dunkleren Anstrichen festgestellt. Eine stark spiegelnde Reflexion des Anstrichs ist hierbei jedoch von Nachteil, da sich das reflektierte Licht nicht gleichmäßig über die gesamte Arbeitsfläche verteilt. Das angewandte Unters.-Verf. gestattete zwar keine genaue Berechnung des Wirkungsgrades einer Lichtquelle beim

Vorliegen verschiedener Wandanstriche, doch läßt sich das Reflexionsvermögen danach besser bewerten als nach dem einfachen Reflexionskoeff. (Ind. engin. Chem. **24**. 875—81. Aug. 1932.) Scheifele.

O. M. Hayden, *S-D-O, ein neues korrosionsbeständiges Anstrichmittel.* Synthetic Drying Oil „S-D-O" ist ein synthet. trocknendes Öl, das als Polymerisationsprod. von Divinylacetylen bei Herst. von synthet. Kautschuk anfällt u. zwecks Vermeidung der Gelatinierung mit aromat. KW-stoffen (Steinkohlenteer-Naphtha oder Xylol) verd. wird. Es trocknet im wesentlichen durch Polymerisation, weniger durch O_2-Absorption u. liefert Filme, welche gegen sämtliche Lösungsmm. u. viele Korrosionsmittel beständig sind. Durch Zusatz von Pigmenten erhält man Anstrichfarben, die als Grundiermittel für Metall, Beton etc. verwendet werden. Die Anstrichfilme halten Tempp. von 200° u. darüber aus u. werden von Säuren, Alkalien u. korrosiven Dämpfen in Abwesenheit von Feuchtigkeit nicht zerstört. Da die Filme nicht denselben Ausdehnungskoeff. wie Eisen besitzen, sind beim Eisenanstrich schroffe Temp.-Wechsel zu vermeiden. Der Metalluntergrund soll vorher durch Sandstrahl aufgerauht werden. Die „S-D-O"-Farben sollen durch Streichen u. Tauchen, aber nicht durch Spritzauftrag verarbeitet werden. Hierbei muß der Auftrag naß auf naß erfolgen. Für die Verwendung von „S-D-O" dürfen nur aromat. KW-stoffe benutzt werden. Infolge geringer Lichtempfindlichkeit eignet sich das „S-D-O"-Öl nicht für weiße u. helle Farben. Um Gallertbldg. zu vermeiden, sind die „S-D-O"-Farben im vollen u. gut verschlossenen Behälter zu lagern. Gallertige Rückstände des Öls sind selbstentzündlich. (Ind. engin. Chem. **24**. 563—64. Mai 1932.) Scheifele.

E. Perry, *Über anwuchsverhütende Schiffsbodenfarben.* Wiedergabe amerikan. u. europäischer Rezepturen u. Erfahrungen. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 3. 15—18.) Schönfeld.

P. Sserb-Sserbin, *Untersuchung über anwuchsverhütende Antikorrosionsfarben für Schiffsanstriche.* Bericht über längere Beobachtungen an ausländ., vorwiegend schnelltrocknenden Überzügen. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 3. 18 bis 24.) Schönfeld.

H. Masseille, *Bemerkungen über die Oxydation metallischer Schiffskiele und die Mittel, um sie vor Rost zu schützen.* (Vgl. C. **1932**. II. 1506.) Chem. u. mikrobiol. Wrkg. des Seewassers auf die Veränderung der Metalle. (Peintures-Pigments-Vernis **9**. 106 bis 109. 117—18. Juli 1932.) Scheifele.

A. Pignot, *Über einige Anwendungsmöglichkeiten für goudronhaltige Anstrichmittel.* (Journ. Usines Gaz **56**. 265—66. 20/6. 1932.) Scheifele.

A. W. Rick, *Bituminöse Anstrichstoffe.* Bitumenanstriche sollen Ölfarbanstriche dort ersetzen, wo diese nicht genügend beständig gegen W. u. chem. Angriffe sind. Anstriche aus Steinkohlenteerpech u. aus Asphalten (teerfreie Anstrichmittel). Bitumenemulsionen. Anwendungsgebiete der Bitumenanstriche als Baustoffschutz für Metall u. Stein (Beton) usw. Verff. zur Aufbringung der Bitumenanstriche. Weitere Verwendungsgebiete. (Umschau Wiss. Techn. **36**. 628—29. 6/8. 1932.) König.

J. Pinte, *Neue Methode der Echtheitsbestimmung von Farbstoffen.* Statt der von der Deutschen Echtheitskommission verwendeten Echtheitsangaben, die als nicht eindeutig bezeichnet werden u. vom Beobachter abhängig sind, werden die bei der Belichtung mittels der photoelektr. Zelle gemessenen Farbänderungen bestimmt. Auf die Beziehung zwischen Prozentgeh. an Farbstoff, auf das Trägergewicht berechnet, u. Tonveränderung wird hingewiesen. (Chim. et Ind. **27**. Sond.-Nr. 3 bis. 534—41. März 1932.) Süvern.

P. Sisley, *Prüfung auf Seide fixierter Farbstoffe im Woodschen Licht.* Auf Seide wurden die meisten Farbänderungen festgestellt. Geprüft wurden tiefe Färbungen, bei hellen stört die Fluorescenz. Etwa 50% der Färbungen erscheinen schwarz, Tabelle der Färbungen. (Chim. et Ind. **27**. Sond.-Nr. 3 bis. 508—20. März 1932.) Süvern.

Arthur B. Portman, *Die Prüfung von Druckfarbenpigmenten.* Die Unters. der Druckfarbenpigmente erstreckt sich auf die Best. von Überton (hue), Unterton (shade), Farbstärke (chroma), Farbnuance in Zinkweiß (tint), Lichtechtheit, Ausbluten in Öl u. geschm. Paraffin, Löslichkeit in W. u. A., Kornfeinheit u. Weichheit sowie Ölbedarf. (Amer. Ink Maker **10**. Nr. 6. 11—15. Nr. 7. 17—21. Juli 1932.) Scheifele.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. *Verfahren zur Herstellung von Netz-, Emulgier-, Egalisier-, Wasch- und Dispergiermitteln*, dad. gek., daß man *Chloride höherer Fettsäuren* in Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie Pyridin, Dimethyl-

anilin, Calciumcarbonat, mit aliphat., aromat. oder hydroaromat. *Amino-* bzw. *Iminosulfonsäuren* oder deren Salzen, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmm., umsetzt. Als Lösungsm. werden die säurebindenden Basen im Überschuß, andere organ. Lösungsmittel oder W. verwendet. Arbeitet man mit geringen W.-Mengen bei gewöhnlicher Temp., so erhält man gebrauchsfertige Pasten von 60—90% Netzmittelgeh. — 30 Gewichtsteile *Natriumphenyliminoäthansulfonat* werden in eine Lsg. von 42 Gewichtsteilen *Stearinsäurechlorid* in 11 Gewichtsteilen *Pyridin* eingetragen u. unter Steigerung der Temp. auf 80° solange erhitzt, bis das Rk.-Prod. klar in W. l. ist. Man erhält 83 Gewichtsteile des am Stickstoffatom durch den Äthansulfonsäurerest substituierten *Stearinsäureanilids* in Form des Natriumsalzes. — In einem Zeitraum von 3 Stdn. werden 293 Gewichtsteile *Natriumphenylaminoäthansulfonat*-Trockenpulver von 76% Geh. (Rest NaCl), 53 Gewichtsteile Na_2CO_3 u. 270 Gewichtsteile *Ölsäurechlorid* gleichzeitig in 200 Gewichtsteile W. von 0—5° unter Rühren eingetragen u. dann noch einige Stdn. bei Temp. zwischen 10 u. 20° weiter gerührt, bis die Gasbldg. beendet ist u. das Rk.-Prod. klar in W. l. geworden ist. Man erhält eine gebrauchsfertige Paste mit einem Geh. von etwa 74% Natriumsalz des durch den Äthansulfonsäurerest N-substituierten Olsäureanilids. — In ähnlicher Weise reagieren Sulfanilsäure u. Ölsäurechlorid in Ggw. von Pyridin unter Bldg. von *Ölsäurephenylamid-4-sulfonsäure.* — Als weiterhin geeignete Sulfonsäuren sind genannt: *Aminoäthansulfonsäure, Butyliminoäthansulfonsäure* u. *Aminobutansulfonsäure.* (**F. P. 720 529** vom 23/7. 1931, ausg. 20/2. 1932.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Ott**, Leverkusen, **Winfrid Hentrich**, Erlangen, und **Helmut Keppler**, Wiesdorf), *Verfahren zur Darstellung von Aminosulfonsäuren.* (**D. R. P. 551 257** Kl. 12q vom 13/5. 1930, ausg. 31/5. 1932. — C. **1931**. II. 3271 [E. P. 356 218].) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Ott**, Leverkusen, **Winfrid Hentrich**, Erlangen, und **Helmut Keppler**, Wiesdorf), *Darstellung von Aminosulfonsäuren und deren Derivaten*, dad. gek., daß man die durch Umsetzung prim. oder sek. aliphat. Amine, welche wenigstens einen Kohlenwasserstoffrest mit mehr als 8 C-Atomen enthalten, mit bewegliche Halogenatome enthaltenden Alkyl- oder Aralkylsulfonsäuren bzw. ihren Salzen unmittelbar erhältlichen Aminosulfonsäuren oder die durch Umsetzung der genannten Amine mit Aralkylhalogeniden u. nachfolgende Sulfonierung erhältlichen Aminosulfonsäuren mit alkylierenden oder aralkylierenden Mitteln behandelt. — Die Verbb. stellen wahrscheinlich Gemische von Aminosulfonsäuren u. deren N-Derivv. dar u. sind infolge ihrer Kalkbeständigkeit u. geringen Säureempfindlichkeit wertvolle *Wasch-, Netz-, Dispergier-, Egalisier-* u. *Weichmachungsmittel.* Das nach D. R. P. 551257; vgl. vorst. Ref. aus *Heptadecylamin* (I) u. *chloräthansulfonsaurem Na* erhältliche *Kondensationsprod.* wird z. B. in Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie Na_2CO_3, mit *Dimethylsulfat* bzw. *Toluolsulfonsäurebenzylester* versetzt, bis die wss. Lsg. einer Probe beim Ansäuern mit Mineralsäure bis zur stark kongosauren Rk. auch beim Kochen keinen Nd. mehr ergibt. Man erhält so farblose, seifenartige Massen, deren wss. Lsgg. stark schäumen u. völlig säure- u. kalkbeständig sind. — Ein *Kondensationsprod.* von ähnlichen Eigg. erhält man durch Einw. von *Dimethylsulfat* auf das *Kondensationsprod.* aus I u. *benzylchlorid-p-sulfonsaurem Na* in benzol. Lsg. bei Ggw. von Na_2CO_3. (**D. R. P. 555 084** Kl. 12q vom 31/5. 1930, ausg. 16/7. 1932.) SCHOTTL.

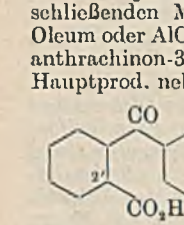
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Waschmittel*, bestehend aus Verbb. von der allgemeinen Formel R—X—R′—SO_3—Me, in der X einen CH_2O-, COO-, CONH- oder CONR″- (R″ = KW-stoffrest), R einen aliphat. KW-stoffrest mit mindestens 11 C-Atomen, R′ einen gegebenenfalls substituierten KW-stoffrest u. Me ein Alkalimetall oder NH_4 bedeuten. Genannt sind Alkalisalze des *Ölsäureesters* der *Oxyäthansulfonsäure*, des *Oleylmethyl-* oder *-phenyltaurins*, des *Phenolsulfonsäureesters* der *Stearinsäure*, des *Äthers* aus *n-Dodecylalkohol* u. *Oxyäthansulfonsäure*, des *Laurinsäureesters* der *Dioxypropylnaphthalinsulfonsäure*, der *Ölsäure-N-äthylanilidsulfonsäure.* Die Mittel sind kalkbeständig, lösen Kalkseifen u. werden den Behandlungsbädern in der Textilindustrie vor, während oder nach dem Zusatz von Seifen zugesetzt oder an Stelle von Seife verwendet, z. B. beim *Entbasten* von Seide, beim Nachbehandeln von *Färbungen*, deren Reibechtheit sie erhöhen, beim *Waschen* in Meerwasser u. beim *Appretieren.* (**F. P. 720 590** vom 24/7. 1931, ausg. 22/7. 1932. D. Prior. 24/7. 1930.) SCHMALZ.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Verbesserung von Seif- und Waschverfahren*, dad. gek., daß dem Seife oder Türkischrotöl enthaltenden Waschw. oder den Spül-

bädern *Sulfonierungsprodd. höherer primärer aliphat. Alkohole*, die mindestens 8 C-Atome enthalten, oder deren Alkali- bzw. Ammoniumsalze allein oder zusammen mit Alkaliphosphaten, z. B. Na_2HPO_4, zugesetzt werden. Bei diesem Verf. werden die unl. Seifen in unschädlicher Form abgeschieden. Besonders geeignete *Dispergiermittel* sind die Sulfonierungsprodd. des *Octodecylalkohols*, des *Laurylalkohols*, sowie des Gemisches der durch Reduktion der Cocosnußölfettsäuren erhältlichen Fettalkohole. (**E. P. 361 565** vom 31/10. 1930, ausg. 17/12. 1931. D. Prior. 13/12. 1929. **F. P. 725 111** vom 4/11. 1930, ausg. 9/5. 1932. D. Prior. 13/12. 1929. **Schwz. P. 150 589** vom 28/10. 1930, ausg. 16/1. 1932. D. Prior. 13/12. 1929.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., und **Berthold Stein**, Mannheim), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man die nach dem Verf. des D. R. P. 536 449; C. **1932**. II. 1525) erhältlichen Kondensationsprodd. mit NH_3 oder dessen Substitutionsprodd. oder ähnlich milde wirkenden Mitteln in der Wärme behandelt. — In den durch Einw. von α-Aminoanthrachinonen auf die Kondensationsprodd. von o-Dicarbonsäuren mit 1-Amino-2-halogenanthrachinonen nach D. R. P. 536 449 erhältlichen Verbb., bei denen die H-Atome der NH_2-Gruppe durch 2 CO-Gruppen ersetzt sind, gelingt so die bei Verwendung der üblichen stark sauren u. stark alkal. Verseifungsmittel nicht zum Ziele führende Abspaltung des Dicarbonsäurerestes unter Bldg. von an den in 2-Stellung befindlichen N-Atom substituierten 1,2-Diaminoanthrachinonen, die wertvolle Ausgangsstoffe zur Darst. von Farbstoffen, besonders der Reihe des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins sind. Z. B. wird das *Kondensationsprod.* aus *1-Phthalimino-2-bromanthrachinon* u. *1-Aminoanthrachinon* mit 20%ig. NH_3 in einem Fe-Autoklaven 6 Stdn. auf 180°, bzw. in Nitrobenzol suspendiert mit K-Phenolat unter Rühren kurze Zeit auf 150—160° erhitzt, wobei der Phthaloylrest abgespalten wird. Nach dem Erkalten saugt man ab u. wäscht mit W. ab, bzw. bläst das Nitrobenzol mit W.-Dampf ab. Man erhält so in guter Ausbeute das *1-Amino-2,1'-dianthrimid*, feine korinthbraune Nädelchen. — Das *Anthrimid* aus *1-Phthalimino-2-bromanthrachinon* (I) u. *1-Aminoanthrachinon-3-carbonsäureäthylester* gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Nitrobenzol auf 100—120°, den *Äthylester* der *1-Amino-2,2'-dianthrimid-3'-carbonsäure*, violette Nädelchen, in konz. H_2SO_4 mit stahlblauer, beim Erwärmen schön gelbgrün werdender Farbe l. — Durch Erhitzen des *Kondensationsprod.* von I mit *1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon* in Nitrobenzol mit Äthylendiaminhydrat auf 160—180° erhält man das *1-Amino-4'-p-tolylamino-2,1'-dianthrimid*, grünblaue Nädelchen. — Das *Kondensationsprod.* aus I u. *4,4'-Diaminodiphthaloylcarbazol* gibt bei der Verseifung mit Hydrazinhydrat in Nitrobenzol ein *Anthrimid*, dessen Lsg. in H_2SO_4 auch in der Wärme stumpfblau bleibt, während die blaue Lsg. des Ausgangsstoffes in H_2SO_4 beim Erwärmen in Gelb übergeht. (**D. R. P. 537 454** Kl. 12 q vom 3/4. 1930, ausg. 6/11. 1931.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Kurt Billig**, Höchst a. M.), *Darstellung der 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure* durch Ringschluß aus einer entsprechenden Chlorbenzophenondicarbonsäure, dad. gek., daß man *3-Chlorbenzophenon-2',4-dicarbonsäure*, F. 228—230°, die z. B. aus *4-Methylbenzophenon-2'-carbonsäure* durch Einführung eines Cl-Atomes u. Umwandlung der CH_3- in die CO_2H-Gruppe durch Einw. von $KMnO_4$ in alkal. Lsg. erhältlich ist, mit ringschließenden Mitteln behandelt. — Als solche eignen sich konz. H_2SO_4, $Cl \cdot SO_3H$, Oleum oder $AlCl_3$. Die als Zwischenprod. für die Herst. von *Farbstoffen* dienende 2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure entsteht so bei Verwendung von Oleum mit 20% SO_3 als Hauptprod. neben wenig *Sulfonsäure* u. geringen Mengen *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure*. Z. B. wird trockene rohe *3-Chlorbenzophenon-2'4-dicarbonsäure*, aus Eg. Nadeln, nebenst. Zus. in Oleum (20% SO_3) unter Rühren eingetragen u. das Reaktionsgemisch ca. 3 Stdn. auf dem Dampfbad (100°) erhitzt, die erkaltete Schmelze in Eiswasser eingetragen, wobei sich die Prodd. in feiner Suspension ausscheiden, die wss. Suspension kurze Zeit zum Kp. erhitzt, sd. h. abgesaugt u. der Filterkuchen mit h. W. neutral gewaschen. Das bei 120° getrocknete Rohprod. wird aus Eg. umkrystallisiert, die reine *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure* schm. dann bei 278—279°. (**D. R. P. 556 161** Kl. 12o vom 22/8. 1930, ausg. 5/8. 1932.) Schottländer.



Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Monoschwefelsäureestern der Anthrahydrochinone*. Zu dem Ref. nach E. P. 332 907; C. **1931**. I. 3399

ist nachzutragen, daß man durch Red. von *1-Acetylaminanthrachinon* mit Zn-Staub u. Eg. in Pyridin, Einw. von Pyridin-SO_3 u. anschließend Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, sowie Zusatz von Na_2CO_3 u. Dampfdest. das *Na-Salz* des *1- (oder 4-) Acetylaminoanthrahydrochinon-9-schwefelsäureester-10-essigesters* u. aus diesem durch vorsichtiges Erwärmen mit verd. NaOH das *Na-Salz* des *1- (oder 4-) Acetylaminoanthrahydrochinon-9-schwefelsäureesters* erhalten kann. (**D. R. P. 543 028** Kl. 12q vom 9/1. 1930, ausg. 30/1. 1932. E. Prior. 23/1. 1929. **Schwz. P. 148 490** vom 21/1. 1930, ausg. 1/10. 1931. E. Prior. 23/1. 1929.) Schottländer.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Edward T. Howell**, Milwaukee, Wisconsin, *Herstellung von Oxydationsprodukten des Dibenzanthrons.* Man behandelt reines *2,2'-Dibenzanthronyl* in H_2SO_4 von 82—85% mit MnO_2; man erhält ein Oxydibenzanthron, das durch Methylieren einen grünen Farbstoff liefert. (**A. P. 1 866 501** vom 15/8. 1931, ausg. 5/7. 1932.) Franz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Edward T. Howell**, Milwaukee, Wisconsin, *Herstellung von Dibenzanthronfarbstoffen.* Man verschmilzt Benzanthrone oder Dibenzanthronyle mit freien Peristellungen mit Alkalien in Ggw. von Diarylaminen. Hierdurch wird die Reinheit der Farbstoffe verbessert. — Beim Erhitzen von Benzanthron, F. 168—170°, mit Diphenylamin u. KOH auf 175—180° entsteht in sehr guter Ausbeute reines *Dibenzanthron*; das Diphenylamin wird durch Extrahieren mit A. vom Farbstoff getrennt. Eine Mischung der *β*-Monomethylbenzanthrone, wahrscheinlich bestehend aus einem Gemisch von 3-, 6- u. 7-Methylbenzanthron, liefert beim Erhitzen mit KOH u. Diphenylamin eine Mischung von *Dimethyldibenzanthronen*, die Baumwolle grünstichiger blau färbt als Dibenzanthron. Ebenso erhält man beim Erhitzen von Bz.-1-Bz.-1'-Dibenzanthronyl oder 2,2'-Dibenzanthronyl mit KOH u. Diphenylamin sehr reines Dibenzanthron. (**A. P. 1 866 500** vom 15/8. 1931, ausg. 5/7. 1932.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von indigoiden Farbstoffen.* Man kondensiert 2'-Alkoxy-6,7-benzo-3-oxythionaphthene mit 3-Oxythionaphthenen der Benzolreihe, 2,1-Naphthisatin oder Halogen-2,1-naphthisatinen. Die 2'-Alkoxy-6,7-benzo-3-oxythionaphthene erhält man aus 2,6-Aminonaphtholäthern in der üblichen Weise. — *2'-Methoxy-6,7-benzo-3-oxythionaphthen*, fast farblose Krystalle aus PAe., F. 173°, gibt beim Erhitzen mit *2-(p-Dimethylamino)-anil* des *2,3-Dihydro-3-ketothionaphthens* in Eg. einen Baumwolle lebhaft rötlich braun färbenden Küpenfarbstoff; den gleichen Farbstoff erhält man durch Kondensation des *Anils* des *2'-Methoxy-6,7-benzo-3-oxythionaphthens* mit *3-Oxythionaphthen.* Mit *3-Oxy-4-methyl-6-chlorthionaphthen* erhält man einen Baumwolle rot, mit *3-Oxy-6-methoxythionaphthen* einen gelblich braun färbenden Küpenfarbstoff. Durch Kondensation des *α-Naphthalids* des *2,1-Naphthisatins* mit dem *2'-Methoxythionaphthen* in Eg. erhält man einen braun oliv färbenden Küpenfarbstoff. Aus *Monobrom-2,1-naphthisatin-α-chlorid* u. *2'-Methoxy-6,7-benzo-3-oxythionaphthen* in Chlorbenzol entsteht ein oliv färbender Farbstoff. Mit *Dibrom-2,1-naphthisatin* erhält man einen ähnlichen Farbstoff. (**F. P. 720 382** vom 21/7. 1931, ausg. 18/2. 1932. D. Prior. 1/8. 1930.) Franz.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Jones, *Schellack und andere Lackharze.* Angaben über Eigg. u. Verwendung von natürlichen u. künstlichen Lackharzen. (Ind. Finish. Journ. Paint Colour Rec. **3.** 128—33. Juli 1932.) Scheifele.

—, *Tropische Lackrohstoffe.* Angaben über Herkunft u. Gewinnung von Schellack, Kopal, Dammar, Benzoe, Gummi arabicum u. Holzöl. (Abbildungen.) (Farben-Chemiker **3.** 285—99. Aug. 1932.) Scheifele.

C. Elbel, *Herstellung und Eigenschaften von Kunstharzen.* Forts. u. Schluß zu C. **1932.** I. 2101. (Plast. Massen **2.** 49—52. 68—70. 86—89. Mai 1932. Berlin.) W. Wolff.

John Mc E. Sanderson, *Synthetische Harze des modifizierten Glycerin-Phthalattypus.* (Paint, Oil chem. Rev. **94.** Nr. 2. 10—13. 36. Amer. Paint Journ. **16.** Nr. 41. 7. 53—58. 28/7. 1932.) Scheifele.

C. Stark, *Edelkunstharze.* II. (I. vgl. C. **1932.** I. 143.) Weitere Angaben über die techn. Verarbeitung von Kunstmassen auf Phenol-Formaldehydbasis. (Kunststoffe **21.** 249—51.) W. Wolff.

J. Geller, *Die Verarbeitung von Kunstharzpreßstoffen.* (Fortsetzung u. Schluß zu C. **1932.** I. 2101.) Angaben über die Herst. u. Konstruktion der Preßteile sowie über

ihre Verwendung in der Praxis. (Plast. Massen 2. 43—48. 63—67. 84—86. 104—10. 128—30. Juli 1932.) W. Wolff.

Hermann Stadlinger, *Die Verarbeitung plastischer Massen im Spritzgußverfahren.* Nach einem kurzen Überblick über das Preßverf. werden das Prinzip des Spritzgusses, die dafür in Frage kommenden Rohstoffe sowie die Spritzmaschinen beschrieben. (Chem.-Ztg. **56**. 409—11. 25/5. 1932.) W. Wolff.

W. H. Breuer, *Neuerungen auf dem Gebiet der synthetischen Lackharze.* Angaben über Eigg. u. Verarbeitung des Phenolharzes „Super-Beckacite No. 1001". (Amer. Paint Journ. **16**. Nr. 40. 49—54. 18/7. 1932.) Scheifele.

C. A. Klebsattel, *Vereinfachung der Lackherstellung.* Neuere Bestrebungen gehen dahin, die Lacke ohne Trockenstoffe zu verkochen u. dieselben erst kurz vor der Verarbeitung mit Trockenstofflsgg. zu versetzen. Für diese Zwecke eignen sich besonders die Naphthenattrockner (Soligene), die eine gleichmäßige Löslichkeit aufweisen u. keine störende Hautbldg. ergeben. (Drugs, Oils Paints **47**. 523—24. Juli 1932.) Scheif.

Leo Ivanovszky, *Fabrikation von Nitrocelluloseester- und Zaponlacken.* Im Anschluß an die Angaben von Bergwald (C. **1932**. II. 449) weist Vf. darauf hin, daß auch in jenen Fällen, wo die Weichmachermenge zur Verarbeitung auf dem Walzenstuhl nicht ausreicht, man diesen benutzen u. die Einstellung durch hochsd. Lösungs- u. Verdünnungsmittel erreichen kann. Wenn von letzteren nicht mehr als ca. 30% der Weichmachermenge erforderlich sind, dann betragen die Verdunstungsverluste auch bei viermaligem Farbdurchgang durch einen ungedeckten Dreiwalzenstuhl höchstens 3% des Pastengewichts. (Chem.-Ztg. **56**. 503. 25/6. 1932.) Scheifele.

Chas. Allen Thomas und **Paul E. Marling**, *Trockenfähigkeit von synthetischen Harzen mit trocknenden Ölen.* I. *Chinesisches Holzöl.* Untersucht wurde die Trockenfähigkeit von Holzöl u. Holzöllacken unter verschiedenen Bedingungen bei Ggw. von Metalltrocknern u. Phenolen (β-Naphthol u. Phenol). Das Holzöl wurde bis zum Fadenzug auf 260° erhitzt u. dann mit 38% Lackbenzin verd. Die Holzöllacke wurden durch gleichzeitiges Erhitzen von Holzöl u. Harz auf 260° in derselben Weise hergestellt. An Harzen wurden verwendet: Petroleum-KW-stoffharz, modifiziertes Phenolharz, reines Phenolharz, Cumaronharz, Harzester, Kalkharz u. Kaurikopal. Es wurde festgestellt, daß reines Holzöl bei geringen Zusätzen von β-Naphthol unter allen Bedingungen rascher trocknet, ausgenommen im indirekten Licht. Der Zusatz von β-Naphthol hemmt auch die Falten- u. Runzelbldg. des Holzölfilms. Bei den Harz-Holzöllacken machte sich ein Zusatz von β-Naphthol derart bemerkbar, daß bei Lackharzen mit hoher SZ., z. B. bei Kalkharz, eine deutliche Verzögerung, hingegen bei neutralen Harzen gewöhnlich eine Beschleunigung der Trocknung zu verzeichnen war. Wurde das β-Naphthol zusammen mit Trockenstoff angewendet, dann zeigte sich bei den Lacken mit neutralem Harz eine noch stärkere Trockenbeschleunigung. (Ind. engin. Chem. **24**. 871—73. Aug. 1932.) Scheifele.

L. H. Björkgren, Stockholm, *Behandeln von flüssigen Harzen* zwecks Trennung in ihre Bestandteile (Pech, Harzsäuren, Fettsäuren usw.), dad. gek., daß ein kontinuierlicher oder im wesentlichen kontinuierlicher Strom des fl. Harzes von konstanter Stärke der Einw. von W.-Dampf ausgesetzt wird, so daß Harz- u. Fettsäuren kontinuierlich abdestillieren. (**Schwed. P. 70 794** vom 22/9. 1927, ausg. 16/12. 1930.) Drews.

Carbon Pur & ses Applications, Paris, übert. von: **Daniel Gardner**, Rueil, Frankreich, *Gewinnung von reinem Kolophoniumharz* aus harzhaltigen Hölzern durch Dämpfen mit W.-Dampf bei nicht mehr als 2 at Druck. Das getrocknete Prod. wird in Pulverform unterhalb 85° mit einer Natronlauge von 2—2,5° Bé mit nicht mehr als 2% $NaHSO_3$-Geh. verrührt, worauf eine geringe Menge NH_4-Oleat zugesetzt, das Harz aus der Harzseifenlsg. gefällt, das Harz abgetrennt u. in Terpentin gel. wird. (**Can. P. 293 337** vom 27/3. 1928, ausg. 24/9. 1929.) M. F. Müller.

Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak G. m. b. H., übert. von: **Fritz Pollak** und **Wilhelm Kraus**, Wien, *Herstellung von Preßprodukten* aus Harnstoff, Thioharnstoff oder Derivv. von Carbonsäureamiden u. Aldehyden oder deren Polymeren, insbesondere Formaldehyd, durch Kondensation in Ggw. einer geringen Menge einer Substanz, welche die Gelatinieruug beschleunigt. Die Gelatinierung wird bei tiefer Temp. ausgeführt, worauf das Prod. unter Verzögerung der Polymerisation entwässert wird. (Vgl. E. P. 291 366; C. **1929**. I. 583.) (**Can. P. 292 991** vom 18/5. 1928, ausg. 10/9. 1929.) M. F. Müller.

Pollopas Ltd., Nottingham, und **Maurice Michael Eaton**, Birmingham, *Preßpulver aus Harnstoff- oder Thioharnstoff-Formaldehyd-Harzen*, gek. durch einen geringen Geh. ($^1/_4$—1%) an *Dimethyloxalat* als Härtungsbeschleuniger, der in der Hitze Säure abspaltet. Der Zusatz der Verb. erfolgt nach der Kondensation. (**E. P. 358 470** vom 1/4. 1931, ausg. 5/11. 1931.) SARRE.

Camille Dreyfus, New York, übert. von: **William Henry Moss**, Cumberland, Maryland, *Herstellung von Lacküberzügen* durch Aufbringen zunächst eines Nitrocelluloselackes, der nach dem Trocknen mit einem Celluloseacetatlack überzogen wird. (**Can. P. 292 644** vom 21/9. 1928, ausg. 27/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, übert. von: **Johannes M. Kessler**, Orange, N. J., *Lacküberzug*, bestehend aus 100 Teilen eines geschmolzenen fossilen Harzes, 10—50 Teilen eines Weichmachungsmittels, ferner aus chines. Holzöl u. event. Leinöl u. einem Bzn.-Lösungsm. (**Can. P. 292 962** vom 15/9. 1928, ausg. 10/9. 1929.) M. F. MÜLLER.

Waukegan Chemical Co., übert. von: **Edmond H. Bucy**, Waukegan, Ill., *Lacküberzug*, bestehend aus einer Metallseife, Metallbase, Gummiharz, einem Celluloseester u. einem Lösungsm. Die Metallseife u. Base werden nur teilweise in dem Lösungsm. gel. oder darin suspendiert. (**Can. P. 293 408** vom 14/9. 1928, ausg. 24/9. 1929.) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

George Stafford Whitby und **Morris Katz**, *Untersuchungen über Polymere und Polymerisation.* VI. *Die Vulkanisation von Methylkautschuk.* (V. vgl. C. **1932.** II. 1425.) Aus Dimethylbutadien durch Polymerisation bei gewöhnlicher Temp. u. bei 45° hergestellter Methylkautschuk („Kältepolymerisat" u. „Hitzepolymerisat") wurde mit natürlichem Kautschuk in bezug auf die Eigg. der Vulkanisate verglichen. Die Prodd. aus Kältepolymerisat weisen ca. $^1/_3$ der Zugfestigkeit u. Dehnbarkeit des vulkanisierten Naturkautschuks auf, die Prodd. aus Hitzepolymerisat sind ebenso dehnbar, haben aber nur $^1/_{10}$ der Zugfestigkeit des natürl.; Zusatz von Ruß erhöht die Zugfestigkeit beider synthet. Prodd. auf die Hälfte von der des Naturprod. Die synthet. Prodd. schnellen bei gewöhnlicher Temp. beim Aufhören des Zugs viel langsamer zurück als das natürliche; ihre mechan. Eigg. sind sehr stark von der Temp. abhängig, sie werden bei erhöhter Temp. rasch brüchig, bei niederer Temp. unelast. Bei Quellungsverss. mit Bzl. u. PAe. verhalten sie sich nicht wesentlich anders wie vulkanisierter Naturkautschuk. (Canadian Journ. Res. **6.** 398—408. April 1932.) OST.

M. Sągajłło und **Z. Otwinowski**, *Einfluß der Lagerungsbedingungen auf die Haltbarkeit von Kautschukgegenständen.* Es wurde der Einfluß der dreijährigen Aufbewahrung von Kautschuk in N_2, CO_2, O_2, H_2, NH_3, $^1/_5$-n. NH_4OH u. dest. W. im diffusen Tageslicht u. im Dunkeln untersucht. Der verwendete Kautschuk hatte: 8,88% Acetonextrakt, 4,12% Harze, 3,76% freien S, 2,7% Faktis, 2,82% Füllmassen, 8,67% Gesamt-S, 4,65% Vulkanisations-S, 80,95% Kautschuk-KW-stoff. Die Ergebnisse lassen sich in ihrer Gesamtheit in 2 Gruppen einteilen: 1. Aufbewahren in O_2; 2. Aufbewahren in allen anderen Medien. Während in der 1. Gruppe der Alterungsvorgang prakt. zu Ende ging, verlief er in der 2. Gruppe nur bis zur Hälfte, wobei in diesem Stadium ein Einfluß des Aufbewahrens in indifferenten Gasen im Vergleich zum Aufbewahren in Luftatmosphäre noch nicht zu beobachten war. Allerdings waren die verwendeten Gase nicht völlig O_2-frei. Im allgemeinen beeinflussen die Lagerungsbedingungen insoweit die Alterungsgeschwindigkeit des Kautschuks, als sie die Oxydationsgeschwindigkeit beeinflussen. Eine Änderung der O_2-Konz. von 21% (Luft) bis 1—2% (techn. N_2) ist ohne größeren Einfluß auf den Alterungsprozeß. Aufbewahren in Fll. verzögert nicht den Alterungsprozeß. Im Lichte verläuft die Alterung schneller als im Dunkeln, aber die Unterschiede sind unwesentlich. Die Verluste des Dehnungskoeff. nach Aufbewahren in den verschiedenen Medien (I im Dunkeln, II im diffusen Tageslicht) sind nachstehend zusammengestellt: O_2: I 85%, II 92%; Luft: I 37%, II 42%; N_2: I 33%, II 53%; H_2: I 32%, II 48%; NH_3 (Gas): I 38%; CO_2: I 37%, II 39%; H_2O: I 37%, II 39%; $^1/_5$-n. NH_4OH: I 35%, II 34,5%. (Przemysl Chemiczny **16.** 8—20. 31—34. 1932.) SCHÖNFELD.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **Robert G. Seaman**, New Jersey, *Dispergieren von Kautschuk* in einem Nichtlösungsm., wie W. Man arbeitet

in Abwesenheit eines Kautschuklösungsm. u. verwendet als Dispergierungsmittel die beim Entbasten von Seide abfallende, Sericin, Alkali usw. enthaltende Fl., der man zweckmäßig Alkali, wie NaOH, zusetzt. (**A. P. 1 867 633** vom 27/8. 1930, ausg. 19/7. 1932.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger* bestehend aus Substanzen der Formel R·NH·X·NH·R', worin R, X u. R' aliphat. KW-stoffreste bedeuten, z. B. *Dibutyläthylendiamin* (Kp.$_3$ 185—187°). Das bei seiner Herst. entstehende *Dibutylpiperazin* (Kp.$_3$ 145—147°) ist ebenfalls ein Beschleuniger. Andere Beschleuniger obiger Formel sind *Diäthyl-*, *Dipropyl-*, *Diheptyläthylendiamin*; die Propylen- u. Butylendiamine sind ebenfalls verwendbar. Statt der Amine kann man auch deren Hydrate, Carbamate u. Dithiocarbamate anwenden. *Dibutyläthylendiaminhydrat* (F. 40°), *-carbamat* (F. 98—99°), *-dithiocarbamat* (F. 134—136°). (**F. P. 729 327** vom 7/1. 1932, ausg. 21/7. 1932. A. Prior. 4/5. 1931.) PANKOW.

Pure Calcium Products Co., V. St. A., *Zusatzstoffe für Kautschuk.* Erdalkalicarbonate oder Sulfate, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $BaSO_4$, Ton, Talk, ZnO werden mit einer organ. Säure, deren Salz oder Ester (éther-sel), wie Stearin-, Öl-, Benzoe-, Abietin- oder Essigsäure in einer Kugelmühle mit Stahlkugeln nicht über 5 cm Durchmesser, die mindestens 15% des Mühlenvolumens einnehmen, mit einer Geschwindigkeit, die 25 bis 95% der krit. Geschwindigkeit beträgt, 2 bis 10 Stdn. gemahlen. Im allgemeinen verwendet man 0,25 bis 6% der Säure, deren Salz oder Ester. Krit. Geschwindigkeit ist die, bei der Zentrifugalkraft gleich der Schwerkraft ist. Die mit diesen Stoffen versetzte Kautschukmischung zeigt erhöhte Abreibefestigkeit, Zerreißfestigkeit u. a. verbesserte Eigg. Die Pigmente können trocken oder feucht vermahlen werden. (**F. P. 728 229** vom 14/12. 1931, ausg. 2/7. 1932.) PANKOW.

De Algemeene Vereeniging van Rubberplanters ter Ooskust van Sumatra, Medan, *Herstellung dünner Rohkautschukfelle.* 15—30%ig. Kautschukmilch wird in flachen Kästen koaguliert, das Fell auf 1,5 bis 2 mm Dicke ausgewalzt, worauf man es zwischen geriffelten Walzen durchgehen läßt, bei denen die Erhöhungen der einen Walze in entsprechende Vertiefungen der anderen Walze passen, so daß ein großoberflächiges, gleichmäßiges dünnes Kautschukfell entsteht, das in etwa 24 Stdn. fertig geräuchert werden kann. (**Holl. P. 27 439** vom 6/5. 1930, ausg. 15/7. 1932.) PANKOW.

Cecil Woods Le Plastrier, Melbourne (Erfinder: **Lionel Paul Felix Frederick Cresson**, Singapore), *Herstellung von Kautschukfußböden.* Die Grundschicht aus Zement oder Faserstoff enthaltendem Zement wird durch Zusatz von Petroleum, dessen Rückständen oder Überziehen mit Asphalt oder Bitumen W.-fest gemacht. Auch die Fasern selbst können einer Vorbehandlung mit Wachs, Öl, Harz, Leim, Gelatine oder Natronlauge unterworfen werden, wodurch spätere Verwerfungen des Fußbodens durch Eindringen von Feuchtigkeit vermieden werden. Die Kautschuklage kann in Form von Platten aufgebracht werden, die an der Seite mit Bitumen, Asphalt, Harz, Kautschuk u. dgl. Material überzogen sind. Nach dem Auslegen werden die Platten an den Verbindungsstellen durch Verschmelzen oder mittels Lösungsm. vereinigt. (**Aust. P. 2167/1931** vom 19/5. 1931, ausg. 3/3. 1932.) PANKOW.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

J. Kadlec, *Eine neue Rostschutzanstrichfarbe.* Vf. empfiehlt eine Rostanstrichfarbe „Arco 700", die aus schwarzem Harz mit Zusatz von Graphit u. sulfuriertem Öl hergestellt wird u. sich für die verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten in der Zuckerindustrie als durchaus brauchbar erwiesen hat. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56.** (13). 487—488. 1/7. 1932.) TAEGENER.

Jaroslav Brzek, *Der Einfluß einiger Substanzen auf die Intensität der Verfärbung von Zuckerlösungen beim Scheiden und Saturieren.* In der Zuckerfabrikation treten drei Arten von Farbstoffen auf: Rübenfarbstoffe, Farbstoffe vom Karameltypus u. N-haltige Farbstoffe. Die Rübenfarbstoffe, welche die bekannte Verfärbung des Diffusionssaftes verursachen, werden durch die Saturation quantitativ entfernt. Die Farbstoffe vom n. (Karamel-)Typus werden durch die Einw. hoher Tempp. auf den Zucker gebildet. Die N-haltigen Farbstoffe bilden den größten Teil aller im Fabrikbetriebe entstandenen Farbstoffe. (Die Aminosäuren reagieren mit dem Invertzucker, wobei CO_2 frei wird u. intensiv gefärbte Huminstoffe entstehen.) Bei Bldg. von Farbstoffen aus Invertzucker durch die Einw. des Kalkes erniedrigen N-Substanzen (Asparagin, Glutamin u. NH_3) die Verfärbungsintensität mäßig. Mit

Bezug auf die Verringerung der Verfärbung erwiesen sich Na-Hydrosulfit u. KCN als Reduktionsmittel am günstigsten, weniger günstig Na-Sulfit, K-Sulfocyanid, Hydroxylaminsulfat u. Hydrazinsulfat. Luft u. H_2O_2 als Oxydationsmittel unterstützen die Farbstoffbldg.; letzteres wirkt besonders in invertzuckerfreien Lsgg. Carboraffin u. Norit (in üblicher Menge) bewirken als Adsorptionsmittel eine gleiche Entfärbung, koll. Al erst in größeren Dosen. Metalle (Fe) unterstützen als Katalysatoren die Farbstoffbldg (H_2O_2 fördert diese katalyt. Eig. der Metalle). Durch Zusatz von Na-Hydrosulfit oder KCN kann dieser Einfluß der Metalle vollständig aufgehoben werden. — Der Hauptanteil der nachträglich gebildeten Farbstoffe wird bei der Saturation vollständig entfernt. Bei k. Scheidung, bei der sich in der Zuckerlsg. mehr Kalk auflöst als bei w., zeigt sich ein günstiger Einfluß auf die Verringerung der Farbstoffe bei der Saturation. Gleichzeitig stellt sich aber eine Verschlechterung des Filtrationsvermögens des Saturationsschlammes ein. Aktivkohle adsorbiert nicht bloß bereits fertig gebildete Farbstoffe, sondern auch farblose Substanzen, aus denen bei der weiteren Verarbeitung erst nachträglich Farbstoffe entstehen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56** (13). 489—96. 515—19. 22/7. 1932.) TAEGENER.

Jaroslav Brzek, *Die Entstehung von Farbstoffen in farblosem Rübensafte.* Auch bei Verss. mit farblosem Rübensaft konnte Vf. seine Erkenntnisse über die Bldg. der Farbstoffe bestätigt finden. Die Bereitung farblosen Rübensaftes zeigt, daß der Rübenfarbstoff Rhodogen bei der Scheidung u. Saturation vollkommen entfernt wird u. daß die Farbstoffe des saturierten Saftes nicht im Zusammenhang stehen mit den Farbstoffen des Rohsaftes. Sie entstehen erst nachträglich durch die Einw. der Temp. u. der Alkalität, namentlich aus Invertzucker. Auch beim Erwärmen farblosen Dicksaftes von 56° Brix konnte der bedeutende Einfluß der Reduktionsmittel u. Metallsalze nachgewiesen werden. Es bestand auch im übrigen volle Übereinstimmung mit den im vorst. Ref. mitgeteilten Ergebnissen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56** (13). 557—60. 12/8. 1932.) TAEGENER.

O. Spengler, St. Böttger und **F. Tödt**, *Über die praktische Durchführbarkeit der verschiedenen Vorscheidearten.* (Vgl. C. **1932**. II. 136.) Allgemeine Angaben über die prakt. Durchführbarkeit der verschiedenen als „optimal" erkannten Vorscheidungsarten mit Kalkmilch, Scheidesaft oder Schlammsaft hinsichtlich der zu erwartenden Effekte u. Dosierungsmöglichkeiten. Es hängt stets von den jeweilig vorliegenden Betriebsverhältnissen ab, welche Art der Vorscheidung den Vorzug verdient. Auf eine besonders sorgfältige chem. Betriebskontrolle bei Anwendung irgendeiner Vorscheidung muß Wert gelegt werden, um die zu erwartenden Vorscheidungseffekte vollkommen erzielen zu können u. damit eine wesentliche Herabsetzung der Gesamtkalkmenge zu erreichen. Einzelheiten der prakt. Durchführung können erst auf Grund prakt. Erfahrungen angegeben werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **82**. 653—64. Juli 1932.) TAEGENER.

O. Spengler, F. Tödt und **St. Böttger**, *Weitere Untersuchungen über Saftreinigung, insbesondere über Trocken- und Naßscheidung.* Zur Klärung der Frage, ob Trocken- oder Kalkmilchscheidung vorzuziehen ist, gelangten Vff. auf Grund ihrer Verss. zu der Feststellung, daß beim Löschen des Kalkes im Rohsaft eine langsame Rk.-Änderung desselben stattfindet, die sog. Vorscheideeffekte auslöst. Dadurch besitzt die Trockenscheidung — in zweckmäßiger Anwendung — gewisse Vorteile gegenüber der Kalkmilchscheidung. Abgesehen von diesem Vorscheideeffekt besitzt die Trockenscheidung keine weiteren Zusatzeffekte. Die Rk.-Änderung ist von der Zerteilungsform des dazu benutzten Kalkes abhängig. Bei Kalkpulver findet infolge des sehr schnellen Löschprozesses keine Vorscheidung statt. — An verschiedenen Kalksorten wurden diese Rk.-Änderungen gemessen, die hiernach zu erwartenden Vorscheideeffekte durch Vergleichsverss. bestätigt u. auch Angaben über die Eignung des Kalkes zur Trockenscheidung gemacht. Daraus ergeben sich Richtlinien für die prakt. Anwendung der Trockenscheidung. — Verss. über Saftreinigung ließen erkennen, daß bei sehr lange gelagertem Rübenmaterial die h. Vorscheidung der k. hinsichtlich der Filtrierbarkeit, jedoch nicht hinsichtlich der Farbe, überlegen war. Die Frage der k. sauren Diffusionsarbeit wird wieder erörtert, einige orientierende Verss. werden angeführt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **82**. 617—52. Juli 1932.) TAEGENER.

Gabriel Vavrinecz, *Entfärbungsversuche mit Aktivkohlen.* Die Wiederholung gleicher Entfärbungsverss. mit Aktivkohlen in verschiedenen Campagnen führte zu dem Ergebnis, daß die einmal festgestellten Wertzahlen der Aktivkohlensorten ziemlich beständig u. verläßlich sind. Das Verhältnis des Entfärbungsvermögens der

einzelnen Kohlen ist nahezu dasselbe geblieben. — Die Säfte besaßen ausschließlich Kalkalkalität, die allerdings nur geringe Beständigkeit aufwies; besonders beim Kochen u. Rühren zeigte sich starkes Absinken oder manchmal völliges Verschwinden der Alkalität, worauf aber die Aktivkohlen kaum einen verschiedenen Einfluß haben. Das Endresultat zeigte keinen besonderen Unterschied in der Wrkg. der Aktivkohlen, was auch aus der Summe der p_H-Erniedrigungen zu erkennen ist. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56** (13). 547—48. 29/7. 1932.) TAEGENER.

Jan Šána, *Entfärbung von Zuckerfabrikslösungen mit Aktivkohle unter Zusatz von Filtrationssubstanzen.* (Vgl. C. **1932**. II. 137.) Laboratoriumsverss. Hinweis auf Richtlinien, welche bei der Anwendung von Aktivkohlen unter Zusatz verschiedener Filtrationssubstanzen bei der Reinigung, Klärung u. Filtration von Zuckerlsgg. zu beachten sind. Die beiden hauptsächlichsten Aktivkohlen (Norit u. Carboraffin) verhalten sich spezif. bei der Verwendung von alkal. oder sauren Filtrationssubstanzen. Steigende Zuckerkonz. der Lsg. erniedrigt den günstigen Effekt des zugesetzten Filtermateriales, namentlich bei Norit, wesentlich; bei Carboraffin kann auch bei einer Lsg. von 60° Brix eine sichtbare Verbesserung der Entfärbung festgestellt werden, die evtl. größer ist als bei einer Lsg. von 20° Brix. Durch Zusatz der Filtrationssubstanzen (Filter-Cel, Super-Cel, Standard Super-Cel, Terrana, MgO, Kaolin, im Gemisch mit Aktivkohlen 1 : 1) wird die Adsorption der Salze (Elektrolyte) wesentlich gesteigert, besonders bei Anwendung von Carboraffin. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56** (13). 541—45. 29/7. 1932.) TAEGENER.

Charles Jeanprost, *Verwendung von Basenaustauschern bei der Reinigung von Zuckersäften.* Vf. empfiehlt die Verwendung von Pb-haltigem Zeolith. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. **49**. 189—95. Mai 1932.) GRIMME.

Ch. Jeanprost, *Anwendung von Basenaustauschern mit amphoteren Kationen bei der Reinigung von Zuckersäften und anderen Säften.* (Vgl. vorst. Ref.) Zusatz von geringen Mengen Ag_2SO_4 oder $PbCl_2$ zu Al-reichem *Glaukonit* erhöht seine klärende Wrkg. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. **49**. 206—08. Juni 1932.) GRIMME.

O. Spengler und **E. Landt**, *Über die Viscosität von Zuckerlösungen.* II. (I. vgl. C. **1930**. II. 2317.) Die untersuchten Neutralsalze ($BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ etc.) sind in der Mehrzahl weniger viscos als Saccharose. Stärker viscositätserhöhend als Zucker wirken $SrCl_2$, Na_2SO_4 u. $CaCl_2$. Bei allen alkal. reagierenden Salzen tritt wegen Bldg. eines Saccharates eine erhebliche Viscositätssteigerung ein, die die durch Zusatz von Zucker vielfach übertreffen kann. Die Wrkg. der K-Salze bleibt in jedem Fall hinter derjenigen der Na-Salze zurück. Von einigen Salzen wird die Viscosität der gesätt. Zuckerlsg. erniedrigt. Das Verhältnis der Viscosität der Lsg. zu der des W. (bei gleichen Tempp.) steigt bei Elektrolyten, nimmt dagegen bei Nichtelektrolyten ab. Die Viscosität von techn. Zuckersäften kann nicht sehr verschieden sein von der reiner Lsgg. von gleichem Trockensubstanzgeh.; infolgedessen liefert die viscosimetr. Unters. keine Aussagen über die Qualität der Säfte. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **82**. 545—52. Juni 1932.) TAEGENER.

K. Sandera, *Eine vereinfachte konduktometrische Methode zur Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker.* Die Methode gründet sich auf die bloße Best. der Leitfähigkeit u. der Polarisation des Affinationsablaufes. Es entfällt also das Auflösen u. die Analyse des Affinationsrestes; trotzdem kann unter Verwendung der Ergebnisse der üblichen Analyse des Rohzuckers (Polarisation, Asche) eine Wertzahl berechnet werden, welche die Affinierbarkeit des zu prüfenden Musters deutlich charakterisiert. — Anwendungsbeispiele, Differenzen zwischen den einzelnen Methoden. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. **56** (13). 549—55. 5/8. 1932.) TAEGENER.

Alfred Molhant, *Die Bestimmung von reduzierenden Zuckerarten in Substanzen, welche sie nur in geringen Mengen enthalten, vor allem in rohem und raffiniertem Zucker.* In einem 100-ccm-Meßkolben werden 20 g der Probe mit w. W. gel., nach dem Abkühlen aufgefüllt, mit etwas Tierkohle durchgeschüttelt u. filtriert. 50 ccm Filtrat werden im 200-ccm-Erlenmeyer, wenn nötig, schwach alkalisiert zum Sieden erhitzt, aus einer Bürette tropfenweise mit frischer FEHLINGscher Lsg. versetzt, bis die über dem Cu-Nd. stehende Fl. eben blau erscheint. Schnell abkühlen u. Ablesen der verbrauchten ccm. Nd. abfiltrieren, auswaschen, lösen in 5—20 ccm $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. in H_2SO_4 (50 : 200) nach Aufschwemmen in W. u. Titrieren mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. Verbrauchte ccm $KMnO_4 \times 0{,}003\,16$ = Glucose oder Invertzucker, $\times\ 0{,}005\,74$ = Maltose. — Qualitative Prüfung: 50 ccm obigen mit Tierkohle geklärten Filtrats neutralisieren u. sd. mit 1 ccm FEHLINGscher Lsg. tropfenweise versetzen. Wird die Fl. blau,

so ist der Geh. an reduzierendem Zucker unter 0,05%. — Im Original wird ein prakt. App. zur Ausführung der Analyse beschrieben. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. **49**. 220—224. Juni 1932; Bull. Soc. chim. Belg. **41**. 228—33. Mons.) GRIMME.

XV. Gärungsgewerbe.

K. R. Dietrich, *Fortschritte auf dem Gebiete der Entwässerung des Äthylalkohols.* Der Stand der augenblicklichen Entw. der Verff. zur Entwässerung von A. wird eingehend beschrieben. Die weitere Durchbildung der azeotrop. u. Kalkentwässerungsverff., die vom Vf. früher (C. **1930**. I. 3255) beschrieben wurden, wird an Hand von Prinzipskizzen ausführlich gezeigt. An neueren Methoden werden das Verf. der HIAG mit wasserentziehenden Salzen, das der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. mit Calciumsulfat u. das von VOGELBUSCH mit Hilfe der Vakuumdest. angeführt u. ausführlich besprochen. (Angew. Chem. **45**. 233—38. 19/3. 1932.) CONRAD.

E. von Retze und **K. R. Dietrich**, *Betreffend Fortschritte auf dem Gebiete der Entwässerung des Äthylalkohols.* Im Anschluß an vorst. referierte Arbeit diskutieren Vff. die Notwendigkeit, den Rohsprit bei der Entwässerung nach dem HIAG-Verf. von den Nachlaufprodd. zu befreien. (Angew. Chem. **45**. 348—49. 14/5. 1932.) CONR.

Jacobsen, *Wie kann der Säuremangel beim Erdbeerwein behoben werden?* Als geschmacklich am vorteilhaftesten erwies sich ein Zusatz von 0,3—0,4% Milchsäure. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **53**. 363—64. 30/7. 1932.) GROSZFELD.

Jacobsen, *Milchsäure.* Die Milchsäure ist gegen Bakterien widerstandsfähiger als Wein- u. Citronensäure, dabei unschädlich u. geschmacklich vorteilhaft. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **53**. 375. 6/8. 1932.) GROSZFELD.

Jacques Senart, *Moderne Essigfabriken.* Beschreibung neuerer Verff. (La Nature **1932**. II. 69—72. 15/7.) GRIMME.

Kotaro Nishida, *Über die N-haltigen Bestandteile von Reisessig.* Aus 8 Liter Reisessig (6% Essigsäure) konnten 0,40 g Adenin, 0,10 g Ornithin, 2,20 g Putrescin u. 2,19 g NH_3 isoliert werden. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan **8**. 80—83. April/Juni 1932. Kagoshima, Japan, Agricultural College.) W. SCHULTZE.

E. Hugues, *Vergleichende Analysen einiger Moste von Aramon.* Bei dem Vergleich ergab der Weinberg mit höherer Produktion (150 gegen 70 hl/ha) bei den Ernten 1930 u. 1931 zuckerärmere u. säurereichere Moste. Analysentabelle im Original. Erstere enthielten auch mehr Äpfelsäure, eine Folge geringerer Reife. Deutlich war der klimat. Einfluß des günstigeren 2. Jahres an dem erhöhten Geh. an Zucker u. Fruchtsäure zu erkennen. (Ann. Falsifications Fraudes **25**. 285—88. Mai 1932. Montpellier, Station Oenologique.) GROSZFELD.

Viggo Berglund und **W. Emlington**, *Anwendung des Zeißrefraktometers bei Malzanalysen.* Beschreibung einer von Vff. verbesserten Methode, welche genauere Resultate als bisher ergibt u. für den Betrieb empfohlen wird. Tabellen u. Zeichnung im Original. (Svenska Bryggareföreningens Månadsblad **47**. 261—68. Juli 1932. Kopenhagen, Brauereihochschule.) E. MAYER.

Curt Luckow, *Bestimmung des Zuckergehalts in Spirituosen.* (Vgl. hierzu C. **1932**. I. 2906.) (Dtsch. Destillateur-Ztg. **53**. 348. 21/7. 1932.) GROSZFELD.

W. W. Longinow und **A. A. Prjanischnikow**, *Methoden der Fraktionierung des Fuselöls und Zusammensetzung der dabei entstehenden Produkte.* Zur Analyse von aus W., A., Propylalkohol, Isobutylalkohol u. Gärungsamylalkohol bestehendem Fuselöle hat sich die Methode der kombinierten Fraktionierung u. Refraktionsbest. als geeignet erwiesen. Die n_D der Dampfgemische von benachbarten homologen Alkoholen ist eine lineare Funktion ihrer Zus. Die n_{DD} von künstlichen Gemischen der vier Alkohole stimmen ebenfalls mit den berechneten gut überein. Sorgfältige Dest. des quaternären Systems der Alkohole unter Anwendung einer mit homotherm. Kondensator der IREA versehenen Kolonne gestattet die Gewinnung von nur aus 2 Alkoholen bestehenden Destillatfraktionen. Für prakt. Zwecke hat sich diese auf Fraktionierung u. Refraktometrie fußende Trennungsmethode als brauchbar zur orientierenden Best. der Zus. des Alkoholgemisches erwiesen. Die größte Schwierigkeit bietet die vollständige Abtrennung von Propyl- u. Isobutylalkohol aus Fuselöl. Die Dest. des nicht getrockneten Fuselöles ist unzweckmäßig u. gestattet lediglich eine unvollständige Abtrennung des Isoamylalkohols. Das dem Isoamylalkohol vorangehende Destillat stellte ein konstantes, sehr schwer trennbares Gemisch aus den 4 Alkoholen u. W. dar. (U. S. S. R. Scient-

techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **470**. Transact. Inst. pure chem. Reagents Nr. 12. 18—48. 1931.) SCHÖNFELD.

L. Hoton, *Die Essige.* Die in der Literatur für Wein-, Apfel- u. Dattelessig angegebenen Werte des Quotienten Acidität/Extrakt (*A/E*), oberhalb deren auf einen Zusatz von Spritessig oder Essigessenz geschlossen werden darf, sind innerhalb weiter Grenzen schwankend, widersprechend u. bis zum 6-fachen zu hoch. Offenbar haben deren Autoren nicht authent. Unters.-Material, sondern gefälschte Handelswaren in Händen gehabt. Vf. stellt für *A/E* folgende Höchstwerte auf, die sich in Übereinstimmung mit Erfahrung u. Überlegung befinden: für Weinessig ca. 7,5, für Apfelessig 2 u. für Dattelessig 4. Bei Apfel- u. Dattelessig bietet auch die fixe (nicht flüchtige) Acidität einen Anhalt, da sie durch die genannten Verfälschungen bedeutend herabgesetzt wird; unter 0,1 liegende Werte derselben deuten bereits auf Zusatz von Spritessig oder Essenz. (Journ. Pharmac. Belg. **14**. 521—24. 537—40. 553—55. 7/8. 1932. Lüttich, Univ.) DEGNER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Luigi Bernardini, *Über das Problem der Ernährung. Mangelnde Ernährung durch Brot und durch Backwerk und ein Verfahren zur Wiederherstellung der natürlichen und rationellen Nährkraft.* Sammelbericht über die wirksamen Nährbestandteile der Getreidekörner u. ihre Verteilung auf die einzelnen Elemente des Korns. Durch den Mahlprozeß werden lebenswichtige Bestandteile dem Mehle entzogen. Vf. empfiehlt bei der Teigbereitung das Mehl mit einer Emulsion von Kleie- u. Kleieextrakt einzuteigen, u. erhält so eine Vollnahrung. (Industria chimica **7**. 882—89. 993—1000. Aug. 1932. Rom.) GRIMME.

A. de Cugnac, *Einige Mitteilungen über den Gehalt an löslichen Gluciden in den Weizenkörnern.* (Vgl. C. **1932**. I. 1104.) Aus den Verss. mit Hartweizen u. Mahlprodd. daraus ergibt sich, daß im Weizenmehl neben Saccharose u. Hexosen in merklichen Mengen Lävosin vorhanden ist. Es besteht eine gewisse Relation zwischen dem Gesamtzuckergeh. u. seiner Backfähigkeit bzw. seinem Klebergeh. Die Kleie enthält gewisse Mengen von Raffinose. (Bull. Soc. bot. France **79**. 231—36. März/April 1932.) GRIMME.

A. de Cugnac, *Untersuchungen über die löslichen Glucide der Körner verschiedener Weizenarten und ihr Zusammenhang mit der Backfähigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über vergleichende Unterss. zahlreicher Weizensorten. Je besser die Backfähigkeit bzw. der Klebergeh., desto höher auch der Geh. an l. Gluciden. Bestimmte Verhältniszahlen lassen sich zur Zeit jedoch nicht aufstellen. (Ann. agronom. **2**. 375—83. Mai/Juni 1932.) GRIMME.

J. M. Brannon, *Vitamine.* Ihr Wesen u. unsere heutigen Kenntnisse über diese den überragenden Nährwert der Milch bedingenden Stoffe. (Milk Plant Monthly **21**. Nr. 7. 32—40. Juli 1932. Illinois, Univ.) GROSZFELD.

Otakar Laxa, *Die verlängerte Säuerung der Molke.* Durch fortgesetzte Einw. des Bact. lactis acidi gelingt Erzeugung einer Fl. von über 1% Milchsäure; in einem Falle betrug nach 10 Jahren der Säuregeh. 2,16%, die Abnahme der Trockenmasse von 6,2 auf 2,94%. Nach Verss. mit u. ohne Sterilisierungsmittel (CHJ_3) ist der erhöhte Säuregrad teils durch die Lebenstätigkeit der Zellen, vor allem aber durch das in den zerstörten Zellen vorhandene Enzym *Lactacidase* bedingt. (Lait **12**. 613—16. Juli/Aug. 1932. École polytechn. Prag.) GROSZFELD.

W. Dorner und **A. Widmer**, *Homogenisierung und Milchranzigkeit.* (Vgl. C. **1931**. II. 927.) Besprechung des Einflusses der verschiedenen Umstände, so der Temp. u. des Druckes beim Homogenisieren, der Bakterienentw., des Zusatzes von Rohmilch zur homogenisierten pasteurisierten Milch. Einzelheiten u. Tabellen im Original. (Milk Plant Monthly **21**. Nr. 7. 50—57. 86. 88. Juli 1932.) GROSZFELD.

F. J. Doan, *Einfluß gewisser Behandlungen, besonders des Erhitzens, auf die Aufrahmungsfähigkeit von Milch und Rahm.* Besprechung der Wrkg. von Erhitzung, Pasteurisierung u. prakt. Molkereimaßnahmen auf die Aufrahmung. Theorie des Aufrahmungsvorganges, im besonderen die elektrostat. Klumpenbildungstheorie von DAHLBERG u. MARQUARDT (vgl. C. **1932**. I. 2396), sowie die Agglutinationstheorie von ORLA-JENSEN u. deren Unsicherheiten. (Milk Plant Monthly **21**. Nr. 6. 44—50. Nr. 7. 27—30. Juli 1932.) GROSZFELD.

Robert S. Breed, *Thermophile Bakterien in dauerpasteurisierter Milch.* Im Zusammenhange: Isolierung der Bakterien, Einfluß der Dauerpasteurisierung auf ihre

Zahl, besondere Typen von thermotoleranten u. thermophilen, schnelle Prüfung auf sie, Verhältnisse bei der Hochpasteurisierung. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. **1932**. Techn. Bull. Nr. 191. 25 Seiten. März.) Groszfeld.

Nicola Sette, *Vorläufiger Bericht über den „Caciotta" von Urbino.* Caciotta ist ein typ. Weichkäse, zu dessen Herst. die Milch bei 25—30° durch Zusatz des Krautes von Cynara cardunculus oder des aus ihm isolierten Enzyms *Cynarase* koaguliert wird. Der abgelaufene Quark wird unter guter Lüftung u. täglichem mehrfachen Umwenden 10—15 Tage reifen gelassen. Man wäscht dann 8 Tage lang mehrmals täglich mit w. Molken, darauf wird in Tongefäßen möglichst luftdicht verschlossen. Wenn nötig, wird die Operation wiederholt, bis der Käse nicht mehr schwitzt. Dann wird mit Öl abgerieben u. mit Holzasche bestreut. Analyse des fertigen Käses nach 1 bzw. 3 Monaten. (Giorn. Farmac. Chim. **81** (10). 198—207. Mai 1932. Urbino.) Grimme.

A. Maupas, *Über die Verwendung von Salzsäure bei der Ensilage.* Bericht über die Vorzüge der Ensilage mit HCl. (Journ. Agricult. prat. **96**. 130—32. 13/8. 1932.) Grimme.

V. von Kurelec, *Über den Futterwert gewaschener und getrockneter Zuckerrübenblätter und -köpfe.* Das nach vorherigem Waschen getrocknete Rübenblatt ist infolge seines etwas höheren Geh. an verdaul. Eiweiß u. Stärkewert wertvoller als das ohne Waschung getrocknete. (Fortschr. d. Landwirtsch. **7**. 221—22. 15/4. 1932. Budapest.) Grimme.

G. Gibertini, *Gleichzeitige qualitative Bestimmung von Salicyl- und Benzoesäure in Wein und Nahrungsmitteln.* 100 ccm Wein werden mit H_2SO_4 angesäuert und mit 50 ccm PAe. + Ac. (1:1) ausgeschüttelt. Äther. Lsg. mit 20 ccm stark verd. NH_3 durchschütteln, A. auf dem Wasserbade verjagen, wss. Fl. bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches abdampfen, filtrieren u. verd. $FeCl_3$-Lsg. zugeben. Fleischroter Nd. = Benzoesäure, Violettfärbung = Salicylsäure. Sind beide vorhanden, kann man den Nd. abfiltrieren, so daß man ein rein violettes Filtrat erhält. (Boll. chim. farmac. **71**. 397—98. 30/5. 1932.) Grimme.

F. E. Nottbohm und **F. Mayer**, *Vorkommen und Nachweis von Cholin in Tabaksamen und Tabakblättern.* (Vgl. C. **1932**. I. 2398.) Da bei Anwendung des früheren Verf. die Entfernung des Pb aus dem geklärten Filtrat schwierig war, wurde dieses zuerst im Autoklaven erhitzt u. nachher das Pb durch H_2S entfernt. Zur restlosen Ausfällung des Cholins neben NH_4-Salzen bewährte sich $BiJ_3 \cdot KJ$. In der fettfreien Substanz enthielten die Preßkuchen (Samen) von Nicotiana rustica 0,0651 (0,0575), von N. tabacum 0,0689 (0,0576) % Cholin. Das mit Chlf. ausgezogene, oder aus den Samen abgepreßte Fett war prakt. frei von Cholin. Nicotin wurde in den Samen nicht gefunden. Bei der Dest. mit W.-Dampf in Ggw. von MgO zur *Abtrennung von Nicotin* wird Cholin nicht beeinflußt. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **63**. 620—23. Juni 1932. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) Groszfeld.

Mathieu-Jean Campagne, Frankreich, *Radioaktive Behandlung.* Die zu behandelnden Stoffe, vorzugsweise *Nahrungsmittel* oder *Arzeneien*, werden der Einw. von Bauxit unterworfen. (**F. P. 726 479** vom 16/11. 1931, ausg. 30/5. 1932.) Geiszler.

Frederick Fitz-Gerald Tisdall, Toronto, Ontario, Canada, *Herstellung eines Nährmittels* aus bestrahlten Weizenkeimlingen, Weizenmehl, Kohlenhydraten, Milchpulver u. anorgan. Salzen, wie Ca-Phosphat u. NaCl. (**Aust. P. 30 247/1930** vom 19/11. 1930, ausg. 10/12. 1931. Can. Prior. 24/1. 1930.) M. F. Müller.

British Arkady Co. Ltd. und **Harry Hewitt**, Old Trafford, Manchester, *Herstellung von Teig* unter Zusatz von *Caricin* (einem Gärungsstoff aus dem Milchsaft der unreifen Früchte des Papayabaumes) als Erweichungsmittel für die Kleberstoffe event. unter gleichzeitiger Zugabe von NH_4-Salzen. Dabei wird die Gärdauer herabgesetzt, wobei gleichzeitig die Möglichkeit besteht, ein groberes Mehl zu benutzen. (Vgl. E. P. 289 978; C. **1928**. II. 2084 u. E. P. 343 193; C. **1931**. I. 2952.) (**E. P. 375 342** vom 24/2. 1931, ausg. 21/7. 1932.) M. F. Müller.

Rudolf Wilhelm, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Brot*, dad. gek., daß die Bereitung des Teiges nur unter Verwendung von süßer, amphotere Rk. zeigender Magermilch erfolgt. Auch zur Hauptteigknetung wird ausschließlich Magermilch verwendet, so daß das Brot gänzlich ohne Zusatz von W. hergestellt wird. (**Oe. P. 128 641** vom 16/7. 1930, ausg. 10/6. 1932.) M. F. Müller.

Pomosin-Werke G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung einer konzentrierten Milch*, dad. gek., daß rohe *Milch* mit fl. *Pektinextrakt* innig verrührt u. die Mischung

so lange stehen gelassen wird, bis sich von dem klaren *Milchserum* die übrigen Milchbestandteile abgeschieden haben, worauf die Abtrennung von dem Milchserum erfolgt. (D. R. P. **555 273** Kl. 53e vom 22/5. 1929, ausg. 20/7. 1932.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

S. L. Iwanow, E. E. Popowa und **L. E. Komarowa**, *Die Öle der Cerealienkeime und ihre Bedeutung für die Industrie.* Best. der Kennzahlen von *Roggen-* u. *Weizenkeimölen.* Durch Pressung gelingt es, nur die Hälfte des Öles zu gewinnen; die Ölgewinnung sollte deshalb auf dem Wege der Extraktion erfolgen. (Schrift. zentral. biochem. Forsch.-Inst. Nahr.-Genußmittelind. [russ.: Trudy zentralnogo nautschno-issledowatelskogo biochimitscheskogo Instituta pischtschewoi i wkussowoi Promyschlennosti] **1.** Nr. 1. 26—37. 1931.) SCHÖNFELD.

Albert W. Stout und **H. A. Schuette**, *Roggenkeimöl.* Das durch Extraktion von Roggenkeimlingen („rye germ stock") mit S-freiem PAe. (Kp. 30—60°) gewonnene Öl (Ausbeute 11%) ist tief goldbraun (Carotinoide!), bei —60° noch nicht fest u. hat $D.^{20}_{20}$ 0,9229, n^{20} = 1,4779, JZ. (WIJS) 139,91, VZ. 176,81, REICHERT-MEISSL-Zahl 0,05, AZ. 20,19 (weitere Konstanten s. Original) u. gibt die $SbCl_3$-Rk. auf Vitamin A. Lecithingeh. im Öl 1,33%, im Unverseifbaren 3,05%. An Fettsäuren wurden Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Myristinsäure, Palmitinsäure u. Stearinsäure nachgewiesen. (Journ. Amer. chem. Soc. **54.** 3298—3302. Aug. 1932. Madison [Wisconsin], Univ.) OG.

S. L. Iwanow und **A. F. Shicharewa**, *Die Öle der Päoniaarten.* (Schrift. zentral. biochem. Forsch.-Inst. Nahr.-Genußmittelind. [russ.: Trudy zentralnogo nautschno-issledowatelskogo biochimitscheskogo Instituta pischtschewoi i wkussowoi Promyschlennosti] **1.** Nr. 1. 7—15. 1931. — C. **1932.** II. 143.) SCHÖNFELD.

D. Marotta und **S. Anselmi**, *Über die Zusammensetzung des Erdnußöls.* Vff. konnten im Erdnußöl Glyceride der Hypogäa-, Palmitin- u. Stearinsäure nachweisen. (Annali Chim. appl. **22.** 193—96. April 1932. Rom.) GRIMME.

J. Pritzker und **Rob. Jungkunz**, *Zur Kenntnis des Ziegenfettes, nebst einem Beitrag zur Bestimmung der festen Fettsäuren.* (Ztschr. Unters. Lebensmittel **63.** 612—19. Juni 1932. — C. **1932.** II. 1096.) SCHÖNFELD.

Jakob Lund, *Über die Jodzahl von Fetten.* Zusammenfassende Darst.: Bedeutung der JZ., Methoden zu ihrer Best. u. deren Entw., Anwendung der JZ. zur Klassifizierung von Fetten in Zusammenhang mit anderen chem. u. physikal. Daten. (Tidskr. Kemi Bergvaesen **12.** 84—89. Juni 1932.) R. K. MÜLLER.

Henrik Bull, *Acidimetrische Bestimmung von Glycerin in fetten Ölen.* (Vgl. Chem.-Ztg. **40** [1916]. 690.) Der von GRÜN (Analyse der Fette u. Wachse I [1925]. 210) angegebene Fehler von bis 1% bei dem vom Vf. vorgeschlagenen Verf. beruht auf Alkoholatausscheidung u. kann durch Verdünnen des Alkoholats mit etwas PAe. oder absol. A. vermieden werden. Vf. beschreibt eingehend ein etwas modifiziertes Verf.: 4 g Fett oder fettes Öl (z. B. Dampftran) werden in einem 100 ccm fassenden Zentrifugierrohr mit ca. 70 ccm PAe. gemischt u. dann ca. 10 ccm Glycerinlauge (240 ccm Glycerin + 240 ccm W. + 20 ccm 50%ig. KOH) zugegeben. Man mischt, ohne zu schütteln, gut durch. Nach Zentrifugieren wird mit einer Pipette die schwere Seifenlauge vom Boden abgezogen u. die Fettlsg. quantitativ in einen 100-ccm-Meßkolben übergeführt, der dann bis zur Marke mit PAe. aufgefüllt wird. In ein trockenes Reagensrohr werden 3 ccm Na-Alkoholatlsg. (2,3 g Na + 50 ccm absol. A., nach Lsg. noch w. verd. mit 150 ccm PAe., event. Rest-W. durch Erhitzen mit etwas CaC_2 entfernt) eingebracht u. in diese unter Einleiten von H_2 innerhalb 1 Min. 15 ccm der säurefreien Fettlsg. aus einer Pipette einfließen gelassen; über der Pipette ist ein Dreiweghahn angebracht, dessen waagerechter Arm zum Ansaugen der Fettlsg. dient, während der senkrechte durch Verbindung mit einem Stück Gummischlauch mit Klemmschraube ein langsames Entleeren der Pipette durch gedrosselten Luftzutritt ermöglicht. Nach der Fällung wird zentrifugiert, die klare Fl. abgehebert u. nach Zusatz von 15 ccm PAe. nochmals zentrifugiert. Der Nd. wird in ca. $^1/_2$ ccm W. gel., ca. 5 ccm neutraler, phenolphthaleinhaltiger A. zugesetzt u. unter Rühren mit einem H_2-Strom aus einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Mikrobürette mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Die Ergebnisse sind recht genau. (Tidskr. Kemi Bergvaesen **12.** 78—84. Juni 1932. Bergen.) R. K. MÜLLER.

Giovanni Vanni, *Die Sesamölreaktion und die Unverfälschtheit von Olivenöl.* Die Rk. auf Sesamöl mit Furfurol + HCl nach VILLAVECCHIA u. FABRIS ist nach Vf. zur Reinheitsbest. von Olivenöl nicht geeignet, da auch gewisse reine Olivenöle eine

positive Rk. ergeben. (Olii minerali, Olii Grassi, Colori, Verinci **12**. 60—61. 30/4. 1932. Mailand.) Grimme.

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

S. R. Trotman und **G. N. Gee**, *Einfluß metallischer Katalysatoren auf die Bleiche wollener Wirkwaren mit Wasserstoffsuperoxyd.* (Vgl. C. **1926**. II. 1338.) Metall. Katalysatt. bewirken bei der H_2O_2-Bleiche von Wolle 1. beschleunigte Zers. des H_2O_2, 2. Verringerung der Bleichwrkg. durch Metallflecke, 3. Faserschädigung durch lokale Anhäufung von Katalysat. Behandelt werden die techn. wichtigsten Metalle: Fe, Cu u. Mn. Im Bleichbade wirkt Fe nur wenig zersetzend, Cu weit mehr, noch stärker Mn; in sehr kleinen Mengen hingegen ruft Mn im Gegensatz zu Fe u. Cu keine Mißfärbung des Bleichgutes hervor. So ist es auch, wenn Mengen von z. B. 0,001% gleichmäßig im Bleichgut verteilt sind; es tritt dann auch keine Faserschwächung ein. Sind mehr als Spuren vorhanden, z. B. 0,02—0,03%, so ist die Wrkg. von Mn u. Fe auf die Faserfestigkeit gering, Cu hingegen macht die Wolle völlig mürbe. Die Art des Alkalis u. der p_H-Wert sind auch wesentlich: außer bei Mn ist Na-Silicat am ungünstigsten. Auch in der techn. wichtigsten Form, als kleine Flecke, erzeugten nur Fe u. Cu starken Festigkeitsverlust; in Stoffen gab nur Cu Löcher. Gechlorte Wolle u. feine Wolle sind am anfälligsten für Katalyseschäden. Ein hohes p_H (10—11) ist für die Weiße des Bleichgutes günstig; gechlorte Wolle verträgt p_H 10. Der Gewichtsverlust der Wolle bei der Bleiche wird colorimetr. festgestellt, indem 50 ccm des Bleichbades auf 100 ccm verd., mit einer Standardlsg. verglichen werden. Als Standardlsg. dient eine nach der Biuret-Rk. erhaltene Wolllsg., deren Farbe mit einer Mischung von *Alizarin Delphinol SEN* u. *Milling Scarlet B* gegenbemustert ist. (Journ. Soc. Dyers Colourists **48**. 229—32. Aug. 1932.) Friedemann.

F. C. Pratt, *Die Beseitigung von Fehlern beim Carbonisieren.* Ratschläge für das *Carbonisieren* mit H_2SO_4, $MgCl_2$, $AlCl_3$ u. HCl-Gas. (Dyer Calico Printer **68**. 184—85. 19/8. 1932.) Friedemann.

Risaku Tsunokaye, *Die reinigende Wirkung von Seife auf Seide.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 943 ref. Arbeit. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 147B bis 152B. April 1932.) Süvern.

S. M. Neale, *Moderne Entwicklungen in der Cellulosechemie.* Teil IV. *Der Abbau der Cellulose.* (III. vgl. C. **1932**. I. 2402.) Der Abbau durch Hitze, Säuren, Alkalien, Oxydationsmittel u. Licht ist besprochen, weiter die Mittel zum Nachweis des Abbaues. (Rayon Record **6**. 346—47. 5/8. 1932.) Süvern.

Erik Hägglund, **Axel Ekwall** und **J. Hostomsky**, *Über die Sulfonierung des Fichtenholzlignins und die Essigsäurebildung bei dem Sulfitzellstoffkochprozeß.* XXIII. Mitt. *über die Chemie des Sulfitzellstoffkochprozesses.* (XXII. vgl. C. **1932**. I. 1595.) Die Aufnahme von S in fester Bindung durch das Lignin des Holzes bei Behandlung mit SO_2- u. Bisulfitlsgg. bei 70—90° ist weitgehend von der Konz. der SO_2-Lsg. abhängig. Daß schweflige Säure das Lignin rascher sulfoniert als $NaHSO_3$-Lsg., beruht möglicherweise auf leichterer Auflösung der festen Lignosulfonsäure, also Erleichterung des Eindringens des Sulfonierungsmittels im ersteren Falle. Die *Kohlenhydrate*, die bei der Sulfitzellstoffkochung primär in Lsg. gehen, liegen zum Teil zunächst in polymerer Form vor, um im Laufe der Kochung in einfache Zucker gespalten zu werden (Glucose). Milder Aufschluß mit 4%ig. SO_2-Lsgg. liefert Essigsäure in derselben Menge wie die Schorger-Dest. oder Kalkbehandlung des Holzes. Zwischen dem Geh. der Kochfl. an locker gebundener SO_2 u. an Essigsäure besteht ein nahe konstantes Verhältnis ~1. Die Essigsäure ist demnach wahrscheinlich glucosid. an einen in Lsg. gegangenen Holzbestandteil (Kohlenhydratanteil) gebunden. Bei der techn. Sulfitkochung, wo erheblich mehr Essigsäure entsteht als in den genannten Verss., ist ein Zusammenhang zwischen SO_2 u. Essigsäure jedoch nicht zu erkennen. (Wchbl. Papierfabr. **63**. Sond.-Nr. 23A. 26—30. 4/6. 1932.) Hellriegel.

Erik Hägglund und **Arvid Johansson**, *Die Wasserstoffionenkonzentration der Kochflüssigkeit während des Sulfitzellstoffkochprozesses.* XXIV. Mitt. *über die Chemie des Sulfitzellstoffkochprozesses.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Die bisherigen Verss. über die Bedeutung der [H'] der Kochfl. als Regulator des Sulfitkochprozesses sind widerspruchsvoll. Eine brauchbare Methode zur Messung der Acidität von Schwefligsäurelsgg. besteht in der Best. der Verzuckerungsgeschwindigkeit von l. Stärke in Lsgg. mit

u. ohne Salzzusatz bei 110—120° (vgl. C. **1932**. I. 1595). Die Hydrolysierverss. wurden mit Kochfll. durchgeführt, die durch verschieden lange Aufschlußdauer erhalten worden waren, u. zwar 1. mit 5,00 g SO_2/100 ccm u. 1,24 g CaO/100 ccm u. 2. 5,05 g SO_2/100 ccm u. 0,80 g CaO/100 ccm. Die [H˙] selbst ergab sich durch graph. Intrapolation der Werte der Rk.-Geschwindigkeitskonstanten unter Zuhilfenahme der Rk.-Konstanten, die durch Hydrolyse von l. Stärke mit H_2SO_4 von elektrometr. bestimmter [H˙] ermittelt wurden. Bei der 1. Reihe geht die [H˙] in 4 Stdn. von $4{,}37 \cdot 10^{-3}$ auf $2{,}95 \cdot 10^{-3}$ zurück, um dann wieder anzusteigen (nach 17 Stdn. $5{,}50 \cdot 10^{-3}$), bei der 2. Reihe mit geringerer Pufferwrkg. ist der Rückgang geringer, der spätere Anstieg aber stärker. Für freie Lignosulfonsäure, die aus Natriumbisulfitzellstoff durch Auslösen mit HCl bzw. dest. W. erhalten wurde, ergab sich nach derselben Methode eine Aktivität bei der Kochtemp., die derjenigen starker Mineralsäuren gleichkommt. (Cellulosechemie **13**. 139—43; Svensk Pappers-Tidning **35**. 475—78. 31/7. 1932. Stockholm, Techn. Hochschule.) Hellriegel.

J. P. V. Fagan, *Betriebsverbesserungen und Kontrollen in der Praxis des Sulfitkochverfahrens.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 1549 referierten Arbeit. (Paper Trade Journ. **95**. Nr. 3. 27. 21/7. 1932.) Friedemann.

E. Wurtz, *Der Lösevorgang und die Filtration bei der Herstellung von Kupferseide.* (Vgl. C. **1932**. II. 1389.) Eine Vorr. ist beschrieben u. abgebildet. (Chem. Apparatur **19**. 123. 25/7. 1932.) Süvern.

Angelo Faberj, *Die Filtration der Viscose.* Es wird die Bedeutung des Filtrierens im Herstellungsprozeß der Viscoseseide besprochen. (Seta artific. **4**. 152—58. Mai-Juni 1932.) Hellriegel.

Vimardt, *Mattseide.* Kurze Übersicht über Bedeutung u. Verbreitung der Mattseide. (Seta artific. **4**. 159—60. Mai/Juni 1932.) Hellriegel.

—, *Das Mattieren von Acetatseide.* Vorschläge, bei der Herst. oder durch Nachbehandlung mattierte Fäden zu erzeugen, sind besprochen. Entglänzte Esterseide kann durch Bügeln bei 125° wieder glänzend werden. (Dtsch. Färber-Ztg. **68**. 394 bis 396. 31/7. 1932.) Süvern.

—, *Ein neuer plastischer Stoff, Benzylcellulose.* (Rev. gén. Matières plast. **8**. 131—33. März 1932. — C. **1932**. II. 470.) Süvern.

B. W. Scribner, *Papierprüfung.* Übersicht über die Arbeiten des Paper Testing Committee der Tappi, New York. (Paper-Maker **84**. Internat. Nr. 37 bis 42. 1932.) Friedemann.

Royal H. Rasch und **Gordon O. Stone**, *Bestimmung der Haltbarkeit von Papier durch Erhitzen.* Zwecks Feststellung der Haltbarkeit eines Papiers pflegt man Probestreifen 72 Stdn. auf 100° zu erwärmen u. nach Wiedererlangung n. Feuchtigkeit die Falzzahl zu bestimmen. Vff. besprechen die dabei möglichen Fehlerquellen u. ihre Ausschaltung. Besonders werden besprochen: richtige Probenahme, Ausführung der Erwärmung (Temp., Luftwechsel), gleichmäßige Feuchtigkeit, Best. der Falzzahl. (Tabellen u. Zeichnungen.) (Paper Trade Journ. **95**. Nr. 4. 28—30. 28/7. 1932.) Friede.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Bleichen pflanzlicher Fasern* mit H_2O_2, unter gleichzeitiger Anwendung von *Wasserglas* an Stelle von Lauge. Die Bleichlauge enthält z. B. 0,14—0,70 l 30%ig. H_2O_2 u. 1,5 bis 9,0 kg Wasserglas von 38,40° Be in 100 l W. (**Tschechosl. P. 34 311** vom 20/6. 1925, ausg. 10/12. 1930. D. Prior. 30/10. 1924.) Schönfeld.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bleichen von Bastfasern,* insbesondere *Leinen, Hanf* u. dgl. in Form von Geweben u. Rohfasern, dad. gek., daß man zur Herrichtung einer nur teilweise gebleichten, aber von Strohteilen freien Faser zuerst beucht, d. h. 1—3 Stdn. mit einer 2—6%ig. Sodalsg. kocht, oder bei 40—90° mit einer Alkalilsg. einweicht u. dann 12 Stdn. bei Tagestemp. stehen läßt, in beiden Fällen wäscht u. der sauren *Chlorbleiche* ($p_H < 5$) nach Hauptpatent mit darauffolgender alkal. oder neutraler Chlorbleiche unterwirft. Ein Nachbleichen mit verd. Peroxydlsg. ist nicht unbedingt erforderlich. (**Oe. P. 125 682** vom 15/1. 1931, ausg. 25/11. 1931. D. Priorr. 26/2. u. 17/10. 1930. **Zus. zu Oe. P. 121 537; C. 1931. I. 547.** [F. P. 690 020]. **F. P. 39 696** vom 29/1. 1931, ausg. 11/2. 1932. D. Priorr. 26/2. u. 17/10. 1930; **Zus. zu F. P. 690 220; C. 1931. I. 547** [Oe. P. 125 682].) Schmalz.

Max Goldberg, New York, *Behandlung von Geweben.* Um Gewebe widerstandsfähig zu machen gegen Hitze oder Einw. von Chemikalien bei Wasch- u. Reinigungsprozessen u. das Ausfasern der Schnittkanten zu verhindern, soll man sie mit einer

kolloidalen Lsg. von 8 Teilen *Pyroxylin*, 1 Teil *Phthalsäureester* (z. B. Diäthylphthalat in Methylalkohol u. Bzn. gel.) u. 1 Teil *Weichmachungsmittel* (z. B. Ricinusöl) behandeln. (**E. P. 374 983** vom 30/3. 1931, ausg. 14/7. 1932.) Beiersdorf.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburgh, N. Y., *Gewinnung von Papierstoff* aus Holzschnitzeln. Der beschickte Kocher wird evakuiert, die Kochfl. durch Erhitzen von SO_2 befreit u. die SO_2 in den Kocher geleitet, worauf die Schnitzel mit einer Lsg. eines wasserlöslichen Sulfits vorgekocht u. nach Zusatz von so viel Alkali, wie zum Neutralisieren der freien SO_2 notwendig ist, zu Ende gekocht werden. (**Can. P. 292 866** vom 22/1. 1929, ausg. 3/9. 1929.) M. F. Müller.

Mead Pulp and Paper Co., übert. von: **John Traquair**, Chillicother, Ohio, *Gewinnung von Papierstoff aus Stroh* o. dgl. in ununterbrochenem Arbeitsgang durch Eintauchen in ein h. Aufschlußbad, dessen Volumen, Stärke u. Temp. dauernd kontrolliert wird, während das Stroh etc. an dem Ende zugeführt, durch die Fl. bewegt u. am anderen Ende abgeführt wird. Die Abtropffl. wird in das Bad gleichzeitig mit frischer Lauge zurückgegeben. (Vgl. A. PP. 1 843 464/465/466; C. **1932**. I. 2528.) (**Can. P. 292 191** vom 15/12. 1927, ausg. 13/8. 1929.) M. F. Müller.

Process Engineers Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Judson A. De Cew**, New York, *Herstellung von Papierstoff*. Der Stoff wird während des Passierens des Jordans unter verminderten Druck gesetzt, um die darin enthaltenen Gase zu entfernen. Event. wird auch abwechselnd Vakuum u. Druck daraufgesetzt. (**Can. P. 293 381** vom 14/2. 1929, ausg. 24/9. 1929.) M. F. Müller.

William Lewis, Canada, *Entfernen von Druckerschwärze aus Zeitungspapier etc.* zwecks Gewinnung von wieder verwendbarem Papierstoff. Der gemahlene Papierstoff wird mit einer Fl. verrührt, die 1 Teil Na- u./oder K-Wasserglas in einer ausreichenden Menge W., ferner 0,4 Teile NaOH in fester oder fl. Form u. 0,2 Teile Laugenpulver (pearline) enthält. Die losgel. Druckerschwärze setzt sich als obere Schicht ab u. kann wiedergewonnen werden. (Vgl. A. P. 1 727 722; C. **1929**. II. 2960.) (**F. P. 728 228** vom 14/12. 1931, ausg. 2/7. 1932.) M. F. Müller.

Otto Kress, Appleton, Wisconsin, V. St. A., *Bleichen von Papierstoff*. Halbgebleichter Kraft- oder Sulfatzellstoff wird zwecks Entfernung der Farbstoffe in einer wss. Suspension mit einer $NaHSO_3$-Lsg., die überschüssige SO_2 enthält, u. mit Zn-Staub in Ggw. eines Überschusses an $NaHSO_3$ behandelt, wobei sich Na-Hydrosulfit entsprechend der Zn-Staubmenge bildet. (Vgl. A. P. 1 645 061; C. **1928**. I. 443 u. A. P. 1 651 530; C. **1928**. I. 1117.) (**Can. P. 291 698** vom 1/10. 1928, ausg. 30/7. 1929.) M. F. Müller.

Eastern Mfg. Co., South Brewer, Maine, übert. von: **Hugo Henry Hanson**, Philadelphia, *Herstellung von Papier* unter Durchleiten desselben durch eine Lsg., die 5% Glycerin u. 2,5% A. enthält. (**Can. P. 291 573** vom 7/5. 1928, ausg. 23/7. 1929.) M. F. Müller.

Gustaf Haglund, Stockholm, Schweden, *Herstellung von Sulfitcellulosekochlauge* mit einem hohen Geh. an organ. Stoffen aus Abfallauge, die bei der Herst. von Sulfitcellulose unter Verwendung von Alkalibisulfit anfällt, durch Zusatz von Alkalibisulfitlsg. u. event. durch Einleiten von SO_2. (Vgl. A. P. 1 772 251; C. **1930**. II. 2332.) (**Can. P. 292 465** vom 5/1. 1929, ausg. 27/8. 1929.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Gewinnung von α-Cellulosefaser* aus gebleichtem Zellstoff mit wenigstens 90% α-Cellulosegeh. durch Behandlung mit einer alkal. Fl., um die Fremdstoffe zu entfernen. Das Prod. besitzt eine geringere Cu-Zahl u. dient zur Herst. von Cellulosederivv. (Vgl. Can. P. 278 539; C. **1931**. I. 1387 u. A. P. 1 802 575; C. **1931**. II. 350.) (**Can. P. 292 343** vom 23/12. 1926, ausg. 20/8. 1929.) M. F. Müller.

I. J. Frenkel, U. S. S. R., *Herstellung von Viscose beliebiger Reife*. Die Viscose wird mit einer für den gewünschten Grad der Reife erforderlichen Menge regenerierter Viscose vermischt. (**Russ. P. 23 548** vom 13/10. 1927, ausg. 31/10. 1931.) Richter.

Fabryka Przędzy i Tkanin Sztucznych „Chodaków“, Soc. Anon. und **Jerzy Bałaczyński**, Polen, *Regenerieren des Spinnbades bei Herstellung von Viscoseseide*. Das Bad wird im Vakuum auf eine bestimmte Konz. eingedampft, dann abgekühlt zwecks Abscheidung einer bestimmten Menge Na_2SO_4, das von der Fl. abgesogen wird; hierauf wird die Fl. dem Spinnbad zugesetzt. (**Poln. P. 13 833** vom 7/5. 1930, ausg. 17/8. 1931.) Schönfeld.

British Celanese Ltd., London, *Herstellung von Röhren oder anderen Hohlkörpern aus Celluloseverbindungen* in mehreren Schichten, die unter Verwendung von Erweichungs- oder Quellmitteln vereinigt werden, indem diese auf die Schichten aufgespritzt werden, oder indem die Schichten darin eingetaucht werden, u. dann in üblicher Weise zu den Hohlkörpern verarbeitet werden. Bei Verwendung von z. B. Cellulosenitrat wird $CHCl_3$, von acetonlöslichem Celluloseacetat wird Methyl- oder Äthylalkohol, Äthylenglykolmonoäthyläther oder eine wss. Lsg. von Aceton, Essig-, Milch- oder Glykolsäure, Phenol oder Alkali- oder Erdalkalithiocyanat als Erweichungs- u. Quellmittel benutzt. (**E. P. 373 037** vom 2/10. 1931, ausg. 9/6. 1932. A. Prior. 2/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Flintkote Co., Boston, V. St. A., *Herstellung von wasserfesten Fasermassen.* Man vermischt einen wss. Faserbrei mit der Dispersion eines wasserfesten Bindemittels, z. B. einer Bitumen- oder Kautschukemulsion u. gibt dann zwecks Niederschlagen des Bindemittels auf den Fasern nacheinander mindestens 2 Reagenzien zu, die durch Umsetzung ein sogenanntes „Fixierungsmittel" bilden, u. zwar bei einer p_H-Konz., die dem isoelektr. Punkt dieses Mittels entspricht. — Z. B. gibt man dem Gemisch von Fasern u. Bindemittelemulsion 2—5% Na_2SiO_3, berechnet auf die trockene Fasermenge zu, u. darauf soviel Alaun, daß die Mischung einen p_H-Wert von 4—5 erhält, der dem isoelektr. Punkt des sich bildenden $Al(OH)_3$ entspricht. Auf diese Weise wird das Bindemittel schnell u. vollständig auf den Fasern niedergeschlagen. Die Fasermassen können in bekannter Weise auf Formkörper weiter verarbeitet werden. (**E. P. 359 902** vom 21/7. 1930, ausg. 26/11. 1931.) SARRE.

Durowood Industries Inc. of Detroit, Detroit, übert. von: **Meyrl M. Frost**, Capac, Michigan, *Herstellung von mit Metall imprägnierten Faserstoff-Formprodukten* durch Eintauchen der Formstücke in geschmolzenes Metall unter Druck. Bei höher schm. Metallen wird ein Faserstoffmaterial benutzt, das mit Asbest, $CaCO_3$, $CaCl_2$, Alaun, Kalkstein etc. gefüllt oder getränkt ist. (**A. P. 1 856 475** vom 16/3. 1931, ausg. 3/5. 1932.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden (Erfinder: **Rudolf Zellmann**, Radebeul), *Verfahren zur Herstellung elfenbeinartiger Massen* aus *S* u. *Casein*, dad. gek., daß man *S* u. *Casein* in kolloidaler Verteilung enthaltende wss. Lsgg. mit Säuren ausfällt, das erhaltene Koagel mit W. auswäscht, gelinde abpreßt, plastifiziert, in Formen preßt, trocknet u. durch Erhitzen härtet. — Z. B. löst man 2 Teile *Casein* unter Zusatz von etwas NaOH in 20 Teilen W., dispergiert in dieser Lsg. 4 Teile *S*, z. B. mittels einer Kolloidmühle, koaguliert die so erhaltene Lsg. von kolloidalem S in Caseinlsg. mit 10%ig. HCl u. arbeitet das Koagel in beanspruchter Weise auf. (**D. R. P. 555 338** Kl. 39b vom 9/2. 1930, ausg. 25/7. 1932.) SARRE.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

L. Nisolle und **A. Bodmer**, *Die Verbrennung von Kohlenstaub.* Berechnungen über Strahlungserscheinungen in Verbrennungskammern. (Technique mod. **24.** 518—24. 15/8. 1932.) BENTHIN.

H. Hock, *Fragen der Brikettforschung.* I. Mitt. *Mikroskopische Erscheinungsformen an Rohkohlen und Briketts in ihrer Beziehung zur Brikettgüte.* (Braunkohle **31.** 559 bis 564. 23/7. 1932. Clausthal, Inst. f. Kohlechemie a. d. Bergakademie.) BENTHIN.

G. Born, *Steinkohlenteerpech als Bindemittel für Steinkohlenbrikette.* Besprechung der Ansichten über die Vor- u. Nachteile einzelner Pechsorten für die Brikettierung. Hinweis auf das Prüfverf. von SPILKER u. BORN (C. **1930.** II. 2335). Verh. von Preßlingen mit verschiedenen Bindemitteln. Eingehende Erörterung der für die Brikettbeurteilung wichtigen Eigg. Besprechung der beim Bindevorgang ineinandergreifenden Einzelwrkgg. (Glückauf **68.** 688—92. 30/7. 1932. Essen.) SCHUSTER.

W. A. Joiner, *Tieftemperaturverkokung von Neuseelandkohlen.* Unters. von Millerton- u. Blackball-Kohlen. Beschreibung der Vers.-Apparatur, die mit einer rotierenden Retorte ausgestattet ist. Vers.-Ergebnisse. (Fuel **11.** 273—78 312—15. Aug. 1932.) SCHUSTER.

J. H. Scholtz und **R. V. Wheeler**, *Die Verkokung der Kohle im Spülgasstrom.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932.** II. 1557 ref. Arbeit. (Fuel **11.** 244—53. Juli 1932. Sheffield.) SCHUSTER.

W. Świętosławski, *Untersuchungen über die Verbesserung der Qualität von oberschlesischem Koks.* I. *Charakteristik des oberschlesischen Koks und Übersicht der bis-*

herigen Versuche zu seiner Verbesserung. Allgemeine Charakteristik des oberschles. Koks im Vergleich zu typ. ausländ. Hüttenkokssorten. Die Ergebnisse der Festigkeitsbest. von oberschles., französ., westfäl. u. a. Koksarten nach der Trommelprobe (vgl. ŚWIĘTOSŁAWSKI, CHORĄZY, C. **1930**. II. 1470) sind tabellar. zusammengestellt. Der oberschles. Koks ist hinsichtlich der mechan. Festigkeit den anderen Kokssorten stark unterlegen. (Przemysl Chemiczny **16**. 49—55. 1932.) SCHÖNFELD.

W. Świętosławski, B. Roga und **M. Chorąży**, *Untersuchungen über die Verbesserung der Qualität von oberschlesischem Koks.* II. *Physikalische und chemische Eigenschaften der polnischen Kokskohlen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die oberschles. Kokereikohlen gehören zum Typus der backenden Gaskohlen. Sie unterscheiden sich von typ. Kokereikohlen durch geringen therm. Widerstand der bituminösen Substanzen, die sich in relativ kurzer Zeit in einem engen Temp.-Intervall zersetzen. Damit in Zusammenhang steht eine kurze Periode des Bestehens des plast. Zustandes, der bei der Koksbldg. eine hervorragende Bedeutung hat. Beim Verkoken oberschles. Kohlen muß der plast. Zustand möglichst schnell erreicht werden, da sich bei langsamem Erhitzen die Bitumenstoffe unter deren F. zersetzen, so daß ein sehr schwacher Koks entsteht. Eine negative Eig. der backenden Kohlen ist ferner das Fehlen des „Treibens". Teilt man den Entgasungsprozeß in drei Stufen nach DAMM ein (Z. Oberschles. Berg- u. Hüttenmänn. Ver. **66** [1927]. 258), so liegt das Maximum der Gasentw. bei Kokereikohlen in der zweiten Stufe, d. h. beim plast. Zustande. Bei backenden Gaskohlen findet neben starker Entgasung in der zweiten Stufe noch starke Gas- u. Dampfentw. gegen 700°, d. h. in der dritten Stufe statt, bei der der Koks bereits erstarrt ist. Ein weiteres Charakteristikum der oberschles. Kohle ist starkes Schrumpfen der erstarrten Koksmasse; diese Erscheinung ist sogar bei Koksbriketts zu beobachten. (Przemysl Chemiczny **16**. 55—62. 1932.) SCHÖNFELD.

G. E. Mc Closkey, *Kohlenteerdestillation mit heißem Gas auf der Koksofenanlage.* Beschreibung neuerer Verff. auf Grund der brit. Patentliteratur. (Chem. metallurg. Engin. **39**. 333—35. Juni 1932. South Orange, N. J.) SCHUSTER.

Th. Bahr und **H. Kloss**, *Literaturzusammenstellung über das Steinkohlenteerpech.* (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **10**. 125—44. 1932.) BENTHIN.

E. B. Kester, *Die Isolierung von symmetrischem Xylenol aus den Säuren des Rohteers.* Für die fabrikator. Gewinnung von *sym. Xylenol* werden 3 Methoden angegeben: 1. direkte Krystallisation der Fraktion 217—222° aus PAe. bei Tempp. unter 0°, 2. Abtrennen des wasserlöslichen, nicht hygroskop. u. nicht autoxydablen Na-Salzes durch Ausschütteln mit 25%ig. Natronlauge, Zerlegung mit Säure u. Krystallisation aus PAe.; 3. Sulfonierung der Verunreinigungen in Anlehnung an BRÜCKNER (C. **1931**. I. 452) u. Isolierung des Xylenols durch Extraktion mit Ä. oder durch W.-Dampfdest. F. 63,2° aus PAe. (Ind. engin. Chem. **24**. 770—71. Juli 1932. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines.) BERSIN.

Benjamin Thorpe, *Eine Studie über das Problem der Naphthalinentfernung aus Gasen.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1932**. I. 1853 ref. Arbeit. (Gas World **96**. 148—51. 13/2. 1932.) SCHUSTER.

Harold P. Rue, *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Naturgas.* Beschreibung eines Verf., das mit einer NaCl-haltigen $Ca(OH)_2$-Lsg. wäscht. Benutzung des NaCl-haltigen W. der Ölfelder zwecks Verringerung des Chemikalienverbrauchs. (Gas Age-Record **70**. 81—83. 91. 23/7. 1932. Laramie, Wyo.) SCHUSTER.

M. Dolch und **J. Kollwitz**, *Über die Reaktion von Wasserdampf an glühendem Koks. Ein Beitrag zur Oxydation der Kohle.* Bei der Umsetzung von glühendem Koks mit W.-Dampf ist sowohl die Berührungsdauer, als auch die Kohlenart von Einfluß auf die Art der entstehenden Gase. Bei Steinkohlenkoks überwiegt die Rk. nach der Gleichung $C + H_2O = CO + H_2$, bei Braunkohlenkoks die nach der Gleichung $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$. Bei Koks aus einem zwischen Braun- u. Steinkohlen liegenden Kohlentypus überlagern sich die Verhältnisse. Es ist daraus zu schließen, daß die Zus. der bei der Vergasung entstehenden Gase nicht nur von Temp. u. Berührungszeit, sondern auch von der Konst. des Kokses abhängig ist, was durch das Verh. der Kohlen bei der Oxydation bei gewöhnlicher Temp. bestätigt wird. (Braunkohle **31**. 607—10. 628—32. 645—49. 27/8. 1932. Halle a. d. S., Univ.) BENTHIN.

Léon Bertrand, *Das Erdöl in den französischen Besitzungen.* Geolog. Betrachtungen. Ausbeutemöglichkeiten u. Eigg. der einzelnen Vorkommen. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides **7**. 195—216. März-April 1932.) K. O. MÜLLER.

Wolfgang Grote und **Ernst Hundsdörfer**, *Raffination von Leuchtöl (Kerosen).* Polemik über die Arbeiten von DANAILA u. Mitarbeitern (C. **1930**. I. 1560. **1932**. I. 2663). An Hand eigener Verss. (Ausführung, tabellar. Zusammenstellung u. Bilder im Original) weisen Vff. nach, daß die Resultate genannter Autoren in keiner Weise bestätigt werden konnten. Photometr. Unterss. von Leuchtölen verschiedener Zus. ergaben sowohl bei Betrieb des Kosmosbrenners mit größtmöglicher Flammhöhe, wie auch bei Betrieb der LOUCHAIRE-Lampe bei niedriger u. gleichbleibender Flammhöhe bei weitem die besten Ergebnisse mit Prodd., die einer SO_2-Extraktion unterworfen worden waren. Darüber hinaus zeigen Vff., daß zumindest ebenso wichtig, wie die Leuchtstärke eines Leuchtöles, seine Eig. ist, rußfrei u. mit angenehmem Geruch zu brennen. (Petroleum **28**. Nr. 28. 9—14. 13/7. 1932.) K. O. MÜLLER.

Gotard, *Studien über die Alterungsneigung von Transformatorenölen.* Vf. wendet die Methode von WEISZ u. SALOMON zur Prüfung der Alterungsneigung von raffinierten Transformatorenölen u. ihrer Veränderungen während der Lagerung an. Die Verss. zeigten, daß die Öle unmittelbar nach der Raffination eine bessere Schlammkurve aufweisen als nach einer Lagerung während mehreren Tagen oder Wochen in Blechkannen oder Glasflaschen. Die Veränderungen in der Schlammkurve sind verschieden stark u. nicht regelmäßig, sie scheinen sowohl vom Raffinationsgrad u. dem Ursprung des Öles abzuhängen, als auch von der Lagerungsweise. Im allgemeinen altert das Öl in Glasflaschen rascher als in Blechkannen. (Congr. Graissage, Compt. rend. **1931**. 83—91.) K. O. MÜLLER.

E. Vellinger, *Über spektrale Veränderungen, die die Alterung von Mineralölen begleiten.* Vf. mißt die Veränderung des Adsorptionsspektrums von Mineralölen bei ihrer Alterung. Die Absorption der Schlammstoffe, die sich im Lauf der Alterung abscheiden, schwankt je nach der Herkunft u. dem Raffinationsgrad des Öles. Der ausgefällte Schlamm hat eine größere Absorptionskonstante als der in Öl gel. Schlamm, der durch Normalbenzin ausgeflockt wird. Hingegen verändert sich die Absorptionskonstante kaum im Laufe der Erhitzung. Vf. vermutet, daß diese beiden genannten Schlammprodd. nicht die gleiche Konst. haben. (Congr. Graissage, Compt. rend. **1931**. 128—31.) K. O. MÜLLER.

Rolf Steenhoff, *Eine Methode zur rationellen Ausnutzung von Automobilölen.* Regenerierung durch Entschlammen bei 60°, starkes Belüften bei 100° u. Zentrifugieren. (Teknisk Tidskr. **62**. 321—25. 20/8. 1932.) J. SCHMIDT.

A. Balada, *Der heutige Stand der Bewertung von Automobilölen und Benzinen.* Bericht über Erfahrungen u. Vorr. zur Prüfung bei den FANTO-WERKEN in Pardubic. (Chemický Obzor **7**. 79—84. 30/4. 1932.) MAUTNER.

Richard Hartner-Seberich und **Herbert Koch**, *Über die Verwendbarkeit der bei der Benzinsynthese nach Franz Fischer und Tropsch gewonnenen hochsiedenden Öle (Kogasin II) zum Betrieb von Dieselmaschinen.* Mit *Kogasin II* (über 220° siedende Anteile der nach FISCHER-TROPSCH, C. **1926**. I. 3192 gewonnenen KW-stoffe) u. einem Dieselmotorentreiböl wurden Leistungsverss. in einer kompressorlosen Dieselmaschine (Deutz M. A. H. 516) ausgeführt. Bei Unterlast verhielten sich beide Öle gleich. Bei Voll- u. Überlast ist das Kogasin II etwas überlegen. Die Abgase sind beim Kogasin II stets unsichtbar. Phys. Konstanten des Kogasin II (nach Abscheidung von etwa 7,5% Paraffin über Nacht im Eisschrank): $D.^{15}$ 0,776; 84,8% C u. 15,2% H (n-$C_{14}H_{30}$: C = 84,8%, H = 15,2%, ungesätt. KW-stoffe 5%, Flammpunkt 86 (PENSKY-MARTENS), Siedeanalyse: 212—300° 85% Destillat. (Brennstoff-Chem. **13**. 308—10. 15/8. 1932. Mühlheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

B. Karpiński, *Einfluß von Äthylalkohol auf die Selbstentzündungspunkte von Benzin.* (Vgl. C. **1932**. II. 480.) Es wurde der Einfluß von A. auf die Selbstentzündungstemp. von Bzn. im App. von JENTZSCH untersucht. Bestimmt wurde die Entzündungstemp. von reinen u. 0,08 Vol.-% $Pb(C_2H_5)_4$ enthaltenden Benzinen. Die Abhängigkeit der Entzündungstemp. von der zugeführten O_2-Menge ist in Kurven wiedergegeben. 0,08 Vol.-% $Pb(C_2H_5)_4$ vermindern zwar das Feld vorzeitiger Selbstentzündung des Bzn., beseitigen es aber nicht vollständig. *A.* hat eine ähnliche Wrkg. wie $Pb(C_2H_5)_4$, jedoch verschwindet das Gebiet der vorzeitigen Entzündung erst vollständig bei 60% A. u. darüber. (Przemysl Chemiczny **16**. 25—31. 1932.) SCHÖNFELD.

Heinz Sustmann, *Herstellung von festem Halbkoks aus rheinischen Braunkohlenbriketts und seine Verwendung in Fahrzeuggeneratoren.* Da die Verwendung von Braunkohlenbriketts bei Fahrverss. mit einer IMBERT-Gaserzeugeranlage ungünstige Er-

gebnisse (Rauch- u. Geruchsbelästigungen, Verunreinigung u. starke Abnutzung des Motors) geliefert hatte, wurden die Briketts zunächst im Al-Schwelapp., dann in einer Laboratoriumsdrehtrommel u. schließlich in einer Trommelschwelanlage für 300 kg Beschickung langsam (um die Festigkeit zu erhalten) geschwelt. Die Halbkoksbriketts wurden mit gutem Erfolg in einer Sauggasgeneratorenanlage, die mit reichlichen Staubabscheidungsvorr. versehen war, vergast. Um dem Halbkoks die Selbstentzündlichkeit zu nehmen, wurde er nach ROSIN gelöscht. (Brennstoff-Chem. **13**. 287—91. 1/8. 1932. Mülheim/Ruhr.) SCHUSTER.

Peter M. Mac Nair, *Verbrennung von Kohlenstaub in metallurgischen Öfen.* Besprechung der Verbrennungsbedingungen. (Foundry Trade Journ. **47**. 85—86. 11/8. 1932.) SCHUSTER.

H. Winter, *Die analytische Zerlegung der Kohle.* Beschreibung der Verff. zur Best. der *KW-stoffe* u. *Harze*, der *Humine* u. *Pflanzenreste*, der *Reaktionsfähigkeitszahl* u. der *Permanganatzahl* der Kohle, wie sie von engl. Forschern vorgeschlagen wurden. (Glückauf **68**. 756—59. 20/8. 1932. Bochum.) BENTHIN.

R. L. Cawley, *Bemerkung zur Heizwertbestimmung von aschereichen Kohlen.* Durch Flotationsreinigung mit organ. Lösungsmm. werden brennbare Anteile herausgel., so daß der auf Reinkohle berechnete Heizwert zu niedrig ausfällt. Deshalb sollen zur Flotation Lsgg. anorgan. Salze ($CaCl_2$) benutzt werden. (Fuel **11**. 302—03. Aug. 1932. Whitehaven.) SCHUSTER.

R. L. Cawley, *Bemerkung über die Verwendung verschiedener Lösungen zur Flotation von Kohlen im Laboratorium.* Die Ausbeuten wechseln mit der Natur der benutzten Lsgg. So gibt eine $CaCl_2$-Lsg. gleicher D. höhere Werte für den schwimmenden Anteil als ein Gemisch von CCl_4 u. Toluol. Dies hat seinen Grund in der verschiedenen Benetzungsfähigkeit. (Fuel **11**. 303. Aug. 1932. Whitehaven.) SCHUSTER.

Hans Broche und **Wolfram Scheer**, *Bestimmung kleinster Wassermengen in Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Motorenbenzol und Benzin.* Bei der Verwendung von A.-haltigen Motortreibstoffen darf zwecks Vermeidung von Entmischungen das Bzl. nur so viel W. enthalten, wie einer Sättigungstemp. von + 10° entspricht. Die Trübungspunktsmethode erfaßt nicht das im Bzl. suspendierte W. Vff. haben deshalb eine chem. Methode ausgearbeitet, die sich des Calciumhydrids bedient. Beschreibung der Vers.-Apparatur; Arbeitsvorschrift. Die Genauigkeit der Methode entspricht $^1/_2$° des Trübungspunktes. (Brennstoff-Chem. **13**. 281—85. 1/8. 1932. Essen.) SCHUSTER.

H. Kiemstedt, *Über die Verwendung von Quecksilber zur Untersuchung von Kraftstoffen und Lösungsmitteln auf korrodierenden Schwefel.* Quecksilber dient zum Nachweis u. zur Best. von freiem (korrodierendem) Schwefel in KW-stoffen. Man schüttelt 100 ccm KW-stoffe mit 2 ccm Hg 10 Min. u. zersetzt im abgetrennten Hg das gebildete HgS mit konz. HCl. Der entweichende H_2S wird in ammoniakal. Cd-Acetatlsg. oder direkt in eingestellter Jodlsg. aufgefangen. Der qualitative Nachweis lediglich durch die Schwärzung des Hg ist nicht sicher, da auch Peroxyde, z. B. aus Crackbenzinen oder aus den Reinigungsmitteln der Gefäße (Äther, Aceton) Schwarzfärbung hervorrufen. (Brennstoff-Chem. **13**. 310—12. 15/8. 1932.) J. SCHMIDT.

R. W. Strehlenert, Nol, *Herstellung eines Brennstoffes.* Ein Gemisch von Holzabfall u. Sulfitablauge wird einem Trocknungs- u. Verkohlungsprozeß unterworfen, wobei ein amorphes Prod. erhalten wird. (**Schwed. P. 70 033** vom 9/11. 1926, ausg. 19/8. 1930. **Zus. zu Schwed. P. 69 274; C. 1932. II. 1260.**) DREWS.

R. W. Strehlenert, Nol, *Brennstoff.* Das Verf. des Schwed. P. 69274 wird dahin abgeändert, daß Sulfitablauge in solcher Menge zugesetzt wird, daß der Geh. der Mischung an Trockensubstanz bis 25% herunter schwankt, worauf das Gemisch getrocknet u. gegebenenfalls auf 200° erhitzt wird, um das Ausgangsmaterial zu einem amorphen Brennstoff zu erhalten. Die nur zum Teil getrocknete Mischung wird brikettiert u. danach auf ca. 200° erhitzt, so daß ein wetterbeständiger Brikett erhalten wird. (**Schwed. P. 70 034** vom 20/3. 1928, ausg. 19/8. 1930. **Zus. zu Schwed. P. 69 274; C. 1932. II. 1260.**) DREWS.

Dorman, Long and Co. Ltd. und **Hugh Edward Powell**, Middlesbrough, England, *Herstellung von Halbkoks in Hochtemperaturöfen.* Man bringt die Kohle auf ein Bett von hartem Koks, mit dem die Ofensohle bedeckt wird u. verkokt bei Tempp. >1000° in kürzerer Zeit oder bei der üblichen Dauer von 700—1000°. Auf diese Weise backt der Halbkoks nicht an der Ofensohle fest. Die Unterlage wird mit der Charge entleert. (**E. P. 369 394** vom 30/3. 1931, ausg. 14/4. 1932.) DERSIN.

Gustav Hilger, Gleiwitz, O.-S., *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von stückigem, dichtem Halb- oder Ganzkoks aus verdichteten, bituminösen Brennstoffen, insbesondere Steinkohle, Braunkohle, Torf u. dgl.*, dad. gek., daß das durch eine heizbare Strangpresse bekannter Art verdichtete Schwelgut unter Vermeidung jeder Erschütterung einem an den Verdichtungsraum angeschlossenen heizbaren Schwel- oder Verkokungsraum zugeführt wird, in welchem das Brikettiergut durch eine Presse oder eine weitere Verdichtungsschnecke völlig verdichtet wird u. dann selbsttätig durch Öffnen u. Schließen eines Abschlußorgans in den Vorschwel- bzw. Vorverkokungsraum gelangt, in welchem dasselbe auf Schwel- bzw. Verkokungstemp. gebracht u. sodann über eine Austragsvorr. in einen Kanalofen geführt wird, welchen das Brikettiergut durchwandert, wobei dasselbe zu Halbkoks durchgeschwelt oder in Ganzkoks umgewandelt wird, worauf die Preßlinge kontinuierlich in eine unter einem inerten Sperrgas, beispielsweise Schwelgas, stehende Austragsvorr. fallen. (**D. R. P. 555 164** Kl. 10 a vom 13/1. 1929, ausg. 22/7. 1932.) Dersin.

Gas Light & Coke Co. und **Roland Hall Griffith**, London, *Druckhydrierung von Brennstoffen.* Bei der Hydrierung in Ggw. von Molybdänkatalysatoren unter Zusatz von Promotoren nach E. P. 349 991 (C. **1931**. II. 1803) soll H_2S oder eine H_2S liefernde Substanz zugesetzt u. die Menge so bemessen werden, daß ein Maximum an leichten KW-stoffen erhalten wird. Der H_2S liefernde Stoff kann S, CS_2 oder der Rohstoff selbst sein, wobei letzterer bei zu hohem S-Geh. mit S-freien Stoffen verd. werden kann. Die geeigneten Promotoren für den Mo-Katalysator sind Zusätze von *Si, B, Li, P* u. *Ca*. Eine besonders gute Ausbeute an leichten KW-stoffen erhält man z. B. bei Zusatz von 8 Tln. CS_2 auf 100 Teile *Schwelteer*. (**E. P. 370 909** vom 12/1. 1931, ausg. 12/5. 1932.) Dersin.

Heinrich Koppers Akt.-Ges., Essen und **Christian Johannes Hansen**, Essen-Rellinghausen, *Verfahren zum Entfernen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Kohlendestillationsgasen*, die weniger Ammoniak enthalten, als dem Verhältnis 3 Moll. NH_3 : 1 Mol. H_2S entspricht, mit Hilfe von Eisenthionatlsgg. unter begrenzter oder vollständiger Vorabscheidung des Ammoniaks u. nachfolgender Wiedereinführung desselben in das Verf. u. Regenerieren der ausgebrauchten Waschfll. mittels schwefliger Säure, dad. gek., daß beim indirekten Ammoniakverf. zunächst nur soviel Schwefelwasserstoff zusammen absorbiert wird, als $^2/_3$ der im Rohgas vorhandenen Ammoniakmengen entspricht, daß das restliche Ammoniak der Regeneriereinrichtung zugeführt u. daß der Überschuß an Schwefelwasserstoff in bekannter Weise durch Waschen des Gases mit einer Polythionatlsg. oder Thiosulfatlsg. unter Zusatz von schwefliger Säure entfernt wird. — Die Entfernung des das Verhältnis $3\ NH_3 : 1\ H_2S$ übersteigenden H_2S-Anteils soll mittels alkal. Lsgg. von *arseniger Säure* erfolgen. (**D. R. P. 552 289** Kl. 26 d vom 19/5. 1931, ausg. 10/6. 1932.) Dersin.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **George Michael Carvlin**, Pittsburgh, *Gewinnung von Salzen aus Gasreinigungsflüssigkeiten.* Die Fl., welche neben dem Salz eines Elementes der Sn-Gruppe noch eine entsprechende Verb. enthält, wird nach dem Konz. abgekühlt, wobei man solche Bedingungen einhält, unter denen nur das Salz, aber nicht die Verb. auskrystallisiert. So kann man z. B. Na-Thiosulfat gewinnen, ohne daß gleichzeitig die zum Reinigen verwendete As-Verb. ausfällt. (**E. P. 375 237** vom 10/2. 1932, ausg. 14/7. 1932. A. Prior. 12/2. 1931.) Drews.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Wassergas* aus Kohlestaub oder KW-stoffen u. W.-Dampf dad. gek., daß der hoch überhitzte Dampf oder dessen Gemisch mit Wassergas nicht nur in den ersten Teil des Rk.-Raumes, sondern ständig auch über eine gewisse Länge des Rk.-Raumes geleitet wird. (**Poln. P. 13 520** vom 10/7. 1929, ausg. 5/6. 1931. **Zus. zu Poln. P. 12 306; C. 1932. I. 3925.**) Schönfeld.

N. V. Nieuwe Octrooi Maatschappij, Haag, übert. von: **Myron Wisley Colony** und **Petroleum Conversion Corp.**, Los Angeles, *Crackverfahren.* Das Öl wird verdampft u. in Ggw. eines neutralen, erhitzten Trägergases bei Tempp. > 900° F. gecrackt. Das h. Crackprod. wird mit dem Rohöl gewaschen. Dabei wird der Verdampfungsgrad des Rohöles durch den Zusatz einer bestimmten Menge des h., neutralen Trägergases reguliert. Das Gas-Dampfgemisch wird dann durch fraktionierte Kondensation in Leicht- u. Schweröle zerlegt u. das Gas im Kreislauf zurückgeführt. (**E. P. 367 728** vom 24/8. 1931, ausg. 17/8. 1932. A. Prior. 9/9. 1930. **F. P. 722 729** vom 9/9. 1931, ausg. 24/3. 1932. A. Prior. 9/9. 1930.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Jean D. Segny**, *Crackverfahren.* Das Öl wird in 2 Stufen gespalten, indem das in der 1. Stufe im Verdampfer fl. ge-

bliebene Öl u. das Rücklauföl des Dephlegmators in einer 2. Stufe erneut der Crackung unterworfen wird, wobei hier die Druck- u. Temp.-Bedingungen andere u. dem Ausgangsstoff angepaßt sind. Das Dephlegmat der 2. Stufe wird in die Crackschlange zurückgeführt. Ein Teil des Dephlegmates der 1. Stufe dient als Dephlegmierfl. in beiden Dephlegmierkolonnen. (**A. P. 1 854 073** vom 16/3. 1923, ausg. 12/4. 1932.) Ders.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **William R. Howard**, V. St. A., *Crackverfahren.* Man leitet das zu spaltende Öl unter Druck, so daß Verdampfung nicht eintreten kann, durch eine Rohrschlange, die auf Spalttemp. erhitzt ist, u. dann in eine Verdampfungskammer, die durch eine nicht bis zum oberen Ende reichende Scheidewand in 2 Abteile unterteilt ist. In die eine Abteilung tritt das Rohöl aus den Crackrohren, um dort zu verdampfen. Die Dämpfe gehen zu einem Dephlegmator u. Kühler. Das Rückflußkondensat des Dephlegmators wird unter Zusatz des Rohöles in die andere Abteilung des Verdampfers u. von dort zu den Crackrohren geführt. (**A. P. 1 857 445** vom 1/9. 1922, ausg. 10/5. 1932.) Dersin.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Eugene C. Herthel**, V. St. A., *Gewinnung von Leichtölen bei Crackverfahren.* Das Gasolinkondensat u. das Restgas werden in einem unter geringem Druck stehenden Behälter gesammelt u. von hier mittels Pumpen in der Weise in einen unter 7—21 at stehenden Wäscher geleitet, daß das Gasolin im Gegenstrom zu dem aufsteigenden Gas herabrieselt u. aus dem Gas kondensierbare Verbb. auswäscht. Gas u. Gasolin werden gesondert abgezogen. Ersteres wird dann nochmals in einer Rektifiziervorr. erhitzt u. von Gas befreit, ehe es entspannt wird. (**A. P. 1 859 967** vom 16/12. 1929, ausg. 24/5. 1932.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Warren F. Faragher**, V. St. A., *Herstellung von Spaltkatalysatoren für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen.* Man reduziert fein verteilte Metalloxyde mit aktiviertem *Wasserstoff*, der teilweise einatomig durch elektr. Entladungen zwischen *Wolfram*elektroden oder durch Einw. von α-Teilchen geworden ist. (**A. P. 1 865 180** vom 15/6. 1931, ausg. 28/6. 1932.) Dersin.

Harold S. Bell, Summit, *Destillation von Erdölen.* 2 Verdampferkessel sind so miteinander verbunden, daß aus dem einen gefüllten Kessel das Öl abgezogen u. durch Wärmeaustauscher u. Heizröhren zum Kessel zurückgeleitet wird, in welchem dann die Dest. stattfindet, während der andere Kessel in der Zwischenzeit gereinigt u. wieder neu gefüllt wird. (**A. P. 1 836 061** vom 20/1. 1927, ausg. 15/12. 1931.) Walther.

C. A. Vedenski, Brüssel, *Destillation von Kohlenwasserstoffölen.* Die Dest. erfolgt in 2 Phasen, indem das Öl zuerst durch Einleiten h. Dämpfe erhitzt u. dann durch Berührung mit einem Bad von geschmolzenem Metall weiter beheizt wird. (**Belg. P. 360 672** vom 16/5. 1929, Auszug veröff. 20/11. 1929.) Dersin.

Filtrol Co. of California, V. St. A., übert. von: **Walter S. Baylis**, V. St. A., *Raffination von Mineralölen.* Man mischt das zu behandelnde Öl mit einem bereits in der 2. Stufe verwendeten Absorptionston, erhitzt u. rührt im hohen Vakuum unter Einblasen von W.-Dampf, um die Hauptmenge der Verunreinigungen zu absorbieren u. unerwünschte leichte Anteile zu entfernen. Das Öl wird dann abfiltriert u. erneut mit frischem Ton in der gleichen Weise behandelt, bis ein Öl der gewünschten Viscosität erhalten wird. (**A. P. 1 849 653** vom 14/10. 1926, ausg. 15/3. 1932.) Dersin.

Gray Processes Corp., Newark, V. St. A., übert. von: **Harry Pease**, V. St. A., *Raffination von Crackgasolin.* Das in einer Crackanlage in Dampfform aus der Dest.-Kolonne austretende Gasolin wird durch eine Schicht Fullererde unter dem bestehenden Druck hindurchgeleitet. Die hier gebildeten fl. Polymerisate ungesätt. KW-stoffe werden in den Verdampfer zurückgeleitet, während die gereinigten Gasolindämpfe zur Kondensation gebracht werden. Um die Lebensdauer der Reinigungsmasse zu erhöhen, wird von Zeit zu Zeit der Druck hinter der Reinigungsmasse auf n. Druck entspannt. Dadurch werden die Verunreinigungen herausgetrieben. (**A. P. 1 858 110** vom 7/7. 1927, ausg. 10/5. 1932.) Dersin.

Guy C. Rowden, Watson, *Raffinieren von Benzinen.* Dest.- oder Spaltbenzine werden mit einer Menge konz. H_2SO_4, die größer ist, als die zur Entfernung der mit konz. H_2SO_4 entfernbaren Verb. erforderliche, in einer Zentrifugalpumpe gemischt. Der entstandene Säureschlamm u. die überschüssige Säure werden dann in 2 Absetzgefäßen, einer Filterpresse u. endlich mit Hilfe von gebrauchter Bleicherde aus dem Benzin ausgeschieden, welches dann noch mit Natronlauge, Hypochloritlsg. u. nochmals Natronlauge behandelt wird. (**A. P. 1 845 723** vom 15/4. 1929, ausg. 16/2. 1932.) Wal.

[russ.] **Alexander Flawjanowitsch Dobrjanski**, Analyse der Erdölprodukte. 2. Aufl. Moskau-Leningrad: Wiss.-Techn. Erdölverlag 1932. (372 S.) Rbl. 5.25.
[russ.] **Konstantin Iljitsch Nogin**, Teer- u. Pechverkokung. 2. Aufl. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (215 S.) Rbl. 2.50.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard, *Über photographische Empfindlichkeit, latentes Bild und Entwicklung.* Krit. Zusammenfassung. Unterss. der Photoleitfähigkeit, des photogalvan. Effektes u. der Lichtabsorption führen übereinstimmend zu der Auffassung, daß der photograph. Primärprozeß in einem Übergang eines Elektrons vom Br- zum Ag-Ion besteht. Die WEIGERTsche Micellartheorie wird vom Vf. abgelehnt. Bezüglich der für den Primärprozeß maßgebenden energet. Verhältnisse vgl. SHEPPARD u. VANSELOW (C. **1932**. I. 2671). — Bezüglich Reifungskeimtheorie, Schwefelsilberkeimen u. „Ursilber" vgl. C. **1931**. II. 2959. Es ist weit mehr die Beschaffenheit der Zwischenschicht zwischen metall. Ag u. unzersetztem Halogensilber als die Größe der Keime für die Entwickelbarkeit maßgebend. Der Einfluß der Beschaffenheit dieser Zwischenschicht (der Anordnung der Photosilberatome) wird auch durch die neueren Unterss. über Hemmung der Sensibilisierung u. Entw. bewiesen. Bei den meisten photograph. Rkk. scheint die Adsorption der Primärprozeß zu sein, an den sich meist Komplexbldg. u. je nach der inneren Stabilität des Komplexes u. den äußeren Bedingungen Zers. des Komplexes (wie beim Entwicklungsprozeß) oder Hemmung der Rk. $Ag^+ \longrightarrow Ag$ bzw. Einleitung (Beschleunigung) der Rk. $Ag \longrightarrow Ag^+$ anschließt. BECQUEREL-, HERSCHEL- u. WEIGERT-Effekt werden vom Standpunkt der photoelektr. Theorie des latenten Bildes diskutiert. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 13—28. 1932. Kodak Res. Lab.) LESZYNSKI.

A. G. Smekal, *Latentes Bild und Krystallstruktur.* Die topochem. Bedingungen latenter Bilder werden für eine Modellsubstanz ausführlich analysiert. Als Modellsubstanz wird Steinsalz gewählt, da Alkalihalogenidkrystalle sich sowohl in opt., als auch in mechan. Hinsicht einfacher verhalten als die Silberhalogenide. Da die Eigenabsorption des Steinsalzgitters im SCHUMANN-Ultraviolett gelegen ist, die Erzeugung eines latenten Bildes (auf photochem. gebildete Na-Atome zurückführbare Gelbfärbung des Krystalles) aber bereits im Luftultraviolett gelingt, war anzunehmen, daß die lichtelektr. Wrkg. nicht am idealen Krystallgitter angreift, sondern an Störungsstellen des Krystalls (innere u. äußere Oberflächen, Lockerstellen). Der Beweis hierfür ergab sich aus der Abhängigkeit der Stärke des latenten Bildes von der mechan. Vorbehandlung des Krystalles. Eine analoge Abhängigkeit von der therm. Vorgeschichte beweist, daß die lichtelektr. Ausscheidung der Na-Atome im Krystall vorwiegend in der Nachbarschaft von Verunreinigungsatomen stattfindet. Durch Koagulation der die Farbzentren bildenden, an Krystallbaufehlern adsorbierten Na-Atome zu ultramikroskop. auflösbaren Solteilchen können die Krystallbaufehler u. damit der Zusammenhang der Farbzentren mit den mechan. u. chem. Störungsstellen sichtbar gemacht werden. Aus dem Temp.-Gesetz des elektr. Dunkelleitvermögens ergibt sich, daß Störungsstellen der gleichen Beschaffenheit wie in Alkalihalogeniden auch in den Silberhalogeniden vorhanden sind. Für die n. photograph. Lichtempfindlichkeit wird die Notwendigkeit eines Vorganges gefolgert, der — bei primärer Lichtabsorption im regelmäßigen Gitter — ohne meßbare Elektrizitätsbewegung eine Stabilisierung der Ag-Ausscheidung an den Krystallbaufehlern herbeiführt. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 34—43. 1932. Halle, Inst. f. theoret. Physik.) LESZYNSKI.

R. Hilsch und **R. W. Pohl**, *Über den photochemischen Elementarprozeß in einfachen Krystallen und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes.* (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 29—33. 1932. — C. **1932**. I. 775.) LESZYNSKI.

F. Weigert, *Die Micellartheorie des photographischen latenten Bildes.* (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 43—52. 1932. — C. **1932**. I. 618.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Der photographische Reifungsprozeß.* Vf. weist auf die Beeinflussung des Reifungsprozesses hin, die dieser durch Art, Zahl u. Besetzung der Halogensilberlockerstellen durch selektiv adsorbierte Fremdstoffe erfährt. (Photogr. Korrespondenz **68**. 149. Aug. 1932.) FRIESER.

J. Mitchell und **S. O. Rawling**, *Die Verbindung von Silberionen mit Gelatine in Gegenwart von Silberhalogeniden.* Bei der Ausarbeitung einer sich an die LANGsche Methode (vgl. C. **1925**. I. 2637) anlehnenden Methode zur Best. geringer Mengen l.

Bromide in photograph. Emulsionen wurden größere Mengen freier Br-Ionen erhalten, als zu erwarten gewesen wäre. Die Ergebnisse sprechen für eine Rk. der Ag-Ionen mit Gelatine u. für die Bldg. eines Gelatine-Ag-Komplexes auch in Ggw. überschüssiger, l. Halogensalze. Gestützt wird diese Annahme durch das Ausbleiben des Effektes bei Jodiden u. durch das stärkere Auftreten bei Chloriden. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 56—63. 1932. London, Res. Lab. Ilford Ltd.) LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und **E. P. Wightman**, *Feuchtigkeit und photographische Empfindlichkeit.* Unters. der Wrkg. von Luft verschiedenen Feuchtigkeitsgch. (50—100%), der Wrkg. einer kurzen Behandlung mit W.-Dampf u. der Wrkg. einer anschließenden Trocknung auf das latente Bild u. die Empfindlichkeit photograph. Emulsionen. Feuchtigkeitsveränderungen beeinflussen das latente Bild nur wenig, während die Empfindlichkeit durch Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 100% auf die Hälfte herabgesetzt wird. Stetige Werte werden nach etwa 40 Min. erreicht, was mit den Quellungs- bzw. Entquellungszeiten vergleichbar ist. Durch Trocknung wurde die volle Empfindlichkeit zurückgewonnen. Bei kurzer Behandlung mit W.-Dampf sank die Empfindlichkeit in einzelnen Fällen bis auf etwa $^1/_{100}$ des ursprünglichen Wertes u. wurde durch Trocknen meist nicht vollständig wieder zurückgewonnen. Der Grad der Wiederherst. der Empfindlichkeit scheint abhängig zu sein von der Art der Emulsion, der Intensität u. Zeit der Dämpfung u. der Methode der Nachtrocknung. Zur Deutung der beobachteten Effekte werden die folgenden Arbeitshypothesen diskutiert: Desensibilisierung bzw. Resensibilisierung: 1. durch Verminderung bzw. Wiederherst. der Gelatine- u. AgBr-Krystalle, 2. teilweise umkehrbare Verschiebung von Empfindlichkeitskeimen, 3. teilweise umkehrbare Wrkg. auf Antisensibilisatoren der Gelatine, 4. etwaige Einflüsse auf Elektronenübergänge bzw. Photoströme. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 157—63. 1932. Rochester, Kodak Res. Lab. Comm. Nr. 476.) LESZYNSKI.

J. Narbutt, *Die ausbleichende Wirkung des Wasserstoffperoxyds auf die photographische Schicht.* H_2O_2 zerstört neben den Empfindlichkeitskeimen auch eine latente Vorbelichtungsschwärzung, so daß ein HERSCHEL-Effekt in Ggw. von H_2O_2 nicht zu beobachten ist. Eine hinreichend lange Einw. von H_2O_2 auf eine unbelichtete Platte ergibt nach der Entw. eine völlig helle, von einem dunklen Rand umsäumte Stelle, deren Entstehung darauf beruht, daß die durch Einw. des H_2O_2 entstehende Schwärzung sogleich durch das H_2O_2 vernichtet wird. Es wurden Verss. angestellt, mit H_2O_2 aus gewöhnlichen Handelsplatten möglichst Empfindlichkeitskeim-freie Platten herzustellen, die sich gut mit Ag-Ionen sensibilisieren lassen. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** [1931]. 212. 1932. Odessa.) LESZYNSKI.

E. R. Bullock, *Über die selbständige Verstärkung des latenten Bildes zwischen Belichtung und Entwicklung.* Vf. konnte die Verstärkung des latenten Bildes beim Lagern nach der Belichtung an einer großen Zahl von Emulsionen unter den verschiedenen Bedingungen beobachten u. machte eine Verallgemeinerung des Effektes wahrscheinlich. Die lineare Beziehung zwischen der Dichtezunahme beim Lagern der belichteten Platte u. dem log. des Alters des latenten Bildes wurde bis zu einer Zeit von 100 Min. bestätigt, wenn diese von der Mitte zwischen Anfang u. Ende der Belichtung gemessen wurde. Die Größe der Verstärkung ist von der Wellenlänge u. der Art der Belichtung unabhängig, steigt aber mit steigender Empfindlichkeit der Emulsion. Auch wurde eine Abhängigkeit von der Art der Entw. u. dem Gammawert gefunden. (Science Ind. photographiques [2] **3**. 201—06. 241—44. Juli 1932. Kodak Lab.) FRIESER.

T. R. Wilkins, *Das Ansprechen der verschiedenen photographischen Emulsionen auf α-Teilchen.* (Vgl. C. **1932**. I. 1474.) Die Schwärzungsformel ist vom Vf. abgeleitet worden u. für die verschiedenen photograph. Emulsionen angewandt worden. Für einen gegebenen Wert der Expositionszeit sind die Schwärzungen längs der Platte proportional der Anzahl der α-Teilchen. (Physical Rev. [2] **40**. 130—31. 1/4. 1932. Rochester-Univ.) G. SCHMIDT.

Alexander J. Prileshaëff, *Über die Bereitung einer Bromsilberpapieremulsion.* Vf. beschreibt eingehend die Herst. einer Bromsilberpapieremulsion in großem Maßstab. (Photogr. Korrespondenz **68**. 150—52. Aug. 1932.) FRIESER.

J. Rovirosa Guasch, *Photographische Entwickler und ihre chemische Konstitution.* Übersicht. (Afinidad **12**. 468—72. Juli 1932.) R. K. MÜLLER.

Wandelt, *Einiges über Vergrößerungsarbeiten.* Vf. bespricht die Anpassung des Positivmaterials an das Negativ u. die Beeinflussung von Gradation u. Belichtungsspiel-

raum durch die Entw. Der Einfluß des Kondensors bei der Vergrößerung wurde untersucht. (Photogr. Industrie **30**. 772—74. 3/8. 1932.) FRIESER.

J. Eggert, *Kurzer Überblick über den Stand der Farbenkinematographie.* Kurze systemat. Übersicht über die wichtigsten Verff. der Farbenkinematographie. Eine Tafelbeilage enthält Filmproben der folgenden Verff.: Pathécolor, Technicolor, Kodachrom, Multicolor, Ufacolor, Sirius, Busch, Cinécolor, Spicer, Agfacolor. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** (1931). 214—21. 1932. Leipzig, Mitt. aus d. wiss. Zentrallab. d. photograph. Abt. d. I. G. FARBENIND. (AGFA).) LESZYNSKI.

G. Grote, *Neues in der Farbenphotographie.* Überblick über neuere Veröffentlichungen u. Patente über Farbenphotographie u. Kinematographie. (Photogr. Korrespondenz **68**. 141—44. Aug. 1932.) FRIESER.

T. Thorne Baker, *Das Spicer-Dufay-Verfahren in der Farbenkinematographie.* (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** (1931). 230—33. 1932. London. — C. **1932**. I. 2415.) LESZYNSKI.

Sedlaczek, *Neuerungen im Chromatverfahren.* Vf. berichtet über einige Neuerungen u. neuere Anwendungsmöglichkeiten des Bichromatverf. (Photogr. Industrie **30**. 729—31. 20/7. 1932.) FRIESER.

Felix Formstecher, *Die Fortschritte der Sensitometrie im Jahre 1931.* (Vgl. C. **1932**. I. 172.) (Photogr. Korrespondenz **68**. 85—90. 108—09. 124—26. 144—46. 1932.) FRIESER.

E. Goldberg, *Deutscher Vorschlag zur sensitometrischen Normung.* Von dem deutschen Normenausschuß für Phototechnik wird zur Empfindlichkeitsbest. als Lichtquelle eine Wolframlampe mit Tageslichtfilter vorgeschlagen. Zur Lichtschwächung soll ein Stufenkeil verwendet werden u. die Belichtungszeit $^1/_{20}$ Sek. betragen. Es soll optimal mit einem Mentholhydrochinonentwickler entwickelt werden. Als Kennzeichen der Empfindlichkeit wird diejenige Belichtung angegeben, welche eine Schwärzung von 0,1 über dem Schleier erzeugt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **31**. 81—83. Juli 1932.) FRIESER.

W. Dziobek, *Über die Verwendbarkeit der Wolfram-Vakuumlampe zu sensitometrischen Messungen.* Die Unterss. des Vfs. ergaben, daß die Wolframvakuumlampe eine für sensitometr. Zwecke genügende Konstanz u. Reproduzierbarkeit der Werte für Lichtstärke u. Farbtemp. besitzt. Die Abhängigkeit der wahren Energie des Glühdrahtes von der der Durchschnittstemp. des Fadens entsprechenden sind gering u. können vernachlässigt werden. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **31**. 96—104. Juli 1932.) FRIESER.

R. Luther, *Normung von Negativmaterial für bildmäßige Aufnahmen. Erläuterungen zu dem deutschen Vorschlag.* Vf. behandelt die Ausführung der Empfindlichkeitsbest. nach dem Vorschlag des deutschen Normenausschusses für Phototechnik, bespricht eingehend die nötigen Hilfsmittel u. diskutiert die möglichen Fehler. Die Wahl derjenigen Belichtung als Merkmal der Empfindlichkeit, die bei optimaler Entw. eine Schwärzung von 0,1 über dem Schleier erzeugt, wird durch ausführliche sensitometr. Unterss. einer großen Anzahl verschiedener Plattenfabrikate begründet. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **31**. 83—95. Juli 1932.) FRIESER.

Felix Formstecher, *Eine neue Methode zur Detailmessung im Aufsichtsbild.* Vf. berechnet aus den von A. W. LUNATSCHARSKY (C. **1931**. II. 1094) erhaltenen Werten für die Detailwiedergabe in Aufsichtsbildern die von GOLDBERG benutzten Ordinaten der Detailkurve. Als optimaler Wert ergab sich für die Lichter Dt = 0,06, u. es zeigt sich, daß auch Papiere mit Dt = 0,15 bei entsprechendem Negativcharakter verarbeitet werden konnten. Das von GOLDBERG geforderte Minimaldetail von 0,04 stellt also einen in der Praxis nie erreichten Idealfall dar. (Photogr. Industrie **30**. 488—89. 11/5. 1932.) FRIESER.

Full-Tone Process Co., Cleveland, Amerika, *Linsenraster zur Herstellung von Autotypien.* Zu dem Ref. 1 849 036; C. **1932**. I. 2920 ist nachzutragen, daß die Linsen des Rasters in Vieleckform abgeschnitten sind. (**D. R. P. 525 792** Kl. 57 d vom 15/9. 1928, ausg. 28/5. 1931.) GROTE.

Pierson, Manuel des procédés photomécaniques de reproductions en noir et en couleurs. Paris J.-B. Baillière et fils 1932. (435 S.) Cart.: 30 fr.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 23. September 1932.