

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band II.

Nr. 18.

2. November.

Geschichte der Chemie.

—, *Prof. Carl Bosch*. Kurzer Lebenslauf. (Journ. Soc. chem. Ind. **51**. 724. 26/8. 1932.) LORENZ.

—, *Heinrich Ley zum 60. Geburtstag am 3. August 1932*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **31**. 105—06. Sept. 1932.) RÖLL.

Osc. Knoblauch, Carl von Linde zum 11. Juni 1932. Geleitwort zum Jubiläumshäft anlässlich des 90. Geburtstages von CARL VON LINDE. (Ztschr. techn. Physik **13**. 250—52. 1932. München.) SKALIKS.

F. Haber, Zum sechzigsten Geburtstage von Richard Willstätter. (Naturwiss. **20**. 601—02. 12/8. 1932.) BERGMANN.

Rudolf Pummerer, Vierzig Forscherjahre Richard Willstätters. Alkaloidarbeiten, Arbeiten über Chinoide, über Benzoltheorie, über katalyt. Hydrierung, über Naturstoffe. (Naturwiss. **20**. 602—08. 12/8. 1932. Erlangen.) BERGMANN.

L. Zechmeister, Die Forschungen Richard Willstätters auf dem Gebiete der Carotinoide. Blattcarotinoide, Algencarotinoide, Uneinheitlichkeit der Carotinoide, Lycopin, Tiercarotinoide, Polyenstruktur, Beziehung zu anderen Körperklassen, physiolog. Funktion. (Naturwiss. **20**. 608—12. 12/8. 1932. Pécs, Ungarn.) BERGMANN.

R. Robinson, Richard Willstätters Untersuchungen über Anthocyane. Konst.-aufklärung. Isolierungsmethoden. Übersicht der wichtigsten Individuen. (Naturwiss. **20**. 612—18. 12/8. 1932. Oxford, Univ.) BERGMANN.

F. Mayer, Richard Willstätter zum 60. Geburtstag. Überblick über Leben u. Arbeit des Forschers. (Chem.-Ztg. **56**. 641. 13/8. 1932.) R. K. MÜLLER.

M. Pirani, Wilhelm Ostwald zum Gedächtnis. Nachruf. (Glastechn. Ber. **10**. 409—11. Aug. 1932.) SALMANG.

Paul Günther, Wilhelm Ostwald. (Angew. Chem. **45**. 489—96. 23/7. 1932. Berlin.) LESZYNSKI.

Santiago A. Celsi, Wilhelm Ostwald und die analytische Chemie. Vortrag. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica **21**. 126—32. April/Mai 1932.) WILLST.

—, *Wilhelm Ostwald*. Nachruf. (Anales Asoc. quim. Argentina **20**. 5—7. Jan.-Febr. 1932.) WILLSTAEDT.

Hermann Fühner, Die erregende Wirkung des Alkohols. Zum 100. Geburtstage des rheinischen Pharmakologen Carl Binz am 1. Juli 1932. Die Ansicht von BINZ, daß der A. nervöse Zentren direkt erregen oder in ihrer Erregbarkeit steigern kann, besteht zu Recht. Die Vorstellung SCHMIEDEBERGS, daß der A. u. die ihm verwandten Narkotika lediglich zentralführende Wrkg. besitzen, ist heute nicht mehr aufrecht zu erhalten. (Dtsch. med. Wehschr. **58**. 1041—43. 1/7. 1932. Bonn, Univ.) FRANK.

Paul Günther, Sadi Carnot. (Metall-Wirtschaft **11**. 474—75. 26/8. 1932. Berlin.) LESZYNSKI.

R. Plank, Nicolas Léonard Sadi Carnot. Zum 100. Todestag des Entdeckers des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **76**. 821—22. 20/8. 1932. Karlsruhe.) LESZYNSKI.

—, *Sadi Carnot, 1795—1832*. Ein kurzer Abriss seines Lebens anlässlich des 100. Todestages am 24/8. 1932. (Nature **130**. 266—67. 20/8. 1932.) SCHNURMANN.

H. W. Blood Ryan, William Crookes — Der Mann und sein Werk. 1832—1919. (Chem. News **144**. 387—96. 17/6. 1932.) SKALIKS.

Nicholas Knight, Sir William Crookes. Persönliche Erinnerungen. (Chem. News **144**. 406—07. 17/6. 1932. Iowa, U.S.A., Cornell College. Dept. of Chemistry.) SKAL.

Ingo W. D. Hackh, Der vierte Zustand der Materie. Eine Würdigung von Sir William Crookes Leistungen für die moderne Physik. CROOKES Konzeption des „vierten Zustands“ der Materie ist durchaus modern, wenn man dafür „angeregter Zustand“ einsetzt. Die damit zusammenhängenden Erscheinungen werden besprochen. (Chem.

News 144. 400—04. 17/6. 1932. San Francisco [Cal.], College of Physicians and Surgeons.) SKALIKS.

James Bell, *Lavoisier, Priestley und Black*. Es wird auf einige bisher übersehene Briefe von LAVOISIER an BLACK aufmerksam gemacht, die das Verhältnis von LAVOISIER zu PRIESTLEY in günstigerem Lichte zeigen als bisher angenommen. (Chem. News 145. 119—20. 26/8. 1932. Dublin, Trinity College. Physiolog. Lab.) SKALIKS.

—, *Henry Le Chatelier*. Lebenslauf u. Entw. der Arbeiten des bekannten französ. Physikochemikers. (Technique mod. 24. Nr. 17. Transact. 15. 1/9. 1932.) R. K. MÜ.

Günther Bugge, *Probleme der Geschichte der Naturwissenschaften und der Technologie*. Betrachtungen zum gegenwärtigen Stand der Geschichte der Naturwissenschaften, speziell der Chemie u. den Möglichkeiten ihres Einbaues in den akadem. Unterricht. (Journ. chem. Education 9. 1567—75. Sept. 1932. Konstanz.) R. K. MÜ.

Moses Gomberg, *Chemische Leistungen eines Jahrzehnts und die Beziehung zwischen theoretischer und angewandter Chemie*. (Ind. engin. Chem. News Edition 10. 167—68. 10/7. 1932. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) SKALIKS.

Adolf Reifenberg, *Über den Ursprung des Henkelkreuzes als Symbol des Venussternes und des Kupfers. Ein Beitrag zur antiken Astronomie, Alchemie und Numismatik*. In der Frühzeit sind Cu-Barren in Form von Doppelaxten ausgeprägt worden. Die zur „zypr. Fabrikmarke“ für Cu gewordene Doppelaxt ist im Laufe der Zeit zum Henkelkreuz (♀) entwickelt worden. Durch die Identifizierung der Planeten mit Metallen ging dieses Zeichen vom Cu auf die Venus über. (Chem.-Ztg. 56. 661—62. 20/8. 1932. Jerusalem.) R. K. MÜLLER.

Mary Elvira Weeks, *Die Entdeckung der Elemente. XI. Einige Elemente, die mit Hilfe von Kalium und Natrium isoliert wurden: Zirkonium, Titan, Cer und Thorium. XII. Weitere Elemente, die mit Hilfe von Kalium und Natrium isoliert wurden: Beryllium, Bor, Silicium und Aluminium. XIII. Einige spektroskopische Entdeckungen. XIV. Das periodische System der Elemente. XV. Von Mendelejew vorausgesagte Elemente.* (X. vgl. C. 1932. II. 650.) (Journ. chem. Education 9. 1231—43. 1386—1412. 1413—34. 1593 bis 1604. 1605—19. 1932. Lawrence, Univ. of Kansas.) LESZYNSKI.

Fritz-Erdmann Klingner, *Die Entdeckung der Doppelbrechung des Lichtes am Kalkspat. (Ein Beitrag zur Geschichte der Mineralogie.)* Es wird darauf hingewiesen, daß in der neueren Literatur das Verdienst des Dänen BARTHOLINUS um die Entdeckung der Doppelbrechung des Lichtes in Vergessenheit zu geraten scheint. HUYGENS konnte schon weiterbauen auf dem, was BARTHOLINUS geschaffen hatte. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. Abt. A. 83. 325—27. Aug. 1932. Leoben.) SKALIKS.

L. Rosenthaler, *Entdeckung und Erfindung von Arzneimitteln*. Geschichtlicher Rückblick. (Pharmaz. Presse 37. Wiss. prakt. Heft. 61—64. Mai 1932.) P. H. SCHULTZ.

R. Winderlich, *Die Woulfesche Flasche*. Das Prinzip der WOULFESchen Flasche, die Kondensation von Dest.-Prodd. in vorgelegtem W., wird von PETER WOULFE schon 1767 erwähnt, der auch einige Ausführungsformen beschreibt. Die dreifach tubulierte Flasche wurde von JOH. CARL WILKE schon 1782 verwendet. (Chem.-Ztg. 56. 681. 27/8. 1932. Oldenburg.) R. K. MÜLLER.

Otto Vogel, *Zur Geschichte der Emailindustrie*. Über die Geschichte der Emailindustrie in England. (Emailwaren-Ind. 9. 267—69. 26/8. 1932. Düsseldorf-Oberkassel.) SALMANG.

Rudolf Hundt, *Mittelalterliche Kalkbrennereien in Ostthüringen*. (Tonind.-Ztg. 56. 686—88. 4/7. 1932.) SALMANG.

Walther Scheidig, *Andreas Friedrich Sang. Fürstlich Weimarerischer Hofglasschneider (Erfurt — Weimar — Ilmenau)*. (Glastechn. Ber. 10. 382—86. Juli 1932. Weimar.) SALM.

Ruppig, *Zucker als Hilfsmaterial in der Bauindustrie*. Hinweis darauf, daß dieses Hilfsmittel auch im Mittelalter von den alten Baumeistern der deutschen Münster benutzt worden sein dürfte, indem sie „Wein“ (Traubensaft) zum Anrühren von Kalk u. Mörtel verwendeten. (Chem.-Ztg. 56. 503. 25/6. 1932.) PANGRITZ.

G. Tammann, *Zur Entwicklung der Metallkunde*. Histor. Darst. der Entw. der der Metallkunde an ausgewählten Beispielen aus Altertum u. Neuzeit. (Naturwiss. 20. 1—6. 1/1. 1932. Göttingen.) DÜSING.

Haller, *Die Entwicklung des Zeugdruckes*. Fortsetzung u. Schluß zu C. 1932. II. 3. 7 verschiedene Perioden werden charakterisiert. (Melliands Textilber. 13. 322—24. 377—78. 433—35. August 1932.) SÜVERN.

Otto Johannsen, *Peder Månssons Beschreibung des Zeugdruckes*. Die Beschreibung stammt aus den Jahren 1508—24. (Monatsschr. Textil-Ind. 47. 142—43. Juli 1932.) SÜVERN.

Walther Zimmermann, *Zum Gedächtnis Andreas Siegmund Marggrafs (1709 bis 1782), des Entdeckers des Rübenzuckers*. Würdigung anlässlich seines 150. Todestages. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 72. 429—30. 5/8. 1932.) TAEGENER.

C. P. van Hoek, *Die Geschichte der Standöle*. (Geillustreerd Schildersblad 83. 1021—22. 1045—46. 1065—66. 23/3. 1932. Sep.) SCHÖNFELD.

—, *Geschichte der Pergamentpapierfabrikation*. (Wehbl. Papierfabr. 63. Sonder-Nr. 23 A. 37—41. Nr. 30. 570—72. 675—79. 1932.) FRIEDEMANN.

Wilh. Pieper, *Georgius Agricola über Vorkommen und Verwendung von Erdöl in Deutschland*. Geschichtlicher Rückblick auf die deutschen Erdölvork. in den Jahren um 1550. (Kali 26. 214—15. 1/9. 1932.) K. O. MÜLLER.

Erich Stenger, *Ursprung des Wortes „Photographie“*. Die früheste Anwendung des Wortes „Photographie“ läßt sich in der Vossischen Zeitung vom 25/2. 1839 nachweisen. V. macht es wahrscheinlich, daß diese Bezeichnung den Astronomen J. H. MAEDLER zum Urheber hat. (Photogr. Rdsch. 69. 353—54. Sept. 1932.) RÖLL.

N. E. Ermilow, *Zur Geschichte der Erfindung der Photographie durch Niépce und Daguerre*. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 413—15. 1932. Leningrad.) LESZYNSKI.

R. Zaunick, *Alexander von Humboldt und die Anfänge der Daquerreotypie*. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 400—04. 1932. Dresden.) LESZYNSKI.

Erich Stenger, *Aus der Frühgeschichte der Photographie: Das Lichtbild im Dienste der Bibliotheken*. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 415—19. 1932. Berlin, Photochem. Lab. d. T. H.) LESZYNSKI.

[russ.] **M. A. Bloch**, *D. I. Mendelejew zum Gedächtnis*. Leningrad: Lenchimssektor 1932. (10 S.) 8^o. 40 Kop.

E. Dam og A. Schaeffer, *De danske apotekers historie*. Kobenhavn: Levin & Munksgard 1932. (40 S.) 3.50.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Biltz und Otto Hülsmann, *Tieftemperaturdichten kristallisierter Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und verwandter Stoffe*. Von HNO_3 , HJO_3 , $(\text{HPO}_3)_n$ glasig, H_2SO_4 , H_3PO_4 ; SO_2 , SO_3 , SeO_2 , P_2O_5 kristallisiert, P_2O_5 glasig u. J_2O_5 , deren präparative Darst. angegeben wird, werden die D.D. bei der Temp. der fl. Luft u. zum Teil bei -78° volumenometr. bestimmt u. die Nullpunktsvoll. u. Ausdehnungskoeff. berechnet. Die Nullpunktsvoll. in der obigen Reihenfolge der Präparate sind: 33,1, 36,7, 36,1, 45,2, 47,2; 32,6, 33,6, 26,1, 59,3, 58,3 u. 64,4. Aus den Unterss. ist zu entnehmen, daß das Vol. des Sauerstoffs gegenüber dem des 5-wertigen N, des 6-wertigen S u. des 5-wertigen P raumbestimmend ist. Nicht zu vernachlässigen gegenüber dem Vol. des O sind dagegen die Voll. der Zentralpartikel J^{5+} , Se^{4+} u. S^{4+} . Auffallend ist das verhältnismäßig große Vol. der glasigen $(\text{HPO}_3)_n$. SO_2 beansprucht fast dasselbe Vol. wie SO_3 . Es wird schließlich kurz auf die volumchem. Beziehung zwischen Sauerstoffsäuren u. deren Anhydrid eingegangen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207. 377—85. 13/9. 1932. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chemie, Göttingen, Univ.) JUZA.

Alexander Calandra, *Neue Oktettgleichungen für chemische Formeln*. Nach einer Überlegung von LANGMUIR (Journ. Amer. chem. Soc. 42 [1920]. 274) gilt die Gleichung $p = \frac{1}{2}(8n - e)$, wo p die Zahl der Paare von Bindungselektronen, n die Zahl der Atome mit kompletten Oktetts, e die Zahl sämtlicher Elektronen auf Valenzelektronenschalen im Mol. ist. Ist s , d , t die Zahl der einfachen, doppelten, dreifachen Bindungen, so ist $p = s + 2d + 3t$. Außerdem läßt sich p darstellen, wenn man noch mit r die Zahl der Ringe im Mol. bezeichnet, durch die Gleichung $p = n - 1 + d + 2t + r$. Daraus ergeben sich folgende 3 Ausdrücke, die für alle Moll. gelten, die nur Kovalenzbindungen enthalten: $r + d + 2t = 3n + 1 - e/2$; $s + 2d + 3t = 4n - e/2$; $d + 1 + s - r = n - 1$. Die Zahl der durch Variation von d , t u. r möglichen Isomeren ergibt sich aus der ersten dieser Gleichungen. Sie beträgt, wenn der Ausdruck eine gerade Zahl darstellt, $(3n + 3 - e/2)^2/4$, anderenfalls $[(3n + 3 - e/2)^2 - 1]/4$. (Chem. News 144. 327. 20/5. 1932. Brooklyn, N. Y., Brooklyn College.) BERGMANN.

H. E. Bent, M. Dorfman und W. F. Bruce, *Die Elektronenaffinität freier Radikale*. 4. Mitt. Verbindungen, die keine aromatischen Kohlenwasserstoffe sind. (3. Mitt. vgl. C. 1932. I. 3257.) Daß bei den bisher untersuchten Verbb. die freie Energieänderung ΔF der Rk. $\text{Na} + \text{R} = \text{Na}^+ + \text{R}'$ stets ca. 60 kcal betrug, ist deswegen nicht verwunderlich, weil stets ein Elektron zur Vervollständigung eines Oktetts herangezogen wurde u. weil alle KW-stoffreste arom. waren. Die Möglichkeit der Erweiterung der Verss. ist dadurch beschränkt, daß man nur weitgehend dissoziierte Äthane oder solche verwenden kann, deren Gleichgewichtskonstante (u. damit deren freie Energie der Dissoziation) man kennt — darüber, daß man die Dissoziation aus dem Gleichgewicht mit Na errechnen kann, soll später berichtet werden — u. daß die Verbb. keine Nebenrkk. eingehen. Vff. untersuchen Diphenylanisylmethyl, Trianisylmethyl, Pentaphenylcyclopentadienyl, Pentaphenyläthyl, 9-Chlor-10-phenanthroxyl, α, α -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl, die sämtlich weitgehend dissoziieren. Diphenylanisylmethyl gibt etwa denselben Wert der Elektronenaffinität wie Triphenylmethyl (log der Gleichgewichtskonstante hier im Mittel 13,4, $\Delta F = -18,3$ kcal, beim Triphenylmethyl $-17,9$ kcal). Trianisylmethyl gab keine Na-Verb., es entstand aus dem Chlormethen auch bei Verwendung von Natriumamalgal mit einem Molenbruch von $0,7 \times 10^{-4}$. Pentaphenylcyclopentadienyl lieferte ebenfalls kein Na-Deriv.; es wird von Na-Amalgam anscheinend zers. 9-Chlor-10-phenanthrol gibt wohl (mit 1%ig. Amalgam) eine Natriumverb., die aber an Quecksilber kein Na abgibt: ΔF ist für die Addition von Na an 9-Chlor-10-phenanthroxyl um mindestens 5 kcal negativer als für Kohlenstoffradikale. α, α -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazin wird in Ä. durch gesätt. Na-Amalgam (ebenso wie Nitrobenzol) zerstört, u. Pentaphenyläthan gibt zwar in fl. Ammoniak mit Natrium ein alkaliorgan. Deriv., dieses ließ sich aber nicht mit Ä. in Lsg. bringen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3250—58. Aug. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) BERGM.

Eugene C. Bingham und Delbert F. Brown, *Das Mischungsgesetz*. Es wird gezeigt, daß das Vol. einer Mischung keine lineare Funktion der Vol.-Konz. ist. Die Kurve ist hyperbol. Da die Fließbarkeit dem freien Vol. direkt proportional ist, muß man erwarten, daß auch die Fließbarkeit keine lineare Funktion der Vol.-Konz. ist. Die Formel für die erwartete Beziehung wird aufgestellt. Bei idealen Mischungen ist die volumkorrigierte Fließbarkeit eine lineare Funktion der Vol.-Konz. Diese Ergebnisse stützen sich auf Messungen der Vff. über die Fließbarkeit von Mischungen von Bzl. u. Aceton u. von Bzl. u. Ä. u. von einer Mischung aller drei Komponenten. (Journ. Rheology 3. 95—112. Jan. 1932. Easton, Pa., Gayley Chem. a. Metallurg. Lab. of Lafayette Coll.) DÜSING.

Eugene C. Bingham und Horace E. Rogers, *Die Fließbarkeit von nicht-wäßrigen Mischungen*. Vff. untersuchen die Fließbarkeit von 131 Zweistoffsystemen der verschiedensten organ. Verbb. Von diesen Mischungen bilden sich 16 ohne wesentliche Vol.-Änderung u. die Fließbarkeit—Vol.-Konz.-Kurven sind linear. Beispiel: Phenol—Diphenylamin. 7 Stoffkombinationen erfordern bedeutende Vol.-Korrekturen. Beispiel: Chlorbenzol—Phenol. 17 Mischungen werden unter Ausdehnung gebildet u. ihre Fließbarkeit—Vol.-Konz.-Kurven zeigen eine negative Krümmung. Beispiel: Anilin—Nitrobenzol. 82 Mischungen zeigen eine definierte Kontraktion beim Mischen u. gleichzeitig eine positive Krümmung der Fließbarkeit—Vol.-Konz.-Kurve. Beispiele: Anilin—Phenol u. Trichloressigsäure—Äthylacetat. Zwei Mischungen bilden sich unter bedeutender Kontraktion, u. es zeigt sich die anomale Erscheinung, daß trotzdem die Fließbarkeitskurve gebeugt ist. Beispiel: Phenol—Nitrobenzol. 7 Mischungen zeigen ein anomales Verh. insofern, als bei Herst. der Mischungen eine Ausdehnung beobachtet wird u. dennoch die Fließbarkeit—Vol.-Konz.-Kurven positive Krümmungen zeigen. Beispiel: Isoamylalkohol—Nitrobenzol. (Journ. Rheology 3. 113—20. Jan. 1932. Easton, Pa.) DÜSING.

Raymond C. Archibald, *Verteilung von Säuren zwischen Wasser und einigen nicht mischbaren Lösungsmitteln*. Die Verteilung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, HCl, HNO_3 , H_2SO_4 u. HClO_4 zwischen W. u. Methyläthylketon, tert. Amylalkohol, sek. Butylalkohol, n-Butylalkohol, n-Amylalkohol, Ä. Isopropyläther u. Anilin wird bei 25° bestimmt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3178—85. Aug. 1932. Berkeley, California, Univ., Anatom. Inst.) LORENZ.

Mieczysław Blumenthal, *Thermische Dissoziation gewisser Oxide und Peroxyde*. IV. *Thermische Dissoziation des Calciumperoxyds*. (III. vgl. C. 1932. II. 1583.) Es wurde die Dissoziationsspannung des CaO_2 nach der Kompensationsmethode zwischen 163—750 mm bestimmt: $p_{\text{(mm)}}$ 163, t 68°; p 348, t 81°; p 562, t 93°; p 731, t 97°; p 750,

t 102°. CaO_2 kommt in 2 Formen vor: $\alpha\text{-CaO}_2$, beständig bei niederen Temp., dissoziiert langsam u. zeigt bei der Dissoziation gewisse Merkmale von Diffusionsprozessen, u. $\beta\text{-CaO}_2$, beständig bei höheren Temp. u. leicht dissoziierbar. $\alpha\text{-CaO}_2$ entsteht durch Fällung. Unterhalb einer Temp. von ca. 220° ist die Dissoziation des CaO_2 sehr langsam, weil das $\alpha\text{-CaO}_2$ dissoziiert; oberhalb 220° findet Umwandlung des $\alpha\text{-CaO}_2$ zum $\beta\text{-CaO}_2$ statt, u. die Dissoziationsgeschwindigkeit nimmt plötzlich zu. Der Temp.-Koeff. der Dissoziation des $\alpha\text{-CaO}_2$ beträgt 1,19 für 10°. Die Rk. $2\text{CaO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaO} + \text{O}_2$ ist umkehrbar, aber die Geschwindigkeit der Assoziation ist viel kleiner als die der Dissoziation. (Roczniki Chemji 12. 232—40. 1932. Warschau, Univ.) SCHÖNFELD.

M. Le Blanc und **E. Eberius**, *Untersuchungen über Bleioxyde und deren Systeme mit Sauerstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 1390. 1932. II. 1151.) Gelbes Bleioxyd (PbO_y aus PbCO_3) u. rotes Bleioxyd (PbO , aus Bleioxydhydrat) werden bei höheren Temp. mit O_2 behandelt. Beide Oxyde nehmen O_2 auf ($T = \text{ca. } 300^\circ$). PbO_y nimmt kontinuierlich O_2 auf bis etwa $\text{PbO}_{1,70}$. Je höher die Temp., je schneller die Oxydation. Die Farbe ändert sich von Grünlichgelb über Hellbraun nach Braunschwarz. Prinzipiell sehr ähnlich verhält sich PbO_7 . Der Farbton der stark O-haltigen Prodd. zeigt einen Stich ins Violette. Bei $\text{PbO}_{1,13}$ tritt ein neues, bisher nicht bekanntes Gitter auf u. bleibt bis $\text{PbO}_{1,60}$ erhalten, gleichgültig, ob man vom PbO_y oder vom PbO_7 ausgeht. Über 360° erscheint das Gitter der roten Mennige Pb_3O_4 ($\text{PbO}_{1,33}$), das keinen überschüssigen akt. O aufzunehmen imstande ist. Unterhalb 390° ist der isotherme Aufbau. Abbau von $\text{PbO}_{1,33}$ bis $\text{PbO}_{1,66}$ reversibel. Dagegen tritt bei Abbau von $\text{PbO}_{1,33}$ ab neben der festen Phase $\text{PbO}_{1,33}$ eine zweite Phase PbO auf u. der Druck bleibt konstant. Das neue Gitter $\text{PbO}_{1,33}$ ist als ein schwarzes Isomeres der roten Mennige anzusehen. Dieses Gitter kann ohne Änderung Sauerstoff abgeben u. auch aufnehmen. PbO_2 läßt sich ohne Gitteränderung bis $\text{PbO}_{1,66}$ abbauen. Dann tritt erst das Gitter der schwarzen Mennige auf. Die analyt. Methoden bestehen in Messungen des O_2 -Drucks u. in direkter Analyse, teils elektrolyt. (Pb), teils nach der Methode von BUNSEN (Best. des akt. O durch Lsg. des Oxyds in HCl , Einleiten des freien Cl_2 in KJ-Lsg. u. Titration des J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Röntgenograph. Unters. nach der DERYE-SCHERRER-Methode werden graph. dargestellt u. bestätigen die übrigen Befunde. Pb_2O_3 mit eigenem Gitter existiert nicht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 160. 69—100. Mai 1932. Leipzig, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) KRUMMACHER.

P. W. Bridgman, *Eine Umwandlung von Silberoxyd unter Druck*. Das Verh. von Ag_2O unter Druck wird nach der Hebelpiezometermethode untersucht. Es zeigt sich eine Umwandlung mit Hysterese, die sich prakt. über den ganzen Druckbereich bis zu 12000 kg/qcm erstreckt. Die Kompressibilität läßt sich zu $23 \cdot 10^{-7}$ für 1 kg/qcm ermitteln. Die Vol.-Änderung der Umwandlung ist von der gleichen Größenordnung wie bei anderen Umwandlungen. Röntgenunters. des bei 20000 kg/qcm mehrere Tage lang gepreßten Ag_2O , das dann rasch in die Röntgenkammer gebracht wurde, ergab keine anderen Linien wie die des n. Ag_2O . — Cu_2O zeigt keine solche Umwandlung. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 627—32. 15/6. 1932. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Lab. of Physics.) LORENZ.

M. Keinert, *Das System Silber-Kupfer-Zink*. Nach demselben Durchführungs-gedanken wie bei der Unters. des Systems Ag-Cu-Mn (vgl. C. 1932. I. 280) wird das Dreistoffsystem Ag-Cu-Zn hauptsächlich mkr. untersucht. Die Schmelzen sind in allen Verhältnissen mischbar. Im erstarrten Zustand treten nur die Krystallarten auf, die schon in den bin. Systemen Ag-Cu , Ag-Zn u. Cu-Zn bekannt sind. Gemäß der auffälligen Analogie der binären Zustandsdiagramme Ag-Zn u. Cu-Zn liegt vielfach vollkommene Mischkrystallblg. zwischen den analogen Krystallarten vor, so daß im tern. System die analogen Paare phasentheoret. zu je einer Krystallart werden. Die an Cu gesätt. Zn-haltigen Ag-Krystalle sind veredelbar (81—90% Ag, 4—5% Cu, 15—5% Zn). Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 160. 15—33. Mai 1932. KRUMMACHER.

T. Heymann und **K. Jellinek**, *Über das Gleichgewicht $\text{Ni} + \text{Co} \rightleftharpoons \text{Ni}'' + \text{Co}$, sowie das Kobaltpotential*. Das Konz.-Verhältnis von Ni'' u. Co'' im Gleichgewicht mit den Metallen wird durch Schütteln der Komponenten in Nitratlsgg. bei 25° u. nachfolgender chem. Analyse bestimmt. Um die Vers.-Dauer abzukürzen, wird die Konz.-Verschiebung nach 2 Stdn. Schütteln in Abhängigkeit vom Konz.-Verhältnis der Ausgangsmischung gemessen u. daraus die Gleichgewichtskonstante durch Extrapolation zu $K = n_{\text{Co}''}/n_{\text{Ni}''} + 8$ ermittelt. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Konz. gleich dem der Aktivitäten ist, wird aus K u. dem bekannten Normalpotential

des Ni^{++} das des Co^{++} zu $-0,268$ V bei 25° berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 160. 34—38. Mai 1932. Danzig, Analyt. Abt. d. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JÖRN LANGE.

G. Meyer und F. E. C. Scheffer, *Das Gleichgewicht* $\text{Sn} + 2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 2 \text{CO}$. Die Unters. wird in der früher (vgl. SCHEFFER, DOKKUM u. AL. C. 1927. I. 682) beschriebenen Apparatur vorgenommen. Die Ergebnisse sind im Einklang mit denen von FRÄNKEL u. SCHNIPISCHSKI (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 125 [1922]. 235) u. denen von EASTMAN u. ROBINSON (C. 1928. I. 3025). Es ergibt sich: $\log K = 420/T - 0,988$ u. als Rk.-Wärme $3,8$ kcal. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 569—73. 15/6. 1932. Delft, Techn. Hochsch., Chem. Lab.) LORENZ.

W. I. Nikolajew und M. I. Rawitsch, *Die singulären Falten des ternären Systems: $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$* . Es wurden die Isothermen der Löslichkeit (bei 25° , $44,5^\circ$ u. 65°) u. der D.D., sowie die Übergangslinien des Dihydrats $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in das Fünfhydrat, $\text{NaBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, die kryohydrat. Linien u. die Isothermen des Eisfeldes im ternären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Aus den Vers.-Ergebnissen zeigt sich, daß die Entwässerung des Dihydrats sowohl in bas. als auch in sauren Lsgg. stattfindet, wobei bei Temp.-Erniedrigung höhere Konz. des NaOH bzw. HBr notwendig sind. Ähnlich wird auch die Temp. des Übergangs $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($-22,0^\circ$) durch $5,52\%$ freies NaOH bis auf $-28,7^\circ$ u. durch $9,12\%$ HBr bis auf -27° erniedrigt. Bei den kryohydrat. Linien wurden analoge Erscheinungen beobachtet. — Die Abweichungen der Eisisothermen im bas. Eisfeld von der Geradlinigkeit werden durch die Dissoziation der Verb. $\text{NaBr} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBr}$ gedeutet. Die Resultate der Unters. sind in ausführlichen Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 785—91. 1931.) KLEVER.

Henry Vincent Aird Briscoe, Caradoc Evans und Percy Lucock Robinson, *Eine thermische Analyse des Systems Lithiumnitrat-Thallonitrat*. F. von LiNO_3 $252,0 \pm 0,2$, von TlNO_3 $206,0 \pm 0,2^\circ$, Umwandlungspunkte von TlNO_3 $143,5$ u. $61,0^\circ$. Das System ähnelt dem $\text{TlNO}_3-\text{NaNO}_3$, es tritt keine Verb. oder feste Lsg. auf, nur ein Eutektikum ($63,8$ Mol.-% TlNO_3 $136,5^\circ$). Die Umwandlungspunkte von TlNO_3 werden durch die Ggw. von LiNO_3 nicht verschoben. Die Umwandlungstemp. $\beta \rightleftharpoons \gamma$ liegt erheblich tiefer, als bisher beobachtet. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1100—03. April. Newcastle u. Tyne, Univ. of Durham, Armstrong Coll.) W. A. ROTH.

E. Corneé und H. Krombach, *Gleichgewichte zwischen Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Wasser zwischen -23 und $+190^\circ$* . Ausführlichere Wiedergabe der C. 1932. I. 2442 referierten Arbeit. (Ann. chim. [10] 18. 5—31. Juli—Aug. 1932.) R. K. MÜ.

G. Tammann und Ad. Rührenbeck, *Das Verhalten einiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen beim Erhitzen bis zu 650° bei einem Anfangsdruck von 1000 kg/qcm*. Vff. untersuchen, bis zu welchen Temp. sich eine Reihe kohlenstoffhaltiger Verb., vor allem KW-stoffe, beim Erhitzen unter erhöhtem Druck nicht zersetzen. Solange sich beim Anheizen der Druck linear mit der Temp. ändert, blieb das untersuchte Präparat unverändert; wenn ein über die Linearität hinausgehender Drucksteigerung beobachtet wurde, zersetzte sich das Präparat unter Gasentw., bei einer Druckabnahme unter Polymerisation. Die untersuchten Stoffe lassen sich in drei Gruppen teilen: 1. Der Druck steigt bis $400-500^\circ$ linear, bei höherer Temp. zers. sich die Stoffe unter Gasentw.: A., Ä., Cumarin, 1.3.5-u. 1.2.4-Trimethylbenzol. 2. Auf linearen Druckanstieg folgt bei $400-500^\circ$ eine Verzögerung des Druckanstieges (Kondensationsrk.) u. bei noch höherer Temp. eine starke Beschleunigung: Toluol, o-, m- u. p-Xylol, Stilben, Diphenyl. 3. Der Druck steigt erst linear, geht dann durch ein Maximum u. steigt schließlich rasch an: Trimethyläthylen, α -Methyläthylen, Anthracen, Naphthalin u. Bzl. In einer Tabelle werden die D.D. der Präparate nach der Druckerhitzung zusammengestellt, sie sind durchgehends größer als die der Ausgangspräparate. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207. 368—70. 13/9. 1932. Göttingen, Inst. f. Physikal. Chemie.) JUZA.

Ernst Jänecke, *Das ternäre System Harnstoff-Wasser-Wasserstoffperoxyd*. Unter Mitarbeit von Klippel. Ein vollständiges Zustandsdiagramm des ternären Systems $\text{W}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wird durch Löslichkeitsbest. aufgenommen. Es bestehen die Verb. $2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2$ u. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{H}_2\text{O}_2$. Das System zerlegt sich in drei ternäre Systeme mit je einem Eutektikum. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 579—84. 15/6. 1932.) LORENZ.

Wilder D. Bancroft und F. J. C. Butler, *Löslichkeit von Bernsteinsäure in binären Mischungen*. In binären Mischungen von CH_3OH , A. u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ist die Löslichkeit

von Bernsteinsäure eine geradlinige Funktion der Zus. des Lösungsm. In binären Lsgg. von W. u. Alkoholen, W. u. Aceton u. Aceton u. Alkoholen sind die Löslichkeitskurven von Bernsteinsäure u. von Adipinsäure gekrümmt; Löslichkeitsmaxima treten in allen Systemen auf mit Ausnahme von Aceton- CH_3OH . Die Löslichkeitskurven von Bernsteinsäure in binären Mischungen von CCl_4 mit Aceton, CH_3OH , A. u. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ sind in entgegengesetztem Sinne wie bei den erstgenannten Mischungen gekrümmt. Da bei den W.-Acetonmischungen die Konz. des Löslichkeitsmaximums mit der Temp. veränderlich ist, kann die Bldg. einer Verb. zwischen W. u. Aceton nicht der einzige Grund für das Löslichkeitsmaximum sein u. ist wahrscheinlich nicht einmal ein wichtiger Faktor. Es erscheint möglich, daß sich Bernsteinsäure u. Adipinsäure im depolymerisierten W. oder Aceton besser lösen als in den polymerisierten Fl., während bei den Alkoholen die Löslichkeit von der Polymerisation unabhängig ist. Da die scheinbare Löslichkeit von Adipinsäure u. Bernsteinsäure im depolymerisierten W. u. Aceton mit der Natur der zweiten Fl. variiert, muß noch ein weiterer Faktor mitspielen. In allen Fällen ergibt sich die scheinbare Löslichkeit in den depolymerisierten Fl. um so höher, je weniger l. die organ. Säure in der anderen Fl. ist. (Journ. physical Chem. 36. 2515—20. Sept. 1932. Cornell Univ.) LORENZ.

Gerhard Herzberg, *Über die Struktur und den monomolekularen Zerfall der Moleküle N_2O und CO_2* . Es wird gezeigt, daß N_2O u. CO_2 im Grundzustand nicht ohne Elektronensprung (adiabat.) in n. Atome bzw. Radikale dissoziiert werden können. Aus dem beobachteten Diamagnetismus beider Moleküle folgt nämlich, daß sie einen Singulettgrundzustand haben, während die aus n. Teilen gebildeten Molekülzustände Triplettzustände sind. Ferner werden die ultravioletten Absorptionsspektren der beiden Moleküle qualitativ gedeutet. Daran schließen sich einige Bemerkungen über die Bedeutung der Valenzstriche in diesen Molekülen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 68—80. April 1932. Darmstadt, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) DÜSING.

W. Feitknecht und Bernard Lewis, *Die Kinetik von Gaseksplosionen*. III. *Der Einfluß von Wasserstoff auf die thermische Zersetzung von Ozon, sensibilisiert durch Bromdampf, und die Bestimmung der Explosionstemperatur*. (II. vgl. C. 1932. II. 655.) Ein Gemisch von O_3 u. H_2 ist bei gewöhnlicher Temp. vollkommen stabil, erst bei höherer Temp. (80—90°) tritt unter bestimmten Bedingungen Explosion ein. Die therm. Zers. des mit Br_2 sensibilisierten O_3 wird bei Temp. unter 15° durch H_2 nicht beeinflusst (vgl. LEWIS u. SCHUMACHER, C. 1930. II. 1561). Die nun angestellten Verss. zeigen, daß sich bei 25° das Verh. von H_2 dem der anderen untersuchten inerten Gase (vgl. II., l. c.) bei der nichtexplosiven Rk. anschließt. W. wird in der nichtexplosiven Rk. nicht gebildet, da die beim Zerfall des O_3 auftretenden O-Atome nicht mit H_2 reagieren (vgl. HARTECK u. KOPSCH, C. 1931. II. 376). — Durch H_2 wird das Explosionsgebiet von O_3 sehr vergrößert (doppelt so groß wie bei He). Während der Explosion wird H_2 zu W. verbrannt, außerdem bildet sich HBr nach: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Br}_2 \rightleftharpoons 4 \text{HBr} + \text{O}_2$. Aus der Gleichgewichtskonstanten dieser Rk. läßt sich die Temp. des Gleichgewichts zu 1600° absol. ($\pm 100^\circ$) bestimmen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3185—91. Aug. 1932. Pittsburgh, Pennsylvania. U. S. Bureau of Mines. Pittsburgh Experiment Station.) LORENZ.

Takeo Aono, *Untersuchungen über Reaktionen zwischen Gasen und festen Stoffen*. IV. *Azotierung von Calciumcarbid und der Einfluß der Temperatur auf ihre Geschwindigkeit*. (III. vgl. C. 1932. II. 1266.) Die Best. der Azotierungsgeschwindigkeit von CaC_2 bei 867—1140° ergibt, daß die Geschwindigkeit der N_2 -Aufnahme anfangs langsam, dann rasch zu einem Maximum ansteigt, um allmählich wieder abzunehmen. Die anfängliche Zunahme wird auf die Entw. der Rk.-Wärme, die Bldg. von naszierendem C, der katalyt. wirkt, u. Rk. an der Phasengrenze CaCN_2 — CaC_2 zurückgeführt. Die bis zum Erreichen des Maximums verstrichene Zeit nimmt mit steigender Temp. zu, ebenso der Azotierungsgrad Y zu dieser Zeit u. zwar nach der Gleichung $\log Y = A - (B/T)$ (A u. B Konstanten, T absol. Temp.). Für Temp. unter 950° ergibt sich die Beziehung $n_t = n_\infty - [n_\infty'^2 - \sqrt{k_4'(t-t')}]^2$ (n_t = Azotierungsgrad in % zur Zeit t , n_∞ = n_t maximal, k_4' u. t' Konstanten), zwischen 1000 u. 1060° wird der n. monomolekulare Rk.-Verlauf gefunden, entsprechend der Beziehung

$$n_t = n_\infty [1 - e^{-k_4'(t+t')}],$$

wobei k_4' eine Geschwindigkeitskonstante darstellt. — Aus dem Temp.-Koeff. der Geschwindigkeitskonstanten wird die scheinbare Aktivierungswärme für gepulvertes techn. CaC_2 (mit 1% CaF_2) bei Temp. zwischen 1000 u. 1060° zu 58,6 kcal/Mol, oberhalb 1080° zu 33 kcal/Mol berechnet. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 247—55. Juli 1932. Tokyo, Electrochem. Manuf. Co. Ltd.) R. K. MÜLLER.

Kurt Fischbeck und Karl Schnaidt, *Über das Temperaturinkrement der Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogenen Reaktionen. III. Reaktionen des Cadmiumoxyds.* (II. vgl. C. 1932. II. 164.) Bei heller Rotglut hergestelltes CdO wird mit CO u. H₂ reduziert. Temp. der Messungen 300—400°. Das Temp.-Inkrement E in der Formel $v = A \cdot e^{-E/RT}$ wird aus den konst. Anfangsgeschwindigkeiten zu 25,5 bzw. 25,7 kcal gefunden, also fast gleich, obwohl die Wärmetönungen der Rkk. um ca. 10 kcal verschieden sind. Bei der Red. mit CO ist der Umsatz der jeweiligen Oberfläche proportional, bei der Red. mit H₂ u. der Umsetzung mit fl. S nimmt die Konstante mit dem Umsatz ab. — Für die Rk. $2 \text{ CdO} + 3 \text{ Sfl.} = 2 \text{ CdS} + \text{SO}_2$ wird ein reaktionsfähigeres, bei 450—500° aus Cd(OH)₂ hergestelltes CdO benutzt, weswegen die Temp.-Inkremeente nicht streng vergleichbar sind. Meßbereich 283—424°. Nur bei der höchsten Temp. erfolgt eine einfache Oberflächenrk. Eine Induktionsperiode ist nicht wahrzunehmen. Das Inkrement ist (mit merklicher Unsicherheit) 20,5 kcal, also von ähnlicher Größenordnung wie bei den Redd. Aus den Aktivierungswärmen u. den Wärmetönungen läßt sich die Aktivierungswärme der Gegenrk. nicht ohne weiteres schließen. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 649—53. Aug. 1932. Tübingen, Chem. Inst.) W. A. ROTH.

Kurt Fischbeck und Karl Schnaidt, *Über das Temperaturinkrement der Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogenen Reaktionen. IV.* (III. vgl. vorst. Ref.) Beim Abbau von AgCl hatte die therm. Vorbehandlung großen Einfluß. Beim Abbau von CdO u. CdCO₃ beeinflußt die Natur des abbauenden Gases das Temp.-Inkrement nicht. Die Inkremeente sind beim Carbonat kleiner, die Geschwindigkeiten größer als beim Oxyd. Ein Zusammenhang zwischen Dissoziations- u. Aktivierungswärme ergibt sich nicht; also ist die Dissoziation des Carbonats nicht die Vorstufe der eigentlichen Rk. — CdCO₃ wird mit H₂ reduziert. Da im Verlauf der Rk. Formiatbildung eintritt, kann nur die erste CO₂-Entw. zur Berechnung des Inkrements verwendet werden: 20,9 kcal zwischen 244 u. 299°. — Bei der Umsetzung $2 \text{ CdCO}_3 + 3 \text{ Sfl.} = 2 \text{ CdS} + \text{SO}_2 + 2 \text{ CO}_2$ entsteht ca. 1% Sulfat (mit steigender Temp. etwas abnehmend). Best. der Druckerhöhung ist unsicherer als Best. u. Analyse der entwickelten Gasmengen (nach Korrektur für Sulfatbildung, tatsächlich obiger Formel entsprechend). Zwischen 211 u. 283° ist $E = 20,0$ kcal. — Die Temp.-Inkremeente bei der Rk.:

Gas 1 + fester Körper 1 = Gas 2 + fester Körper 2

sind ausschließlich ein Maß für die Reaktionsfähigkeit des festen Körpers. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 731—37. Sept. 1932. Tübingen, Chem. Inst.)

W. A. ROTH.

André Juliard, *Studien über die Reduktion des Kupferoxyds mittels Kohlenoxyd oder Wasserstoff.* Die Studien erstreckten sich hauptsächlich auf die Rk.-Kinetik der Red. des CuO durch CO u. H₂. Die Methode u. die Apparatur, die gestatten, die Abhängigkeit der Red.-Geschwindigkeit von der Zeit ununterbrochen zu verfolgen, beruht im Prinzip auf der Messung des Vol. des oxydierten CO bzw. H₂ in gleichen Zeitabständen. Folgende Gesichtspunkte waren dabei maßgebend: 1. die Natur des CuO, 2. das Vol. des Probekörpers, 3. die Strömung der Gase im Rk.-Rohr, 4. die Temp. Von den reduzierten Probekörpern wurden außerdem metallograph. Unterss. ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß sich fast überall eine „Induktionsperiode“ von 5—10 Min. Dauer vorfindet. Die zur völligen Red. des Körpers erforderliche Zeit hängt von der Gasdurchlässigkeit der Oberfläche des reduzierten Cu, also von der Natur des verwendeten CuO ab. Die Red.-Geschwindigkeit des aus Malachit hergestellten CuO ist auffallend höher als die des aus Cu-Silicaten hergestellten CuO. — Die Red.-Zeit erhöht sich nicht im gleichen Verhältnis wie das Vol. des Probekörpers, sondern meist im Verhältnis 0,7—0,8 des Vol. Die Verss. im Hinblick auf Gasstrom u. Temp. ergeben nichts wesentlich Neues. Gewisse Unterschiede zwischen den Ergebnissen bei der Behandlung des CuO mit CO u. mit H₂ werden dargelegt. Vor allem wird auf die intermediäre Bildung eines Cu-Hydrürs hingewiesen. Endlich wird ausgeführt, daß die Red.-Geschwindigkeit des CuO in jedem Augenblick durch die Diffusionsgeschwindigkeit des reduzierenden Gases bedingt ist. Es wird eine ausführliche mathematische Theorie entwickelt, deren Ergebnisse in vollem Einklang mit den experimentellen Daten stehen. (Bull. Soc. chim. Belg. 41. 65—84. 138. 234—47. 289—308. März 1932. Brüssel, Univ.) ECKSTEIN.

Edward Józefowicz, *Kinetik der umkehrbaren Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod.* Vf. untersuchte die Rkk. zwischen H₃AsO₃ u. J in Ggw. eines Überschusses von HJ als Beispiel einer umkehrbaren unsymm. Rk. Es wurde der Rk.-Verlauf u. Gleichgewichtszustand bei 15, 25 u. 35° untersucht u. für 25° gefunden:

$-d [J_3']/dt = [K_2/([H] [J']^2)] [J_3'] [H_3AsO_3]; + d [J_3']/dt = K_1 [H] [J'] \cdot [H_3AsO_3];$
 $K = K_2/K_1 = [H]^2 [J']^3 / \{ [H_3AsO_3] / ([J_3'] [H_3AsO_3]) \}$. Die Rk.-Wärme wurde zu
 -1640 cal berechnet. (Roczniki Chemji 12. 441—56. 6/4. 1932. Warschau, Anorgan.-
 chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

ROSENTHAL.

J. Zawadzki, Ch. Z. Morgenstern, T. Sibera und S. Bretsznajder, *Die Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen SO₂ und CaO und zwischen Schwefel und CaO.* (Vgl. C. 1932. II. 163.) Vff. untersuchten unter Anwendung des Quarzmanometers nach BODENSTEIN die Systeme von CaS + CaSO₄ u. CaO — letzteres in Spuren, 0,2, 1,1 u. 50,4%, ferner die Einw. von SO₂ auf CaO u. von S auf CaO bei verschiedenen Temp. nach der stat. u. der Strömungsmethode. Es wurde festgestellt, daß bei der Einw. von SO₂ u. S auf CaO sich rasch das Gleichgewicht einstellt, u. denen gleiche Druckkurven entsprechen. Es wurde N₂ bzw. SO₂ + N₂ durch CaS + CaSO₄ + Ca geleitet bei verschiedenen Temp. unter Atmosphärendruck u. das Gleichgewichtsverhältnis SO₂:N₂ festgestellt. Es wurde der Teildruck SO₂ u. S bei verschiedenen Temp. berechnet. (Roczniki Chemji 12. 457—67. 13/4. 1932. Warschau, Technol. Inst. d. Techn. Hochschule.)

ROSENTHAL.

Carlos A. Durruty, *Beitrag zum Studium der katalytischen Wirkung der Salzsäure auf das System Essigsäure-Alkohol-Essigester-Wasser.* Bei der Veresterung von A. u. Eg. ist die Gleichgewichtskonstante $K = [\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}] / [\text{Alkohol}] \cdot [\text{Säure}] = 3,7$. HCl beeinflusst die Größe von K. Die Veränderungen sind der Menge der Mineralsäure etwa proportional. (Anales Assoc. quim. Argentina 19. 227—53. 1931.) WILLSTAEDT.

Paul Sabatier, *Das Nickel als Katalysator chemischer Reaktionen.* (Moniteur Produits chim. 14. Nr. 159. 7—10. 15/6. 1932. — C. 1932. I. 1937. 2925.) R. K. MÜ.

Wilbur A. Lazier und J. V. Vaughan, *Nichtmetallische Katalysatoren für die Hydrierung und Dehydrierung.* II. Die katalytischen Eigenschaften von Chromioxyd. (I. vgl. VAUGHEN u. LAZIER, C. 1931. II. 3300.) Vff. hatten in I. festgestellt, daß die schwer reduzierbaren Oxydkatalysatoren nur die Hydrierung der C=O-Bindung, nicht die der C=C-Bindung katalysieren. Amorphes Cr₂O₃ bildet eine Ausnahme von dieser Regel. Die Bedingungen für die Herst. eines die Hydrierung katalysierenden Cr₂O₃ werden untersucht. Durch Erhitzen von (NH₄)₂Cr₂O₇ werden gute Hydrierkatalysatoren erhalten, wenn das Salz in dünner Schicht erhitzt wird. Das so erhaltene Material ist nicht homogen u. besteht aus Teilchen verschiedener Farbe; es wird angenommen, daß die dunkleren Teilchen die katalyt. akt. sind. Denn bei der Erhitzung in dicker Schicht wird ein nichtakt., heller grün gefärbtes Oxyd erhalten. Wenn das akt. Prod. über 500° erhitzt wird, glimmt es auf, wird heller in der Farbe u. ist nicht mehr akt. Erhitzen von Cr-Oxalat oder -Nitrat gibt Prodd., die die Hydrierung nicht katalysieren. Die aus Cr^{III}-Salzen oder aus Chromatlsgg. nach Red. mit A. durch Fällen mit NH₃ erhaltenen Ndd. unterscheiden sich nach dem Trocknen in Farbe u. Textur (erstere sind dunkelgrün u. bilden glase, gelartige Massen; letztere sind hellgrün u. pulverig), aber nicht in ihrer katalyt. Aktivität. Bei Fällung mit Alkalien statt NH₃ werden Katalysatoren geringerer Aktivität erhalten. Der beste Katalysator wird gewonnen durch Fällen von Chrominitratlsgg. mit NH₃. Dieser Katalysator gibt bei der Hydrierung von Äthylen 86% Athan, bei Propylen 43% Propan u. bei Octylen 95% Octan, u. bei der Dehydrierung von Cyclohexan einige % Bzl. Während die Aktivität des Cr₂O₃-Katalysators für die Hydrierung durch Erhitzen auf 500° (Glimmen) nahezu vernichtet wird, bleibt die Aktivität für die Methanolsynthese unverändert; bei der katalyt. A.-Zers. werden mit dem akt. Katalysator etwa 50% dehydriert u. 50% entwässert; durch Erhitzen des Katalysators auf 500° wird die Entwässerung zurückgedrängt. Röntgenograph. Unters. zeigt, daß der für die Hydrierung akt. Katalysator amorphes Material enthält, das beim Erhitzen auf 500° verschwindet. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3080—95. Aug. 1932. Wilmington, Delaware, DU PONT DE NEMOURS & Co. Experimental Station.)

LORENZ.

Beverly Leonidas Clarke, *Marvels of modern chemistry; based on everyman's chemistry, by Ellwood Hendrick.* New York: Harper 1932. (389 S.) 8°. buck., \$ 3.—.

Ionel N. Longinescu, *Essai sur la chimie comparée.* Paris: Presses Universitaires de France 1932. (98 S.) Br.: 30 fr.

A., Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

V. Fock, *Über die Gültigkeit des Virialsatzes in der Fermi-Thomasschen Theorie.* (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 747—55. 1932. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.)

SKALIKS.

V. Fock und G. Krutkow, *Bemerkung zum Virialsatz der klassischen Mechanik.* (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 756—58. 1932. Leningrad.) SKALIKS.

V. Fock und B. Podolsky, *Zur Diracschen Quantenelektrodynamik.* (Vgl. DIRAC, C. 1932. II. 658.) (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 798—800. 1932. Charkow, Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

V. A. Fock und Boris Podolsky, *Über die Quantelung elektromagnetischer Wellen und die Wechselwirkung von Ladungen nach Diracs Theorie.* (Vgl. vorst. Ref.) (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 801—17. 1932. Charkow, Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

W. F. G. Swann und A. Bramley, *Verallgemeinerung der Wellenmechanik auf die Terme höherer Ordnung in der klassischen elektrodynamischen Bewegungsgleichung und ihr Einfluß auf die β -Strahlionisation für Geschwindigkeiten, die nahe der Lichtgeschwindigkeit sind.* (Physical Rev. [2] 41. 393. 1/8. 1932. Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

Guido Beck, *Das Problem der Kernstruktur.* Allgemeine Betrachtungen über die wichtigsten Fragen der Kernstruktur. Folgende Gebiete werden behandelt: Die atomare Gesetzmäßigkeit der Ausstrahlung, der Kernaufbau, die Isotopie, die Atomzertrümmerung, wobei ein α -Teilchen aufgefangen u. ein Proton emittiert wird, die theoret. Ansätze über die Atomumwandlung (GAMOWSches Potentialbergmodell), die höheren Energiezustände des Kerns u. schließlich das energet. Verh. der Kernelektronen. (Scientia 52 ([3] 26). 73—83. 1/8. 1932. Leipzig, Univ.) G. SCHMIDT.

James H. Bartlett jr., *Kernstruktur.* Das in einer früheren Arbeit des Vf. (C. 1932. II. 1744) angegebene Schema des Kernaufbaus, das sich bis zu Elementen mit der $M = 36$ erstreckte, wird jetzt auf die schwereren Atome ausgedehnt. Die Eigg. der neu hinzukommenden Protonenschalen werden diskutiert. (Physical Rev. [2] 41. 370—71. 1/8. 1932. Zürich.) G. SCHMIDT.

K. Diebner, *Das Ionisationsvermögen künstlicher H-Strahlen.* Die von DIEBNER u. POSE (C. 1932. II. 1744) erhaltenen Ergebnisse werden bzgl. des Ionisationsvermögens der erzeugten Protonen ausgewertet u. die differentielle Ionisation wird in Abhängigkeit von der Restreichweite untersucht. Die in dieser Unters. gewonnenen Werte über die spezif. Ionisation von α - u. H-Teilchen bestätigen die früheren Angaben anderer Autoren (SCHMIDT u. STETTER, BLAU u. RONA), erweitern aber insofern die bisherigen Messungen, als die weitreichenden, scharf definierten H-Strahlgruppen untersucht wurden, die durch Resonanzeindringung der α -Teilchen in den Kern entstehen. Es wird gezeigt, daß in der Beziehung zwischen Restreichweite u. Geschwindigkeit für Restreichweiten von 3 bis zu etwa 33 cm die GEIGERSche Beziehung gilt, der Exponent also den Wert 3 besitzt. Die spezif. Ionisation ist mit großer Genauigkeit bis zu Restreichweiten von über 30 cm untersucht worden. In der Gleichung, die den Zusammenhang zwischen Restreichweite u. Gesamtionisation eines Protons längs seiner Reichweite darstellt, wird die Ionisationskonstante K_0 zu $(2,06 \pm 0,02) \cdot 10^4$ für CO_2 bestimmt, woraus hervorgeht, daß die Werte für K_0 für H-Strahlen u. α -Teilchen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 1\%$ im Verhältnis 1:4 stehen. (Ztschr. Physik 77. 581—600. 24/8. 1932. Halle, Univ.) G. SCHMIDT.

F. N. D. Kurie, *Neue Reichweitebestimmungen der α -Teilchen von Polonium, Uran I und Uran II.* Zur Reichweitebest. ist die WILSON-Kammer benutzt worden. Die Verss. mit Po wurden zur Prüfung der Methode unternommen. Als Po-Reichweite wird bei 0° u. 760 mm Hg-Druck erhalten: $3,690 \pm 0,005$ cm. Für die Reichweiten von UI u. UII werden unter den gleichen Bedingungen erhalten: $R_{UI} = 2,58 \pm 0,015$ cm, $R_{UII} = 3,11 \pm 0,01$ cm. Die Po-Reichweite ist aus 335 Bahnen, die U-Reichweiten sind aus 594 Bahnen abgeleitet worden. Die Übereinstimmung dieser Werte mit früheren Angaben ist sehr gut. (Physical Rev. [2] 41. 392—93. 1/8. 1932. Yale Univ.) G. SCHMIDT.

T. R. Wilkins und W. M. Rayton, *Die Isotopen des Urans.* Die α -Teilchen einer dünnen U-Schicht fielen auf spezielle photograph. Emulsion. Die Anzahl der Körner in den einzelnen Bahnen wurden ausgezählt. Zwei Spitzen in der Häufigkeitskurve wurden bei 9 u. 11 Körnern u. 2 Erhebungen bei 13 u. 16 Körnern gefunden. Po gab eine ebene Kurve mit der Spitze 13. Neben den bereits gefundenen Reichweiten von UI u. UII werden durch diese Messungen 2, möglicherweise auch 3, zusätzliche Isotopen von geringerer Aktivität angezeigt. (Physical Rev. [2] 41. 396. 1/8. 1932. Rochester Univ.) G. SCHMIDT.

Frederick Soddy, *Die α -Strahlen von Ionium.* Zur Messung des Ionisationsstromes ist die RUTHERFORDSche Differentialmethode zur Zählung von α -Teilchen

benutzt worden. Es wird die differenzierte BRAGGSche Ionisationskurve erhalten. Die Apparatur bestand aus 3 Ionisationskammern, die 1,85 mm tief waren u. durch Al-Folien voneinander getrennt waren. Vorerst werden Eichaufnahmen mit den Po- α -Teilchen unternommen. Aus den aufgenommenen Kurven geht hervor, daß bei Annäherung des radioakt. Präparats der Strom erst seinen Maximalwert erreicht, dann auf 0 fällt, sein Vorzeichen ändert u. nach Durchlaufen eines Minimums wieder den Wert 0 erhält. Die Strahlenquelle bildete ein Io-Th-Oxyd. Alle Kurven für Io stimmen gut überein u. unterscheiden sich deutlich von der Po-Kurve. Die sich aus den Kurven ergebende Reichweite wird zu $R = 3,195$ bzw. $3,22$ cm angegeben. (Nature 180. 364—65. 3/9. 1932. Oxford.) G. SCHMIDT.

Martin Mäder, *Reichweiten und Gesamtionisation von α -Strahlen in Gasen*. Vff. berichtet über Verss. zur Best. der von den Po- α -Teilchen hervorgerufenen Gesamtionisation in Luft, CO₂, O₂ u. N₂. Die Vers.-Anordnung stellt im wesentlichen eine Anwendung der von GEIGER-NUTTALL entwickelten Methode dar, wobei durch Verwendung des Duantenelektrometers u. einer Kompensationsschaltung die Genauigkeit der Ionenmessung bis auf 0,15% gesteigert werden konnte. Als Strahlenquelle diente ein Po-Präparat, das anfänglich 106,15 α -Teilchen pro Sek. lieferte (Sättigungsstrom = $3,791 \cdot 10^{-3}$ elektrostat. Einheiten). Insgesamt wurden zwei Meßreihen ausgeführt: 1. Bestst. der Druckabhängigkeit des Ionisierungsstromes. Letzterer wächst zunächst annähernd dem Druck proportional. Mit der Erreichung der Reichweite tritt eine Knickung der Kurve ein u. von hier ab nimmt der Strom mit wachsendem Druck wieder ab. 2. Aufnahme von Sättigungscharakteristiken für verschiedene Drucke zur Feststellung des Sättigungsgrades. Aus diesen Messungen folgt, daß für geringe Drucke nach anfänglich sehr steilem Kurvenanstieg dann schnell vollständige Sättigung erreicht wird, während für höhere Drucke, zum Teil auch schon für Barometerdruck, die vorhandene Potentialdifferenz von 1000 V. nicht zur vollkommenen Abscheidung aller Ionen ausreichte. Aus der Messung der Druckabhängigkeit des Ionisierungsstromes wird die BRAGGSche Ionisationskurve für α -Teilchen ermittelt, die im vorliegenden Falle eine Reichweitebest. mit einer Genauigkeit von 0,20% ermöglichte. Für die Reichweiten der Po- α -Strahlen werden gefunden: in Luft 3,73 cm, in CO₂ 2,57, in O₂ 3,53 u. in N₂ 3,96 cm. Wird die für Luft gefundene Gesamtionisierung von $509,3 \cdot 3 \cdot 10^4$ Ionen pro Sek. als Einheitsstandard benutzt, so ergeben sich für die Gesamtionisierung der Gase CO₂, O₂ u. N₂ die Werte 1,01, 1,09, 1,01. Bestst. der Halbwertszeit von Po ergaben 138 Tage. Schließlich ergeben die Messungen Werte für das Bremsvermögen der untersuchten Gase gegenüber Po- α -Strahlen. (Ztschr. Physik 77. 601—15. 24/8. 1932. Halle, Univ.) G. SCHMIDT.

M. C. Henderson, *Das γ -Strahlspektrometer*. Zur Messung der Wellenlängen der Ra- γ -Strahlen ist das GEIGER-MÜLLER-Zählrohr benutzt worden. Zur Prüfung des Rohres wurden die RaB- u. C- γ -Strahlen von 20 u. 35 X-Einheiten aufgel. u. gemessen. Die Zählungen erfolgten automat. Mit 30 mg Ra bewirkte die 35-X-Einheitenlinie 4,7 Entladungen pro Min. von insgesamt 16,5. Das Auflösungsvermögen ist klein u. beträgt etwa 5 X-Einheiten. Die untere Wellenlängengrenze, die ohne Störung vom Hauptbündel gemessen werden kann, beträgt etwa 20 X-Einheiten. Es wird versucht, die Koinzidenzmethode, die für die Höhenstrahlung verwendet worden ist, auch für die γ -Strahlen anzuwenden. (Physical Rev. [2] 41. 392. 1/8. 1932. Yale Universität.) G. SCHMIDT.

D. Cooksey und M. C. Henderson, *Die Einsetzspannung des Geiger-Müller-Zählrohres und einige verwandte Erscheinungen*. Die Spannung, bei welcher ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr zu zählen beginnt, ist bis zu 0,1% bestimmbar. Die Abhängigkeit dieser Einsetzspannung von Kammer- u. Drahtdimensionen, Material u. Art der Oberflächen, Temp. des Drahtes, Druck u. Art des Füllgases ist untersucht worden. Es wird gefunden, daß die Einsetzspannung für die eigentliche Zählung vom Draht u. von dem Wandmaterial unabhängig ist. Für einen gegebenen Druck u. vorgegebene Drahtgröße variiert die Einsetzspannung mit der Kammer derart, daß das elektr. Feld an der Drahtoberfläche konstant bleibt. Das elektr. Feld hängt vom Gase u. seinem Druck ab. (Physical Rev. [2] 41. 392. 1/8. 1932. Yale Universität.) G. SCHMIDT.

P. M. S. Blackett und G. Occhialini, *Die Photographie der durchdringenden Korpuskularstrahlung*. Vff. gelang die Aufnahme hoch energet. Teilchen durch eine Anordnung, bei der durch Entladung zweier GEIGER-MÜLLER-Zählrohre gleichzeitig die Expansion einer WILSON-Kammer bewirkt wurde. Die Entladung beider Zählrohre

wurde durch ein Teilchen hervorgerufen. Die WILSON-Kammer hatte einen Durchmesser von 13 cm, die Ebene lag vertikal, ein Zähler befand sich oben, der andere unten, so daß ein Strahl, der gerade durch beide Zähler geht, auch den beleuchteten Teil der Kammer passieren mußte. Außerdem war ein magnet. Feld rechtwinklig zur Kammerebene angeordnet. Auf mehr als 75% der erhaltenen Photographien sind Bahnen von Teilchen hoher Energie beobachtet worden. Die Breite der Bahnen lag in der Größenordnung von einigen mm. Von 100 stereoskop. Aufnahmen zeigten 59 die Bahn eines einzelnen Teilchens, das durch beide Zähler ging, 17 zeigten entweder Mehrfachbahnen oder Einfachbahnen, deren Teilchen nur durch einen Zähler gingen. Nur etwa 10% der beobachteten Bahnen wurden in einem magnet. Feld von 2000 Gauss merklich abgelenkt. Die Energien dieser Teilchen lagen zwischen 2 u. $20 \cdot 10^6$ Volt unter der Voraussetzung, daß es sich um Elektronen handelt. Für die fast geraden Bahnen gilt, daß sie mittlere Energien größer als $600 \cdot 10^6$ V. besitzen, wenn die Bahnen von Elektronen herrühren. Handelt es sich um Protonenbahnen, so ist deren Energie größer als $200 \cdot 10^6$ Volt. (Nature 130. 363. 3/9. 1932. Cambridge, Cavendish Lab.) G. SCHMIDT.

Arthur H. Compton und John J. Hopfield. *Verwendung von Argon in der Ionisationsmethode zur Messung der Höhenstrahlen.* Bei den Verss. der Vff. wurde Ar unter Druck als Füllgas für die Ionisationskammer benutzt. Die Verss. ergaben, daß Ar viel stärker ionisiert wurde als Luft u. N₂. Es wurden Ionisation—Druck-Kurven von Ar u. Luft aufgenommen. Die Strahlenquelle war 1 mg Ra in 1 m Entfernung von der Kammer. Selbst bei Drucken von 95 at stieg die Kurve für Ar noch ständig. Wenn die Ionisationskammer zuerst mit Ar bei hohem Druck gefüllt war, so wuchs der Ionisationsstrom allmählich. Bei Beginn der Messung betrug der Strom nur 50% des Endwertes. Die Verss. sprechen für einen kleinen Rekombinationskoeff. Infolge der geringen Rekombination in Ar kann geschlossen werden, daß die anfängliche Rekombination, die vor der Trennung durch Diffusion wirkt, nicht vorhanden ist. (Physical Rev. [2] 41. 539. 15/8. 1932.) G. SCHMIDT.

Thomas H. Johnson. *Eine Erklärung der Höhenstrahlungserscheinungen.* Die experimentellen Unterss. von SCHINDLER über die Übergangseffekte bei der Ultrastrahlung (C. 1932. I. 346) bilden die Grundlage für eine spezif. Theorie des Ionisierungsprozesses der Höhenstrahlung. Zur Erklärung der ermittelten Daten werden die folgenden Annahmen gemacht: 1. Die primären Strahlen tragen nichts zur Ionisation bei, sondern erzeugen Sekundärstrahlen wie Elektronen u. Protonen aus dem Material, das sie durchsetzen. 2. Die Absorption der primären Strahlen kann durch eine einfache Exponentialfunktion dargestellt werden. 3. Die Absorption der Sekundärstrahlen erfolgt ebenfalls exponentiell. Die Konstanten in dem Ausdruck für die Ionisation sind bestimmt worden, um Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu liefern. (Physical Rev. [2] 41. 393. 1/8. 1932. Swarthmore, Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

W. F. G. Swann. *Elektronen als Höhenstrahlen.* Aus Verss. über die Veränderung der Intensität der Höhenstrahlung mit der geograph. Breite ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß die Höhenstrahlen Elektronen sein können. Nach theoret. Betrachtungen des Vf. muß für die günstigste Projektionsrichtung ein Elektron 10^{10} V. Geschwindigkeit besitzen, um die Erdoberfläche zu erreichen. Elektronen solcher Geschwindigkeit können keine Ionisierungswrkg. haben. Dagegen können sie zur Erklärung der Erdladung herangezogen werden. Die ionisierende Wrkg. dieser Elektronen, die als die primäre Höhenstrahlung zu betrachten sind, würde über eine Sekundärstrahlung erfolgen. Experimentelle Beobachtungen von Sekundärelektronen, deren Energien um 10^9 V. liegen, haben ergeben, daß sie im erdmagnet. Feld Kreise von 10^7 cm Radius beschreiben u. daß ihre Energien sie Dicken durchdringen lassen, die mit der ganzen Dicke der homogenen Atmosphäre vergleichbar sind. (Physical Rev. [2] 41. 540—42. 15/8. 1932. Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

Carl D. Anderson. *Energien der Höhenstrahlteilchen.* Zur Unters. der durch die Höhenstrahlung erzeugten Teilchen hoher Energie wird eine automat., vertikale WILSON-Expansionskammer in einem starken magnet. Feld bis zu 21000 Gauss benutzt. Von den 3000 Aufnahmen zeigen 62 Höhenstrahlbahnen mit einer Länge, die für Energiemessungen ausreichend ist. Aus den Verss. über die Richtungsverteilung der Höhenstrahlung geht hervor, daß die Höhenstrahlbahnen die vertikale gegenüber der horizontalen Richtung vorziehen. Nach der Ablenkung im magnet. Feld werden die Bahnen eingeteilt nach positiv geladenen Teilchen u. nach Elektronen.

Die spezif. Ionisation längs der Bahn eines positiven Teilchens ist in den meisten Fällen nicht viel größer als die für die Elektronen, woraus geschlossen wird, daß die positiven Teilchen nur Protonen sein können u. nicht Kerne mit höherer Ladungszahl darstellen. Auf einigen Aufnahmen sind deutlich Doppelbahnen zu erkennen. Diese benachbarten Bahnen scheinen von der gleichzeitigen Emission von 2 Teilchen aus einem Atomkern herzuführen. Einige der Bahnen zeigen plötzliche, sehr kleine Ablenkungen, die denen der α -Teilchen bei Kernzusammenstößen analog sind. Die Energien der Höhenstrahlteilchen lassen sich aus den Radien der Bahnkrümmungen bestimmen. Sie erstrecken sich auf ein Gebiet von kleiner als 10^6 e.V. bis vereinzelt zur Größenordnung von 10^9 e.Volt. Der größte Teil der Korpuskeln hat Energien unterhalb von $500 \cdot 10^6$ Volt. Die Energien der wenig gekrümmten Bahnen, denen im Falle von Protonen eine Energie von $500 \cdot 10^6$ V., im Falle von Elektronen eine Energie von 10^9 V. zukommt, können infolge der kleinen Krümmung im magnet. Feld nur annähernd bestimmt werden. (Physical Rev. [2] 41. 405—21. 15/8. 1932. California Inst. of Techn.) G. SCHMIDT.

W. Kohlhörster und L. Tuwim, *Die spezifische Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlen hinter 10 cm Blei in Seehöhe*. Die charakterist. Konstante G , die spezif. Koinzidenzfähigkeit, die ein quantitatives Maß für den Geh. der durchdringenden Korpuskularstrahlung an koinzidenzfähigen Korpuskeln darstellt, ist nach Schätzungen von BOTHE u. KOHLHÖRSTER = 1. Eine exakte experimentelle Best. dieser Konstanten ist durch die von TUWIM (C. 1932. I. 3151) aufgestellte mathemat. Theorie der Höhenstrahlungskoinzidenzen ermöglicht worden. Die Messungen mit 2 Zählrohren für die Normal- u. Hauptlagen ergeben, daß G im Mittel über alle Werte etwa 30% geringer ist als nach den Schätzungen von BOTHE u. KOHLHÖRSTER. Da nach der Koinzidenztheorie G eine stetige Funktion der Energie der Strahlen sein muß, ist ein stetiges Anwachsen der spezif. Koinzidenzfähigkeit mit der Härte der Höhenstrahlen zu erwarten. (Naturwiss. 20. 657. 27/8. 1932. Potsdam u. Univ. Paris.) G. SCHMIDT.

J. Franck, H. Sponer und E. Teller, *Bemerkungen über Prädissoziationspektren dreiatomiger Moleküle*. Es wird der Unterschied der Struktur von Prädissoziationspektren mehrtatomiger Moleküle gegenüber derjenigen von zweiatomigen diskutiert u. durch die komplizierten Kernbewegungen gedeutet. In gleicher Weise erklärt sich die Temp.-Abhängigkeit der unscharfen Prädissoziationsgrenzen. Die gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkte werden auf die Spektren von NO_2 u. SO_2 angewandt. Bei SO_2 erweist sich das sogenannte langwellige Prädissoziationspektrum als selektive Druckverbreiterung. Ihr Auftreten wird gedeutet. Bei der zweiten ziemlich scharfen Prädissoziationsgrenze erfolgt ein Zerfall mit etwa 13 kcal Überschußenergie über die Dissoziationsarbeit in SO u. O . (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 18. 88—101. Juli 1932. Göttingen, II. Physikal. Inst. u. Inst. f. physikal. Chem.) DÜSING.

Kiyoshi Murakawa, *Hyperfeinstruktur von Bogen- und Funkenspektren des Barium*. Die Hyperfeinstruktur von Ba-Linien wurde mit Hohlkathode u. LUMMER-GEHRCKE-Platten untersucht. Termschemata u. Strukturbilder einiger Ba I- u. Ba II-Linien sind angegeben. Die Analyse zeigt, daß Ba_{135} u. Ba_{137} ein Kernmoment $\frac{3}{2}$, Ba_{136} u. Ba_{138} ein Kernmoment 0 haben. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. 304—14. Aug. 1932. Tokyo, Inst. of Phys. u. Chem. Research.) BORIS ROSEN.

Kiyoshi Murakawa, *Hyperfeinstruktur im Spektrum des Bleis*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 1889; vgl. auch C. 1932. I. 2286.) Es sind in den Pb I-Linien 4057 u. 3683 Å u. in der Pb II-Linie 4386 neue Komponenten gefunden, die dem Pb-Isotop 210 zugeschrieben werden. Es sind Strukturbilder dieser, sowie einiger anderer Pb-Linien angegeben. Das Intensitätsverhältnis Pb 204: Pb 207 beträgt 1: 25; Pb 204: Pb 210 beträgt 8: 1. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. 245—48. Juli 1932. Tokyo, Inst. of Phys. a. Chem. Research.) BORIS ROSEN.

Kiyoshi Murakawa, *Hyperfeinstruktur des Quecksilberspektrums*. VI. (V. vgl. C. 1932. II. 1889.) Analyse einiger weiterer Linien des Hg I-Spektrums, Termschema u. Strukturbilder der Linien 3983, 2847, 6149 des Hg II. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. 299—303. Aug. 1932. Tokyo, Inst. of Phys. a. Chem. Res.) BORIS ROSEN.

Rayleigh, *Anregung der Quecksilberfluoreszenz mit der Resonanzfrequenz und mit niedrigen Frequenzen*. III. (II. vgl. C. 1931. II. 2282.) Ausführliche Darst. der bereits in C. 1932. I. 2683 mitgeteilten Verss. Der Temp.-Einfluß auf die Hg-Fluoreszenz wurde bei verschiedenen Drucken untersucht. Ein glühender Pt-Draht im Fluoreszenzgefäß ermöglichte es, verschiedene Temp.-Gebiete auf einer Platte aufzunehmen. Hg

wurde im unteren Teil des Gefäßes zum Sieden gebracht u. kondensiert sich im oberen, mit N_2 von gewünschtem Druck gefüllten Teil. N_2 konnte in den unteren mit dem Pt-Draht versehenen Teil nicht diffundieren. Im „Herz“-Effekt wurde folgende Druck- u. Temp.-Abhängigkeit festgestellt: Bei 20 mm Druck ist das sichtbare Maximum bei 4850 Å durch Temp.-Erhöhung stark geschwächt, das Maximum 3300 Å u. die „Flügel“-Bandenserie 2800—2900 Å werden dagegen wesentlich gestärkt u. zwar beide in demselben Maße, so daß vermutet wird, daß sie Teile eines Systems darstellen. Das Kontinuum auf der langwelligen Seite von 2537 Å wird nicht beeinflusst. Bei 2 mm Druck wird die Bande 4850 Å wie immer durch Temp.-Erhöhung geschwächt, das Maximum bei 3300 Å wird ebenfalls geschwächt, ebenso wahrscheinlich auch die „Flügel“-Serie, die bei kleinen Drucken durch die „Herz“-Serie überdeckt wird. Die Verss. sprechen somit gegen die frühere Annahme, daß die Temp.-Verstärkung der Bande 3300 Å durch die Abschwächung der Bande bei 4850 Å bedingt wird, da bei kleineren Drucken beide im gleichen Sinne beeinflusst werden. Die WOODSchen Banden 2345, 2338, 2334, 2300 werden auch dann in Fluoreszenz erregt, wenn alles Licht kurzwelliger als 2537 Å aus dem erregenden Strahl sorgfältig ausfiltriert ist. Durch Anwendung verschiedener Farbfilter wurde gezeigt, daß keine andere Hg-Linie aus dem Sichtbaren oder aus dem nahen Ultraviolett zur Anregung der Banden erforderlich ist. Die Intensität dieser Banden ist der einfallenden Intensität nahezu proportional. Die Temp.-Erhöhung scheint eine Abschwächung dieser Banden zu bewirken. Es wird vermutet, daß die Bldg. von metastabilen 2^3P_2 -Atomen für die Entstehung der Banden verantwortlich ist. Die Beobachtung der verbotenen Linie 2270 Å in Fluoreszenz zeigt, daß die Atome im Zustand 2^3P_2 jedenfalls in großer Konz. vorhanden waren. Die WOODSchen Banden werden somit dem 2^3P_2 -Zustand zugesprochen u. die von KUHN vorgeschlagene Deutung dieser Banden als Fluktuationen wird abgelehnt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 135. 617—27. 1/4. 1932.) Bo. Ro.

J. Gilles, *Über die Änderung der Wellenlänge einiger im Kupferbogen emittierten Linien bei großer Stromstärke*. Das Cu-Spektrum wurde zwischen vertikaler Messing-anode u. Graphitkathode eines Bogens angeregt u. mit einer Dispersion 2,7 Å/mm aufgenommen. Bei Stromstärken von der Größenordnung einiger 100 Amp. sind sowohl an der Kathode, wie auch an der Anode Änderungen der Wellenlänge beobachtet worden. Die Verschiebungen bei der Linie 5218,17 ($2^2P_2 - 3^2D_2$) u. bei 400 Amp. betragen 0,1 Å nach kürzeren Wellen hin an der Kathode u. 0,06 Å nach längeren Wellen hin an der Anode. Die Verschiebungen der einzelnen Linien sind stark voneinander verschieden, einige zeigen gar keinen Effekt. Genaue Beobachtungen sind durch Selbstumkehr u. durch die Schwierigkeit der genauen Feststellung der Lage bei breiten Linien erschwert. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 2200—2202. 20/6. 1932.)

BORIS ROSEN.

Arthur S. King, *Linien des Wolframs und Rheniums im Spektrum des elektrischen Ofens*. W u. Re wurden in den elektr. Kohleofen eingeführt u. bildeten dort mit dem Ofenmaterial bereits bei ca. 2500° Carbide, deren Schmelzpunkte weit unterhalb derjenigen der reinen Metalle liegen, so daß Unters. der W- u. Re-Spektren im Gebiet 2500—3000° möglich war. Die Spektren bestehen aus Linien, die zu den tieferen Termen führen. Tabelle mit 75 Linien des W zwischen 2831—5631 Å u. 19 Linien des Re zwischen 2887—5834 Å mit ihren relativen Intensitäten u. charakterist. Eigg. ist angegeben. Die Hyperfeinstruktur einiger Re-Linien wird angegeben. (Astrophysical Journ. 75. 379—85. Juni 1932. Mount Wilson Observ., Carnegie Inst. of Washington.) Bo. Ro.

Werner Kuhn und **H. L. Lehmann**, *Einfluß von innermolekularen Schwingungen auf das optisch aktive Verhalten optischer Absorptionsbanden*. (Vgl. KUHN u. GORE, C. 1931. II. 198 u. KUHN u. LEHMANN, C. 1931. II. 3079.) Absorption, Drehung u. Zirkulardichroismus von β -Octylnitrit in Hexan (2%ig. Lsg.) werden im Sichtbaren u. Ultravioletten gemessen. Eine verhältnismäßig starke Absorptionsbande bei $\lambda = 2300$ Å trägt fast gar nicht zur Drehung bei, während im Bereich der schwachen Absorptionsbande bei $\lambda = 3650$ Å Drehungsanomalien u. Zirkulardichroismus beobachtet werden können. Die Verfolgung des Zirkulardichroismus erweist sich als die empfindlichste Methode zur Feststellung von Einzelheiten u. Feinheiten im opt. akt. Verh. von Absorptionsbanden oder von Teilen solcher. Kernschwingungen haben wenig Einfluß auf das opt. akt. Verh., das in der Hauptsache durch den Elektronensprung charakterisiert ist; dagegen macht sich ein starker Einfluß wahrscheinlich des Lösungsm. bemerkbar, indem die am Rande der Schwingungsbanden absorbierenden Moleküle sich im opt. akt. Verh. stark von denen unterscheiden, die in der Mitte der Schwingungs-

bande absorbieren. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 18. 32—48. Juli 1932. Karlsruhe, Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)
DÜSING.

J. H. de Boer, *Lichtabsorption und Adsorptionsenergie*. Da bei der Lichtabsorption eines adsorbierten Moleküls im allgemeinen die Adsorptionsenergie sich auch ändert, werden die Adsorptionsbanden verschoben. Der Effekt kann sowohl nach Rot wie nach Violett stattfinden. Zum Studium dieses Effektes sind die Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Salzschieben besonders geeignet, da die Schichten vollkommen klar sind u. selber erst im kurzwelligen Ultraviolett absorbieren. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 18. 49—52. Juli 1932. Eindhoven, Holland, Naturkundig Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.)
DÜSING.

R. F. Hanstock, *Lichtdurchgang in diffus streuenden Medien*. Eine photometr. Methode zur Messung der Lichtdurchlässigkeit in streuenden Medien wird ausgearbeitet. Die Deckfähigkeit der Streuschicht u. die Intensität des in der Normalrichtung durchgelassenen Lichtes werden in Abhängigkeit von der Dicke u. von den opt. Eigg. der Schicht untersucht. Einige Beziehungen zwischen diesen Größen werden theoret. abgeleitet. Die Methode wird zur Messung der Deckfähigkeit verschiedener Farben u. Papiere angewandt. (Trans. opt. Soc. 33. 137—49. 1931/32. Teddington, Paint Research Station.)
BORIS ROSEN.

T. Smith, *Deckfähigkeit von diffus streuenden Medien*. Es werden theoret. Beziehungen zwischen der Deckfähigkeit eines streuenden Mediums u. seinen opt. Eigg. abgeleitet, wobei zwischen absorbierenden u. nichtabsorbierenden Schichten unterschieden wird. Die Theorie stimmt mit dem Experiment (vgl. vorst. Ref.) ziemlich gut überein. (Trans. opt. Soc. 33. 150—58. 1931/32. London, The National Phys. Labor. optics Departm.)
BORIS ROSEN.

N. A. Puschin und **P. G. Matawul**, *Brechungsindex von Flüssigkeitsgemischen. I. Binäre Systeme mit Piperidin*. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 193—99. 1931. — C. 1932. I. 1494.)
SCHÖNFELD.

Marya Kahanowicz, *Über die seitliche Strahlung und die Natur der färbenden Substanz im natürlichen blauen Steinsalz*. (Vgl. BANDOW, C. 1932. I. 1342.) Die Diskussion der ausgemessenen spektralen Kurven der seitlichen Ausstrahlung führt zu dem Schluß, daß diese im verfarbten blauen u. violetten Steinsalz die Fluoreszenz der gitterfremden, im Grundmaterial eingebetteten Na-Kryställchen darstellen. Da die Fluoreszenzstrahlung als Reemission der Absorptionsspektren vorkommt u. mit den Fluoreszenzbanden des Na-Dampfes zusammenfällt, scheint es berechtigt zu sein, das ganze Phänomen auf das ähnliche Verh. der Fluoreszenz u. Absorption des Na-Dampfes zurückzuführen. Durch längeres Ausglühen erreicht man die RekrySTALLISATION der fremden Substanz, begleitet von charakterist. Änderungen in den Fluoreszenz- u. Absorptionsspektren. Weiter erfolgt die Verflüssigung u. nachfolgende Erstarrung in verglasten Tropfen, die makroskop. im Lichtbündel sichtbar werden. Die Umwandlung der kristallinen Partikeln in kolloidale Komplexe ist vom Übergang der Fluoreszenzstrahlung in RAYLEIGHsche Strahlung begleitet. (Ztschr. Physik 76. 283—92. 7/6. 1932. Sassari, Physikal. Inst. d. Kgl. Univ.)
DÜSING.

Fritz Weigert, *Sensibilisierungen erster und zweiter Art*. Der erste Typ von Sensibilisierungen ist dadurch charakterisiert, daß nur eine geringe Menge des Sensibilisators nötig ist u. die γ -Werte wesentlich größer als 1 sind. Als Beispiel für den zweiten Typ wird die Sensibilisierung der photochem. Umsetzung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesäure durch Aceton (WEIGERT u. PRUCKNER, C. 1932. I. 1631) besprochen, welche große Mengen des Sensibilisators benötigt u. mit einem $\gamma = 0,5$ verläuft. (Trans. Faraday Soc. 27. 542—43. 1931. Leipzig, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Inst. d. Univ.)
FRIESER.

Erich Wolf, *Über die Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung von Diazoessigester*. Das Absorptionsspektrum des Diazoessigesters wurde in verschiedenen Lösungsm. sowie in homogenem Zustand bestimmt, wobei die Verschiebbarkeit der beiden Banden durch Lösungsm.-Moleküle die gleichen Gesetzmäßigkeiten aufweist, wie man sie z. B. bei Ketonen kennt. Zum Dipolmoment des Diazoessigesters werden genauere Vers.-Daten mitgeteilt. Durch Mol.-Gew.-Best. wurde nachgewiesen, daß sich das Moment nicht wie bei den Fettsäuren auf Doppelmoleküle, sondern auf einfache bezieht. Die Photolyse des Diazoessigesters wurde im Gebiet der beiden Hauptabsorptionsbanden mit Licht der 5 verschiedenen Wellenbereiche des Hg-Bogens $\lambda \sim 2600, 2804, 3130, 3650$ u. 4200 \AA durchgeführt u. die Quantenausbeuten aus den entwickelten N_2 -Mengen bestimmt. Einige bei der Arbeit bewährte Lichtfilterkom-

binationen für die wichtigsten ultravioletten Liniengruppen des Hg-Bogens werden angegeben. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 17. 46—67. April 1932. Karlsruhe i. B., Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) DÜSING.

D. Blochinzew, *Über die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes an reinen Metallen*. Die von FOWLER (C. 1932. I. 191) durchgeführte Berechnung der Temp.-Abhängigkeit des Photoeffektes bei Lichtfrequenzen, die der Grenzfrequenz nahe liegen, wird unter Berücksichtigung der von TAMM u. SCHUBIN (C. 1931. II. 17) für $T = 0$ entwickelten Theorie des Photoeffektes vervollständigt u. insbesondere der Absolutwert des Photostromes berechnet. Die Theorie wird mit den entsprechenden Messungsergebnissen verglichen u. die wahre Grenze des Photoeffektes für verschiedene Metalle abgeschätzt. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 781—97. 1932. Moskau, Univ., Forschungsinst. f. Physik.) SKALIKS.

Albert Nitzsche, *Über die Abhängigkeit der Höchstgeschwindigkeiten und der Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen an Zn-Einkrystallbruchflächen von der Flächenorientierung*. Die Geschwindigkeitsverteilung von lichtelektr. ausgel. Elektronen wird nach der Gegenspannungsmethode von LENARD an verschiedenen orientierten Bruchflächen von Zn-Einkrystallen gemessen, u. zwar an der Basisfläche u. an der Seitenfläche des hexagonalen Prismas. Aus dieser Geschwindigkeitsverteilung läßt sich die Höchstgeschwindigkeit der Elektronen, die Grenzfrequenz u. die Austrittsarbeit entnehmen. Diese ergeben für die senkrecht zur hexagonalen Achse orientierte Fläche höhere Werte als für die parallel zur Achse orientierte. Ein solcher Unterschied in der Austrittsarbeit in verschiedener Richtung ist erklärlich, da nach GRÜNEISEN u. GOENS die Atomelongationen die Leitfähigkeit u. damit die Energie, die nötig ist, um das abgel. Elektron an die Oberfläche zu bringen, beeinflussen. Auch eine direkte Einw. dieser Atomschwingungen auf die Ablöscarbeit ist vorstellbar. (Ann. Physik [5] 14. 463—80. 1/8. 1932. Dresden, Physikal. Inst. d. sächs. Techn. Hochschule.) WOECKEL.

Hans Th. Wolff, *Zur Theorie des Krystallphotoeffektes*. Es werden einige Rechnungen zur theoret. Erklärung des von DEMBER (C. 1932. II. 338) entdeckten Krystallphotoeffektes vorgenommen. Dieser wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: 1. In Richtung des wirksamen Lichtes findet eine etwas bevorzugte Photoelektronenemission statt. 2. Infolge der starken Lichtabsorption des Cupritkrystalles werden vor einer senkrecht durchstrahlten Ebene in ihm mehr Elektronen ausgelöst als hinter ihr, so daß durch sie mehr Elektronen in Strahlrichtung wandern als in der entgegengesetzten Richtung. Diese zweite Wrkg. überwiegt bei den angenehmen Zahlenwerten erheblich die erstgenannte. (Physikal. Ztschr. 33. 621—24. 15/8. 1932. Dresden.) SKAL.

A. Grumbach und **F. Taboury**, *Über das Gesetz der Äquidistanzen bei lichtempfindlichen Primärelementen*. Vff. untersuchen die EKK., die bei dem System Pt—stark verd. schwefelsaure Fluoresceinlg.—Pt in der Dunkelheit auftreten. Man bemerkt zwei verschiedene Arten der Spannungsausbldg.: Eine kontinuierliche Ausbldg., bei der die Spannung nach einem Kurzschluß einem Grenzwert zustrebt. Dieser Grenzwert kann nach einem anderen Kurzschluß ein anderer sein. Ferner eine diskontinuierliche Ausbldg., bei der die Spannungskurve Absätze aufweist, deren Äquidistanz recht genau zu erkennen ist. Ähnliche Beobachtungen wurden an einem Element gemacht, das als Elektrolyt eine Kongorotlg. enthielt. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 84—86. 4/1. 1932.) DÜSING.

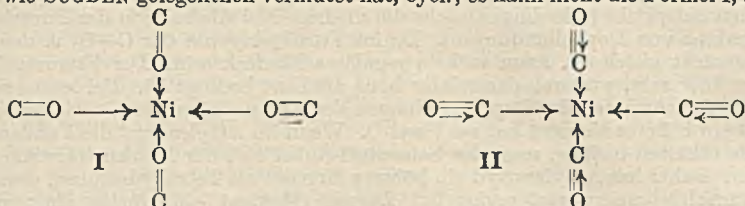
A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

E. P. Linton und **O. Maass**, *Das Dipolmoment von Wasserstoffsuperoxyd*. Das Moment von H₂O₂ bestimmen Vff. in Ä. u. Dioxan als nichtpolaren Lösungsm. Zum Vergleich wurde auch das Moment von W. in denselben Solventien gemessen. Die Vers. mit Ä. wurden bei 10° (DE. 4,52), die mit Dioxan bei 25° (DE. 2,306) ausgeführt. Es ergab sich — unter Vernachlässigung der Atompolarisation — das Moment von W. in Dioxan zu 1,90, in Ä. zu 1,71, das von H₂O₂ bzw. zu 2,13 u. 2,06. Während das Moment des W. in Dioxan mit bekannten Werten übereinstimmt, ist das in Ä. zu niedrig. Wegen der geringen Löslichkeit sind hier die Werte weniger genau, außerdem nimmt die DE. von W. von 15° an abwärts schnell zu, vielleicht infolge einer Änderung im Assoziationsverh., ein Effekt, der die desaggregierende Wrkg. der höheren DE. des Äthers überkompensiert. Auch beim H₂O₂ ist das Moment in Dioxan größer als in Ä. Das hohe Moment ebenso wie der Parachor, die hohe DE. u. die hohe Mol.-Refraktion

sprechen für die Formel $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} > \text{O} \end{matrix} \rightarrow \text{O}$ mit einer koordinativen covalenten Bindung, die

auch die leichte Abgabe eines Atoms Sauerstoff gut erklärt. (Canadian Journ. Res. 7. 81—85. Juli 1932. Montreal, Canada, McGill-Univ., Physikal Chemistry Labor.) BERG.

L. E. Sutton und J. Breeze Bentley, *Das Dipolmoment von Nickelcarbonyl*. Für Nickeltetra-carbonyl in CCl_4 bei 0° fanden Vff. die Gesamtpolarisation zu 39,5 u. die Elektronenpolarisation zu 37,3 cm. Das Dipolmoment ist danach höchstens 0,3, sehr wahrscheinlich in Wirklichkeit 0. Nickelcarbonyl kann daher nur symm. sein, nicht, wie SUGDEN gelegentlich vermutet hat, cycl.; es kann nicht die Formel I, sondern



nur II besitzen mit koordinativen Bindungen zwischen Sauerstoff u. Nickel. II entspricht der modernen Formel des Kohlenoxyds; die koordinativen Bindungen fallen in der Richtung zusammen mit den dreifachen Bindungen der CO-Moll., u. liefern eine tetraedr. Anordnung: Die dritte Quantengruppe des Ni ist mit an Bindungen unbedingten Elektronen gefüllt u. die Valenzgruppe ist ein Oktett, so daß die Substanz, wie es tatsächlich der Fall ist, diamagnet. sein muß; da keine d-Elektronen zur Bindung verwendet wurden, ist nach PAULING (C. 1931. II. 185) eine tetraedr. Anordnung wahrscheinlicher als eine ebene. Daß eine dreifache u. eine einfache Bindung am selben C-Atom kollinear sind, entspricht gleichfalls den Anschauungen PAULINGS u. ebenso den spektroskop. Erfahrungen. (Nature 130. 314—15. 27/8. 1932. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) BERGMANN.

C. P. Smyth und W. S. Walls, *Dipolmoment und Molekülstruktur*. 9. Mitt. *Der Valenzwinkel von Sauerstoff und Schwefel*. (8. Mitt. vgl. C. 1932. II. 2018.) In analoger Weise wie in der letzten Mitt. für Kohlenstoff bestimmen Vff. den Valenzwinkel für Sauerstoff u. Schwefel. Es wurden folgende Dipolmomente bestimmt: *p*-Bromanisol in Bzl. (Heptan) bei 25° 2,23 (2,30), bei 50° 2,25 (2,31), *p*-Bromphenetol in Bzl. (Heptan) bei 25° 2,38 (2,46), bei 50° 2,41 (2,48), *p*-Bromdiphenyläther in Bzl. (Heptan) bei 25° 1,56 (1,65), bei 50° 1,58 (1,67), *p,p'*-Dibromdiphenyläther in Bzl. (Heptan) bei 25° 0,60 (0,62), bei 50° 0,62 (0,62), 4,4'-Dinitrodiphenyläther in Bzl. bei 25° 2,79, bei 50° 2,80, 4,4'-Dibromdiphenylsulfid in Bzl. bei 25° 0,65, bei 50° 0,67, Divinyläther in Bzl. bei 25° 1,06, Furan in Bzl. bei 25° 0,71, Tetrahydrofuran in Bzl. (Dioxan) bei 25° 1,71 (1,81), bei 50° 1,71 (1,83). Umgekehrt wie bei den Dihalogenäthanen (vgl. C. 1932. I. 1198) ist bei den ersten drei Verbb. das Moment in Bzl. stets kleiner als in Heptan. Auch in Dioxan ist das Moment des Tetrahydrofurans etwas größer als in Bzl.; die Konz.-Polarisationskurven sind übrigens in beiden Lösungsm. sehr verschieden. Nach dem Schema:

$$(1) \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}: \mu_{\text{C}-\text{H}} - \mu_{\text{C}-\text{Br}} = 1,50$$

$$(2) \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5: 2(\mu_{\text{C}-\text{H}} + \mu_{\text{C}-\text{O}}) \cos \theta/2 = 1,05$$

$$(3) \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}: 2(\mu_{\text{C}-\text{Br}} - \mu_{\text{C}-\text{O}}) \cos \theta/2 = 0,6$$

errechnet sich der Valenzwinkel θ am Sauerstoff durch Addition von (2) u. (3) u. Substitution von (1) zu 113° . Als Mittel aus den verschiedenen erhaltenen Werten ergibt sich $122 \pm 5^\circ$. Ähnlich erhält man für Schwefel (wo berücksichtigt werden muß, daß $\mu_{\text{C}-\text{S}} > \mu_{\text{C}-\text{Br}}$) einen Valenzwinkel von 146° , wie ihn auch BERGMANN, ENGEL u. SANDOR (C. 1931. I. 228) angeben. Da Anisol, Phenetol u. Diphenyläther etwa dasselbe Moment haben, wird man schließen, daß die Valenzwinkel am Sauerstoff u. die R—O-Momente gleich sind. Doch sind die Momente der *p*-halogenierten Anisole u. Phenetole größer als die der *p*-halogenierten Diphenyläther, so daß keine definitiven Aussagen zu machen sind. Der Sauerstoffwinkel dürfte etwa 135° sein u. in den Anisolen u. Phenetolen größer als in den Derivv. des Diphenyläthers. Da im Diphenyläther unter den Annahmen C—C-Abstand = 1,42, C—O = 1,43, C—H = 1,06, Radius der abstoßenden Kugeln um die H-Kerne = 1,20 bei uniplanarer Lagerung der Benzolringe der Valenzwinkel am Sauerstoff 169° sein müßte, ist aus dem gefundenen Wert von 122° zu schließen, daß die beiden Ringe um Lagen geringster potentieller Energie

oszillieren, in denen sie senkrecht auf der Ebene des Valenzwinkels stehen. Im *Diphenylenoxyd* müßte bei Annahme n. Winkel der Benzolaußenvalenzen auch mit einem Sauerstoffwinkel von 180° der Abstand C—O—C 2,99 betragen, während er höchstens 2,86 sein darf. Offensichtlich müssen — da Abstandsänderungen unwahrscheinlich sind — die Valenzwinkel geändert sein. Genaue Berechnungen sind nicht möglich, doch ist wegen der Spreizung der O-Valenzen eine Erniedrigung des Moments zu erwarten. Wenn im *Furan* wirkliche Doppelbindungen vorhanden sind, müßten die Kohlenstoffvalenzwinkel im Ring 125° sein (SLATER, C. 1931. I. 3207), der Sauerstoffwinkel also etwa 140° oder größer, das Moment entsprechend kleiner, was den Tatsachen entspricht (allerdings spricht die niedrige Mol.-Refraktion des Furans gegen die Annahme von Doppelbindungen). Da im *Tetrahydrofuran* der C—O- u. der C—C-Abstand nicht gleich ist, kann es kein reguläres Fünfeck sein. Der Sauerstoffwinkel muß um 100° sein, wodurch das relativ hohe Moment bedingt ist. Bei letzterem mag auch das Verschwinden der Doppelbindungen des Furans mitspielen, sowie die Gruppe Alkyl-O ein höheres Moment hat als Vinyl-O. Wenn im *Äthylenoxyd* die Fundamentalabstände erhalten bleiben, muß der Sauerstoffwinkel 65° , der Kohlenstoffwinkel $57,5^\circ$ betragen. Daher hat Äthylenoxyd ein höheres Moment als Tetrahydrofuran, wenn auch der Unterschied unerwartet gering ist. *Dioxan* (Moment ~ 0) dürfte ein verzerrtes hexagonales Modell mit Sesselform besitzen, *Thiophen* dem Furan ähnlich gebaut sein (Schwefelwinkel $\cong 140^\circ$). — Die untersuchten Verbb. hatten folgende Konstanten: *p-Bromanisol*, F. $12-13^\circ$, Kp.₁₈ $101,9-102,1^\circ$, $n_D^{20} = 1,56422$, $n_D^{25} = 1,56212$, $d_{25}^{25} = 1,4902$; $d_{50}^{50} = 1,4597$. *p-Bromphenol*, F. $2-4^\circ$, Kp.₁₇ $109,2-109,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,55168$; $n_D^{25} = 1,54950$; $d_{25}^{25} = 1,4071$; $d_{50}^{50} = 1,3768$. *p-Bromdiphenyläther*, Kp.₁₇ $171,6$ bis $171,7^\circ$, $d_{25}^{25} = 1,4155$; $d_{50}^{50} = 1,3896$. *p,p'-Dibromdiphenyläther*, aus PAE. F. 58,8 bis $58,9^\circ$. *4,4'-Dinitrodiphenyläther*, aus Bzl., F. $144,4-144,7^\circ$. *4,4'-Dibromdiphenylsulfid*, aus Bzl.-PAE., F. $112,6-112,8^\circ$. *Divinyläther*, Kp._{75,7} $28,31 \pm 0,03^\circ$; $n_D^{20} = 1,39892$. *Furan*, Kp._{75,7} $31,3^\circ$; $n_D^{20} = 1,42150$; $n_D^{25} = 1,41852$; $d_{20}^{20} = 0,9378$; $d_{25}^{25} = 0,9313$. *Tetrahydrofuran*, Kp._{75,5} $64,0-64,1^\circ$, $n_D^{20} = 1,40550$, $n_D^{25} = 1,40355$, $d_{20}^{20} = 0,8966$, $d_{25}^{25} = 0,8910$, $d_{50}^{50} = 0,8631$. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3230—40. Aug. 1932. Princeton, New Jersey, Univ.)

BERGMANN.

G. Todesco, *Noch einmal über den Debye-Effekt in viscosen Dielektriken*. Vf. knüpft an eine frühere Mitteilung (C. 1931. I. 3214) an, in der das Vorhandensein einer Absorptionsbande des Ricinusöls im Gebiet HERTZscher Wellen angedeutet war. Jetzt wird ein Oscillator benutzt, der bis zu einer Wellenlänge von 9 m heruntergehen erlaubt. Die Lage des Maximums der Absorptionsbande wird bei $\lambda = 21,60$ m gefunden (Temp. 21° , innere Reibung 7,7 c-g-s-Einheiten). Eine aus der DEBYESchen Theorie der polaren Moll. abgeleitete Beziehung ergibt unter Verwendung des experimentell gefundenen Wertes für λ für die Größe des Ricinusölmol. $a = 1,7 \cdot 10^{-8}$ cm, in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Temp.-Koeff. der DE. gefundenen Wert $a = 1,8 \cdot 10^{-8}$ cm. (Nuovo Cimento 9. 125—31. April 1932. Bologna, Physik. Inst. „A. RIGHI“ d. Univ.)

SCHNURMANN.

Ernst Lenz, *Die Wiedervereinigung von Ionen in Luft bei niederen Drucken*. Die zeitliche Änderung der Ionenzahl-dichte ist proportional dem Anzahldichtequadrat u. dem Wiedervereinigungskoeff. Dieser Wiedervereinigungskoeff. von Ionen in Luft wird bestimmt in Abhängigkeit vom Druck im Gebiet von 20 bis 760 mm Hg; er ergibt sich streng proportional dem Druck mit einem Normalwert von $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ ccm/sec bei 760 mm Hg u. 18° . Die Widersprüche in den seitherigen Messungen werden erklärt durch die Vernachlässigung der räumlich inhomogenen Ionenverteilung. (Ztschr. Physik 76. 660—78. 27/6. 1932. Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) DIDLAUKIS.

O. Zeier, *Durchschlagsuntersuchungen in komprimierten Gasen und in flüssiger Kohlensäure*. Vf. führt Durchschlagsmessungen mit verschiedenen Elektrodenformen u. -größen bei verschiedenen Schlagweiten in komprimierten Gasen aus, u. zwar in Luft u. N_2 bis zu Drucken von 120 kg/qcm, in CO_2 über den Verflüssigungsdruck von 58,5 kg/qcm bei 20° hinaus bis zu 120 kg/qcm in fl. CO_2 . Er stellt fest, daß das Gesetz von PASCHEN, nach dem die Durchschlagsspannung von dem Prod. aus Schlagweite u. Druck abhängt, nur für niedrige Drucke erfüllt ist, u. zwar für Luft bis 50 kg/qcm, für N_2 bis 30 kg/qcm, für CO_2 bis zum Sättigungsdruck, wobei auch für CO_2 der Druck u. nicht, wie zu erwarten, die D. das Gesetz erfüllt. Dabei sind die Abweichungen um so größer, je höher der Druck u. je größer die Elektroden sind; bei großen Elektroden wurde außerdem ein Polaritätseffekt nachgewiesen. Für höhere Drucke nimmt die Durchschlagsspannung mit wachsendem Druck nur noch wenig zu. Diese Ergebnisse lassen

sich qualitativ erklären durch die Annahme einer positiven Raumladung, die eine Feldverzerrung bewirkt u. damit die Durchschlagsfestigkeit herabsetzt. Weiter kann der bei den benutzten Feldstärken mögliche Elektronenaustritt aus den kalten Elektroden zur Erklärung der Herabsetzung der Durchschlagsfestigkeit mit herangezogen werden. (Ann. Physik [5] 14. 415—47. 1/8. 1932. München, Elektrophysikal. Lab. d. Elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochsch.) WOECKEL.

A. T. Waterman, *Die Gleichgewichtsverteilung des Potentials und der Elektronen außerhalb einer Leiteroberfläche*. Die Potentialverteilung infolge der Raumladung in der Umgebung einer ebenen leitenden Oberfläche wird für den Gleichgewichtszustand beim Feld Null u. bei verzögernden Feldern mit der POISSONSchen Gleichung u. dem BOLZTMANNschen Verteilungsgesetz, das zur Anwendung auf die FERMI-DIRAC-Statistik erweitert wurde, abgeleitet. Die Elektronendichte wurde als Funktion des Abstands von der Oberfläche berechnet. Die Wrkg. eines äußeren elektr. Feldes wurde betrachtet. Der Fall der Entartung der Elektronen im Leiter wird diskutiert. (Physical Rev. [2] 38. 1497—1505. 1931. Yale-Univ., Sloane Phys. Lab.) SCHNURMANN.

C. Zwickler, *Die Gleichrichterwirkung unselbständiger Leiter*. Jeder Leiter oder Halbleiter, der teilweise unselbständige Leitung zeigt, bewirkt eine teilweise Gleichrichtung, sobald die beiden angelegten Elektroden nicht von derselben Form sind. Das ist eine sehr naheliegende Erklärung der Gleichrichterwrkg. von Cu₂O-Zellen, wie rechner. gezeigt wird. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 759—67. 1932. Delft [Holland], Techn. Hochsch.) SKALIKS.

Per Ekwall, *Die Leitfähigkeit alkylierter Ammoniumpykrate in wäßriger Lösung bei 0, 25 und 90°*. I. Es wird die Leitfähigkeit von wss. Lsgg. der folgenden Salze bei 0, 25 u. 90° im Konz.-Bereich von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ gemessen u. die Äquivalentleitfähigkeit ausgerechnet: Ammonium-, -mono-, -di-, -tri-, -tetramethyl-, -mono-, -di-, -tri-, -tetraäthyl-, -mono-, -di-, -tri-, -tetrapropylammoniumpyktrat. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 211—26. Aug. 1932. Rostock, Physiko-chem. Lab. d. Univ.) J. LAN.

Per Ekwall, *Die Leitfähigkeit der Natriumyristallösungen bei verschiedenen Temperaturen*. Die Leitfähigkeit von Natriumyristallsgg. wird bei 17, 21, 35, 48, 58, 65 u. 80° gemessen, im Konz.-Bereich von 0,0005—0,01 n. bei 17 u. 21° u. 0,2 n. bei den höheren Temp. Es treten Anomalien in der Äquivalentleitfähigkeit auf, die z. T. auf Veränderungen der Hydrolysenprodd., z. T. auf kolloidchem. Erscheinungen zurückgeführt werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 195—210. Aug. 1932. Åbo, Finnland, Physik.-chem. Inst. d. Akademie.) JÖRN LANGE.

James Charles Philip und Pundi Rangaramanujam, *Die Leitfähigkeit von Elektrolyten in Cyanessigsäure-Äthylester und o-Tolunitril*. In Fortsetzung der Messungen von MARTIN (C. 1930. II. 2235) in Benzonitril werden bei 25° im Konzentrationsbereich von etwa $0,03 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ n. folgende Salze in den bezeichneten Lösungsm. gemessen: LiBr, NaJ, KJ, AgNO₃, N(CH₃)₄J, N(C₂H₅)₄Br, N(C₂H₅)₄J, N(C₂H₅)₄J. Dichte u. Viscosität der Lösungsm. werden außerdem bestimmt. Das Prod. $\Lambda_0 \eta$ ist bei allen Salzen außer LiBr konstant. Die Inkonzanz bei LiBr wird auf Meßfehler zurückgeführt. Alle Messungen bestätigen das Quadratwurzelgesetz. Die Grenzneigung der Graden ist bei o-Tolunitril erheblich größer, als nach der ONSAGERschen Gleichung zu erwarten ist. Bei Cyanessigsäureäthylester entspricht sie — wenigstens für die tetraalkylierten Ammoniumsalze — etwa dem theoret. Wert. Ein Vergleich mit Messungen aus dem WALDENSchen Laboratorium an Acetonitril u. den früheren an Benzonitril, läßt vermuten, daß die ONSAGER-Gleichung allgemein bei den aliph. Nitrilen besser erfüllt ist als bei den arom. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1512—18. Mai. London, Imperial College.) J. LANGE.

W. Elenbaas und W. F. van Peype, *Magnetische Eigenschaften dünner Metallschichten*. Elektrolyt. hergestellte Fe- u. Ni-Schichten von 0,2 bis 20 μ werden, nachdem die magnet. Eigg. konstant geworden sind, mittels der ballist. Methode untersucht. Fe: Koerzitivkraft u. Remanenz steigen mit abnehmender Schichtdicke, letztere verschieden stark je nach der Stromdichte bei der Schichtbildg. Glühen der Schichten im Vakuum auf 600° setzt die Koerzitivkraft auf ungefähr die Hälfte herab, während die Remanenz sich nur bei den größeren Schichtdicken bedeutend verringert. Bei den dünnsten Schichten wird offenbar die Magnetisierung nicht nur durch die Spannung, sondern auch durch die Schichtdicke bestimmt. Ni: Die Schichten sind schwer magnetisierbar (Permeabilität 6—12). Die Hysteresekurve u. die Neukurve haben einen geradlinigen Verlauf. Durch Glühen im Vakuum auf 450° sinkt die Koerzitivkraft auf ungefähr die Hälfte. Die Remanenz steigt bei den dicken Schichten bedeutend

an, bei den dünnen aber viel weniger. Auch hier zeigt sich, daß bei den dünnsten Schichten die Magnetisierung hauptsächlich durch die Schichtdicke u. nicht durch die Spannung bestimmt wird. Bei Fe ändert sich die Fasertextur nicht durch das Glühen ([111] immer Faserachse). Bei Ni aber war vor dem Glühen [110] Faserachse, während nach dem Glühen [100] senkrecht zur Schicht orientiert war. (Ztschr. Physik 76. 829—48. 12/7. 1932. Eindhoven, Holland, Natuurkundig Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.) DÜSING.

L. Cambi, L. Szegö und A. Cagnasso, Über das magnetische Verhalten von Komplexen. IV. *N,N*-Dipropylidithiocarbamate des Eisens. (III. vgl. C. 1932. I. 501.) Vff. untersuchen die Abhängigkeit des magnet. Verh. des *n*-Dipropylidithiocarbamats, *n*-Propylisopropylidithiocarbamats u. Diisopropylidithiocarbamats des Eisens 1. von der inneren Struktur des acid. Radikals u. 2. von der Temp. Die Carbamate werden aus den 3 Dipropylaminen gewonnen u. mit Fe(OH)₃ in die Eisencarbamate übergeführt. [(n-C₃H₇)₂N·CS₂]₃Fe, schwarzglänzende Schuppen, ll. mit rotbrauner Farbe in allen Lösungsmm. mit kleiner DE., auch an der Luft bis 80° vollständig stabil. [n-C₃H₇ (iso-C₃H₇)N·CS₂]₃Fe schwarze Kryställchen mit rötlichem Reflex. Löslichkeit analog dem vorigen. [(iso-C₃H₇)₂NCS₂]₃Fe, kleine schwarze, glänzende Schuppen. — Die magnet. Messungen: Übereinstimmend mit den früheren Verss. (vgl. z. B. C. 1932. I. 501) zeigt sich auch hier eine starke Abnahme der magnet. Suszeptibilität mit zunehmender Verzweigung der Kette. Die Änderung der magnet. Suszeptibilität mit der Temp. zeigt keine Übereinstimmung mit dem Gesetz von CURIE-WEISS [$x_A \cdot (I - \Theta) = \text{const}$]. Der Gang der magnet. Suszeptibilität mit der Temp., ein Effekt der sonst nur beim allmählichen Übergang der Elektronenanordnung des Eisens (5 Magnetonen nach BOHR) zu der des komplexen Eisens (1 Magneton nach BOHR) sich zeigt, ist hier auffallenderweise schon bei den Isomeren 3 Dithiocarbamaten des Eisens vorhanden. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 15. 266—71. Febr. 1932. Mailand, Univ.) E. HOFFMANN.

Oskar Baudisch und Werner H. Albrecht, Kolloidales, ferromagnetisches Eisen-3-oxyl als biologischer Indicator. Zur Prüfung der Anwendbarkeit von koll. wss. Lsgg. des γ -Fe₂O₃, welches sich als Koll. leicht mit biol. Prozessen verknüpfen läßt, als biol. Indicator, wurden Messungen der spezif. Suszeptibilität solcher Lsgg. ausgeführt. Es wurde gefunden, daß sich die Magnetisierbarkeit linear mit dem Fe-Geh. ändert. Der Ferromagnetismus des Oxyds als solcher wird durch die Verdünnung nicht beeinflußt. Selbst in den stärksten Verdünnungen sind die Werte für die Suszeptibilität abhängig von der Feldstärke. (Naturwiss. 20. 639. 19/8. 1932. New Haven, Yale Univ. u. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) KLEVER.

W. F. Giauque und C. W. Clark, Die Bedingungen, Temperaturen unterhalb 1° absolut durch Entmagnetisierung von Gd₂(SO₄)₃·8 H₂O herzustellen. Temperatur-Magnetfeld-Isotropiedaten. (Vgl. C. 1927. II. 2046.) Die Molarwärme von Gd₂(SO₄)₃·8 H₂O wird von 15—290° abs. bestimmt u. auf tiefere Temp. extrapoliert (für 1/2 Mol. 1,16—68,0); Genauigkeit 1/2—1%. Die Abnahme der Entropie im magnet. Feld wird mit gewissen Vernachlässigungen berechnet. Vielleicht ist Gd(C₂H₅SO₄)₃·9 H₂O zur Erreichung tiefster Temp. noch geeigneter als das Sulfat; aber auch für das Sulfat sind die Aussichten günstig. — Die Bedingungen, durch reversible adiabat. Entmagnetisierung des Sulfats Temp. unter 1° abs. zu erreichen, werden berechnet, die Daten für gleiche Entropien bei verschiedenen Magnetfeldern u. Temp. werden tabelliert. Es ergibt sich, daß man, von 10° abs. ausgehend, mit Gd-Sulfat auch andere Stoffe auf Temp. unter 1° abs. abkühlen kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3135—42. Aug. 1932. Berkeley, Calif., Univ., chem. Lab.) W. A. ROTH.

Merle Randall, Die wesentlichen Eigenschaften eines Systems der Thermodynamik. In der Thermodynamik herrscht ein Chaos, das die Verwendung dieses wichtigen Hilfsmittels hemmt. Ein ideales thermodynam. System muß folgende Eig. haben: allgemeine Anwendbarkeit auf experimentell meßbare Vorgänge; leichte Verständlichkeit; mathemat. u. log. Strenge; Vorhandensein weniger Gleichungen, aus denen sich die anderen ableiten lassen; symm. Bezeichnungsweise; Verwendung exakter Gleichungen; Verwendbarkeit auch für thermodynam. Ungeschulte; die Möglichkeit, numer. Daten in knappe Tabellen zu bringen. — Vff. macht Vorschläge für Formelgrößen: *A* = Geh. an maximaler Arbeit, *E* = Gesamtenergie (im Deutschen meist *U*), *F* = freie Energie (*A* + *P*·*V*), *H* = Wärmeinhalt (*E* + *P*·*V*), *Q* = absorbierte Wärmemenge, *W* = geleistete Arbeit, γ = Aktivitätskoeff. Alle thermodynam. Daten sollten einheitlich gesammelt u. krit. zusammengestellt werden. (Vgl. auch nachst. Ref.)

(Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 676—80. Aug. 1932. Berkeley, Calif., Univ., Departm. of Chem.)

W. A. ROTH.

A. Eucken und K. Fajans, *Empfehlung bestimmter thermodynamischer Formelzeichen seitens der Deutschen Bunsen-Gesellschaft*. Bericht über Beschlüsse eines Ausschusses, die von der BUNSEN-Gesellschaft gebilligt sind. E = Energie (allgemein, z. B. $h\nu = E_2 - E_1$); U = Innere Energie = Gesamtenergie eines ruhenden Systems; S = Entropie; A = die einem System zugeführte Arbeit, Q = die einem System zugeführte Wärme. Die von einem System abgegebene Arbeit oder Wärme \mathcal{A} bzw. \mathcal{Q} . Also $\Delta U = A + Q = -\mathcal{A} - \mathcal{Q}$; die von einem Gas bei Expansion geleistete Arbeit $-d\mathcal{A}$ ($= -dA$) = $p \cdot dV$. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 681. Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 233—34. Abt. B. 18. 441—42. 1932. Göttingen u. München.)

W. A. ROTH.

K. Jablczynski, *Über die Zustandsgleichung von van der Waals*. I. Geht $p \cdot v^3$ bei konstanter Temp. durch ein Minimum, so folgt, daß $v_{\text{Min.}} = 2b$ ist. So kann man b direkt aus Versuchsdaten ermitteln. $a = 2v_{\text{Min.}} \cdot R T - p v_{\text{Min.}}^2$. Für CO_2 ist b zwischen 37 u. 198° gut konstant, während a vom Vol. u. der Temp. abhängt. Aus $v_{\text{krit.}} = 3b$ folgt das richtige krit. Vol., während $p_{\text{krit.}}$ u. $t_{\text{krit.}}$ nicht zu berechnen sind. a hat bei $p v_{\text{Min.}}^2$ ebenfalls ein Minimum. Ähnliches gilt für Äthylen, CO , N_2 u. O_2 . Für H_2 wird a bei hohen Drucken negativ, bei kleinen positiv, falls die Temp. nicht zu tief ist; bei sehr tiefen Temp. ist a stets positiv. b ist bei H_2 nicht ganz konstant. Dem H_2 analog verhält sich He u. Ne . — Auch für andere Gase muß es Temp. geben, wo a negativ wird. Die aus krit. Temp. u. Drucken berechneten b -Werte sind falsch, weil man dabei a als konstant annimmt. Andere Zustandsgleichungen werden daraufhin diskutiert, ob nach ihnen $p v^3$ durch ein Minimum gehen kann, was z. B. nach REINGANUMS Formel nicht der Fall ist. (Physikal. Ztschr. 33. 536—43. 15/7. 1932. Warschau, Univ., Inst. f. anorg. Ch.)

W. A. ROTH.

W. Heuse und J. Otto, *Die Dampfdruckkurve des Xenons*. Das Xenon wird durch Ausfrieren, Kondensieren u. Fraktionieren eines Restgases bis auf 99,5% gereinigt. Für die 0,5% Verunreinigung (Krypton?) kann bei Verwendung von Tensionsthermometern korrigiert werden. Der „gesetzliche“ Kp. ist $-108,05^\circ$, der thermodynam. $-108,02^\circ$, der gesetzliche Tripelpunkt ist $-111,85^\circ$; der zugehörige Druck 606,2 mm. Vff. messen etwa zwischen 575 u. 800 mm. Die p - t -Linie ist in dem Gebiet fast eine Gerade; Daten früherer Beobachter (C. 1930. II. 1847; 1931. I. 41) streuen stark, z. T. weil die Temp.-Messungen ungenauer waren. (Ztschr. techn. Physik 13. 277—78. 1932. Phys.-Techn. Reichsanst.)

W. A. ROTH.

Jack Reginald Irons Hepburn, *Der Dampfdruck von Wasser über wäßrigen Lösungen der Erdalkalichloride*. IV. Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. (I.—III. vgl. C. 1932. II. 509—10.) Die kryoskop. Methode eignet sich nicht zur Berechnung der Aktivitätskoeff. in konz. Lsgg., während man mit Dampfdruckerniedrigungen gute Erfolge hat, doch läßt sich die Aktivität für unendlich verd. Lsgg. aus den Verss. nicht entnehmen; er wird für die kleinste untersuchte Konz. = 1 gesetzt. Bei 25° geht γ für alle drei Salze (CaCl_2 , SrCl_2 u. BaCl_2) durch ein Minimum; die Werte fallen mit der Ordnungszahl des Kations. Daten früherer Beobachter ergeben das Minimum nicht, sind aber wohl nicht genau genug. Bei CaCl_2 liegen γ -Werte aus EKK. vor, die höher sind u. das Minimum bei tieferen Konz. zeigen. Ein zwischen 0,8 u. 1,0 stets auftretender Wendepunkt ist unerklärlich, aber wohl reell. Bei SrCl_2 ist die Übereinstimmung zwischen den Daten aus Dampfdruckerniedrigungen u. EKK. besser. Für BaCl_2 liegt wenig Material vor. γ fällt mit der Annäherung an die Sättigungsart (auch bei ZnCl_2 beobachtet). — ALLMAND hat 1927 gefolgert, daß Lsgg. von Elektrolyten, bei denen der Aktivitätskoeff. durch ein Minimum geht, auch ein Minimum der molaren Gefrierpunkterniedrigung zeigen müssen. Das trifft für BaCl_2 u. SrCl_2 zu, vielleicht auch für CaCl_2 . (Journ. chem. Soc., London 1932. 1284—92. April.)

W. A. ROTH.

Eijiro Ogawa, *Dampfdruck von Rheniumheptoxyd, Dampfdruck und Dissoziationsdruck von Rheniumoxyd*. Die ersten von I. u. W. NODDACK mit wenig Material gemachten Beobachtungen an Re_2O_7 u. Re_2O_8 sind inkorrekt. Der Sauerstoff muß besonders sorgfältig getrocknet werden. Vff. mißt mit einem Glasspiralmanometer den Dampfdruck von Re_2O_7 von 230—360°. $F. 297^\circ$, $Kp. 363^\circ$, *Sublimationswärme* beim $F. 32,91$ kcal, *Verdampfungswärme* beim $Kp. 17,40$ kcal, *Troutonsche Konstante* 27,4; *Schmelzwärme* 19,61 kcal. — Der *Dissoziationsdruck* von Re_2O_8 wird zwischen 100 u. 220° gemessen; er beträgt nur wenige mm. Bei gewöhnlicher Temp. ist die Rk. $2 \text{Re}_2\text{O}_8 \rightarrow 2 \text{Re}_2\text{O}_7 + \text{O}_2$ prakt. irreversibel. Im gleichen Temp.-Bereich wird der

Dampfdruck von Re_2O_8 gemessen F. 195°. Sublimationswärme beim F. 7,00 kcal, Verdampfungswärme 4,50 kcal; Schmelzwärme 2,5 kcal. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 265—73. Aug. 1932. Fukuoka, Kyushu Imp. Univ., Chem. Inst.) W. A. ROTH.

Harold Simmons Booth und James M. Carter, *Kritische Konstanten und Dampfdruck von Bortrifluorid*. BF_3 wird sorgfältig fraktioniert, Herst. vgl. C. 1926. I. 2893, App. C. 1931. II. 970. Das Gas greift in trockenem Zustande weder Hg, noch Glas an, auch Cr nicht. — Die krit. Daten konnten sehr genau gemessen werden, die krit. Opaleszenz war sehr deutlich. Bei der tiefsten Temp. (-50° ; 14,3 at) wurde die Fl. zäh, was auf Assoziation hindeutet. Krit. Temp. $-12,25 \pm 0,03^\circ$, krit. Druck $49,2 \pm 0,1$ at. $\log_{10} P_{\text{at}} = 5,1000 - 889,6/T$. Verdampfungswärme 4,057 kcal. (Journ. physical Chem. 36. 1359—63. Mai 1932. Cleveland, Ohio, West. Reserve Univ., Morley chem. Lab.) W. A. ROTH.

Kurt Neumann und Ernst Völker, *Eine Drehwaagemethode zur Messung kleinster Dampfdrucke*. (Vgl. C. 1931. II. 3583.) Die zu untersuchende Substanz wird in ein hantelähnliches Glasgefäßchen mit 2 seitlichen Löchern an entgegengesetzten Seiten der Kugeln gefüllt, das Glasgefäß an einem Torsionsfaden aufgehängt. In die Formel für p geht außer den leicht zu bestimmenden Maßen des Glasgefäßes nur der Drehungswinkel u. die Direktionskraft ein. Der Fehler einer Best. ist $0,5-1,5\%$. Eine Diskussion ergibt, daß man stets mit Sättigung rechnen kann. Die Temp. ist auf $0,1-0,2^\circ$ unsicher. Als Torsionsfäden werden $0,01$ mm dicke, 8 cm lange, verkupferte u. an Aufhängehaken aus Cu angelötete Quarzfäden benutzt. Bei Änderung der Temp. kann man nach 20 Min. ablesen. Untersucht wird *Benzophenon* (fl., unterkühlt u. zwei feste Modifikationen) zwischen 12 u. 55° . $\log p_{\text{fl.}} = 14,75 - 4087/T$, $\log p_{\text{fest}}$ stabil = $17,46 - 4966/T$, $\log p_{\text{fest inst.}} = 17,19 - 4818/T$. Die Verdampfungs-, Schmelz- u. Verwandlungswärmen werden berechnet. — Quecksilber gibt zwischen 16 u. 70° so gute Ergebnisse, daß die chem. Konstante berechnet werden kann: $1,91 \pm 0,06$, mit dem klass.-statist. Wert nach SACKUR $1,87$ fast ident. Für Kalium ($145-200^\circ$) folgt die chem. Konstante $1,105 \pm 0,05$ (theoret. $1,103$). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 33—45. Aug. 1932. Berlin, Techn. Hochsch., Inst. f. physik. Ch.) W. A. ROTH.

A. Amossow, N. Dobronrawow und J. Nelidow, *Eine Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme*. Die NERNSTsche Methode zur Best. der wahren spezif. Wärme fester Körper ist wegen der hohen Wärmestrahlung bei Zimmertemp. nicht sicher. Vff. umgehen die Schwierigkeiten durch Ausarbeitung einer Differentialmethode, wo an zwei in einem Hochvakuum hintereinander geschalteten Metallcalorimetern entweder ein Heizwiderstand durch Shunten oder ein Wasserwert durch Zufügen von WOODSchem Metall geändert wird, bis die Erwärmungen u. damit die Strahlungsverluste gleich werden. Die Calorimeter bestehen aus Cu, werden von außen beheizt u. sind von Ag-Folie umschlossen; innen werden mit WOODSchem Metall die Probestücke (Stahlorten) eingelötet. Die Methode arbeitet auf $0,7-0,8\%$ genau. Die Wärmekapazität des einen Calorimeters wird durch Füllung mit Hg bestimmt; hohes Vakuum ist Vorbedingung. Prakt. kann man bei Zimmertemp. nach der beschriebenen Methode zwei benachbarte spezif. Wärmen auf 1% genau messen. Anwendung vgl. nachst. Ref. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 371—81. März 1932. Leningrad, Phys.-Techn. Inst.) W. A. ROTH.

P. P. Kobeko und J. G. Nelidow, *Der Sprung der spezifischen Wärme des Seignettesalzes*. Im festen Seignettesalz tritt (C. 1931. I. 901) elektrocalor. Effekt auf; es muß bei einer dem CURIE-Punkt entsprechenden Temp. (25°) ein Sprung in der spezif. Wärme nachzuweisen sein; doch ist der Anteil der Wärme, der für die mit der Desorientierung der Moll. verbundene Arbeit aufgewendete Anteil klein ($5 R/2$). Es wird ein Differentialcalorimeter (vgl. vorst. Ref.) benutzt; in das eine kommt Seignettesalz + Hg. Beide Calorimeter werden von einer hoch evakuierten Ag-Hülle umgeben u. in ein Wasserbad versenkt. Wird die Erwärmung der beiden Calorimeter durch Shunten des einen Heizwiderstandes bei 15° gleich gemacht, so ist bei ca. 25° eine scharfe Differenz zu bemerken. Der Sprung liegt bei $25-27^\circ$. Er berechnet sich zu 7 cal statt 5 (molare Wärmekapazität des festen Seignettesalzes 9260). (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 382—86. März 1932. Leningrad, Physik.-Techn. Inst.) W. A. ROTH.

Chas. G. Maier und K. K. Kelley, *Eine Gleichung für die Darstellung von Wärmeinhaltsangaben bei hohen Temperaturen*. Die übliche Gleichung $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots$ kann zu einem Maximum führen, das unerklärbar ist. Geeigneter ist eine Gleichung von der Form $C_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2}$, die an ZnO u. Pseudowollastonit geprüft wird. Die Gleichung eignet sich gut für thermodynam. Berechnungen. (Journ.

Amer. chem. Soc. 54. 3243—46. Aug. 1932. Berkeley, Calif., Pac. exper. Station, Bur. of Mines.) W. A. ROTH.

Thos. de Vries und **L. Francis Dobry**, *Der Wärmehalt von Selen von 100 bis 300° absolut*. Vf. untersucht reines, metall. Se im NERNST-Calorimeter; er arbeitet mit 190 g. Zum Heizen u. zur Temp.-Messung werden verschiedene Drahte benutzt. Zwischen 98 u. 278° abs. gibt die Formel $C_p = 2,19 + 0,0560 \cdot T - 2,66 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,35 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ die Werte gut wieder; sie steigen nur von 6,0 auf 7,1 cal an. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3258—61. Aug. 1932. W. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Chem. Lab.) W. A. ROTH.

H. O. Kneser und **J. Zühlke**, *Einstelldauer der Schwingungsenergien bei CO₂ und N₂O*. (Vgl. C. 1932. II. 511 [CO₂].) Auch bei N₂O ist die Schallgeschwindigkeit von der F requenz abhängig; Anomalie tritt auf, wo die Einstelldauer des Energiegleichgewichts für gewisse Freiheitsgrade des Moleküls mit der Schwingungsdauer der Schallwellen vergleichbar ist. Aus dem Verlauf der Dispersionskurve kann man ermitteln, welche Freiheitsgrade für die Dispersion verantwortlich ist u. wie groß die Einstelldauer ist. Die Daten sind für N₂O u. CO₂ (bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck) sehr ähnlich. Die Transversalschwingung (δ -Schwingung) ist in dem beobachteten Dispersionsgebiet die wirksame. Die Halbwertsfrequenz ν_w ist für beide Gase etwa die gleiche, also auch die Einstelldauer des Energiegleichgewichts hinsichtlich des ersten Quants der δ -Schwingung ($1 \cdot 10^{-8}$ sec). (Ztschr. Physik 77. 649—52. 24/8. 1932. Marburg, Univ., Phys. Inst.) W. A. ROTH.

T. F. Young und **O. G. Vogel**, *Die relativen Wärmehalte der Konstituenten von wässrigen Natriumchloridlösungen*. Die Daten zur Berechnung der relativen partialen molaren Wärmehalte von NaCl-Lsgg. sind ungenügend; sie werden eingehend diskutiert u. zur graph. Darst. der Lösungswärmen benutzt. Die Änderung des scheinbaren molaren Wärmehalts φH mit \sqrt{m} (S) wird graph. gefunden u. dargestellt. Zur Ergänzung wird die Verdünnungswärme von 6 bis 0,4-m. Lsgg. bei 25° gemessen u. daraus $\Delta \varphi H / \Delta \sqrt{m}$ berechnet. Die Konstruktion der definitiven S -Kurve wird ausführlich beschrieben. Zwischen 0 u. 0,4-m. ist $S = 461,3 - 1427,6 \sqrt{m} + 704,2 m$. — Unter Annahme einer unendlich verd. Lsg. als Bezugzustand werden die relativen Wärmehalte des Lösungsm. u. des Gelosten für das ganze Konzentrationsgebiet berechnet. Eine Neuberechnung der *Aktivitätskoeff.* führt zu den alten Werten von LEWIS u. RANDALL. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3030—40. Aug. 1932. Chicago, Univ., G. H. JONES-Lab.) W. A. ROTH.

J. B. Austin, *Die Wärmekapazität von einigen Halogenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, aus Ramanspektren berechnet*. In Ermangelung genügender experimenteller Daten nahm EASTMAN (1929) für HCl, HBr u. HJ die gleichen Wärmekapazitäten wie für N₂ an. Für polare Moll. ist Berechnung nach PLANCK-EINSTEIN wahrscheinlich günstiger als direkte Messung bei hohen Temp. Aus RAMAN-Spektren kennt man die fundamentalen Schwingungsfrequenzen der drei Halogenwasserstoffe. Vf. berechnet aus diesen Zahlen C_p für 600—2000° abs. u. vergleicht die Daten mit EASTMANS Berechnungen. C_p steigt mit dem Mol.-Gew. der Verb. Bei höheren Temp. sind EASTMANS Zahlen höher als die des Vfs. u. höher als die experimentell gefundenen für HCl. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3459—60. Aug. 1932. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp., Res. Lab.) W. A. ROTH.

H. Hammerschmid und **A. L. Robinson**, *Integrale Verdünnungswärmen und relative partielle molare Wärmehalte von wässrigen Natriumbromid- und Kaliumbromidlösungen bei 25°*. Vff. messen die Verdünnungswärmen von 0,1—0,0003 bzw. 0,00065-m. Lsgg. in der üblichen Weise (E. LANGE u. Mitarbeiter). Unterhalb 0,01-m. sind die integralen Verdünnungswärmen $\int \sqrt{m}$ proportional, so daß sicher auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden kann. Durch Kombination mit älteren Daten von LANGE u. WÜST (1925) kann das ganze Gebiet bis zur Sättigung behandelt werden. Bis $m = 0,01$ ist $\Delta H_{\text{integr.}}$ für NaBr = $-359 \cdot \sqrt{m}$, für KBr $-350 \cdot \sqrt{m}$. Die relativen molaren Wärmehalte von Lösungsm. u. Gel. werden graph. dargestellt u. tabelliert. Für die festen Salze sind die Zahlen, auf unendlich verd. Lsgg. bezogen 44 (NaBr) u. -4727 (KBr). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3120—25. Aug. 1932. Pittsburgh, Penns., Univ., Dep. of Chem. u. München, Lab. d. B. Akad., phys.-chem. Lab.) W. A. RO.

Mathias E. Haas und **Gerhard Stegeman**, *Der Wärmehalt und die freie Bildungsenergie von gasförmigem Äthylen*. Die spezif. Wärme von sorgfältig gereinigtem Äthylen

wird zwischen 2,5 u. 66,8^o nach der Durchflußmethode auf etwa 1% genau bestimmt: $C_p = 4,064 + 0,02022 \cdot T$. Die freie Bildungsenergie (aus Graphit u. Wasserstoff) wird berechnet, wobei nach FRANCIS (C. 1928. II. 191) die Bildungswärme bei 25^o zu 14,865 kcal angenommen wird. $\Delta F = 17,790 + 11,436 \cdot T \cdot \ln T - 0,0054 \cdot T^2 - 67,6 \cdot T$. (Journ. physical Chem. 36. 2127—32. Aug. 1932. Pittsburgh, Univ., Departm. of Chem.)

W. A. ROTH.

Rudolf Stuchtey, *Spezifische Wärmen und Wärmeinhalte von Äthylalkohol-Wasser-gemischen*. Vf. untersucht in einem geschlossenen, elektr. beheizten, adiab. Calorimeter bis 70^o W.-A.-Gemische; die Zus. wird refraktometr. bestimmt. Die Resultate werden nur graph. wiedergegeben. Eine 2,5%ig. A.-Lsg. hat fast konstante spezif. Wärme 1,00 über das ganze Temp.-Gebiet, während für alle anderen Mischungen die spezif. Wärmen in der Nähe des Kp. merklich ansteigen (Dissoziationswärme). Etwa in der Nähe der Zus. A. + 6 H₂O zeigt die spezif. Wärme bei allen Temp. ein Maximum, das gleiche tritt für andere physikal. Eig. ein. Die aus den Wärmeinhalten berechneten Mischungswärmen sind größer als die von BOSE 1906 bestimmten. Die älteren Angaben über die spezif. Wärme von reinem A. weichen von denen des Vfs. zum Teil beträchtlich ab. (Arch. Warmewirtsch. Dampfkesselwesen 13. 210—12. Aug. 1932. Münster i. W.)

W. A. ROTH.

J. L. Crenshaw und I. Ritter, *Berichtigung*. In der Arbeit C. 1932. I. 2821 lies an sämtlichen Stellen statt Ammoniumcyanid *Ammoniumsulfocyanid*, (NH₄SCN). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 19. 84. Sept. 1932.)

W. A. ROTH.

A. R. Gordon und Colin Barnes, *Gleichgewichte mit Chlor und die absolute Entropie von Chlor*. Aus den Bandenspektrenmessungen von ELLIOT werden unter Berücksichtigung des Kernspins u. der Isotopenverteilung wird die absol. Entropie von Cl₂ zwischen 306 u. 1000^o berechnet. Will man die Entropie einer Rk. berechnen, so fällt der Einfluß der Isotopen so gut wie ganz heraus u. man kann einfacher rechnen. Die Entropie von HCl u. O₂ wird ebenfalls berechnet. Nach dem dritten thermodynam. Gesetz wird für die *Deacon-Rk.* $R \ln K$ (nach $-Q/T + \Sigma S$) berechnet u. in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Best. gefunden. (Journ. physical Chem. 36. 2292—98. Aug. 1932. Toronto, Canada, Univ.)

W. A. ROTH.

John Chipman, *Die freie Energie von Wasserdampf, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Methan. Ihre metallurgische Bedeutung*. Vf. bevorzugt bei seiner krit. Zusammenstellung die modernen, direkten Werte u. gleicht sehr sorgfältig aus. Zwischen 300 u. 2300^o gelten für die *Molarwärmen* folgende Gleichungen: (H₂) $C_p = 6,70 + 0,0007 \cdot T$; (N₂, O₂, CO) $C_p = 6,50 + 0,0010 \cdot T$; (H₂O) $C_p = 7,20 + 0,0027 \cdot T$; (CO₂) $C_p = 7,40 + 0,0066 \cdot T - 1,50 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$; (CH₄) $C_p = 3,60 + 0,0180 \cdot T - 4,20 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$; [C]_{Graph.} $C_p = 1,20 + 0,0050 \cdot T - 1,20 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$. — *Bildungswärmen*: (H₂O) $-57,120 - 2,75 \cdot T + 0,00075 \cdot T^2$; (CO) $-27,070 + 2,05 \cdot T - 0,00225 \cdot T^2 + 0,40 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$. (CO₂) $-94,210 - 0,30 \cdot T + 0,0003 \cdot T^2 - 0,10 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$; (CH₄) $-15,320 - 11,00 \cdot T + 0,0058 \cdot T^2 - 1,00 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$.

Freie Energien: (H₂O) $\Delta F^0 = -57,120 + 2,75 \cdot T \cdot \ln T - 0,00075 \cdot T^2 - 6,65 \cdot T$; Wassergasrk. (CO₂ + H₂ = CO + H₂O) $\Delta F^0 = 10,020 + 0,40 \cdot T \cdot \ln T + 0,0018 \cdot T^2 - 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 13,63 \cdot T$; Generatorgasrk. [C]_{Graph.} + CO₂ = 2 CO. $\Delta F^0 = 40,070 - 4,40 \cdot T \cdot \ln T + 0,0048 \cdot T^2 + 0,45 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 14,90 \cdot T$; CO $\Delta F^0 = -27,070 - 2,05 \cdot T \cdot \ln T + 0,00225 \cdot T^2 - 0,20 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 7,92 \cdot T$; CO₂ $\Delta F^0 = 94,210 + 0,30 \cdot T \cdot \ln T - 0,0003 \cdot T^2 + 0,05 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0,94 \cdot T$; CH₄ $-15,320 + 11,00 \cdot T \cdot \ln T - 0,0058 \cdot T^2 + 0,50 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 50,94 \cdot T$. (Ind. engin. Chem. 24. 1013—17. Sept. 1932. Ann Arbor, Mich., Univ. of Mich., Dep. of engin. research.)

W. A. ROTH.

William E. Vaughan und G. B. Kistiakowsky, *Die Sublimationswärme von Kohlenstoff*. Die wahrscheinlichste Zahl für die Dissoziationswärme der C₂-Moleküle ist 5,5 oder 7,0 Volt; letztere Zahl ist wahrscheinlicher. Das Gleichgewicht im Kohlenstoffdampf wird statist. berechnet u. sein Einfluß auf die Sublimationswärme in Rechnung gesetzt. Aus den so berechneten *K*-Werten, wobei als Gesamtdruck die Zahlen in den Internat. crit. Tables benutzt werden, ergibt sich die Sublimationswärme des Kohlenstoffs in C-Atome zu 130 kcal (5,5 V.) bzw. 147 kcal (7,0 V.) für abs. Temp. zwischen 4150 u. 4700^o; für Zimmertemp. resultieren 14 kcal mehr. Andere Rechnungen ergaben für den F. des Kohlenstoffs (3800 ± 100 abs.) 161 bzw. 176 kcal, bzw. für C₂-Molekeln 195 u. 189 kcal. Der (etwas korrigierte) Wert für die Sublimationswärme in den Intern. crit. Tables (143 kcal) führt zu unmöglichen Partialdrucken der C-Atome. Wahrscheinlich sind die spezif. Wärmen des festen C bei hohen Temp. inkorrekt; ferner wird das C-Atom mehrere elektron. Zustände annehmen können. Jedenfalls

berechnen sich erheblich größere Sublimationswärmen, als man gemessen hat. Wahrscheinlich ist $d p/d T$ unsicher gemessen. Vielleicht gibt die Messung der Dissoziationswärme von $(\text{CN})_2$ in 2 (CN) eine neue Unterlage. (Physical Rev. [2] **40**. 457—62. 1/5. 1932. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt chem. Lab.) W. A. ROTH.

Hubert Wagner, *Zur Thermochemie der Metasilicate des Calciums und Magnesiums und des Diopsids*. Zur Aufstellung des $A-U$ -Diagramms für die Umwandlung Wollastonit \rightleftharpoons Pseudowollastonit werden die spezif. Wärmen in einem großen Temp.-Bereich u. die Umwandlungswärme gemessen. Untersucht werden α - u. β - CaSiO_3 , MgSiO_3 (Klinoenstatit) u. $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopsid), meist synthet. Ursprungs, von der Temp. des fl. H_2 bis ca. 1300° , bei tiefen Temp. wahre, bei hohen mittlere spezif. Wärmen. Dabei fallen die in dünnen Pt-Hülsen untergebrachten Substanzen in einen Kupferblock, der im Wassercalorimeter steht. Das Calorimeter entspricht den zur Best. von Verbrennungswärmen benutzten, hat aber einen vom Thermostatenwasser durchströmten Deckel. Temp.-Messung mit Thermoelementen. Genauigkeit der Resultate bis 900° 0,5%, bei höheren Temp. 0,8%. — Bei Wollastonit ist die Existenz eines T^3 -Gebiets nicht sicher. Die Übereinstimmung mit den Daten von W. P. WHITE (1919), ist gut. — Die Umwandlungswärme ψ -Wollastonit \rightarrow Wollastonit wird durch Lösen in 2-n. HCl zu +1,26 kcal gefunden. In dem $A-U$ -Diagramm wird $A = 0$ für ca. 1150° abs., statt 1463° abs. Werden die spezif. Wärmen der beiden allotropen Stoffe (innerhalb der Versuchsfehler) um 1% verändert, so resultiert der experimentell gefundene Umwandlungspunkt. Der Temp.-Verlauf der spezif. Wärmen zeigt keine Anomalie; der Anschluß der beiden Messungsreihen (wahre spezif. Wärmen bei tiefen, mittlere bei hohen Temp.) ist sehr gut. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **208**. 1—22. 23/9. 1932. Berlin, K.-W.-Inst. f. Silicatsforschung, physikal.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH.

Kai Julius Pedersen, *Die Dissoziationswärmen von Acetessigester und von Nitromethan*. Vf. bestimmt unter gleichen Bedingungen die Neutralisationswärme der gleichen Menge NaOH -Lsg. mit verd. HCl u. Lsgg. der beiden schwachen Säuren. Für die Verdünnungswärme der NaOH u. unvollständige Dissoziation der Na-Salze wird korrigiert. Für 20° u. unendliche Verd. ergeben sich die Dissoziationswärmen: Acetessigester —6,37 kcal₂₀, Nitromethan —6,28 kcal₂₀. (Kong. Danske Vidensk. Selskabs, mat.-fiske Medd. **12**. Nr. 2. 6 Seiten. 1932.) W. A. ROTH.

M. Milone und **P. Rossignoli**, *Über die Verbrennungswärme einiger Gemische von organischen Verbindungen*. (Gazz. chim. Ital. **62**. 644—55. Juni 1932. Turin, Univ., chem. Inst. — C. 1932. II. 1275.) W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. I. Rabinowitsch, **W. A. Kargin** und **E. W. Fodiman**, *Untersuchung von Kolloiden, die nach der Kondensationsmethode aus Dämpfen erhalten wurden*. I. Organosole der Alkalimetalle. (Chem. Journ. Ser. W. Journ. physikal. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 63—79. 1931. — C. 1931. I. 3339.) GURIAN.

Wolfgang Pauli, *Die Konstitution des kolloiden Goldes*. (Vortrag.) (Vgl. C. 1932. I. 1639.) Vf. gibt einen Überblick über die von ihm entwickelte Theorie, nach der das Verh. von Goldsol den an den massiven Goldteilchen haftenden, der Red. entgangenen Goldsalzresten zuzuschreiben ist. Darüber hinaus werden Silbersole unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachtet u. Zerstäubungssole von Gold-Silberlegierungen in den Kreis der Unters. gezogen. (Naturwiss. **20**. 551—57. 573—76. 22/7. 1932.) ROGOWSKI.

Winifred L. Mc Clatchie, *Die Wasserstoffionenkonzentration in Ferrihydroxydsolen*. Die H^+ -Konz. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Solen, die aus FeCl_3 -Lsgg. durch Versetzen mit einer ungenügenden Menge NH_3 u. durch sehr langdauernde Dialyse hergestellt waren, wird mittels H_2 -, Chinhydron- oder Glaselektrode bestimmt. Die Messungen mit Chinhydron- u. Glaselektrode geben übereinstimmende Werte, die H_2 -Elektrode gibt viel zu niedrige, schlecht reproduzierbare Werte. — Die scheinbare H^+ -Konz. nimmt mit wachsender Konz. der KCl -Brückenlsg. ab; Flockung des Sol beeinflusst diese Erscheinung nicht, wenn das Sol in der Nähe der Elektrode ungeändert bleibt. Es ist wahrscheinlich, daß mit konz. KCl -Brückenlsgg. die richtigsten Werte erhalten werden. (Journ. physical Chem. **36**. 2087—94. Juli 1932. Stanford Univ. California, Dept. of Chem.) LORENZ.

Charles B. Hurd und **P. Schuyler Miller**, *Untersuchungen über Kieselsäuregele*. II. Die Absetzzeit als Funktion der Temperatur. (I. vgl. C. 1932. I. 3393.) Die Absetzzeit verschiedener Mischungen der Lsgg. von sechs verschiedenen Sorten Wasserglas

mit Essigsäure wird bei 0, 26, 40 u. 56° bestimmt; das molare Na: Si-Verhältnis wird zwischen 1:4 u. 1:1,63 variiert. Temp.-Änderung wirkt auf alle Mischungen, unabhängig vom Na: Si-Verhältnis, in der gleichen Weise ein. Als Mittelwert für die „Aktivierungswärme“ der Rk. wird 16640 cal. gefunden, der gleiche Wert wie bei dem in I. verwendeten Wasserglas. Es wird angenommen, daß sich beim Mischen der Lsgg. in augenblicklicher Rk. hydratisierte Kieselsäure u. Na-Acetat bilden; die Kieselsäureteilchen lagern sich dann unter W.-Austritt aus zwei OH-Gruppen benachbarter Kieselsäuremoll. langsam zusammen, um ein strukturelles Netzwerk für das Gel zu bilden. (Journ. physical Chem. 36. 2194—2204. Aug. 1932. Schenectady, N. Y., Union Coll. Chem. Labor.)

LORENZ.

H. Sachsse, *Über die elektrischen Eigenschaften von Staub und Nebel*. Vf. bestimmt die Einzelladung von Rauch- u. Staubeilchen im MILLIKAN-Kondensator u. elektrostatisch die Gesamtladung der Wolken für Aerosole verschiedener Herst. u. Zus. Bei Best. der Einzelladung zeigen sich die durch Kondensation aus dem Dampfzustand (As_2O_3 , NH_4Cl , SO_2 , $TiCl_4$) u. die durch Zerstäubung fl. Stoffe mit Druckluft gewonnenen Aerosole u. Paraffinöl ungeladen. Bei den durch andere Methoden (Verbrennen, trockenes Zerstäuben usw.) „Reibung“ hergestellten Solen ist ungefähr die eine Hälfte der Teilchen negativ, die andere positiv geladen. Die Ladung der Gesamtwolke ist weitgehend abhängig von den Entstehungsbedingungen, sie läßt sich besonders durch Vermeidung von Reibung stark herabsetzen. Spezielle Abhängigkeiten vom chem. u. physikal. Zustand lassen sich experimentell nicht ermitteln. (Ann. Physik [5] 14. 396—412. 1/8. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Physik. u. Elektrotechnik.)

WOECKEL.

Theodor Ruemele, *Das Verhalten der Farbstoffe und Silbersole bei der Messung ihrer Oberflächenspannung*. Bei Best. der Oberflächenspannung nach der Methode des Überdruckes finden sich bei Unters. von Farbstoff- u. Ag-Solen folgende Einzelergebnisse: Die Oberflächenspannung der wss. Lsgg. von Nachtblau u. Krystallviolett wird mit steigender Konz. geringer als die des reinen W., während sie bei Kongorot u. Benzopurpurin unverändert bleibt. Wird Nachtblaulsg. mit steigenden Mengen K-Halogeniden versetzt, so nähert sich die Oberflächenspannung — unabhängig von der Farbstoffkonz. — dem Wert des W.; kurz vor dessen Erreichung tritt Flockung ein. — Bei Ag-Solen, die nach einer Keimmethode hergestellt sind, besteht eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Keimlösungsmenge in dem Sinne, daß mit abnehmender Keimlösungsmenge eine Erhöhung eintritt. Die Ultrafiltrate haben dabei stets den Wert des W. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 160. 8—14. Mai 1932.)

ROGOWSKI.

H. L. White, L. C. van Atta und E. A. van Atta, *Studie zur Größe des Verdrängungseffekts beim Stromfluß durch enge Röhren und Spalte*. Nach MC BAIN, PEAKER u. KING (C. 1930. I. 1107) soll eine starke Verengung der Strombahn in Elektrolytzellen einen zusätzlichen, also nicht aus den Dimensionen berechenbaren Widerstand hervorrufen durch Zusammenquetschen der Stromlinien am Ausgang u. Eingang der Verengung („pinch“-Effekt). Nach den Verss. der Vf. an Glascapillaren von 0,008 bis 0,096 mm Durchmesser mit 1,0 u. 0,1-n. KCl-Lsgg. existiert ein solcher Effekt nicht, 1. weil der aus den Dimensionen berechnete Widerstand innerhalb der Meßgenauigkeit (1%) mit dem gemessenen übereinstimmt; 2. weil 2 Teilstücke einer zerbrochenen Capillare zusammen den gleichen Widerstand zeigen, wie das ungeteilte Stück. Theoret. Überlegungen schließen ebenfalls einen solchen Effekt aus. (Journ. physical Chem. 36. 1364—70. Mai 1932. St. Louis, U. S. A., Physiol. u. Physik. Inst. der Washington-Univ.)

JÖRN LANGE.

H. L. White, Frank Urban und E. V. van Atta, *Oberflächenleitfähigkeit an der Grenze zwischen Salzlösungen und Glas*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach MC BAIN, PEAKER u. KING würde die Oberflächenleitfähigkeit einer 0,0005-n. KCl-Lsgg. $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ betragen. Zur Nachprüfung dieses Befundes messen Vf. die Leitfähigkeit von 0,0005-n. KCl in verschiedenen Capillaren von 0,00182—0,10 mm Durchmesser u. verschiedener Länge. Die Methode zur Messung der sehr hohen Widerstände (bis zu $2 \cdot 10^{11} \Omega$) wird beschrieben. Für die Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich $2,24 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ für 0,0005-n. KCl, also ein 45-mal kleinerer Wert als bei MC BAIN, PEAKER u. KING. Die möglichen Fehlerquellen bei diesen Autoren werden erörtert. (Journ. physical Chem. 36. 1371—83. Mai 1932. St. Louis, U. S. A., Physiolog. u. Physik. Inst. Washington-Univ.)

JÖRN LANGE.

F. A. H. Schremmackers, *Über die Osmose in binären Systemen*. Allgemeine Betrachtungen über die Abhängigkeit der Diffusion von der Natur des osmot. Systems

(vgl. C. 1932. I. 2560. 3395). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 564—68. 15/6. 1932. Leiden, Univ., Lab. f. anorgan. Chemie.) LORENZ.

L. J. Burrage, *Die Diffusion von Natriumchlorid in wässrigen Lösungen*. Vf. bestimmt in einem App., der dem von ÖHOLM (Ztschr. physikal. Chem. 50 [1904]. 309) angegebenen nachgebildet ist, die Diffusion von wss. NaCl-Lsgg. (0,1—5,8-m.) u. die von 0,1-m. HCl bei 18°. Während bei niedrigen NaCl-Konz. u. bei HCl die Werte des Vfs. mit denen von ÖHOLM übereinstimmen, zeigt sich bei größeren NaCl-Konz. eine Abweichung; die Diffusionskoeff./Molaritätskurve von NaCl geht bei etwa 1,5-m. Lsg. durch ein Minimum. (Journ. physical Chem. 36. 2166—74. Aug. 1932. London, Univ. King's Coll.) LORENZ.

Mayo D. Hersey, *Dimensionsanalyse des plastischen Fließens*. Mathemat. Behandlung der Vorgänge beim Fließen plast. Materialien. (Journ. Rheology 3. 23—29. Jan. 1932. Paulsboro, New Jersey, Res. a. Development Dep., Vacuum Oil Co.) DÜS.

D. L. Talmud, S. D. Ssouchowolskaja und N. M. Lubman, *Festigkeit von Adsorptionsschichten*. (Chem. Journ. Ser. W. Journ. physikal. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 54—62. 1931. — C. 1931. I. 1081.) GURIAN.

A. R. Ubbelohde, *Kinetik von Adsorptionsprozessen. II. Okklusion von Wasserstoff durch Palladium*. I. Teil. Diskussion. (Vgl. C. 1932. I. 2695.) Pd adsorbiert sowohl atomaren, als auch molekularen Wasserstoff. Das Eindringen in das Gitter ist aber wahrscheinlich nur dem atomaren Wasserstoff möglich, so daß vorher immer eine Dissoziation des Wasserstoffmoleküls stattfindet. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß Kathodenpalladium besonders leicht Wasserstoffokklusion zeigt. Für die Geschwindigkeit der Aufnahme werden Gleichungen entwickelt. Die Okklusion L ist gegeben durch die SIEVERTSche Formel $L = k_1 \sqrt{p} + k_2 p$, worin k_1 u. k_2 Konstanten sind. Die Anwesenheit von Wasserstoffatomen ändert den elektr. Widerstand, die Farbe, die magnet. Suszeptibilität u. a. Eigg. des metall. Pd. — Vf. erläutert, warum das Adsorptionsgleichgewicht sich langsamer einstellt, als das Desorptionsgleichgewicht. Adsorptionsgeschwindigkeit, Dissoziationsgeschwindigkeit u. Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussen maßgebend die Aufnahmegeschwindigkeit von Wasserstoff durch Pd. (Trans. Faraday Soc. 28. 275—83. April 1932.) GURIAN.

A. R. Ubbelohde und A. Egerton, *Kinetik von Adsorptionsprozessen. Die Okklusion von Wasserstoff durch Palladium*. II. Teil. *Dynamische Isothermen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Desorptionsisothermen bei 100, 156, 218 u. 306° aufgenommen, wobei W. bzw. Brombenzol, Naphthalin, Benzophenon als Temp.-Regler dienten. Für jede Temp. wurde der Bruchteil der adsorbierten Moleküle berechnet u. der Einfluß, den die Aktivierungsenergie u. die Oberflächendichte der aktiven Zentren darauf ausüben, wurde ermittelt. Die Isotherme bei 100° zeigte, im Gegensatz zu den anderen, einen flachen Teil, welcher bei Änderung der Pd-Aktivität u. der Einw.-Dauer verschwindet. Vf. halten die Vers.-Resultate für eine Stütze der UBBELOHDESchen Theorie der Wasserstoffadsorption an Pd. (Trans. Faraday Soc. 28. 284—91. April 1932.) GURIAN.

A. R. Ubbelohde, *Kinetik von Adsorptionsprozessen. III. Der Einfluß des Kernspins auf die Sorption von Wasserstoff an Holzkohle*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Oberflächkräfte verändern das Potential eines Moleküls bei seiner Annäherung an eine Grenzfläche. Unterss. über die Wrkg. der akt. Kohle auf die ortho-para-Umwandlung des Wasserstoffs könnten Auskunft darüber geben, ob die beiden Wasserstoffmodifikationen Unterschiede in dieser Richtung aufweisen. Es zeigte sich, daß unter Einhaltung gewisser Bedingungen das bei der Temp. des fl. Sauerstoffs von der Kohleoberfläche verdampfende Gas mehr ortho-Wasserstoff enthält, als dem Gleichgewichtsgemisch entspricht. Dies legt die Annahme nahe, daß para-Wasserstoff bei tiefen Temp. schwächer adsorbiert wird als die ortho-Modifikation. Es zeigt sich jedenfalls, daß die beiden Modifikationen auch in adsorbiertem Zustande bestehen bleiben. Bei Anwendung einer Vers.-Methodik, deren Fehlergrenze unterhalb 1% liegt, konnte aus der Entfernung des Gases bei 70—250 mm Druck kein Unterschied in der Adsorption der beiden Wasserstoffarten festgestellt werden. Die experimentelle Methode u. App. werden durch Figuren erläutert. (Trans. Faraday Soc. 28. 291—98. April 1932.) GUR.

L. J. Burrage, *Statische Sorptionsisothermen. Adsorption von Kohlendioxyd an Kohle*. Die Adsorption von CO₂ bei 25° wird in der früher beschriebenen Weise (vgl. ALLMAND u. BURRAGE, C. 1931. II. 26) untersucht. Es werden wieder treppenförmige

Isothermen erhalten (vgl. C. 1932. I. 1641). Es wird angenommen, daß sich eine Oberflächenverb. C_xO_y bildet. Der Kurvenverlauf läßt sich dann so erklären, daß CO_2 adsorbiert wird u. dann das adsorbierte CO_2 in den Komplex C_xO_y umgewandelt wird. (Journ. physical Chem. 36. 2272—83. Aug. 1932. London, King's College.) LORENZ.

Arthur Tandy Williamson, *Molekulare und aktivierte Adsorption von Kohlenmonoxyd an Manganoxydoberflächen*. Die vorläufigen Verss. mit CO (vgl. TAYLOR u. WILLIAMSON, C. 1931. II. 2297) werden nun wiederholt. Es wird die Adsorption von CO an MnO u. $MnO \cdot Cr_2O_3$ bei Temp. zwischen -190° u. $+444^\circ$ untersucht. Die Adsorption erfolgt in zwei Formen: eine molekulare bei niedrigen Temp. ohne Aktivierungswärme u. einer Adsorptionswärme von 1000—2000 cal u. eine aktivierte bei Temp. oberhalb 0° . Die erstere ist leicht rückgängig zu machen, die letztere nur schwierig. Der Katalysator wird durch CO reduziert; die Geschwindigkeit der Red. ist aber gering gegenüber der Geschwindigkeit der aktivierten Adsorption. Während es mit H_2 (l. c.) infolge des geringen Ausmaßes der molekularen Adsorption möglich war, die beiden Formen der Adsorption zu trennen, ist bei CO infolge der größeren VAN DER WAALSSchen Kräfte die molekulare Adsorption größer, so daß sie bei den zur Geschwindigkeitsmessung geeigneten Temp. nicht zu vernachlässigen ist. Die Aktivierungsenergie der aktivierten Adsorption ist daher nicht zu bestimmen. — MnO u. $MnO \cdot Cr_2O_3$ katalysieren die Rk. $2CO \rightarrow C + CO_2$ bei Temp. unter 300° nicht in meßbarem Umfang, möglicherweise geschieht dies aber durch MnO bei 444° . (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3159—64. Aug. 1932. Princeton, New Jersey. Univ. Frick Chem. Labor.) LORENZ.

F. Durau und V. Schratz, *Über Adsorptionswärmen von SO_2 und C_3H_8 am NaCl und von C_3H_8 und C_2H_6 am zersetzten $KMnO_4$* . Die von der Atmosphäre abgeschlossene Vers.-App. befand sich in einem Thermostaten. NaCl wurde als ein chem. u. physikal. gut definiertes Adsorbens mit bestimmter Oberflächenbeschaffenheit gewählt. Zersetztes $KMnO_4$, welches außer dem frei werdenden O_2 keine Gase enthält, glich, infolge seiner Herst.-Art der Kohle u. war geeignet, den Einfluß der Chemosorption auf die Adsorptionswärme aufzuklären. — Die Isothermen wurden bei 0, 18, 30 u. 40° aufgenommen. Es ergeben sich für die Adsorption von SO_2 an NaCl Adsorptionswärmen von 6200—9600 cal, für C_3H_8 an NaCl 4200—5300 cal, für C_2H_6 an zersetztem $KMnO_4$ 5000—7700 cal u. für C_2H_6 an zersetztem $KMnO_4$ 3300—5800 cal. Die Verdampfungswärmen betragen für SO_2 6000 cal, für C_2H_6 4700 cal, für C_3H_8 3880 cal. Da es sich um dieselbe Größenordnung handelt, u. die Verdampfungswärme ein Maß für die Größe der VAN DER WAALSSchen Kräfte ist, wird gefolgert, daß es sich in den untersuchten Fällen um VAN DER WAALSSche Adsorption handelt. Die Chemosorption, die durch die energet. Ungleichwertigkeit der Oberfläche insbesondere von Oberflächenstellen mit großen Adsorptionspotentialen hervorgerufen wird, ist sehr schwach zwischen NaCl u. SO_2 , sie ist meßbar zwischen dem zersetzten $KMnO_4$ u. Äthan bzw. Propan u. beeinflusst den Isothermenverlauf stärker bei höheren Temp. Mit Zunahme der bedeckten Oberfläche nimmt die Adsorptionswärme etwas ab. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 159. 115—30. März 1932. Münster i. W., Physikal. Inst. d. Univ.) GURIAN.

M. Crespi, *Die Adsorption von Gasen durch Glaswände*. IX. *Stickoxydul*. (VIII. vgl. C. 1931. I. 2734.) In einer gegenüber den früheren Verss. etwas modifizierten Apparatur ergibt sich für die Adsorption von N_2O an Glaswänden bei 16° folgende Gleichung: adsorbierte Menge N_2O (in g) $y = 6,5 \cdot 10^{-9} \cdot v^{1/2} \cdot x^{0,68}$ (v = Vol. des Kolbens, x = Druck in mm Hg). Bei der Best. des Litergew. von N_2O in einem Kolben von 0,8 bis 1 l ist bei 1 at eine Korrektur von 0,000 06 g abzuziehen, bei $1/3$ at eine solche von 0,0001 g. Wahrscheinlich bildet das Gas eine monomolekulare Schicht an der Glaswand. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 520—27. 15/8. 1932. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Ulrich Hofmann und Edeltraut Groll, *Durch thermischen Zerfall von Benzin im Gasraum dargestellter Kohlenstoff*. Durch Zers. von Bzn.-Dampf bei 950° im Gasraum entsteht ein kristalliner Kohlenstoff mit großem Adsorptionsvermögen. Nach Aktivieren durch Anoxydieren mit CO_2 ist das Adsorptionsvermögen größer als das des „Kohlenoxyd-Kohlenstoffs“ (vgl. C. 1928. II. 2228). Die Kristallgröße beträgt 17 Å in der a-Achse u. 12 Å in der c-Achse. Erfolgt der therm. Zerfall nicht im Gasraum, sondern an den Gefäßwänden, dann entsteht Glanzkohlenstoff mit nicht meßbarem Adsorptionsvermögen. Der im Gasraum gebildete Kohlenstoff adsorbiert ohne Aktivierung nicht merklich, er enthält auch nach Extrahieren mit Bzl. u. Erhitzen auf 500°

im Hochvakuum noch etwas Wasserstoff ($\sim 1\%$). Außer durch Aktivieren mit CO_2 kann der Wasserstoff auch durch Verkokten im H_2 -Strom bei 950° entfernt werden. Beim Verkokten wächst die Krystallgröße (a -Achse auf 23 Å, c -Achse auf 13 Å). Da eine Rekrystallisation der C-Krystalle unter 1100° nicht erfolgt, nehmen Vff. an, daß der Krystall noch hochmolekulare KW-stoffe, die zunächst aus Bzn. entstehen, als Randgebilde enthält; die Krystalle wurden so schnell aus der h. Zone entfernt, daß die Umwandlung der hochmolekularen KW-stoffe nicht beendet ist. Bei der therm. Behandlung zerfallen die KW-stoffe; der dabei frei werdende C bildet den Krystall fertig aus. Beim Aktivieren steigt infolge der Freisetzung des krystallinen Kerns von den Randgebilden die D. (von 1,70 auf 1,89). — Die Beobachtungen sind ein neuer Beweis dafür, daß die akt. Eigg. des Kohlenstoffs von der Oberfläche von Graphitkrystallen ausgeht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1257—67. 14/9. 1932. Berlin, Techn. Hochsch., Anorgan. Lab.)

LORENZ.

Robert Taft und Oren R. Bingham, *Die Abscheidung von Kupfer in Gegenwart von Gummiarabikum*. (Vgl. C. 1932. I. 1350.) Um die These zu prüfen, daß ein Zusatzagens nur dann wirksam sein könne, wenn es geladen ist u. zur Kathode zu wandern vermag (FROLICH, C. 1925. I. 936), werden Vers. mit Zusatz von Gummiarabikum angestellt, von dem bekannt ist, daß es zur Anode wandert. Die Ergebnisse stützen die Auffassung der Vff., wonach die Adsorption des Zusatzagens an den neugebildeten Krystalliten dessen Wrkg. ausmacht. — Die Menge des kathod. Nd. wächst bei Ggw. von Gummiarabikum sowohl in neutralen als in sauren CuSO_4 -Lsgg. mit zunehmender Konz. an jenem bis zu einem Grenzwert. Die aus neutralen Lsgg. abgeschiedenen Ndd. enthalten mehr Cu als gleichzeitig im Coulometer abgeschieden wurde. Das Mehrgewicht wächst mit zunehmender Temp. Es wird gefolgert, daß in neutralen Lsgg. $\text{Cu}(1)$ - u. $\text{Cu}(2)$ -Oxyd gleichzeitig mit Gummiarabikum, in saurer Lsg. aber nur dieses von den neugebildeten Cu-Krystallen adsorbiert wird. — Die Beschaffenheit der Ndd. wird diskutiert. (Journ. physical Chem. **36**. 2338—53. Aug. 1932.) KUTZELNIGG.

H. Herszfeld und J. Tolwińska, *Untersuchungen über die Abscheidung von Uran X aus Uran*. Mit Hilfe des Elektroskops konnten Vff. den Einfluß fremder Salze auf die Adsorption von U X aus Uranylalzlsgg. feststellen. U X als Thoriumisotop müßte dieselben Veränderungen erleiden wie Th. Da NaF , NH_4HCO_3 u. K_2CrO_4 keine Doppelsalze mit Th bilden, so begünstigen sie auch die Adsorption von U X, während $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ die Adsorption beeinträchtigen, indem sie mit Th Doppelsalze bilden. Die Adsorption ist auch von der Acidität der Lsg., von dem Aggregatzustand des U X, von der Art u. Form des Adsorptionsmittels abhängig. (Roczniki Chemji **12**. 426—40. 2/4. 1932. Warschau, Radiolog. Inst. d. Wissenschaftl. Gesellsch.) ROSENTHAL.

B. Anorganische Chemie.

O. Hönigschmid und H. Striebel, *Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte*. XI. Über das Atomgewicht des Jods. 2. Mitt. X. bzw. 1. vgl. C. 1931. II. 1995, wo aus den Elementen hergestelltes AgJ zur Best. des Verhältnisses $\text{AgJ} : \text{AgCl}$ benutzt wurde, während hier AgJ gefällt u. dann beim F. mit Joddampf behandelt wird. Die Resultate sind ident. Die Reinigung des J u. HJ wird ausführlich beschrieben. Bei der Herst. von AgJ wird bald AgNO_3 , bald HJ im Überschuß angewandt, z. T. in Ggw. von Ammoniak. Das geschmolzene AgJ war stets klar u. durchsichtig (D. 5,674). Mit 17 Bestst. ergibt sich $J = 126,917 \pm 0,001$, ebenso aus der Gesamtsumme (215 g AgJ). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **208**. 53—58. 23/9. 1932. München, chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

W. A. ROTH.

M. Gutierrez de Celis und E. Moles, *Chlorjodide der Alkali- und Erdalkalimetalle*. *Struktur und Konstitution*. Vff. stellen Salze des Typus $\text{Me}(\text{Cl}_1\text{J})_x$ dar durch Einw. eines Cl_2 -Stromes auf die schwach salzsaure wss. Lsg. der Chloride mit einem entsprechenden J_2 -Zusatz. Die Rk. wird bei 60° ausgeführt, nach völliger Lsg. des J_2 wird die Temp. auf 70° erhöht. Die Analyse der unter Eiskühlung in trockener Atmosphäre abfiltrierten Krystalle u. die ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluß (mit P_2O_5) barometr. vorgenommene Bestt. der D. u. des Mol.-Vol. (MV.) ergeben folgende Werte: KCl_1J , D. 2,62, MV. 118; $\text{NaCl}_1\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, D. 2,40, MV. 133; $\text{LiCl}_1\text{J} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, D. 2,12, MV. 163; $\text{Mg}(\text{Cl}_1\text{J})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, D. 2,31, MV. 305,0; $\text{Ca}(\text{Cl}_1\text{J})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, D. 2,26, MV. 320; $\text{Sr}(\text{Cl}_1\text{J})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, D. 2,34, MV. 329. Da die Mol.-Voll. innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach der Additivitätsregel berechneten übereinstimmen, handelt es sich bei diesen Salzen um un stabile Komplexe, ähnlich den „Doppelsalzen“. Der Komplex

$\text{Me}(\text{Cl}_x\text{J})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ verhält sich wie ein Gemisch von $(\text{JCl}_3) + (\text{MeCl})_x + y \text{H}_2\text{O}$. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 540—51. 15/8. 1932. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

F. Körber und G. Trömel, *Untersuchungen über Kalk-Phosphorsäure- und Kalk-Phosphorsäure-Kieselsäureverbindungen*. Die Systeme $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, u. $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ werden therm., mikroskop. u. röntgenograph. untersucht. Die der Unters. entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten — Schmelzen in oxydierender Atmosphäre bis 1800° — werden überwunden durch Ausführung der Schmelzen in Rh.-Tiegeln mit Hochfrequenzheizung, der Glühungen in Röhrenöfen mit Rh.-Bandwicklung. Es wird das Zustandsdiagramm für das System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ aufgestellt. Neben der sicheren Feststellung des Tetracalciumphosphats ist die Reindarst. des Calciumorthophosphats $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ gelungen. Der früher oft angenommene Oxyapatit $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)/\text{CaO}$, der zwischen diesen beiden Verbb. liegen müßte, wurde nicht gefunden. Eine Erklärung hierfür geben Überlegungen über die Isomorphiemöglichkeiten bei der Apatitstruktur u. über den Raumbedarf der Krystallbausteine. Eine Phase mit Apatitstruktur, die sich aus Schmelzen, die zwischen Tri- u. Tetracalciumphosphat liegen, bildet, wurde als Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ erkannt, der eine außerordentlich stabile Verb. darstellt, die durch Rk. mit der Luftfeuchtigkeit selbst bei sehr hohen Temp. (ca. 1100°) gebildet wird. Im ternären System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ konnte bisher Klarheit über die im kalkreichen Teil auftretenden Phasen gewonnen werden. Es wurden die ungefähren Grenzen festgelegt, bis zu denen CaO u. die Krystallarten der beiden Randsysteme $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, u. $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ beständig sind. Dabei ergab sich, daß teilweise erhebliche Mischkrystallbildg. auftritt. Die α -Phase von $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ hat im ternären System ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet. An ternären Verbb. wurden Silicocarnotit $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ u. eine Verb. der wahrscheinlichen Zus. $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$ gefunden. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 578—82. Juli 1932. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) HÜNIGER.

C. F. Prutton und O. F. Tower, *Das System Calciumchlorid—Magnesiumchlorid—Wasser bei 0, —15 und —30°*. Doppelsalzbldg. wird in dem System nicht beobachtet; ternäre univariante Punkte bestehen bei $-6,7^\circ$ (29,4 MgCl_2), $-20,7^\circ$ (23,2% MgCl_2 , 10,6% CaCl_2) u. bei $-52,2^\circ$ (2,93 MgCl_2 , 27,4 CaCl_2). Die instabile Form des $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ von VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (Ztschr. physikal. Chem. 27 [1898]. 75) wird nicht beobachtet. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3040—47. Aug. 1932. Cleveland, Ohio. Western Reserve Univ. Dept. of Chem.) LORENZ.

W. Dawihl, *Die Zusammensetzung von Magnesiumoxychlorid*. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. S. Lukens). Stellungnahme zu LUKENS (C. 1932 II. 851). Vf. bezweifelt, daß LUKENS die wahre Zus. der gefallen Ndd. von Oxychlorid erhalten hat. Vielleicht ist überhaupt nicht die Bldg. von Oxychlorid, sondern die Verkittung der Mg-Körner durch Gelschichten die Ursache der Erhärtung. (Tonind.-Ztg. 56. 781—82. 1/8. 1932. Berlin, Tonindustrie-Lab.) SALMANG.

Helen Blair Barlett, *Vorkommen und Eigenschaften krystalliner Tonerde in Silicat-schmelzen*. Außer den bekannten Formen α - u. β - Al_2O_3 entdeckte Vf. eine neue Form: Zeta- Al_2O_3 , die nur aus Li_2O -reichen Schmelzen auskrystallisiert. Der Habitus von α - Al_2O_3 wechselt, ist aber meist plattig u. ausgesprochener als β - Al_2O_3 . Zeta- Al_2O_3 krystallisiert in Octaedern. Sein Brechungsindex ist 1,736, $D = 3,6$, der Umfang des wahrscheinlich flächenzentrierten Elementarwürfels 7,90 Å. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 361—64. Juli 1932. Flint, Mich., A. C. Spark Plug Co.) SALMANG.

D. Beljankin und N. Dilaktorsky, *Über γ -Tonerde*. Röntgenographische Ergänzungen von A. Krasnikow und P. Kowalew. Die früheren Unters. werden besprochen, u. es werden aus den von RINNE an festen Lsgg. von γ -Tonerde im Spinell gemessenen Daten die Werte für Brechungsindex u. für D der γ -Tonerde extrapoliert: $n = 1,7330$ u. $D = 3,647$. Die in der Literatur angegebenen Zahlen weichen von diesen beträchtlich ab. — Vff. bestimmten von Al_2O_3 -Präparaten, die bei verschiedenen Temp. behandelt waren, die Brechungsindices nach der Immersionsmethode. Es zeigte sich, daß diese Größen von der Temperaturbehandlung der Präparate abhängig sind; sie wachsen parabol. mit der Temp., in Übereinstimmung mit der parallelen Steigerung des Krystallinitätsgrades. Noch bevor n seinen größten Wert erreicht hat, beginnt die Umwandlung γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , jedoch nicht so früh, wie von BILTZ u. LEMKE (C. 1930. I. 3633) angenommen wurde. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1932. 229—44. Leningrad, Hauptamt f. geolog. Forschung.) SKALIKS.

G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla und H. Gawalowski, Zur Kenntniss der Halogenide der seltenen Erden. VI. Über die Halogenide der Terbin- und Erbinerden-gruppen. (V. vgl. C. 1932. I. 1068.) Vff. stellen die Trichloride, -bromide u. -jodide des *Gd Dy Ho Er* u. *Y* dar, bestimmen ihre FF. u. untersuchen ob sich die Jodide in eine niederwertige Form überführen lassen. Die Chloride werden durch allmähliches Erhitzen der wasserhaltigen Chloride im HCl-Strom auf 350°, die Bromide durch Erhitzen der wasserhaltigen Salze mit NH_4Br im HBr-Strom auf 350° u. Wegsublimieren der Ammonsalze bei 600°, u. die Jodide aus den wasserfreien Chloriden durch Überleiten eines Gemisches von H_2 u. möglichst hochprozentigem HF bei 600° dargestellt. Es werden die Farben der festen u. zum Teil der geschmolzenen Salze angegeben. Die Farbvertiefung in der Reihe Chlorid-Bromid-Jodid ist nur sehr gering, desgleichen die Farbvertiefung bei dem Erhitzen der Präparate. Unter Verwendung der neubestimmten FF. werden die FF. der seltenen Erdechloride, -bromide u. -jodide zusammengestellt. Die FF. der Chloride fallen vom La bis zum Tb u. steigen dann wieder an, ein Verlauf, der in dem Wechsel der Krystallstruktur bei Tb u. im Gang der Mol.-Voll. Parallelen hat. Die FF. der Bromide, vom Sm bis zum Er gemessen, liegen, mit Ausnahme des Sm, höher als die der Chloride u. steigen parallel zu den Chloriden an. Die FF. der Jodide vom Nd bis zum Er liegen höher als die der Bromide u. Chloride u. laufen ihnen parallel, dagegen liegen die FF. von La, Ce u. Pr-Jodid tiefer als die der Chloride. Nur für die drei letzteren gilt also das für Ionengitter n. Ansteigen der FF. vom Jodid zum Chlorid, der umgekehrte Richtungssinn dieser Reihenfolge vom Nd angefangen ist wahrscheinlich auf eine Verschiedenheit der Krystallstruktur der einzelnen Halogenide voneinander zurückzuführen. Therm. Abbauverss. der dargestellten Jodide führten zu keinen niederwertigen Jodiden, die Präparate beginnen bei 650—700° unzers. zu sublimieren. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207. 353—67. 13/9. 1932. Graz, Inst. f. anorg.-chem. Technologie u. anal. Chemie der Techn. Hochsch.) JUZA.

E. M. Michellson, Der Einfluß der Schwefelsäure auf die Oxydierbarkeit von Ferrosulfatlösungen durch den Luftsauerstoff. Die Unters. der Oxydation von FeSO_4 -Lsgg. durch Luft zeigte, daß in Abwesenheit von H_2SO_4 die Oxydierbarkeit mit der Konz.-Erhöhung progressiv ansteigt, so daß zu erwarten ist, daß bei höheren Konz. die Oxydationsgeschwindigkeit proportional der FeSO_4 -Konz. sein muß. Ein solcher Oxydationsverlauf muß aller Wahrscheinlichkeit nach als Resultat einer Verringerung der Hydrolyse infolge der Konz.-Erhöhung angesehen werden. Die Zurückdrängung der Hydrolyse durch Zusatz von H_2SO_4 in der Salzkonz. proportionalen Mengen, führt zu einer völligen Proportionalität der Oxydationsgeschwindigkeit zur FeSO_4 -Konz. Die depressive Wrkg. der H_2SO_4 ist jedoch nicht proportional ihrer Menge, sondern verlangsamt sich mit dem Ansteigen der H_2SO_4 -Menge. Da die gewöhnliche Hydrolyse mit der Konz.-Erhöhung zurückgedrängt wird, so kann die depressive Wrkg. der H_2SO_4 nicht nur durch die Zurückdrängung der Hydrolyse erklärt werden. Es ist anzunehmen, daß der Zusatz der H_2SO_4 eine depressive Wrkg. auch auf die Oxydierbarkeit der nicht hydrolysierten FeSO_4 -Moll. ausübt. Diese Erscheinungen werden als eine Dehydratation der in der Lsg. befindlichen komplexen Formen des FeSO_4 , die zu einer Verstärkung der Bindung zwischen FeO u. SO_3 führt, welche die Oxydation verlangsamt, gedeutet. (Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 1 (63). 905—09. 1931. Kasan, Univ., Anorgan. Labor.) KLEVER.

Wilhelm Biltz und Gustav Adolf Lehrer, Rheniumtrioxyd. II. Mitt. (Mit röntgenographischen Beiträgen von Karl Meisel.) (I. vgl. 1932. I. 1069.) Vff. teilen weitere Unters. über die Darst. u. die Krystallstruktur des von ihnen beschriebenen roten Re-Oxydes mit, die den Beweis liefern, daß dem roten Oxyd tatsächlich die Formel ReO_3 zuzuschreiben ist u. nicht Re_2O_5 (vgl. BRISCOE, C. 1932. I. 511) u. daß die roten Präparate mit geringerem O-Geh. aus einem Gemenge von ReO_3 u. metall. Re bestehen. Die Präparate, die durch gemeinsames Erhitzen von Re u. Re_2O_7 bei etwa 300° gewonnen werden, müssen allerdings unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln hergestellt werden; das Erhitzen wird in 3—4 Etappen von je 1—4 Tagen Dauer durchgeführt, nach jeder Etappe wird das noch überschüssige Re_2O_7 wegsublimiert u. das Präparat fein zerrieben. Es wird eine große Zahl von unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Verss. mitgeteilt, bei denen die Zus. der Präparate analyt. u. röntgenograph. kontrolliert wird u. die Anwesenheit von noch nicht oxydiertem Re in den Zwischenpräparaten nachgewiesen wird. Aus den Röntgenunters. u. der chem. Behandlung der Präparate, Herauslösen des ReO_3 durch NaOH u. H_2O_2 , ist auch zu ent-

nehmen, daß in den Präparaten neben ReO_3 nur Re u. kein niedrigeres Oxyd des Re auftritt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207. 113—20. Juli 1932. Hannover, Techn. Hochsch. Inst. f. anorgan. Chemie, Göttingen, Univ.) JUZA.

Karl Meisel, *Rheniumtrioxyd*. III. Mitt. *Über die Krystallstruktur des Rheniumtrioxyds*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das DEBYE-Diagramm des ReO_3 , mit Cu K α -Strahlung aufgenommen, läßt sich kub. deuten u. ergibt $a_{\text{kr}} = 3,734 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Unter der Annahme, daß 1 Molekül in dem Elementarkörper ist, berechnet sich die Röntgengichte zu $d = 7,43 \pm 0,04$. Die aus den Intensitäten berechneten Koordinaten für Re^{6+} u. O^{2-} sind: 0 0 0 u. $\frac{1}{2}$ 0 0, $0 \frac{1}{2}$ 0, $0 0 \frac{1}{2}$. Die O^{2-} -Ionen bilden um das Re^{6+} als Zentralatom Oktaeder, deren Achsen mit denen des Elementarwürfels übereinstimmen. Die Struktur des ReO_3 ist gewissermaßen die hochsymmetr. Form einer A B_2 -Strukturreihe, der auch CrO_3 , MoO_3 u. WO_3 angehören, sie hat große Ähnlichkeit mit der Struktur des WO_3 . Der Radius des O^{2-} wird zu $1,32 \text{ \AA}$ u. der des Re^{6+} zu $0,55 \text{ \AA}$ gefunden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207. 121—23. Juli 1932. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chemie.) JUZA.

Earle R. Caley, *Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Zinn-dioxyd*. SnO_2 gleich welcher Herkunft, auch natürlicher Cassiterit, das gegen andere Säuren resistent ist, wird durch konz. (konstant sd.) HJ-Lsg. bei 90 bis 95° sofort unter Bldg. von rotem SnJ_2 gelöst. Verdünntere HJ-Lsg. wirkt langsamer ein, verd. gar nicht. Bei Luft-ausschluß durch CO_2 wird kein J_2 frei; es findet also kein Valenzwechsel statt. Die Bldg. des roten SnJ_2 kann zum Nachweis des SnO_2 , besonders zur Identifikation des Cassiterits dienen; es muß jedoch hierzu mit HPO_3 stabilisierte konz. HJ angewandt werden, da sonst das beim Erhitzen an der Luft freiwerdende J_2 die Rk. überdeckt. Dann kann noch 1 mg SnO_2 nachgewiesen werden. — Konz. HBr-Lsg. greift SnO_2 nicht an. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3240—42. Aug. 1932. Frick Chem. Lab., Princeton Univ.) ROMAN.

Robert Schwarz und Albert Jeanmaire, *Über die Ammonolyse von Zinn- und Bleistrichlorid*. Bei der Behandlung von SnCl_4 mit fl. NH_3 bilden sich keine definierten Ammoniakate; es entsteht eine Mol.-Verb. von $\text{SnCl}(\text{NH}_2)_3$ u. NH_4Cl . Durch Erhitzen der Mol.-Verb. auf 100° wird das Triamidozinnchlorid rein erhalten, das sich auch durch geeignete Maßnahmen direkt erhalten läßt. Beim Erhitzen von $\text{SnCl}(\text{NH}_2)_3$ entstehen SnNCl u. Sn_3N_4 sowie $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; das Nitridchlorid u. das Nitrid sind wenig beständig, so daß sie nur in teilweise zers. Zustand erhalten wurden. — Bei der Rk. von $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$ mit NH_3 entsteht zunächst eine braune Verb. der Zus. PbNCl , die bei weiterer Behandlung mit NH_3 in die hochexplosive Verb. $\text{Pb}_2\text{N}_6\text{Cl}_4$ übergeht, während im Wasch- NH_3 PbCl_2 gefunden wird. Vff. nehmen an, daß sich das Bleinitridchlorid zu einem Hexameren polymerisiert u. daß dann PbCl_2 unter Bldg. des ringförmigen $\text{Pb}_2\text{N}_6\text{Cl}_4$ abgespalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1443—48. 14/9. 1932. Frankfurt a. M., Univ., Chem. Inst.) LORENZ.

E. Neusser, *Über Molybdate und Wolframate einiger Kobalt-Ammoniakkomplexsalze*. Vf. stellt, im allgemeinen durch Hinzufügenlassen einer 0,31-n. Ammonmolybdat- bzw. Wolframatlg. zu der konz., warmen Lsg. des entsprechenden Co-Komplexsalzes folgende Verb. dar: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{MoO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{MoO}_4(\text{Mo}_2\text{O}_7) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{MoO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{MoO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_2]\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{MoO}_4$ u. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{MoO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, u. die analogen W-Verbb. (die letzte Verb. ausgenommen), die sich in einigen Fällen durch ihren W.-Geh. von den Mo-Verbb. unterscheiden. Alle untersuchten Mo- u. W-Verbb. sind in ihrem Löslichkeitsverh. sehr ähnlich, so daß sie nicht zur analyt. Trennung von MoO_3 u. WO_3 verwendet werden können. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207. 385—94. 13/9. 1932. Wien.) JUZA.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Niggli, *Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma und die Bildung magmatischer Restlösungen*. Vf. verweist auf den Wert der Unters. von SMITS über Systeme mit großem Flüchtigkeitsunterschied der Komponenten für die Kenntnis des Verb. magmat. Restlsgg. u. ihrer Beziehungen zum Hauptmagma. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51

([2] 13). 633—35. 15./6. 1932. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Mineralog.-Petrograph. Inst.)

LOBENZ

Ernst Jänecke, *Essays über die Schrumpfung der Erde.* Bei höherem Druck steigt der F. aller Stoffe, wenn der Druck weiter zunimmt. Das gilt auch für Stoffe wie W. oder Bi, die bei niederen Drücken hiervon eine Ausnahme machen. Nach CLAUDIUS-CLAPYRON folgt dann, daß der feste Aggregatzustand geringeres Vol. gegenüber dem fl. hat. Es findet also beim Erstarren Kontraktion statt. — Da die Erde ständig Wärme abgibt, die sich aus der geotherm. Tiefenstufe u. der Wärmeleitfähigkeit berechnen läßt, geht im Erdinnern an der Grenze Fest-Flüssig eine Erstarrung vor sich. Unter der Annahme, daß die Silicate etwa die gleiche Schmelzwärme wie Eis haben, würden im Jahr auf 1 qm Fläche 8 kg Silicat im Erdinnern fest werden. Das entspricht einer jährlichen Verdickung der Erdkruste um 3 mm. Wäre diese Verdickung auch in den vorhergehenden Zeiten immer gleich gewesen, so würde sich eine Kruste von 100 km in 33 Millionen Jahren gebildet haben, was der Größenordnung nach mit anderen Angaben übereinstimmt. — Der Erstarrungsvorgang im Erdinnern hat zur Folge, daß das Vol. sich verringert. Zur Aufstellung bestimmter Zahlenwerte wäre es notwendig zu wissen, wie stark die Kontraktion beim Übergang des fl. in den festen Zustand bei Temp. von 2500—3000° u. sehr hohem Druck ist. Hierüber kann nur schätzungsweise etwas ausgesagt werden. Für die Berechnung wird angenommen, daß die Kontraktion in der Größenordnung von $\frac{1}{10}$ liegt. Die Verfestigung um 3 mm ergibt dann eine jährliche Schrumpfung der Erde um 0,06 mm. Seit Cäsars Zeiten ist also der Erdradius um etwa 10 cm kleiner geworden. — Man ersieht hieraus, daß nicht einfach die Zusammenziehung des Erdkerns infolge Temperaturabnahme die Schrumpfung veranlaßt, wie meistens angenommen wird, sondern daß die Ursache größtenteils in dem Festwerden von Teilen des fl. Erdinnern u. der damit verknüpften Volumverringering liegt. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1932. 6 Seiten.)

SKALKS.

E. Krenkel, *Gold in Afrika.* VI. gibt eine Übersicht über die Goldvorkommen in Afrika u. berücksichtigt vor allem geol., geograph. u. wirtschaftliche Gesichtspunkte. (Naturwiss. 20. 672—87. 9/9. 1932. Leipzig.)

JUZA.

Richard M. Field, *Mikrobiologie und die marinen Kalksteine.* Es gibt Bakterien, welche eine Fällung des CaCO_3 durch Aufnahme von CO_2 aus vorhandenem $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ hervorrufen können, sowie solche, welche eine Fällung des CaCO_3 durch ihre Ausscheidungsprod. hervorzurufen vermögen. Durch mikrobiol. Unters. des Kalkschlammes der Bahama-Inseln wurde festgestellt, daß die bakterielle Abscheidung von CaCO_3 in n. Seewasser keine erheblichen Werte annehmen kann trotz sonst günstiger Bedingungen. Dagegen kann CaCO_3 in tiefen Lagunen u. abgeschlossenen Meeresarmen durch mikrobiol. Vorgänge gefällt werden, ebenso kann in küstennahen Gegenden auf diese Weise CaCO_3 gebildet werden. Die Hauptmenge des Kalkschlammes im Meer bei der Bahama-Bank stammt von dem Kalkschlamm der Insel Andros u. wurde dort im Brakwasser u. Frischwasser niedergeschlagen. (Bull. geol. Soc. America 43. 487—93. Juni 1932.)

ENSZLIN.

Ossian Aschan, *Über den Süßwasserhumus und dessen Bedeutung für die See-Erzbildung.* Humushaltiges W. hat eine bedeutende auflösende Wrkg. auf die Gesteinsarten u. enthält oft Ferro- u. Ferriverbb. bzw. Ferrobicarbonat gel. In einem unteren Binnensee angelangt werden die Ferroverbb. des W. in Ferriverbb. überführt u. das Ferrihumat wird als ein graubrauner, flockiger Nd. ausgefällt. In tiefen Gewässern bleibt das Ferrihumat gel. u. bildet das Rohmaterial zur Bldg. der See-Erze, welche 1—3,4% organ. gebundenen C u. 1,68—2,2% organ. gebundenen H enthalten u. mit Kalilauge braungefärbte Lsgg. geben. (Finska Kemistsamfundets Medd. 40. Nr. 1. 23—38. 1931. Helsingfors. Univ.)

ROTTALA.

Ossian Aschan, *Der Wasserhumus und seine Mitwirkung bei der See-Erzbildung.* 25-jährige Dauerverss. mit mit verd. Eisen- u. Manganlsgg. versetztem, humusreichem W. zeigten, daß die vom Vf. früher ausgesprochene Hypothese, wonach das See-Erz durch die Einw. von Mikroorganismen u. unter Vermittlung der Humusart entsteht, die er als W.-Humus bezeichnet hat, zu Recht besteht. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. Serie A. 10. Nr. 15. 1—143. 1932. Helsingfors.)

ROTTALA.

Shinkichi Yoshimura, *Beiträge zur Kenntnis des Gehaltes des Wassers der Seen von Japan an stickstoffhaltigen Stoffen und an Phosphaten.* Es wurden Beziehungen gefunden zwischen dem Geh. an anorgan. N u. l. Phosphaten im Oberflächenwasser u. der Produktion an Phytoplankton. Die an N u. Phosphaten reichen Gewässer sind seicht, befinden sich in Ebenen oder in großen Gebirgskesseln. Sie enthalten viele

Fische u. Plankton, ihr W. ist trüb u. gelblich. Das W. in Klüften oder der Seen in den Kratern erloschener Vulkane ist klar, blau, arm an Fischen u. an Plankton. Der N-u. Phosphatgeh. ist gering. Die Seen Japans sind ärmer an I. Phosphaten, wie die waren Seen in U. S. A. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 8. 94—97. März 1932.) L. WOLF.

E. O. Hulburt, *Tabellen der Ionisation in der oberen Atmosphäre*. Die in früheren Arbeiten (Physical Rev. 34 [1929]. 1167. 35 [1930]. 240) nur teilweise veröffentlichten Tabellen der Ionisationswerte sind vollständig neu berechnet worden, wobei so weit wie möglich die verschiedenen meteorolog. Einflüsse der oberen Atmosphäre u. die physikal. Effekte der Rekombination, Diffusion u. der Bewegungen in den Gravitations-, den elektr. u. magnet. Feldern berücksichtigt wurden. (Physical Rev. [2] 39. 977—92. 15/3. 1932. Naval Res. Lab.) SKALIKS.

Adolf Geller, *Die Deutung der Gesteinsanalysen auf Grund der Molekularwerte und die petrographische Systematik auf genetischer Grundlage*. Berlin: Preuß. Geol. Landesanstalt 1932. (58 S.) gr. 8°. = Abhandlungen d. Preuß. Geol. Landesanstalt. N. F. H. 143. nn M. 3.—.

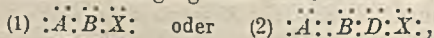
[russ.] *Zur Methodik der kristalloptischen u. petrographischen Untersuchungen*. (Gesammelte Abhandlungen.) Moskau-Leningrad: Verlag NKTP. SSSR. 1932. (43 S.) Rbl. 1.70.

D. Organische Chemie.

W. M. Mitschowitsch, *Zur chemischen Nomenklatur*. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 225—46. 1931.) SCHÖNFELD.

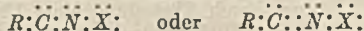
R. Vesterberg und W. Braun, *Über Hydrierung und Dehydrierung als gekoppelte Reaktionen*. Vorl. Mitt. Die auf Grund der WIELANDSchen Oxydationstheorie zu machende Annahme, daß die Wechselwrkg. zwischen H₂-Acceptor u. H₂-Donator eine gekoppelte Rk. darstellt, erklärt manche sonderbaren Befunde der Literatur (z. B. SKITA u. RITTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 963; BÖSEKEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37 [1918]. 255; besonders AKABORI u. SUZUKI, C. 1929. II. 2033). Daß nicht alle Kombinationen zwischen Acceptoren u. Donatoren zum Erfolg führen, liegt natürlich daran, daß die maximale Nutzarbeit (A'), die bei der Hydrierung gewonnen wird, größer sein muß als der zur Dehydrierung (des Donators) nötige Arbeitsaufwand. Die freie Energie ΔF einer Verb., die man nach dem NERNSTschen Theorem gemäß der Gleichung $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$ aus der Bildungswärme ΔH u. Entropie ΔS erhält, ist $-A'$. A'-Werte hat bereits PARKS mit seinen Mitarbeitern (C. 1931. II. 3087 u. früher) in größerer Zahl bestimmt. Da er aber für die Entropie von H₂ 29,6 verwendete, während der richtige Wert 34,0 ist (RODEBUSH, C. 1932. I. 2544; GIAUQUE u. JOHNSTON, C. 1929. I. 851), geben Vff. die folgenden neuen Werte in Cal für A': Bernsteinsäure +176,4, Fumarsäure +154,5, Maleinsäure +148,0, Methylalkohol +41,5, Kohlenoxyd +32,3, 2-Methylbutan -1,5, Dibenzoyläthan -3,1, 2,2,4-Trimethylpentan -6,4, Methylcyclohexan -9,4, Diisobutylen -14,3, Cyclohexan -11,8, Trimethyläthylen -17,7, Cyclohexen -22,1, Dibenzoyläthylen -26,3, Toluol -29,7, Benzol -31,7, Dibenzyl -69,6 u. Stilben -83,5. Es werden eine Reihe von aufeinander abgestimmten Donator- u. Acceptorsystemen angegeben; es folgt unter anderem, daß die Disproportionierung von Cyclohexadien in Bzl. u. Cyclohexan eine gekoppelte Rk. darstellt: der Energiebedarf (<9,6 Cal) des Cyclohexadiens für die Umwandlung in Bzl. wird durch Hydrierung eines Teiles zu Cyclohexan (>10,3 Cal) gedeckt. Da bei der Bldg. von H₂S aus den Elementen bei 25° (200°) A' nur +7,36 (+7,8) Cal beträgt, ist Schwefel gar kein besonders gutes Dehydrierungsmittel. So wird Cyclohexan u. Dekalin von Schwefel nicht dehydriert. Viel wirksamer ist Calcium, denn für den Übergang in Calciumhydrid ist A' bei 25° +34,3 Cal. Solche Überlegungen können in jedem Spezialfall die geeigneten Dehydrierungsmittel finden helfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1473—76. 14/9. 1932.) BERGMANN.

Frank C. Whitmore, *Die gemeinsame Grundlage der intramolekularen Umlagerungen*. Im Anschluß an gelegentliche Überlegungen anderer Forscher (JONES, STIEGLITZ, MEERWEIN) gibt Vf. einen Mechanismus intramolekularer Umlagerungen an. Die in Frage kommenden Ausgangsstoffe haben stets die Formel:

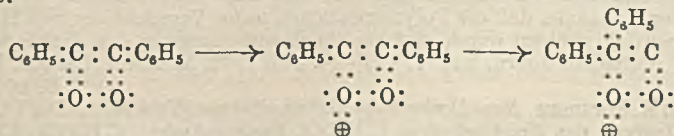


wo A, B u. D ein elektrochem. nicht ausgezeichnetes Atom wie Kohlenstoff, Stickstoff u. X ein stark negatives Atom wie Sauerstoff oder ein Halogen ist; alle Atome haben komplette Oktetts. Wenn in einem Mol. (1) X von B sich ablöst (durch Ionisierung oder

Bldg. eines Oxoniumsalzes z. B.), so behält es stets ein Oktett u. läßt *B* mit einem Sextett zurück. Das positive organ. Ion (das dem Cl^+ -Ion ähnelt) kann nun, je nach den Umständen, ein negatives Ion *Y* aus dem Rk.-Gemisch binden („n.“ Rk.), oder es kann von *A* ein H-Atom als Proton austreten u. ein Olefin entstehen, oder es kann eine Verschiebung eines Elektronenpaares von *A* nach *B* erfolgen, worauf *A* sein Sextett durch Aufnahme eines Ions *Y* aus der Lsg. stabilisieren kann oder durch Abstoßung eines H^+ von *B*. Die Verschiebung eines Elektronenpaares im positiven Ion $\text{:}\ddot{\text{A}}\text{:}\ddot{\text{B}}$ u. die Abstoßung eines Protons sind monomolekular u. können unter Umständen wirksam mit der gewünschten bimolekularen Umsetzung $\text{A BX} + \text{Y} \longrightarrow \text{A BY} + \text{X}$ konkurrieren. Als Beispiele für Umlagerungsrrkk., die durch primäre Ablösung eines stark negativen Liganden bewirkt werden, führt Vf. die folgenden Rkk. an: Isobutylalkohol gibt bei der Dehydratisierung n-Butylen u. Isobutylen; nach Entfernung des OH^+ entsteht Isobutylen durch Abstoßung eines Protons vom methylierten oder nach Wanderung eines H vom nichtmethylierten Kohlenstoff, Butylen nach Wanderung eines Methyls durch Verlust eines H. Ebenso gibt Isobutyljodid mit Bleioxyd Butylen u. Isobutylen, u. mit HBr gibt Isobutylalkohol neben Isobutyl- auch tert. Butylbromid. n-Butylalkohol gibt nach SENDERENS bei der W.-Abspaltung Isobutylen u. die drei n-Butylene (erstes durch H-Verschiebung, Methylverschiebung u. Abstoßung eines H, letztere durch Abstoßung eines H vor oder nach einer H-Verschiebung), sek. Butylcarbinol Trimethyläthylen neben Penten-(2) u. asymm. Methyläthyläthylen. Je größer die Zahl der am Atom *A* noch haftenden C-Atome, um so weitgehender treten Umlagerungsrrkk. auf, so beim Neopentylalkohol (tert. Butylcarbinol), der ebenso mit Halogenwasserstoffsäuren tert. Amylhalogenide u. Olefine gibt, wie Pinakolinalkohol bei der Dehydratisierung nur Tetramethyläthylen u. asymm. Methylisopropyläthylen. (Wäre die NEFSCHE Annahme zweiwertigen Kohlenstoffs bei Retropinakolinumlagerungen richtig, so müßte statt des letzteren KW-stoffs tert. Butyläthylen als Nebenprod. entstehen.) Isopropyl-tert.-butylcarbinol gibt, wie unpublizierte Verss. zeigten, keine Spur des n. Dehydratationsprod. 2,2,4-Trimethylpenten-(3); hier wandert ein Methyl leicht (vgl. noch das Diphenyl-tert.-butylcarbinol; BATEMAN u. MARVEL, C. 1928. I. 343). Auch die Umwandlung von Borneol in Camphen verläuft infolge Komplettierung des nach Austritt des OH hinterbleibenden Sextetts durch eine Elektronenpaar eines benachbarten Atoms, ebenso die Pinakolinumlagerung u. ähnliche Rkk., wo bei der Wanderung des Elektronenpaares eine Ligand mitgeht, die Umwandlung von Isobutylendibromid u. Trimethyläthylendibromid in Isobutyraldehyd bzw. Isopropylmethylketon mit h. W., die von Isobutylamin in tert. Butylalkohol u. Isobutylen (HENRY, Compt. rend. Acad. Sciences 145 [1907]. 899), wo außer dem Amin noch ein Mol. N_2 mit seinen 10 Valenzelektronen austritt, die von Cyelopropylamin in Allylalkohol (KISHNER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37 [1905]. 317) u. die DEMIANOWSCHE Umlagerung (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 4397). Bei der Umlagerung nach HOFMANN, LOSSEN, CURTIUS u. BECKMANN tritt in den Verbindungstypen:

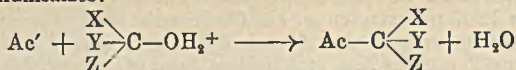


X mit seinem Oktett aus u. bewirkt so die Wanderung von *R*. Bei der HOFMANNschen Umlagerung kann in der wandernden Gruppe keine Veränderung eintreten, weil sie ein komplettes Oktett hat. Bei Verbb. mit Carbonylgruppe wird die Umlagerung eingeleitet nicht durch Abstoßung eines Liganden als negatives Ion, sondern durch Addition eines positiven Ions, so daß z. B. die Benzilsäureumlagerung folgendermaßen zu formulieren ist:

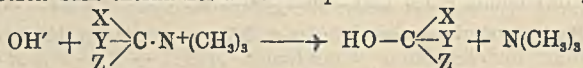


Die Umwandlung trisubstituierter Aldehyde in Ketone mit konz. H_2SO_4 verläuft auch so, daß sich zuerst ein Proton an den Aldehydsauerstoff addiert, dann sich ein offenes Sextett bildet u. sich ein Proton ablöst unter Hinterlassung des Ketons in seiner Enolforn. — Daß die Umwandlungen des Systems (2) (Allylverschiebungen) in analoger Weise aufzufassen sind, ist längst bekannt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3274—83. Aug. 1932. State College, Pennsylvania, School of Chemistry and Physics.) BERGMANN.

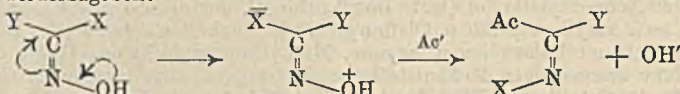
J. Kenner, *Eine Beziehung zwischen der Waldenschen Umkehrung und der Pinakolin- und Beckmannschen Umlagerung*. Man kann die Veresterung eines Alkohols als Zers. eines Oxoniumsalzes:



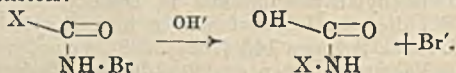
in Analogie setzen zum therm. Zerfall eines quaternären Ammoniumhydroxyds:



Das Anion bzw. das OH' wandert an den Kohlenstoff, weil dieser intermediär die positive Ladung übernimmt. Es ergibt sich, daß kovalente Vereinigung mit dem Kohlenstoff nur stattfindet, wenn das Anion sich von der Seite des Mol. nähert, die dem N bzw. O abgekehrt ist, so daß hierbei sicher Konfigurationswechsel eintritt (KENYON u. PHILLIPS, C. 1931. I. 2467). Ein solcher muß auch bei Vereinigung eines Kations mit einem negativ geladenen Atom eintreten; doch sind WALDENSche Umkehrungen dieses Typus bisher nicht bekannt. — Die Beziehung der WALDENSchen Umkehrung zur BECKMANNschen Umlagerung wird schon dadurch hergestellt, daß beide an den p-Toluolsulfoestern (der Oxime bzw. der Alkohole) einsetzen können. Da die Oxime in ihrem Substitutionsverh. den Phenolen ähnlich sind (CHARLTON, EARL, KENNER u. LUCIANO, C. 1932. I. 1779), ist ihre Isomerisation durch folgendes Schema wiederzugeben:



Es wird also X vom Kohlenstoff durch ein geeignetes Anion ersetzt u. verdrängt seinerseits ein Anion oder OH' vom Stickstoff. Auch hier tritt „Umkehrung“ ein, wie MEISENHEIMER bekanntlich gezeigt hat. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß der HOFMANNsche Abbau analog erklärt werden kann. Da er durch Hydroxylionen durchgeführt wird, ist er der alkal. Esterverseifung analog u. besteht in einer Abstoßung des Substituenten X mit dem Elektronenpaar, das X zur Erhaltung seiner Konfiguration braucht (vgl. JONES u. WALLIS, C. 1926. I. 2575); X verdrängt das Brom vom Stickstoff:



So aufgefaßt, ähnelt der Vorgang auch der Benzilsäureumlagerung. Auch die Pinakolinumlagerung erscheint, analog gedeutet, als ein Vorgang, bei dem intramolekulare WALDENSche Umkehrung eintreten kann, wobei die zur Austreibung eines Liganden nötige negative Ladung durch Abstoßung eines Protons vom Hydroxyl geliefert wird. (Nature 130. 309. 27/8. 1932. Manchester, College of Technology.) BERG.

William Chalmers, *Der Mechanismus der Polymerisationsreaktionen*. Alle zu Hochpolymeren führenden Polymerisationsrkk. von Olefinen sind Kettenrkk., wie sich schon daraus ergibt, daß fast nie niedermolekulare Polymere entstehen. Zuerst findet eine Aktivierung der Äthylenverb. statt — mit meßbarer Geschwindigkeit —, dann prakt. momentane Polymerisation. Wenn keine Autokatalyse vorkommt, ist die Rk. pseudomonomolekular. Vf. weist darauf hin, daß diese Feststellungen unverträglich wären mit der Annahme, daß die Polymerisationen unter Verschiebung von H-Atomen sich vollziehen; sie müssen durch einfache Aneinanderlagerung der aktivierten Moll. stattfinden. (Canadian Journ. Res. 7. 113—14. Juli 1932. Montreal, Canada, Mc GILL Univ.) BERGMANN.

William R. Forsman, *Neue Derivate des 2-Methylbutans*. (Vorl. Mitt.) Der Vf. gibt an, daß er aus Isopren das *Epichlorhydrin*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl}$, *Epibromhydrin*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{OBr}$, *Chlorbromhydrin*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})\text{ClBr}$, *Monobromhydrin*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})_2\text{Br}$ u. *Dibromhydrin*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})_2\text{Br}_2$, dargestellt hat. Auch wird die Darst. des *Diacetats*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, des *Dipropionats*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$, des *Dibutyrats*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ u. *Dibenzoats*, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2$, des *Dimethylglycerins* mitgeteilt, ebenso des *Dimethylallylsenföls*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NCS}$ u. dessen *Dibromids*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_2\text{NCS}$. (Finska Kemistsamfundets Medd. 40. Nr. 1. 47—48. Helsingfors, Univ.) ROUTALA.

H. I. Waterman und Th. W. Te Nuyl, *Darstellung von reinem Octen*. (Vgl. C. 1929. II. 852. 989. 1930. I. 503.) Als Ausgangsmaterial diente Octanol-(2) (Methylhexylcarbinol). Zur Darst. desselben wurden die aus Ricinusöl gewonnenen Fettsäuren mit überschüssiger 60%ig. NaOH behandelt u. das feste Seifengemisch aus einem mit Eisenmantel umgebenen Kupfergefäß mit Rührwerk der trockenen Dest. unterworfen (App. im Original abgebildet). Das mit über 30% Ausbeute erhaltene Octanol (gereinigte Probe zeigte Kp. 177,2—177,5°, $n_D^{20} = 1,42375$) wurde sehr langsam in auf ca. 225° erhitzte H_3PO_4 getropft, welche sich in einer KJELDAHL-Retorte mit Kühler befand. Das Destillat bestand aus Octen, W. u. Octanol, welch letzteres in die Retorte zurückkehrte. 1329 g Octanol lieferten 600 g rohes Octen, welches nach Trocknen über Na Kp. 123,6—124,8°, Br-Zahl 138,5 (ber. 142,7) zeigte. Eine mittlere Fraktion lieferte, mit Pd-Kohle hydriert, reines Octan von D. $_{20}^4$ 0,7030, $n_D^{20} = 1,3975$, Br-Zahl 0. Das Octen wurde wiederholt mit Na gekocht u. lieferte dann ein Prod. von Kp. $_{760,2}^{20}$ 121,6 bis 123,6°, Br-Zahl 139 nach 2 Min. u. 140,5 nach 10 Min. Rk.-Dauer, D. $_{20}^4$ 0,718, $n_D^{20} = 1,4131$ (weitere n-Werte im Original), $M_D = 38,95$ (ber. 38,68). Es konnte ein Gemisch von Octen-(1) u. Octen-(2) vorliegen. — Um hierüber Auskunft zu erhalten, wurde reines Octanol-(1) (SCHIMMEL; $n_D^{22,5} = 1,4274$) wie oben mittels H_3PO_4 dehydratisiert u. das Prod. ca. 10-min mit Na gekocht. Das so erhaltene Octen-(1) zeigte Kp. $_{760,2}^{20}$ 122—122,4°, Br-Zahl 140 nach 2 Min. u. 141 nach 10 Min. Rk.-Dauer, D. $_{20}^4$ 0,7181, $n_D^{20} = 1,4132$, $M_D = 38,96$. — Es ist sehr bemerkenswert, daß die beiden Octene trotz großer Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien prakt. gleiche Konstanten aufweisen. Die Ungesättigtheit beider Präparate erreicht fast den berechneten Wert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. ([4] 13.) 533—37. 15/6. 1932. Delft, Univ.) LB.

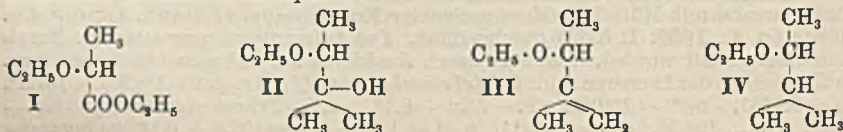
F. de Carli, *Über die Synthese von Äthylenbromid aus Acetylen und Bromwasserstoffsäure*. Vf. zeigt mittels Messungen der D., Viscosität u. der FF., daß die durch Addition von HBr an Acetylen erhaltenen Rk.-Prodd. ziemlich komplizierte Gemische mehr oder weniger halogenierter Derivv. sind, aus denen Äthylenbromid nicht leicht abzutrennen ist. (Annali Chim. appl. 22. 455—62. Juni 1932. Rom, Univ.) FIEDLER.

C. O. Tongberg und J. D. Pickens, *Die Isomeren im sogenannten Diisobutylen*. 2. Mitt. (Unter Mitarbeit von M. R. Fenske und Frank C. Whitmore.) (1. Mitt. vgl. C. 1931. II. 1997.) Die Trennung der beiden Isomeren, die das „Diisobutylen“ enthält, wurde mit Hilfe besonders geeigneter Kolonnenapp. (FENSKE, QUIGGLE u. TONGBERG, C. 1932. I. 3523) durchgeführt. Das Diisobutylen war aus tert. Butylalkohol hergestellt worden, dessen F. durch Ausfrieren auf 23° gebracht worden war. Die Konstanten der Isomeren sind: 2,4,4-Trimethylpenten-(1): Kp. $_{737}^{20}$ 100,1°, Kp. $_{760}^{20}$ 101,2°, $d_4^{20} = 0,7151$, $n_D^{20} = 1,4082$, F. —93,6 ± 0,1°. 2,4,4-Trimethylpenten-(2): Kp. $_{737}^{20}$ 103,4°, Kp. $_{760}^{20}$ 104,5°, $d_4^{20} = 0,7211$, $n_D^{20} = 1,4158$, F. —106,5 ± 0,1° (polymorphe Modifikation F. —108,3 ± 0,1°). Die Reinheit der Prodd. wurde durch Aufnahme der Abkühlungskurven kontrolliert. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3706—10. Sept. 1932. State College, Pennsylvania, School of Chemistry and Physics.) BERGMANN.

Frank C. Whitmore und James M. Church, *Die Isomeren im sogenannten Diisobutylen*. 3. Mitt. *Bestimmung ihrer Struktur*. (2. vgl. vorst. Ref.) Nach den Ozonisierungsergebnissen von MC CUBBIN u. ADKINS (C. 1930. II. 1968) enthält das Diisobutylen die Isomeren 2,4,4-Trimethylpenten-(1) u. 2,4,4-Trimethylpenten-(2) im Verhältnis 4:1. Nach dem Ergebnis der fraktionierten Dest. (vgl. vorst. Ref.) ist das Verhältnis des niedrigerd. zum höherd. Isomeren 4:1, so daß der Schluß nahe lag, das niedrigerd. Isomere sei 2,4,4-Trimethylpenten-(1), das höherd. 2,4,4-Trimethylpenten-(2). In der Tat ergab die Ozonisation des ersten Formaldehyd, Methylneopentylketon, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, u. tert. Butylelessigsäure, die des letzteren Aceton, Trimethylacetaldehyd u. Trimethyllessigsäure. — Im experimentellen Teil ist eine genaue Vorschrift für die Ozonolyse einfacher Olefine gegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3710—14. Sept. 1932. State College, Pennsylvania, School of Chemistry and Physics.) BERGMANN.

Philip G. Stevens, *Die Konfiguration des Methylisopropylcarbinols, mit einer Bemerkung über Racemisation*. Carbinole, die eine verzweigte Kette direkt am asym. C-Atom besitzen, wurden auf ihre Konfiguration zuerst von LEVENE u. MARKER (C. 1931. I. 3224) untersucht, welche wegen der abnorm hohen Drehung von Isopropylcarbinolen eine den Carbinolen mit gerader Kette entgegengesetzte Konfiguration zuschrieben u. aus diesen Feststellungen das l-Methyläthylisopropylmethan in konfigurative Beziehung zum d-Methyläthylpropylmethan brachten (LEVENE u. MARKER, C. 1931. II. 3326). Aus dem geringen Wert der Drehung des Methylisopropylcarbinols folgerte

Vf., daß die von LEVENE u. MARKER ausgesprochene Regel nicht mit Sicherheit für dieses 1. Glied der Isopropylreihe gilt. Die Ableitung der Konfiguration wurde durch Synthese aus *d*-Milchsäureäthylester durchgeführt. Bei keiner Rk. wurde das asymm. C-Atom angegriffen. Der Ester wurde äthylisiert zum α -Aloxypropionsäureäthylester I, wobei die Drehung sehr stark anstieg u. dann mit Methyl-MgJ in das *Aloxycarbinol* II übergeführt, welches mit Hilfe der Xanthogenatmethode ohne Umlagerung zum ungesätt. Äther III dehydratisiert werden konnte. Bei der Hydrierung ändert sich der Drehungssinn (LEVENE u. HALLER, C. 1929. II. 3121) u. es entsteht IV, welches ident. war mit dem äthylierten *d*-Methylisopropylcarbinol. Da sich *d*-Milchsäureäthylester in *d*-Methylpropylcarbinol überführen läßt u. sich die Konfiguration bei der Veresterung von *d*-Milchsäure nicht ändert, so folgt, daß Methylisopropylcarbinol u. Methylpropylcarbinol bei gleichem Drehungssinn gleiche Konfiguration haben. Während sich Methylisopropylcarbinol bei 10-std. Erhitzen mit K auf 180° vollständig racemisiert, wird IV bei gleicher Behandlung unverändert zurückgehalten, was sich mit den Anschauungen HÜCKELS (C. 1931. II. 2714) deckt. IV besitzt im Gegensatz zum Methylisopropylcarbinol keine sekundäre Alkoholgruppe, die zum Keton dehydriert werden könnte. Vf. setzt dies in Parallele zu Carbonylverb. u. Estern, die nicht enolisierbar werden können. Die Verknüpfung von 1-Methylisopropylcarbinol u. 1-Methylpropylcarbinol zeigt einen den Drehwert eines Carbinols stark herabsetzenden Einfluß der direkt am asymm. C-Atom haftenden verzweigten Kette, ohne dabei den Drehungssinn zu ändern. Die höheren Glieder der Isopropylreihe haben höhere Drehwerte als die Isomeren mit gerader Kette, aber sie haben entgegengesetzte Konfiguration. Hier zeigt sich der den Drehwert vermindernde Einfluß der Isopropylgruppe in der Umkehrung des Drehungssinns. Daher erscheint gemäß der Regel von LEVENE u. HALLER (C. 1929. I. 40) der Anteil der Isopropylgruppe an der Drehung des Moleküls noch geringer als der der Äthylgruppe. Dagegen wird die Rotation erhöht, wenn die verzweigte Kette um mindestens 1 C-Atom vom asymm. C-Atom entfernt ist (LEVENE u. WALTI, C. 1932. I. 1652). Dasselbe Verh. der Isopropylgruppe wie hier bei den Carbinolen fanden LEVENE u. MARKER (C. 1932. I. 2449) bei den KW-stoffen. Vf. sieht die wahrscheinlichste Ursache dieses Verh. der verzweigten Ketten in der verschiedenen Ultraviolettabsorption.



Versuche. *d*-Milchsäureäthylester, Kp. 151,6—152,2°, $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +0,52^\circ$. — *d*- α -Aloxypropionsäureäthylester (I), durch Kochen von *d*-Milchsäureäthylester mit Äthyljodid + Silberoxyd. Kp.₇₃₀ 152—153,6°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = 3,48^\circ$. — *l*-2-Aloxy-3-methylbutanol-3 (II), C₇H₁₆O₂, aus I + Methyl-MgCl, dest. über Na, Kp. 140—140,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25,5} = -1,84^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4111$. — *d*-2-Aloxy-3-methylbuten-3 (III), C₇H₁₄O, durch Behandeln von III in sd. p-Cymol mit 2 Äquivalenten K, Abdampfen von 10% des Lösungsm. zur Entfernung nicht umgesetzten Carbinols, Dekantieren vom K, Zusatz von Ä. u. 2 Äquivalenten CS₂. Das Xanthogenat fiel aus. Nach 1-std. Stehen wurden 2,5 Mole CH₂J zugesetzt, in Mischung über Nacht verschlossen aufbewahrt u. 5 Stdn. gekocht. Auf dem Dampfbade soviel als möglich abdest. u. dann auf freier Flamme bis zum Sieden des p-Cymols dest. Das Destillat mit 5%ig. KOH extrahiert u. mit HgCl₂ behandelt, bis kein Mercaptid mehr gebildet wurde. Nach dem Waschen mit W. u. Trocknen mit Na₂SO₄ wurde der Ä. abdest. Während des Abdest. fiel ein weißer Nd. aus, von dem der Ä. abdekantiert wurde. Waschen des Ä. mit n. K₂CO₃ u. KOH. Trocknen u. fraktionierte Dest. 1. Kp. 90—94°; $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +1,02^\circ$, 2. Kp. 94—99°. Nochmalige Dest. von Fraktion 2 ergab 1. Kp.₇₃₀ 94—97°, $[\alpha]_{\text{D}}^{27,5} = +1,65$, 2. Kp.₇₃₀ 97,1—98,1°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25,5} = +1,85$. Stark ungesätt., Pfefferminzgeruch. — *l*-2-Aloxy-3-methylbutan, C₇H₁₆O, durch Hydrierung bei 3 Atm. von III $[\alpha]_{\text{D}}^{25,5} = +1,85^\circ$ mit Pt nach ADAMS in Eg. Kp. 99—99,2°, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -1,19^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,3873$, ident. mit dem Äthyläther des Methylisopropylcarbinols. — *d*-Methylisopropylcarbinol, aus Isobutyraldehyd + Methyl-MgCl. Überführung mit Phthalsäureanhydrid u. Pyridin in den sauren Ester u. Spaltung mit Brucin in Aceton. Kp.₇₃₀ 111,6—111,8°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +0,90^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4090$. — *d*-2-Aloxy-3-methylbutan (IV), C₇H₁₆O, aus Methylisopropylcarbinol mit K + C₂H₅J in p-Cymol. Kp. 99—99,4°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +0,60^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,3876$.

Ein beträchtlicher Teil rac. unumgesetzten Carbinols wurde isoliert. — *Racemisierungsvers. bei Carbinol II* mit K in Dekalin 10 Stdn. auf 190°. Keine Racemisierung. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3732—38. Sept. 1932. Pennsylvania, State College.) HILLEMANN.

Frank C. Whitmore und **A. L. Houk**, *Die Wasserabspaltung aus sekundären Carbinolen, die ein Neopentylsystem enthalten. I. Isopropyl-tert.-butylcarbinol*. Vorl. Mitt. [Neopentyl = $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$]. Die W.-Abspaltung aus Isopropyl-tert.-butylcarbinol kann auf drei Wegen erfolgen: Normal würde 2,4,4-Trimethylpenten-(2), das höherst. Isomere im „Diisobutylen“, entstehen. Verschiebung des tert. Wasserstoffs würde ein Ion geben, das durch Abspaltung eines Protons in dasselbe Gemisch von KW-stoffen übergehen würde, das auch im Diisobutylen vorliegt. Endlich konnte analoge Verschiebung eines Methyls zu 2,3,4-Trimethylpenten führen. Nach den herrschenden Ansichten schien die Verwendung eines nichtsauren Dehydratisierungsverf. Schutz vor Umlagerungen zu bieten. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Erhitzung des Mg-haltigen Prod. aus Isobutyraldehyd u. tert. Butylmagnesiumchlorid (vgl. FAWORSKY, Journ. prakt. Chem. [2] 88 [1913]. 651; CONANT u. BLATT, C. 1929. I. 3081) führt zu dem gleichen, im wesentlichen unaufgeklärt gebliebenen Gemisch von Äthylenen wie die Einw. von Schwefelsäure auf das isolierte Carbinol. Mit Hilfe eines wirksamen Kolonnenapp. gelang es, 2,4,4-Trimethylpenten-(1) in 5% des Gesamtprod. zu isolieren, u. zwar auf Grund der Tatsache, daß es mit einem anderen Prod. ein azeotropes Gemisch vom Kp.₇₃₀ 92—93° bildet, das durch fraktionierte Dest. mit tert. Butylalkohol zerlegt werden kann. Das n. Dehydratationsprod. entsteht jedenfalls auch nicht in Spuren; aber auch sonst konnte keine Aufklärung des Gemisches erzielt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3714—18. Sept. 1932. State College, Pennsylvania, School of Chemistry and Physics.) BERGMANN.

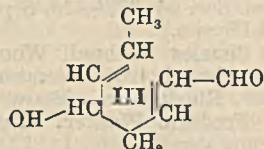
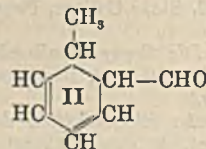
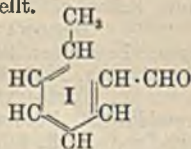
Charles Bushnell Wooster, *Die Organoalkaliverbindungen*. Zusammenfassende Übersicht mit (232) Literaturangaben. (Chem. Reviews 11. 1—91. Aug. 1932. Providence, Rhode Island, BROWN Univ.) BERGMANN.

Frederic Walker, *Physikalische Eigenschaften des Formaldehyds*. Zusammenfassung der C. 1932. I. 212. 515 ref. Arbeiten. (Plastics mold Products 8. 313—14. 326. Aug. 1932. Perth Amboy, N. J.) KÖNIG.

K. Bernhauer und **E. Woldan**, *Beiträge zur Synthese und zur Kenntnis von Polymerverbindungen. I. Mitt. Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds und β -Methylcrotonaldehyds*. Vff. versuchen, vom β -Methylcrotonaldehyd — u. zum Vergleich auch vom Crotonaldehyd — aus zu Körpern der Terpen-Carotinoidgruppe zu gelangen. β -Methylcrotonaldehyd führt durch Dimerisation (s. u.) wahrscheinlich zu 2,6-Dimethyloctatrienal-(8), das Ausgangsmaterial für die aliphat. Terpene sein kann, u. durch Cyclisierung zu Cyclodehydrocitraal u. Thymol führen würde (β -Methylcrotonsäure kommt in der Natur vor!). Drei Moll. β -Methylcrotonaldehyd liefern Sesquiterpene, vier Diterpene u. 2,6,10,14-Tetramethylhexadecaheptenal-(16), dessen Hydrierung Phytol ergibt. Crocetin kann man sich entstanden denken aus 2,6,10-Trimethyl-duodecapentenal-(12) mit Malonsäure u. Glyoxylsäure, Vitamin A aus β -Citraal u. 2,6-Dimethyloctatrienal (anschließende partielle Hydrierung), xanthophyllähnliche Körper aus Methylcrotonaldehyddaldol (Oxycitraal) durch Kondensation mit Dimethyloctatrienal u. anschließende Cyclisierung. — Im Gegensatz zu den Angaben von KUHN u. HOFFER (C. 1930. II. 2632) läßt sich Crotonaldehyd recht glatt zu Octatrienal kondensieren — über Einzelheiten wird später berichtet —; nebenher entsteht wohl Crotonaldehyddaldol nebst höhermolekularen Kondensationsprodd. β -Methylcrotonaldehyd liefert analog eine Verb., die wahrscheinlich 2,6-Dimethyloctatrienal ist, neben höhermolekularen Prodd. Isoliert wurde eine Verb., die möglicherweise Methylcrotonaldehyddaldol ist, doch wurden ihre Derivv. noch nicht rein erhalten.

Versuche. Octatrienal wurde im Hochvakuum aus dem Rk.-Prod. herausfraktioniert; Kp._{0,5} 55—65°. Reinigung über die Bisulfitverb., aus Pae. gelbliche Nadeln, F. 56°. — β -Methylcrotonaldehyd wurde im wesentlichen nach FISCHER, ERTEL u. LÖWENBERG (C. 1931. I. 1272) dargestellt, *p*-Nitrophenylhydrazon, aus verd. A. rotbraune Nadeln, F. 160°. — 2,6-Dimethyloctatrienal, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, aus dem vorigen. Kp._{0,5} 72—74°. Schwach gelbes Öl. *p*-Nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, aus A. ziegelrote Nadeln, F. 139°. Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_2$, aus A. hellgelbe Blättchen, F. 195°. Azin, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2$, aus A. citronengelbe Blättchen, F. 140°. — β -Methylcrotonaldehyddaldol (?) ist ein gelbliches, schwerfl. Öl vom Kp._{0,4} 132—135°, *p*-Nitrophenylhydrazon, aus A. F. 234°, Semicarbazon, aus A. F. 222°. (Biochem. Ztschr. 249. 199—210. 11/6. 1932. Prag, Dtsch. Univ.) BERGMANN.

Konrad Bernhauer und Grete Neubauer, *Beiträge zur Synthese und zur Kenntnis von Polyenverbindungen*. II. Mitt. *Über die Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds (Bildung alicyclischer Verbindungen)*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation des Crotonaldehyds entsteht Octatrienal nur in sehr untergeordneter Menge; es wurden zwei fl. Aldehyde vom Kp.₁₂ 71—73° bzw. Kp.₁₂ 97—98° isoliert. Ersterer gibt im Gegensatz zum Octatrienal sehr beständige Deriv. u. besitzt nur eine Doppelbindung, deren Hydrierung einen kristallisierten Körper vom F. 98—101° liefert; er wird beim Kochen unter Atmosphärendruck isomerisiert. Der ursprüngliche Aldehyd gibt mit Silberoxyd eine bei 62—63° schmelzende Säure C₈H₁₀O₂, deren Dehydrierung mit Brom zu o-Methylbenzoesäure führt. Das gleiche Prod. entstand auch beim Vers. der Hydrierung durch die dehydrierende Wrkg. des Katalysators. Der zweite Aldehyd (Kp.₁₂ 97—98°) gibt keine charakterist. Deriv.; u. Oxidation führt zu einer Säure vom F. 124—125°, die die Formel C₈H₁₂O₄ besitzt u. eine Brom nur träge aufnehmende Doppelbindung hat, u. zu einer fl. Säure C₈H₁₀O₃ (Kp._{0,3} 140—145°), die Brom rascher entfärbt, KMnO₄ sofort reduziert u. sich einbas. titriert. Vff. nehmen an, daß sich zunächst eine bestimmte Modifikation des Octatrienals bzw. Crotonaldehydaldols bildet, die sich spontan cyclisiert (I → II, III). Analog könnten auch in der Natur die alicycl. u. arom. Verb. aufgebaut werden. Es wird noch darauf hingewiesen, daß das Dimerisationsprod. des β-Methylcrotonaldehyds, das in der I. Mitt. beschrieben wurde, sicher nicht 2,6-Dimethyloctadienal ist, das inzwischen FISCHER u. LÖWENBERG (C. 1932. II. 42) beschrieben haben, sondern eine alicycl. Verb., die aber auch nicht mit der von FISCHER u. LÖWENBERG beschriebenen ident. zu sein scheint, sondern wohl Cyclodehydrocitraal darstellt.



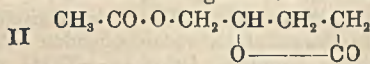
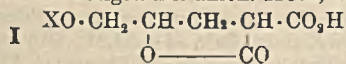
Versuche. *Dihydro-o-tolylaldehyd*, C₈H₁₀O. Kp.₁₂ 71—73°; farbloses, stechend riechendes Öl. Fuchsinchweflige Säure färbt grünblau. Schwerlösliche Bisulfiterb., *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₅O₂N₃, aus Eg. hellrote Nadeln, F. 141—142°; *Semicarbazon*, C₈H₉ON₃, aus Essigsäure oder A. gelbliche Blättchen, F. 196°. — *Tetrahydro-o-tolylaldehyd*, C₈H₁₂O. Aus dem vorigen; nur 1 Mol. H₂ wird leicht aufgenommen. Kp.₁₂ 75—76°; *p*-Nitrophenylhydrazon, aus Eg. F. 160—163°. Das Öl schied beim Stehen prismat. Nadeln vom F. 98—101° ab. — *Isomerer Dihydro-o-tolylaldehyd*, C₈H₁₀O. Aus dem vorigen durch Kochen unter Stickstoff. Kp.₁₂ 70—73°. *p*-Nitrophenylhydrazon, aus Eg. ziegelrote Kristalle, F. 213—214°; *Semicarbazon*, C₈H₁₃ON₃, aus Eg. F. 171—172°. — *Dihydro-o-tolylsäure*, C₈H₁₀O₂. Aus dem Aldehyd mit Silberoxyd. Aus verd. A. lange Nadeln, F. 62—63°. Das Bromierungsprod. (Aufnahme von 1 Mol. Brom) ist sehr zersetzlich. — *Dicarbonsäure* C₈H₁₂O₄. Aus dem zweiten aus Crotonaldehyd entstehenden Aldehyd (Kp.₁₂ 97—98°; fuchsinchweflige Säure färbt grünblau; *p*-Nitrophenylhydrazon amorphes Pulver vom F. ca. 130° [Zers.] mit Silberoxyd neben sehr wenig Nadeln vom F. ca. 180° [Zers.] (Octatriensäure?). Aus Bzl. F. 124 bis 125°. Mit Brom ist eine Doppelbindung nachweisbar. — *Monocarbonsäure*, C₈H₁₀O₃. Neben der vorigen. Kp._{0,3-0,4} 140—145°; entfärbt glatt Permanganat. (Biochem. Ztschr. 251. 173—86. 27/7. 1932. Prag, Dtsch. Univ.) BERGMANN.

Peter P. T. Sah und Tsu Sheng Ma, *Ester der Orthoameisensäure*. Die *Orthoameisensäureester*, HC(OR)₃ sind größtenteils bekannt, doch sind ihre physikal. Eig. meist nur oberflächlich bestimmt. Darst. der Verb. durch Eintragen von 69 g Na-Stücken in Gemische aus 150 g Chlf. u. 500 g des entsprechenden wasserfreien Alkohols. Bei Methanol u. A. muß mit Eis gekühlt werden, bei den höheren wird die Rk. durch Erhitzen eingeleitet. *Trimethylester*, C₄H₁₀O₃, Kp. 103—105°, D.²⁰ 0,9676, D.²⁵ 0,9623; n_D²⁰ = 1,3793, n_D²⁵ = 1,3773 (bei den folgenden D. u. n.). *Triäthylester*, C₇H₁₆O₃, Kp. 145—147°; D. 0,8909, 0,8858; n = 1,3922, 1,3900. *Triisopropylester*, C₁₀H₂₂O₃, Kp. 166—168°; D. 0,8621, 0,8600; n = 1,4000, 1,3980. *Tripropylester*, C₁₀H₂₂O₃, Kp. 196—198°; D. 0,8805, 0,8783; n = 1,4072, 1,4052. *Triisobutylester*, C₁₃H₂₈O₃, Kp. 224—226°; D. 0,8582, 0,8550; n = 1,4120, 1,4100. *Tributylester*, C₁₃H₂₈O₃, Kp. 245 bis 247°; D. 0,8693, 0,8687; n = 1,4180, 1,4160. *Triisomyylester*, C₁₆H₃₄O₃, Kp. 267 bis 269°, D. 0,8628, 0,8578; n = 1,4233, 1,4217. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2964—66. Juli 1932. Peiping-West [China], National Tsinghua-Univ.) OSTERTAG.

Hermann Rudy, *Die α - und β -Formen der höheren Polybromfettsäuren (Octo- und Dekabromide der Behensäure)*. Um zu entscheiden, ob den aus dem Gehirncephalin isolierten unl. u. nicht schmelzenden α -Octobromiden u. den in Ä. l. β -Octobromiden (vgl. PAGE u. RUDY, C. 1932. I. 3074) vom F. 163—164° isomere ungesätt. Säuren mit verschieden gelagerten Doppelbindungen oder nur eine Isomerie der Br-Additionsprodd. zugrunde liegt, wurden die Bromide entbromt u. die gewonnenen Fettsäuren einer erneuten Bromierung unterworfen. Dabei entstand aus den Säuren der beiden Isomeren wieder ein Gemisch der α - u. β -Form. Das Verhältnis der α - zu den β -Bromiden war bei der Wiederbromierung der Säuren der β -Form noch günstiger als bei der Bromierung der Säuren der α -Form. Daraus geht hervor, daß sich die Fettsäuren der beiden Formen selbst nicht unterscheiden, sondern daß es sich um stereoisomere Br-Additionsprodd. handelt, die sich jedesmal — je nach den Bedingungen der Bromierung — in einem bestimmten Verhältnis zueinander bilden. Die l. β -Form ist nicht einheitlich, sondern besteht aus mehreren Octobromiden von verschiedenem F. u. Löslichkeit. Es finden sich darunter in A. l. Fraktionen vom F. 65—68°, 110—150 u. 155—165°, daneben ein Bromid vom F. 180—190 u. 220—250°, l. in Ä., W., Bzl. u. in viel h. A. Erfolgt die Bromierung in Ä., so entsteht vorzugsweise die β -Form. PAe. u. Eg. begünstigen die Bldg. der α -Form. Bei rascher Bromierung verwischen sich die Unterschiede. Temp. u. Konz. sollen keine besondere Rolle spielen. Auch im günstigsten Fall ließ sich durch Bromierung der Säuren der α -Form nicht mehr als $\frac{1}{3}$ α -Bromide erhalten. (Ztschr. physiol. Chem. 210. 236—45. 31/8. 1932. München, Kaiser-Wilhelm-Inst.)

GUGGENHEIM.

J. Böeseken, *Einwirkung der Peressigsäure auf die Mono- und Diallylmalon- säuren und -essigsäuren*. (Unter Mitarbeit von **W. Maas Geesteranus**.) Es sollte festgestellt werden, ob ein CO_2H die Oxydation einer Doppelbindung störend beeinflusst, wenn diese sich in der 4,5-Stellung zum CO_2H befindet. *Allylmalonsäure* u. *Allylessigsäure* werden durch Peressigsäure langsam oxydiert, aber diese langsame Wrkg. ist nicht auf die Entfernung zwischen Doppelbindung u. CO_2H zurückzuführen, da Undecylen- säure ein wenig schneller, dagegen Öl-, Elaidin-, Ricinol- u. Ricinoleidinsäure viel schneller oxydiert werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit scheint also erstens von der Zahl der an den ungesätt. C-Atomen gebundenen H-Atome, zweitens von der Natur der anderen Gruppen abzuhängen. Die Analogie der allylierten Säuren u. der Undecylen- säure beruht auf der Bindung von 2 H an einem der ungesätt. C-Atome. — Darst. der *Allylmalonsäure* (F. 103°) u. *Diallylmalonsäure* (F. 133°) aus Malonester, Allylbromid u. alkoh. NaOH; dann Verseifung der Ester. Darst. der Peressigsäure durch Einw. von Acetanhydrid auf 30%₀ig. Perhydrol in Ggw. von etwas konz. H_2SO_4 u. Dest. Die Oxy- dationen wurden in Eg. ausgeführt; näheres vgl. Original. — Einige Oxydationsprodd.: $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Allylmalonester mit ca. 3 Moll. Per- essigsäurelsg. versetzt, nach 3 Tagen Peressigsäure u. Eg. im gewöhnlichen, Prod. im Kathodenvakuum dest. Kp. 127—145°, viscoses Öl. — Verb. I (X = H). Durch Ver- seifen des vorigen mit alkoh. KOH, Ansäuern u. Ausäthern. Tief gelbes Öl. — Verb. I



(X = $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$). Aus Allylmalonsäure mit 2 Moll. Peressigsäure; nach 4 Wochen Über- schuß u. Eg. im Hochvakuum entfernt. — Verb. II. Ebenso aus Allylessigsäure. Öl, im Kathodenvakuum bei 95° übergehend. — $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_8\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus Undecylen- säure (6 Tage). Sehr viscoser, hellbrauner Sirup. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. ([4] 13.) 551—56. 15/6. 1932. Delft, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

K. Bernhauer und **A. Iglauer**, *Zur Kenntnis der Zuckercarbonsäuren*. I. Mitt. *Die Umwandlungsprodukte der Schleimsäure bei der Einwirkung von Phosphorpen- tachlorid*. Verss. zur Darst. der β -Dichloromuconsäure (RUHEMANN u. ELLIOT) mit Hilfe ihres Methyl-esters in größerer Menge waren ohne Erfolg. Es gelang aber dabei, aus der Mutterlauge des α -Dichloromuconsäureesters neue Prodd. der Einw. von PCl_5 auf Schleimsäure in Form ihrer Methyl-ester zu gewinnen, u. zwar *Monochloroxymu- consäuredimethylester*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}$, vom F. 196°, der wahrscheinlich eine Vorstufe des α -Di- chloromuconsäureesters vom F. 156° vorstellt, u. einen 2. in Eg. leichter l. *Monochlor- oxymuconsäuredimethylester* vom F. 110°, der wohl zum β -Dichloromuconsäuredimethyl- ester in Beziehung zu setzen ist. Die Verseifung des l. Esters mit alkoh. KOH führte zu der zugehörigen Säure $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}$, die über 260° sublimierte.

Anhang: **Bernhauer** und **Pietsch**, *Versuche zur Synthese von α,α' -Diketoadipin*

säure. Die Darst. von *Succinylbromid* (I) nach HUGHES u. WATSON (C. 1930. II. 2365) wurde modifiziert u. dadurch die Ausbeute an I von 51 auf 92% der Theorie gebracht. Die Umsetzung von I mit Kupfercyanid zu Succinylidcyanid, aus dem durch Verseifung α, α' -Diketoadipinsäure entstehen müßte, gelang jedoch nicht. (Biochem. Ztschr. 249. 211—15. 11/6. 1932. Prag, Deutsche Univ., Biochem. Abt. des Chem. Lab.)

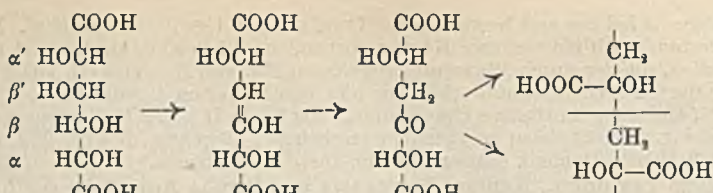
KOBEL.

K. Bernhauer und **K. Irrgang**, *Zur Kenntnis der Zuckercarbonsäuren*. II. Mitt. *Über die Darstellung der d-Mannonsäure*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Hydrolyse von Steinnußmehl nach NELSON u. CRETCHER (C. 1930. I. 2542) mit 70%ig. H_2SO_4 wurden ca. 50% Mannose in der hydrolysierten Lsg. erhalten. Der rohe Mannose-sirup wurde nach der elektrolyt. Oxydationsmethode von ISBELL u. FRUSH (C. 1931. II. 3331) in guter Ausbeute zu *Mannonsäure* oxydiert. Als Elektroden wurden Kohlenstifte verwendet, 3 als Anode u. einer als Kathode. — 45 g Mannose (als Rohlg.), in 2-l-Rundkolben auf 1000 ccm aufgefüllt, + 8 g $CaBr_2$ + 25 g $CaCO_3$ bei 0,5 Amp. u. 17 V 2 Tage elektrolysiert. Restzucker ca. 5%. Die Fl. wird sodann ausgehebert u. im Vakuum zum dicken Sirup eingengt, der mit CH_2OH übergossen wird u. nach Stehen über Nacht zu einer glasigen M. erstarrt. Ausbeute an trockenem Rohprod. 110% der angewendeten Mannose. Reinigung durch Umkrystallisieren aus W. + A. (Biochem. Ztschr. 249. 216—18. 11/6. 1932. Prag, Deutsche Univ., Biochem. Abt. des Chem. Lab.)

KOBEL.

K. Rehorst, *Über eine Isomerieerscheinung bei der d-Mannozuckersäure*. Vf. zeigt, daß die *d-Mannozuckersäure* in Abhängigkeit von den Darst.-Bedingungen völlig verschiedene Eigg. besitzt. Die *krystallisierte d-Mannozuckersäure* wird erstmalig dargestellt, u. zwar aus dem *Dilacton* (vgl. C. 1928. I. 1019). Sie weist ähnlich auffallende u. mit ihrer Struktur nicht in Einklang zu bringende Rkk. auf wie die Dilactone der *d*-u. *l*-*Mannozuckersäure*. Die *krystallisierte d-Säure*, deren Carboxylgruppen direkt titrierbar sind, hat kein Red.-Vermögen u. zeigt in W. $[\alpha]_D^{23} = +3,6^\circ$, langsam ansteigend nach 27 Tagen auf $[\alpha]_D^{23} = +48,7^\circ$ ($c = 1,94$), dabei geht die direkte Titrierbarkeit zurück (Lactonbildg.). Erst nach längerem Stehen (23 Tage) reduziert die Lsg. etwas. Die *neutralen Alkalisalze der freien krystallisierten d-Mannozuckersäure* wurden durch Auflösen der Säure in der berechneten Menge Lauge hergestellt. *Di-Na-Salz*, $[\alpha]_D^{25} = -17,2^\circ$ ($c = 1,2875$). *Di-K-Salz*, $[\alpha]_D^{25} = -14,3^\circ$ ($c = 1,2043$), kein Red.-Vermögen; auch bei mehrstd. Erhitzen auf 100° tritt weder Drehungsänderung noch Red.-Vermögen ein. — Während in allen bisher untersuchten Fällen die spezif. Drehung der aus den Lactonen über die Alkalisalze mit Säuren frei gemachten Zuckermono- u. dicarbonsäurelsgg. die gleiche war wie die der *krystallisierten Säuren*, ändern sich diese Eigg. völlig bei der *d-Mannonsäurelsg.*, wenn sie aus dem *Dilacton* über das *Na-Salz* mit einer äquivalenten Säuremenge in Freiheit gesetzt wird. Sie hat nämlich $[\alpha]_D^{21} = -10,8^\circ$ nach 5 Min. u. $[\alpha]_D^{21} = +26,4^\circ$ nach 25 Tagen ($c = 1,713$) u. unterscheidet sich von der *krystallisierten Säure* außerdem durch ihr starkes Red.-Vermögen. Auch die aus dem *Dilacton* mit überschüssiger Lauge u. Fortnahme des Überschusses hergestellten Alkalisalze verhalten sich anders als die aus der *krystallisierten Säure* dargestellten entsprechenden Verb. *Di-K-Salz*, $[\alpha]_D = -32,8^\circ$ (W.) nach wenigen Minuten, $[\alpha]_D^{21} = -27,1^\circ$ nach 23 Min., $[\alpha]_D^{21} = +7,2^\circ$ nach 1 Tag ($c = 0,6645$). *Di-Na-Salz*, $[\alpha]_D = -31,6^\circ$ nach wenigen Minuten, $[\alpha]_D^{23,5} = -8,3^\circ$ nach 14 Min., $[\alpha]_D^{23,5} = +8,7^\circ$ nach 2 Tagen ($c = 2,01854$). 1,00 g verbraucht 38,7 ccm FEHLINGSsche oder 151,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. — Vf. nimmt für diese Isomerieerscheinungen an, daß beim Öffnen der beiden Lactonringe das Molekül sich in einem labilen Zustand erhöhter Rk.-Fähigkeit befindet u. erst langsam in die stabile Modifikation der *d-Mannozuckersäure* übergeht. Der Vorgang ist reversibel. — *Dilacton der d-Mannozuckersäure*, $[\alpha]_D = +203,1^\circ$ (W.) nach 47 Min., $[\alpha]_D^{20} = +69,5^\circ$ nach 24 Tagen ($c = 1,0584$). Der Red.-Wert war auf 10% des Anfangswertes gesunken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1476—86. 14/9. 1932. Breslau, Univ., Inst. f. Biochemie.) DZIENGEL.

H. Kiliani, *Einwirkung von Cyankalium auf mannozuckersaures Kalium*. Die bei der Einw. von KCN auf *mannozuckersaures K* als Endprod. (vgl. C. 1931. II. 2859) isolierte dreibas. Säure hat auf Grund neuer C-H- u. Krystallwasserbest. der Ca- u. Zn-Salze nicht die Formel $C_7H_{10}O_{10}$, sondern $C_7H_{10}O_9$. Danach läßt sich die KCN-Rk. so erklären: Aus den *Mannozuckersäuren* wird in erster Linie nicht H_2 , sondern H_2O abgespalten (das erforderliche OH kann vom β' - oder vom β -C-Atom stammen); dann folgt ERLÉNMEYERSche Umlagerung unter Bldg. eines *Ketons*, welches KCN an sich bindet, so daß schließlich bei der Hydrolyse eine dreibas. Säure entsteht. (Letztere in



abgekürzter Form wiedergegeben; Endprod. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_9$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1272—74. 14/9. 1932. Freiburg, Univ., Chem. Inst.) DZIENGL.

R. W. Herbert und E. L. Hirst, *Das Absorptionsspektrum der Hexuronsäure*. Vff. untersuchen das Spektrum der von SZENT-GYÖRGYI als Vitamin C angesprochenen Hexuronsäure, der Glucuronsäure, Galakturonsäure u. Tetramethyl- γ -fructose. Das schon von BOWDEN u. SNOW (C. 1932. II. 2673) beobachtete Band bei 263 $\mu\mu$ kommt sicher der Hexuronsäure selbst zu. Der molare Extinktionskoeff. nimmt sowohl in methylalkoh., wie in wss. Lsg. rapide ab. Das Spektrum der Hexuronsäure ähnelt dem vieler Ketone, aber nicht dem von Aldosen u. Ketosen mit Pyranosestruktur. Tetramethyl- γ -fructose, also eine Ketofuranose, zeigt keine selektive Absorption, ebenso wenig Glucuronsäure u. Galakturonsäure, die alle sehr durchlässig sind. Die Annahme, daß Hexuronsäure eine Ketofuranose mit dem Carboxyl in 6-Stellung ist, ist danach unhaltbar. (Nature 130. 205. 6/8. 1932. Univ. of Birmingham.) BERGMANN.

E. G. Cox, *Die Kristallstruktur der Hexuronsäure*. Nach der Einkristallmethode wurde die als Vitamin C angesehene Hexuronsäure untersucht. Sie ist monoklin-sphenoidal; $a = 17,71$, $b = 6,32$, $c = 6,38 \text{ \AA}$, $\beta = 102,5^\circ$; Raumgruppe C_2^2 . Die D. ist 1,65 g/cm³; im Elementarkörper sind 4 Moll. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Da C_2^2 nur zweizählige Symmetrie besitzt, müssen stets 2 Moll. den asymmetr. Kristallbausteine bilden. Die Kristalle besitzen sehr hohe negative Doppelbrechung (Brechungsindizes $\alpha = 1,464$, $\beta = 1,68$, $\gamma > 1,70$; α parallel der b -Achse). Die Moleküle sind nahezu flach u. liegen in der (010)-Ebene. Die Doppelbrechung ist für ein Kohlehydratderiv. viel zu hoch. Ebenso ist die Dicke des Mol. mit $b/2 = 3,16 \text{ \AA}$ viel zu gering für ein Kohlehydrat. (Nature 130. 205—06. 6/8. 1932. Birmingham, Univ.) BERGMANN.

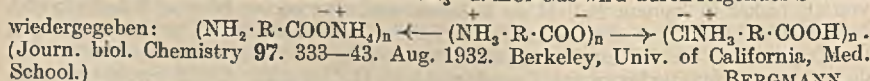
Karl Paul Link, *Darstellung des Methyl-d-galacturonids*. Wenn man das käufliche Polygalakturonid $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$ aus Citruspektin, das mit dem EHRlich'schen Tetragalakturonid „a“ ident. ist (C. 1929. II. 415. 2670), mit HCl-haltigem Methanol kocht, bildet sich der *Methylester des Methyl-d-galacturonids*, F. des Monohydrats 138—140°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +124,1^\circ$ (in W.), der keine Mutarotation zeigt. Verseifung führt über das Ba-Salz zum *Methyl-d-galacturonid* selbst, das als Dihydrat kristallisiert u. F. 112 bis 114°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +127,6^\circ$ (in W., keine Mutarotation) zeigt. (Nature 130. 402. 10/9. 1932. Univ. of Wisconsin, Madison, U. S. A., Biochem. Res. Lab.) BERGMANN.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Über die Oxydation des Methylglyoxals zu Brenztraubensäure mit molekularem Sauerstoff*. Methylglyoxalbisulfit, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na}))$ (I), wird in wss. Lsg. in Ggw. von Phosphatpuffer durch molekularen Sauerstoff zu Brenztraubensäure (II) oxydiert. Untersucht wurde die Rk. im pH -Bereich 5,8—8,1. Bei neutraler Rk. findet prakt. vollkommene Oxydation statt; bis 97% der theoret. möglichen Menge II konnten als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden, das schon als Rohprod. rein war. Bei zunehmender Acidität verläuft die Rk. langsamer u. unvollständig; der nicht in II übergegangene Anteil des Methylglyoxals (III) bleibt unverändert. Im alkal. Gebiet entsteht II in wesentlich geringerer Ausbeute, u. es erfolgt außerdem ein anderweitiger Verbrauch von III. — Mit Borat an Stelle von Phosphat gelingt die Oxydation von I durch O_2 zu II ebenfalls, doch erheblich schlechter u. nur unter besonderen Bedingungen (s. Original). Eine rein wss. Lsg. von I liefert in O_2 keine II. — In den Verss. mit Phosphat handelt es sich um eine glatte Oxydation von III; II trat lediglich unter aeroben Bedingungen auf, während unter Ausschluß von O_2 bisher in keinem Fall II zu isolieren war. Bei $\text{pH} =$ oder < 7 änderte sich bei Luftabschluß unter dem Schutz des Sulfit die Menge von III prakt. nicht. Bei der Oxydation von III zu II ist eine intermediäre Milchsäurebdg. auszuschließen, da unter gleichen Bedingungen Lactat nicht in II übergeht. Sulfit beschleunigt die Oxydation von III, denn reines III lieferte auch unter optimalen Bedingungen bei Oxydation mit O_2 viel weniger u. langsamer II. — Bringt man I mit Sodalsg. zusammen, so wird unter aeroben wie anaeroben Verhältnissen II gebildet. Der Rk.-Verlauf ist

ein anderer als bei der erst beschriebenen Oxydation in Ggw. von Phosphat. Neben II ist mindestens noch ein weiterer Körper vorhanden. Vielleicht interkurriert hier eine Dismutation, die der durch Blausäure ausgelösten Rk. von SMYTHE (C. 1932. I. 3409) an die Seite zu stellen wäre. — Mit der hier beschriebenen Oxydation von III zu II ist zum 1. Mal die quantitative Umwandlung von III in II unter Bedingungen erreicht, die physiolog. Verhältnissen vergleichbar erscheinen. (Biochem. Ztschr. 252. 215—30. 20/8. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

Tokuzo Yaginuma, Kentaro Hayakawa und Gemba Arai, *Über das Norleucin*. Vergleichsweise Zusammenstellung der Krystallkonstanten von *synthet.* u. *natürlichem* *d-Norleucin*, von *synthet.* u. *natürlichem* *Formyl-d-norleucin* (aus Rindermark), von *l-Leucin* aus Weizen u. aus Rindermark, von *Formyl-l-leucin* aus Weizen u. aus Rindermark. Jedes der 4 Paare zeigt unter sich ausgezeichnete Übereinstimmung der Konstanten. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 8. 51—54. April/Juni 1932. Tokyo, Chem. Lab. d. Nihon Daigaku.) DZIENGL.

E. J. Czarnetzky und Carl L. A. Schmidt, *Isolierung des Norleucins und Identitätsbeweis dafür. Einige thermodynamische Daten auf Grund der Dissoziationsdrücke der Verbindungen zwischen den isomeren Leucinen und Ammoniak bzw. Chlorwasserstoff*. Die aus dem Rückenmarksstrang von Rindern mit Schwefelsäure erhaltene, aus den Leucinen, Valin u. Tyrosin bestehende Aminosäurenfraktion wurde zerlegt u. das Gemisch der Leucine aus W. fraktioniert. Die so erhaltenen Krystalle waren der Form nach ident. mit *synthet.* Norleucin (aus α -Brom-n-capronsäure), ebenso das Cu- u. das Ag-Salz. Drehung in 20°/g. HCl $[\alpha]_D = 22,5$. Zur Sicherstellung der Homogenität u. zur Best. des Geh. an Leucin u. Norleucin in den verschiedenen Fraktionen wurden die Titrationskurven der festen Substanzen mit NH_3 -Gas aufgenommen. Es hat sich die Ggw. geringer W.-Mengen als nötig erwiesen. Es wurde zu der Aminosäure in 1 mm-Vakuum — der verwendete W.-Dampfdruck betrug gleichfalls 1 mm — Ammoniak bis zum Gleichgewicht zugegeben u. der Dissoziationsdruck bestimmt. (Der NH_3 -Druck steigt plötzlich stark an, wenn mehr als zur Absättigung des Carbonyls nötig zugegeben wird; bei Gemischen werden mehrere solche Knickpunkte beobachtet; bei Gemischen gleicher Substanzen tritt kein besonderer Knick ein.) Das Gleichgewicht war stets nach 2 Tagen erreicht. Es wurden folgende pK_b^s - u. pK_a^s -Werte gefunden (negative Logarithmen der Dissoziationsdrücke [in Atmosphären] einer Verb. zwischen einer festen Substanz u. einer gasförmigen Base bzw. Säure): *d,l-Norleucin* $pK_b^s = 1,867$ ($pK_a^s = 2,440$), *d-Norleucin* aus Rinderrückenmark 1,866 (2,441), *d,l-Isoleucin* 1,877 (2,440), *d,l-Leucin* 1,900 (2,450). Die zweiten Werte zeigen geringere Unterschiede als die ersten; die Unterschiede würden bei Verwendung einer schwächeren Säure wahrscheinlich größer werden. — Es wurden ferner die Dissoziationsdrücke *K* der Verbb. bei 2,5°, 26° u. 40° gemessen, die die isomeren Leucine mit NH_3 u. HCl bilden. Aus der Gleichung $\Delta F = -RT \ln K$ ergibt sich die mit der Dissoziation verknüpfte Änderung der freien Energie; alle ΔF sind positiv, da wegen der kleinen *K* die Logarithmen negativ sind. Die Änderung im Wärmeinhalt infolge der Dissoziation ΔH ergibt sich aus der Gleichung $-\Delta H = 4,5787 d \log K/d(1/T)$, wobei auf Grund der Tatsache, daß die $\log K$, gegen $1/T$ aufgetragen, eine Gerade ergeben, angenommen wird, daß ΔH über den untersuchten Temp.-Bereich konstant ist. Die Entropieänderung ΔS im System ergibt sich aus der Gleichung $\Delta F - \Delta H = -T \Delta S$. Es wurden folgende Werte gefunden: ΔHK_b^s für *d,l-Leucin* (*d-Norleucin*, *d,l-Isoleucin*) 7050, 7140, 6800 cal, $\Delta HK_a^s = 2840, 2820, 2900$ cal, $\Delta FK_b^s = 2590, 2550, 2560$ cal, $\Delta FK_a^s = 3340, 3330, 3330$ cal, $\Delta SK_b^s = 14,96, 15,39, 14,22$ cal/Grad. $\Delta SK_a^s = -1,68, -1,71, -1,44$ cal/Grad; scheinbare Dissoziationskonstanten in W. bei 25° $pK'_a = 9,60, 9,76, 9,68$; $pK'_b = 11,64, 11,61, 11,64$. — Da der Dissoziationsdruck der NH_4 -Salze von Aminosäuren ca. 10 mm, der von Fettsäuren 1 mm beträgt, kann das Ammoniak nicht in beiden Fällen gleich gebunden werden. Offensichtlich liegt im festen Zustand ein Zwitterion vor, wofür auch die relativ großen Werte von ΔF u. ΔH sprechen. Die Umsetzung der festen Aminosäuren mit NH_3 - u. HCl-Gas wird durch folgendes Schema



Adolf Müller und Paul Krauss, *Über die 13-Amino-n-tridecansäure*. Unstimmigkeiten in den Eigg. des nach BARUCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 1870. 27 [1894]. 276) dargestellten *Hydrochlorids der 13-Aminotridecansäure* (I) veranlaßten

Vff. zu einer neuen Synthese von I, das nach GABRIEL durch halbseitige Umsetzung von 1,12-Dibrom-n-dodecan (II) mit Phthalimid-K (III) u. nachfolgenden Ersatz des 2. Halogenatoms durch CN gewonnen wurde.

Versuche. 1-Phthalimido-12-brom-n-dodecan, $C_{20}H_{28}O_2NBr$ (IV). 4-std. Erhitzen von fein gepulvertem III mit überschüssigem II (vgl. CHUIT, C. 1926. I. 3033) im Ölbad auf 155—160° unter Schütteln. Aufnehmen in w. Bzl. u. W. u. Waschen der Bzl.-Schichte mit W. Das im Bzl.-Rückstand noch zu $\frac{3}{4}$ unveränderte II wird nach Vakuumdest. neuerlich wiederholt umgesetzt. Aus dem dunkelbraunen Endprod., das neben IV noch etwas Dodecamethylendiphthalimid enthält, wird durch 2—3-std. Schütteln mit viel Lg. IV in Lsg. gebracht u. deren Rückstand aus A. umgel. F. 63,5 bis 64° (korr.). — 1-Phthalimido-12-jod-n-dodecan, $C_{20}H_{28}O_2NJ$ (V). Kochen von IV mit NaJ in A., Aufnehmen des Rückstands in Ä. u. Waschen mit W. Aus ca. 50%ig. A. F. 68—68,5° (korr.). — Hydrochlorid der 13-Amino-n-tridecansäure, $C_{13}H_{26}O_2NCl$ (I). 3-std. Erhitzen von rohem V in verd. A. mit KCN. Nach Abblasen des A. u. Ansäuern mit HCl (Vorsicht!) ergibt sich ein bald erstarrendes Öl, vermutlich 12-Cyandodecamethylenphthalamidsäure, $CN(CH_2)_{12}NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, die durch Umlösen aus 2-n. NaOH gereinigt wird. Verseifung dieser Verb. durch $6\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit überschüssiger konz. HCl im Bombenrohr auf 170—180°. Aufkochen des Rohrinhalts mit W., Eindampfen der h. filtrierten Lsg. auf dem Wasserbad, Entfernung von NH_4Cl u. Phthalsäure mit Aceton u. Umlösen des Rückstands aus 2-n. HCl; Schuppen, F. 153° (korr.) gegen 132° nach BARUCH (l. c.). Wiederholte Krystallisation aus h. W. führt vermutlich zu einem Gemisch von I u. 13-Aminotridecansäure, $C_{13}H_{27}O_2N$, die beim Umlösen von I aus verd. NaOH in sehr geringem Überschub rein erhalten werden kann; Zers.-Punkt 177°, nach BARUCH (l. c.) 163°. — Chloroplatinat, $C_{26}H_{56}O_4N_2ClPt$, hellgelbe Schuppen aus $\frac{1}{2}$ -n. HCl, Zers.-Punkt ca. 207°. — N-Benzolsulfonyl-13-aminotridecansäure, $C_{19}H_{30}O_4NS$. Aus I in viel verd. NaOH durch Schütteln mit $C_6H_5SO_2Cl$, Erhitzen im sd. Wasserbad u. Fällung mit HCl. Aus 40%ig. A. Krystalle vom F. 102,2° (korr.). — N-Benzoyl-13-aminotridecansäure. Aus 20%ig. A. Krystalle vom F. 110,5 bis 111° (korr.). — Die Verb. ist vermutlich dimorph, da nach raschem Abkühlen sich bisweilen ein F. ca. 105° ergibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1354—58. 14/9. 1932. Wien, Univ.)

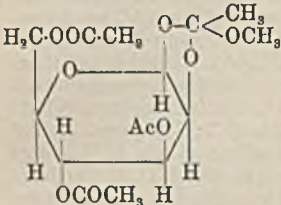
HERZOG.

J. Stanley Allen und Harold Hibbert, Studien über Reaktionen von Kohlehydraten und Polysacchariden. 40. Mitt. Die Größe des Winkels zwischen den zwei Valenzbindungen des Sauerstoffatoms in organischen Verbindungen und die Struktur der Glucose. (39. vgl. C. 1932. I. 2021.) Vff. berechnen aus Messungen der elektr. Momente von einfachen Verb., die auch noch durch andere Daten gestützt werden (Berechnung der Winkel aus Kernabständen) den O-Valenzwinkel für die Mehrheit der Verb. zu ca. 90°. Ferner wird eine disubstituierte Dioxalanringverb. (2-Oxy-2'-dichloromethyl-1,3-dioxalan) beschrieben, deren O-Valenzwinkel, einmal aus dem elektr. Moment, 2. geometr. berechnet, in beiden Fällen nahe 90° liegt. Nimmt man in den Ringen der Kohlenhydrate für den O ebenfalls diesen Winkel an, so läßt sich die Stabilität des Pyranoseringes dadurch erklären, daß er ein in 2 Ebenen liegendes, spannungsloses Ringsystem darstellt, in welchem die C-Valenzverbindungen tetraedr. Winkel sind, der O-Valenzwinkel dagegen einen Wert von annähernd 90° hat. Andererseits dürfte der nach Röntgenunters. flache Furanosering stark gespannt sein. Im Gegensatz zum 5-gliedrigen, homocycl. spannungslosen C-Ring bedingt der kleinere O-Valenzwinkel eine Verzerrung des Moleküls, so daß hierin die Ursache der Unbeständigkeit dieses Ringsystems zu suchen ist. — Die allgemeine Annahme einer Tetraederstruktur für das O-Atom liefert keine Erklärung der in Cyclopropan- u. Äthylenoxydringen oder deren Derivv. bekannten Eigg. u. Stabilitäten u. wird daher abgelehnt. Die aufgestellte Theorie vermag diese Unterschiede zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1362—71. 14/9. 1932. Montreal, Univ., Pulp and Paper Res. Inst.)

DZIENDEL.

Thomas L. Harris, Edmund L. Hirst und Charles E. Wood, Optische Rotationsdispersion in der Kohlenhydratgruppe. 1. Mitt. Das Drehvermögen von Zuckern ist bisher nur zwischen 5893 u. 5461 Å gemessen worden — aus dem Verhältnis $[\alpha]_D/[\alpha]_{5461} = 0,85$ war auf das Vorliegen einfacher Dispersion geschlossen worden —; die Rotationsdispersion ist nur für Rohrzucker zwischen 6708 u. 3826 untersucht LOWRY u. RICHARDS, C. 1925. I. 1682). Um festzustellen, ob die HUDSONSchen Regeln auch für andere Wellenlängen zutreffen u. ob ihr Versagen bei α -Mannose u. ihren Derivv. durch Differenzen im Typ der Rotationsdispersion von Glucose u. Mannose oder durch die besondere Konfiguration der α -Mannose bedingt ist, messen

Vf. die Rotationsdispersion in wss. Lsgg. von α -Methylglucopyranosid, α -Methylglucufuranosid, α -Methylmannopyranosid u. α -Methylmannofuranosid, u. zwar zwischen 6708 u. 2380 Å. Beide Pyranoside zeigen keine einfache Dispersion; bei dem der Glucose ist die Abweichung vom einfachen Typ weniger als 1% der beobachteten Winkel ($\lambda_0^2 = 0,022$), bei dem der Mannose weniger als 2% ($\lambda_0^2 = 0,02235$). Die Ähnlichkeit zwischen beiden ist so groß, daß das Versagen der Isorotationsregeln nicht durch Unterschiede in der Dispersion bedingt ist. — α -Methylglucufuranosid zeigt bis herab zu 3226 nur kleine Abweichungen vom einfachen Typ ($\lambda_0^2 = 0,018$), aber unterhalb 3226 Å bis zu 9%. Das Präparat von α -Methylmannofuranosid war nur bis 3100 Å durchlässig; zwischen 6708 u. 3330 war die Dispersion einfach, zwischen 3330 u. 3018 scheinen Abweichungen vorhanden zu sein. Im Einklang damit steht, daß auch Rohrzucker, der einen Pyranosid- u. einen Furanosering besitzt, bis herunter zu 2356 Å einfache Dispersion zeigt. Ebenso wurde an Tetraacetyl- α -methylmannofuranosid (in Chlf. zwischen 6708 u. 3196) u. Tetraacetyl- β -methylmannopyranosid (zwischen 7520 u. 2614 Å) einfache Dispersion beobachtet. Außer diesen beiden Fällen zeigten alle acetylierten Glucoside Abweichungen von der einfachen Dispersion: bei Tetraacetyl- α -methylglucopyranosid ist die Abweichung bei 3185 Å bis zu 3%, bei Tetraacetyl- β -methylglucopyranosid bei 2975 bis zu 12,5%, bei Tetraacetyl- α -methylmannopyranosid bei 2983 bis zu 13%, u. bei 3,4,6-Triacetyl- β -mannopyranose-1,2-orthomethylacetat bei 2888 bis zu 4% (Formel nebenst.). Bei Oktaacetyl-4- β -glucosido- α -mannose u. Oktaacetyl- α -cellobiose, die sicher in der Ringstruktur nicht verschieden sind, wurde doch eine starke Abweichung von den HUDSONSchen Regeln beobachtet; beide zeigten in Chlf. komplexe Dispersion, wobei die Abweichung bis zu 4–5% von α bei 2953 bzw. 2976 betrug. In allen Fällen ist die Abweichung von der einfachen Dispersion so klein, daß der Charakter der Dispersion nicht die Abweichungen von den HUDSONSchen Regeln erklären kann; letztere sind eben auf Verbb. von der Konfiguration der α -Mannose nicht anwendbar. — Vf. betonen, daß Tetraacetyl- α -methylmannopyranosid u. Tetraacetyl- β -methylglucopyranosid, die Abweichungen zeigen, das Methoxyl an C₁ in trans-Stellung zum Acetyl an C₂ enthalten — bei cis-Stellung der beiden Gruppen ist die Dispersion einfach —, u. daß alle Abweichungen in derselben Richtung liegen. Möglicherweise sind opt. akt. Banden für diese Abweichung verantwortlich, die zu anderen Teilen des Mol. als dem reduzierenden C-Atom gehören. Jedoch lassen sich aus den vorliegenden Daten keine zwei- oder mehrkonstantige Gleichungen ableiten. — Die verwendete Vers.-Anordnung ist im Original eingehend beschrieben. α -Methylglucosid, aus A. $[\alpha]_{D}^{20} = +158,2^{\circ}$ (in W.; $c = 16,1$). — α -Methylglucufuranosid, F. 62–63°, $[\alpha]_{D}^{20} = +118,0^{\circ}$ (in W., $c = 4,5$). — α -Methylmannopyranosid, aus Mannose mit 2% methylalkoh. HCl dargestellt, aus A. F. 190°, $[\alpha]_{D}^{25} = +78,6^{\circ}$ (in W., $c = 12,5$). — α -Methylmannofuranosid, F. 119°, $[\alpha]_{D}^{25} = +108,4^{\circ}$ ($c = 4,2$) (der Wert von HAWORTH, HIRST u. WEBB, C. 1930. II. 230, ist zu hoch). — Tetraacetyl- α -methylglucosid, F. 101°, $[\alpha]_{D}^{25} = +134,4^{\circ}$ (Chlf., $c = 14,6$). — Tetraacetyl- β -methylglucosid, F. 104°, $[\alpha]_{D}^{25} = -18,7^{\circ}$ (in Chlf., $c = 12,9$). — Tetraacetyl- α -methylmannosid, F. 65°, $[\alpha]_{D}^{25} = +49,2^{\circ}$ (in Chlf.; $c = 6,5$). — Tetraacetyl- β -methylmannosid, F. 161°, $[\alpha]_{D}^{25} = -50,4^{\circ}$ (in Chlf., $c = 11,4$). — Tetraacetyl- α -methylmannofuranosid, F. 63°, $[\alpha]_{D}^{25} = +108,5^{\circ}$ (Chlf., $c = 11,0$). — Triacetyl- β -mannopyranose-1,2-orthomethylacetat, F. 104°, $[\alpha]_{D}^{25} = -30,1^{\circ}$ (in Chlf., $c = 32,0$). — Octaacetylcellobiose, F. 224°, $[\alpha]_{D}^{25} = +41,6^{\circ}$ (in Chlf., $c = 15,4$). — Octaacetyl-4-glucosidomannose, aus A. F. 202–203°, $[\alpha]_{D}^{25} = +36,0^{\circ}$ (in Chlf., $c = 14,7$). (Journ. chem. Soc., London 1932. 2108–20. Aug. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) BERGMANN.



A. Th. KÜCHLIN, Die Fentonsche Reaktion. IV. Mitt. (Vgl. C. 1932. I. 1383.) Vf. untersucht sowohl präparativ analyt. wie auch kinet. den Mechanismus der Oxydation von Glucose mit Ferrosalz-Wasserstoffsperoxyd. Die Auffassung von WIELAND u. FRANKE (C. 1929. II. 3099), daß Ferroionen bei der FENTONSchen Rk. eine H-aktivierende Wrkg. ausüben, indem dieselben mit Substratmolekülen zu einem Komplex zusammentreten, in welchem die Aktivierung zustande kommt, beweist Vf. dadurch, daß bei der katalyt. Oxydation andere Rk.-Prodd. entstehen als ohne Mitwrkg. des Katalysators u. daß die katalyt. Oxydation von α - u. β -Glucose mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft, das Ferroion also eine stereochem.-spezif. Wrkg. auslöst. Der

Nachweis der Bldg. einer bestimmten Menge an Komplexverb. gelingt dagegen nicht. — Die Prodd., welche bei der Oxydation von Glucose mit Katalysator bei niedriger Temp. u. verd. Lsg. nachgewiesen werden, sind: *Glucoson*, *2-Ketogluconsäure*, *2,3-Diketogluconsäure*. Bei höherer Temp. (70°) in konz. Lsg.: *CO₂*, *Ameisensäure*, *Oxalsäure*, *Glykolsäure*, *Tartronsäure*, *Glycerinsäure*. Vf. nimmt an, daß über das Oson in beiden Fällen *Diketogluconsäure* entsteht, die nun infolge ihrer Instabilität die zahlreichen Zerfallsprodd. liefert. Ohne Katalysator entsteht nach JOLLES (C. 1911. II. 669) aus Glucose u. *H₂O₂* bei 37° *Glucuronsäure*. Bei höherer Temp. (70°) findet Vf. hauptsächlich *Ameisensäure* u. *Tartronsäure*, wobei als Zwischenprod. eine *Uronsäure* angenommen wird, die nach oxydativer Spaltung *Ameisensäure* u. eine *Uronsäure* mit niedriger C-Zahl gibt. Während also *H₂O₂* ohne Katalysator das Zuckermolekül am 1- oder 6-C-Atom angreift, wie auch andere nicht katalyt. Oxydationsmittel, übt der Katalysator eine richtende Kraft aus, die die der Carbonylgruppe benachbarte Alkoholgruppe aktiviert. — Die kinet. Verss. wurden bei 0 u. bei 30° ausgeführt. Es wurde nur die Anfangsgeschwindigkeit beachtet u. zwar in Abhängigkeit 1. von der Konz. des Zuckers, 2. des Katalysators, 3. des *pH*, 4. des *H₂O₂*, 5. der Temp., 6. der Wertigkeitsstufe des Fe, 7. der räumlichen Lagerung der Hydroxylgruppen, die der Oxydation anheimfallen (α - u. β -Form). Nach Beendigung einer Geschwindigkeitsmessung wurden 1. die entstandenen Säuren durch Titration, 2. die entstandene Menge an Dicarbonylverb. (*Oson* oder *2,3-Diketogluconsäure*) bestimmt. Zusammenfassend ergab sich: 1. Bei einem *pH* = 2–3 ist die Anfangsgeschwindigkeit maximal. 2. Die Temp.-Abhängigkeit der Geschwindigkeit ist klein u. am geringsten im stark sauren Gebiet (*pH* = 1–2). 3. Die Anfangsgeschwindigkeit ist proportional mit der Katalysatorkonz. 4. Sie ist weniger als proportional mit der Glucosekonz. u. 5. etwa proportional mit der Konz. des *H₂O₂*. 6. Ferrisalze haben keine Bedeutung als Katalysator, wenigstens nicht für die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten. 7. Ferrosalz aktiviert die α - u. β -Modifikation der Glucose in verschiedener Weise. Überraschend ist, daß die β -Form schneller oxydiert wird als die α -Form, denn in letzterer stehen die OH-Gruppen am C-Atom 1 u. 2 in *cis*-Stellung, was die Bldg. eines Komplexes mit Ferrosalz u. weiterhin die Oxydation begünstigen sollte. — Die verschiedenen Ergebnisse werden zu einer Formel zusammengefaßt, die die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von Temp., Zucker-, *H₂O₂*- u. Katalysatorkonz. in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergibt. Der Oxydationsverlauf wird in der Weise erklärt, daß das Ferroion während des verzögerten Überganges in die Ferristufe eine rein katalyt. Wrkg. ausübt, wobei das Substrat oxydiert wird. Dieser verzögerte Übergang wird als das katalyt. Stadium der Rk. bezeichnet. In diesem Stadium werden sowohl Substrat wie auch Oxydationsmittel aktiviert. Im weiteren Verlauf der Rk. wird immer aufs neue Ferrosalz zurückgebildet u. zwar, wie sich experimentell zeigen ließ, durch Red. von Ferrisalz durch die primären Oxydationsprodd. *Glucoson* u. *2-Ketogluconsäure*. Dadurch wird der weitere Verlauf der Oxydation bewerkstelligt. Dieses zweite, als pseudokatalyt. bezeichnete Stadium kann bei stark saurer Rk. der Lsg. ganz unterdrückt werden. Die Rk. *Oson*-Ferrisalz wird unter diesen Umständen stark gehemmt u. entsprechend die Rückbldg. von Ferrosalz. Die Substrataktivierung ist erwiesen, 1. aus den Ergebnissen der präparativen Unters., 2. aus der kinet. Unters. (stereochem. Spezifität der Wrkg.). Doch können im Gegensatz zur WIELANDSchen Auffassung keine chem. Komplexverb. nachgewiesen werden. Es wird jedoch wahrscheinlich gemacht, daß der Ferrokatalyse physikal. Charakter zukommt. (Richtwrkg. eines elektr. Feldes auf einen Dipol.) (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4]. 13) 887 bis 913. 15/7. 1932. Delft, Organ. Lab. der Techn. Hochsch.) DZIENGEL.

Percy Brigl und Hans Grüner, Kohlenhydrate. XII. Partielle Benzoylierung mit Hilfe von Borsäure. (XI. Mitt. vgl. C. 1932. I. 660.) Werden mehrwertige Alkohole mit einer Lsg. von *Metaborsäure* in Aceton gekocht, so bilden sich in allen bisher untersuchten Fällen l. *Ester der Orthoborsäure*, die in der Lsg. mit Hilfe von Benzoylchlorid u. Chinolin benzoyliert werden können. Die freien Benzoylprodd. lassen sich durch Abspaltung der Borsäure mit W. oder verd. Säuren gewinnen. *Glucose* gibt mit 2 Mol *Metaborsäure* eine *Glucosediborsäure*, die sich auch rein isolieren läßt u. bei anschließender Benzoylierung u. Abspaltung der Borsäure *2,6-Dibenzoylglucose* (I) gibt. Benzoyliert man in Ggw. von 1 Mol Borsäure weiter, so läßt sich eine *Tribenzoylglucose* erhalten. Aus *Mannit* entsteht mit 2 Mol Borsäure der *1,6-Dibenzoylmannit* von EINHORN u. VOLLANDT. Beim Diäthylmercaptal der *Glucose*, das sonst bei vorsichtigster Benzoylierung stets ein Tetrabenzoat ergab, entsteht in Ggw. von Bor-

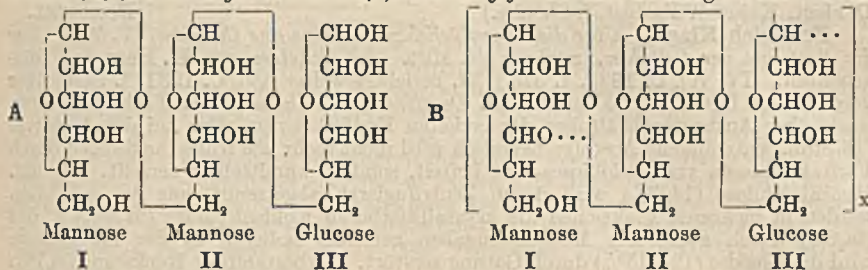
säure 6-Monobenzoylglucosediäthylmercaptal (II). Die Stellung der Benzoylgruppen in I wurde folgendermaßen geklärt: I \rightarrow Dibenzoyltriacetat (III) \rightarrow Dibenzoyldiacetyl-bromglucose (IV) \rightarrow Behandlung mit Zn-Staub u. Essigsäure liefert unter Abspaltung von Brom u. Benzoyl ein Diacetylmonobenzoylglucal (V), wodurch für das eine Benzoyl Stellung 2 bewiesen ist. Die Stellung des 2. Benzoyls ergab sich auf synthet. Wege durch Benzoylieren der bekannten 1,2,3,4-Tetracetylglucose, Überführung in die 1-Brom-verb. u. Anwendung der Glucalrk. darauf. Das entstandene 3,4-Diacetyl-6-benzoylglucal war mit V ident. Borsäure lenkt also die beiden Benzoylreste in Stellung 2 u. 6. — Für das Tribenzoat steht noch die Formel einer 2,3,6- oder 2,4,6-Tribenzoylglucose offen. Die 6-Stellung des Benzoyls in II wurde nach Abspaltung der Mercaptangruppen u. Acetylieren durch Identifizieren mit 6-Benzoyltriacetylmethylglucosid bewiesen.

Versuche. Glucosediäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_6 \cdot 2HBO_2$, aus Aceton-Bzl. kristalliner Nd., hygroskop., $[\alpha]_D^{22} = 37,1^{\circ}$ (Aceton), $[\alpha]_D^{22} = 19,5^{\circ}$ (Pyridin). Keine Mutarotation. In Aceton unzers. l., W. u. A. spalten in die Komponenten. — Mannitdiborsäure, $C_6H_{14}O_6 \cdot 2HBO_2$, kristallines Pulver, hygroskop. — 2,6-Dibenzoylglucose (I), $C_{20}H_{20}O_8$. Durch Kochen von $\frac{1}{18}$ Mol Glucosediäthylmercaptal mit je $\frac{5}{18}$ Mol Chinolin u. Benzoylchlorid in Acetonlsg. Kurze, gedrungene Nadelchen. Ausbeute 50%; F. 182°, ll. in Aceton, A., Essigester, wl. in Bzl., Ä., swl. in Chlf., PAe., W. FEHLINGSche Lsg. wird reduziert; $[\alpha]_D^{19} = +56,3^{\circ}$ (A.). Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Benzoylglucosäure, F. 112°. — 1,6-Dibenzoylmannit aus Mannitdiborsäure; $[\alpha]_D^{21} = +16,3^{\circ}$ (Pyridin), F. 183°. — Tribenzoylglucose, $C_{27}H_{24}O_9$, aus Bzl. dünne Nadeln, F. 181°, $[\alpha]_D = -51,71^{\circ}$ (Chlf.). — 2,6-Dibenzoyl-1,3,4-triacetylglucose (III), $C_{26}H_{26}O_{11}$, aus Methanol Krystalle, F. 176°. FEHLINGSche Lsg. wird nach Zugabe von A. reduziert, $[\alpha]_D^{22} = +64,7^{\circ}$ (Aceton). Lagert sich durch längeres Stehen in eine labile Form um: F. 125°, $[\alpha]_D^{21} = +105,9^{\circ}$ (Aceton). — 2,6-Dibenzoyldiacetyl-1-bromglucose (IV), $C_{29}H_{26}O_9Br$, $[\alpha]_D^{22} = +176,4^{\circ}$ (Chlf.). — 2,6-Dibenzoyldiacetyl- β -methylglucosid, $C_{25}H_{26}O_{10}$, aus Methanol Nadeln, F. 166°, $[\alpha]_D^{23} = +54,8^{\circ}$ (Aceton). — 6-Benzoyl-3,4-diacetylglucal (V), $C_{17}H_{18}O_7$, aus Methanol derbe Nadeln, F. 92—93°, $[\alpha]_D^{23} = +37,7^{\circ}$ (Chlf.). — 2,6-Dibenzoyl- β -methylglucosid, $C_{21}H_{22}O_8$, aus Essigester Nadeln, F. 171 bis 172°; $[\alpha]_D^{22} = -25,8^{\circ}$ (Chlf.). — 2,3-Dibenzoyl-4,6-diacetyl- α -methylglucosid, $C_{25}H_{26}O_{10}$, aus Methanol derbe Prismen, F. 125—126°, $[\alpha]_D^{20} = +141,6^{\circ}$ (Chlf.). β -Form aus Methanol Prismen, F. 132—133°, $[\alpha]_D^{20} = +79,3^{\circ}$ (Chlf.). — 6-Benzoyltriacetylmethylglucosid, $C_{20}H_{24}O_{10}$, aus Methanol Krystalle, F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20} = +16,3^{\circ}$ (Chlf.). — 6-Benzoyltetracetylglucose, $C_{21}H_{24}O_{11}$, aus A. Nadeln, F. 132°, $[\alpha]_D^{21} = +32,9^{\circ}$ (Chlf.). FEHLINGSche Lsg. wird nach Zugabe von A. reduziert. — 6-Benzoyl-2,3,4-triacetyl-1-bromglucose, $C_{29}H_{26}O_9Br$, aus Lg. Krystalle, F. 52—53°, $[\alpha]_D^{22} = +180,6^{\circ}$ (Chlf.). — 6-Monobenzoylglucosediäthylmercaptal (II), $C_{17}H_{20}O_6S_2$, aus Bzl. Nadeln, F. 111—112°, $[\alpha]_D = +45,82^{\circ}$ (Chlf.). (LIEBIGS Ann. 495. 60—83. 11/5. 1932. Chem. Inst. d. landw. Hochsch. Hohenheim.) DZIENGL.

Percy Brigg und Hans Grüner, Kohlenhydrate. XIII. Neue Benzal- und Benzoyl-derivate der Glucose. (XII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Es werden Verss. beschrieben zu Darst. von Glucosederivv. mit 1. freier 4,6-Stellung, 2. freier 4-Stellung, 3. freier 6-Stellung. Zu 1.: 1,2,3-Tribenzoyl-4,6-benzalglucose, $C_{34}H_{28}O_9$, aus Benzalglucose durch Benzoylieren in Pyridin. Aus A. haarförmige Krystalle, F. 193°, $[\alpha]_D = -10,6^{\circ}$ (Chlf.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. bei längerem Kochen. Daraus 1,2,3-Tribenzoylglucose. Aus Bzl. kugelige Krystalle, F. 107—108°. Sie enthalten Krystall-Bzl., das bei 6-std. Trocknen bei 76° nicht abgegeben wird. $C_{27}H_{24}O_9 \cdot \frac{1}{3}C_6H_6$, $[\alpha]_D = +30,8^{\circ}$ (Chlf.). Bei 111° wird das Bzl. abgespalten, zugleich wird die Substanz amorph; ll. in A., Aceton, Chlf., Essigester, swl. in PAe. u. Lg. — 2,3-Dibenzoyl-1,4,6-triacetylglucose, $C_{26}H_{26}O_{11}$, aus Tribenzoylbenzalglucose mit Essigsäureanhydrid. Aus Methanol Nadeln, F. 168°, $[\alpha]_D = +130,7^{\circ}$ (Chlf.). Red.-Vermögen in Ggw. von A. positiv. — 1,2,3-Tribenzoyldiacetylglucose, $C_{21}H_{26}O_{10}$, aus Tribenzoylglucose in Ggw. von Pyridin acetyliert. Aus A. Krystalle, F. 174°, $[\alpha]_D = +36,6^{\circ}$ (Chlf.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. in Ggw. von A. Zu 2.: 1,2,3,6-Tetrabenzoylglucose, $C_{34}H_{28}O_{10}$, aus Tribenzoylglucose durch Benzoylieren in Pyridin. Aus A. Krystalle, F. 153—154°, $[\alpha]_D = +27,0^{\circ}$ (Chlf.), reduziert kaum, ll. in Aceton, Chlf., Essigester, swl. in Lg. u. PAe. Daraus 4-Acetyl-tetrabenzoylglucose, $C_{36}H_{30}O_{11}$. Aus A. Krystalle, F. 149—150°, $[\alpha]_D = +55,0^{\circ}$ (Chlf.). Dieses Acetat ist verschieden von der bekannten 6-Acetyl-1,2,3,4-tetrabenzoylglucose, wodurch die Konst. des Tetrabenzoats ziemlich gesichert ist. Zu 3.: 3,5-Benzal-1,2-monoacetonglucose aus Acetonglucose u. Benzaldehyd ist ident. mit der angeblichen „1,2-Monoaceton-5,6-benzalglucosufuranose“ von LEVENE u. MEYER (C. 1924. I. 896).

Bewiesen wird die Konst. durch Benzoylierung in Pyridin zur *6-Benzoyl-3,5-benzalmonoacetylglucose*, $C_{23}H_{21}O_7$, aus A. Krystalle, F. 124°, $[\alpha]_D = +3,5^\circ$ (Chlf.), HCl spaltet Benzaldehyd ab unter Bldg. der bekannten *6-Benzoylmonoacetylglucose*, wodurch die LEVENESche Formel hinfällig wird. — *6-Acetyl-3,5-benzalmonoacetylglucose*, $C_{15}H_{22}O_7$, F. 126—127°, $[\alpha]_D = +11,8^\circ$ (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1428—34. 14/9. 1932. Chem. Inst. d. Landw. Hochsch. Hohenheim.) **DZIENGEL.**

Kitsuji Nishida und **Hideo Hashima**, *Chemische Untersuchungen über das Glucomannan aus „Konjak“*. VI. Mitt. *Über die Konstitution des Glucomannans*. (V. Mitt. vgl. C. 1932. I. 2194.) Die Hydrolyse des aus 2 Mol *Mannose* pro 1 Mol *Glucose* sich aufbauenden *Trimethylglucomannans* mit methylalkoh. HCl ergab *2,3,4-Trimethylmannose*, *2,3,6-Trimethylmannose* u. *2,3,4-Trimethylglucose*. Die Stellung der *Mannose* u.



Glucose in der *Glucomannotrihexose* wurde geklärt durch Spaltung der auf acetylyt. Wege aus *Glucomannan* erhaltenen *Hendekaacetylglucomannotrihexose* mit 1%ig. methylalkoh. HCl. Die erhaltenen *Hexoseacetate* gaben nach dem Methylieren mit CH_3J u. Ag_2O u. darauffolgender Verseifung der Acetylgruppen mit methylalkoh. NH_3 : *Methylmannosid* (aus I), F. 173°; *6-Methylmethylmannosid* (aus II), $[\alpha]_D^{20} = +70,0^\circ \rightarrow 54,0^\circ$ (Endwert in A.), $[\alpha]_D^{20} = +61,5^\circ \rightarrow 59,6^\circ$ (Endwert in W.), 30,61% OCH_3 (ber. 30,77%) u. *6-Methylglucose* (aus III), $[\alpha]_D^{20} = +86,9^\circ$ (A.), $[\alpha]_D^{20} = +75,8^\circ$ (W.), 21,60% OCH_3 (ber. 15,98%). Aus diesen Ergebnissen stellen Vff. für die *Glucomannotriose* Formel A u. für das *Glucomannan* Formel B auf. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 8. 54—59. April/Juni 1932.) **DZIENGEL.**

Leopold Schmid und **Rudolf Falke**, *Einwirkung von Tritylnatrium auf Inulin in flüssigem Ammoniak*. Vff. hofften durch Umsetzung von Inulin mit Triphenylmethylnatrium in fl. Ammoniak zu Derivv. zu kommen, an denen die Molargröße bestimmt werden sollte. Die Umsetzung wurde in einer geeigneten Apparatur (vgl. im Original) durchgeführt, das gebildete Triphenylmethan mit Ä. u. A. abgetrennt. Darauf folgende Extraktion mit Chlf. lieferte keinen Triphenylmethyläther des Inulins, sondern p-Benzhydryltetraphenylmethan (als Isomerisierungsprod. von Triphenylmethyl). Dieses entstand nur, wenn Inulin bei der Rk. zugegen war; auch l. Stärke reagiert nicht analog. Das angewendete Inulin wurde unverändert (Drehung) zurückgehalten. (Monatsh. Chem. 60. 295—304. Aug. 1932. Wien, II. Chem. Univ.-Lab.) **BERGMANN.**

Karl Freudenberg und **Willy Nagai**, *Synthese der Cellobiose*. Da die Hydrolyse der 1-6-Bindung des *Lävoglucosans* durch 50%ig. H_2SO_4 um Zehnerpotenzen schneller verläuft als die der *Cellobiose*, lassen Vff. Acetobromglucose auf *Lävoglucosan* einwirken u. spalten in dem erhaltenen Gemisch von Tetracetylglucosidderivv. die 1-6-Bindung des *Lävoglucosans* mit 50%ig. H_2SO_4 . Nach Acetylierung konnte in bescheidener Ausbeute kristallisierte *Ociacetylcellobiose* isoliert werden. (Naturwiss. 20. 578. 29/7. 1932. Heidelberg.) **DZIENGEL.**

K. Dziengel, **C. Trogus** und **K. Hess**, *Zur Kenntnis der Cellotriose*. Vorl. Mitt. Vff. zeigen, daß die von WILLSTÄTER u. ZECHMEISTER aus Cellulose durch Hydrolyse dargestellte *Cellotriose* (C. 1929. I. 2039) durch bestimmte Lösungsmm. aufteilbar ist. Das kristallisierte Abbauprod. wurde in der hohen Ausbeute von 10% durch Acetylolyse erhalten u. stimmt in allen Eigg. mit dem von ZECHMEISTER u. TÓTH (C. 1931. I. 3108) genauer beschriebenen Trisaccharid überein. $[\alpha]_D^{20} = +31,8^\circ$ (W.), bzw. $+32,0^\circ$ (Anfang) u. $[\alpha]_D^{20} = +23,2^\circ$ für beide (Ende); JZ. 39,5 bzw. 39,7; F. vom Osazon 208 bzw. 205°. Auch die linienreichen Röntgendiagramme, die sich von Cellulose u. Cellobiose scharf unterscheiden, sind ident. — Wird die Cellotriose durch Einengen ihrer Methanolsg. in mehrere Fraktionen zerlegt, so zeigt die 1. Fraktion überraschend das Gitter der *Hydratcellulose*, die weiteren Fraktionen dagegen sind amorph. Werden diese einzelnen

Fraktionen in A. aufgenommen u. eingedunstet, so behält eins das Hydratcellulose-diagramm, während die übrigen jetzt das Diagramm der Cellotriose zeigen. Drehwerts- oder Jodzahlanderungen wurden bei dieser Fraktionierung bisher noch nicht beobachtet. — Wird die Cellotriose aus Pyridinlsg. mit Ä. fraktioniert gefällt, so weichen sowohl die Drehwerte wie auch die Jodzahlen der einzelnen Fraktionen erheblich von denen des Ausgangsmaterials ab, während ihr Röntgenbild in allen Fällen amorph ist u. nach Umlösen aus A. Cellotriosediagramm zeigt. Vff. deuten die Erscheinungen durch die Annahme, daß in der Cellotriose eine unter den bisherigen Vers.-Bedingungen in Lsg. nur in geringem Umfange in die Komponenten zerfallende Molekülverb. vorliegt, an deren Aufbau *Hydratcellulose* beteiligt u. deren 2. reduzierende Komponente noch unbekannt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1454—57. 14/9. 1932. Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.)

DZIENGL.

Friedrich Klages, *Über die wasserlöslichen Dextrine aus Cellulose*. V. Mitt. über die *Acetolyse der Cellulose*, zugleich 45. Mitt. über *Cellulose von K. Hess* und Mitarbeitern. (IV. vgl. C. 1932. I. 376.) Vf. berichtet weiter (vgl. C. 1931. I. 3456) über vereinfachte Darst. kristallisierter *ul. Dextrine* aus *Cellulose*, über Fraktionierverss. sowie über Ausbeuteverhältnisse der erzielten Endfraktionen. Das bei der Acetolyse (48 Stdn.) entstandene Acetolysengemisch wird nicht mehr wie früher angegeben durch Vorfractionieren von Cellobioseacetat befreit, sondern unmittelbar versieft. Die unl. Hydratcellulose (14,6%) wird durch Zentrifugieren abgetrennt, aus der wss. Lsg. werden in mehreren Fraktionen die kristallisierbaren Kohlenhydrate (22,6%) u. das Na_2SO_4 durch abgestufte Methanolzugaben getrennt isoliert. In der Mutterlauge wird die Glucose (12—15%) durch Gärung zerstört. Gärbestandiger Rückstand 36,7%. Die kristallisierten Kohlenhydrate (22,6%) werden nun mit Methanol-W. solange fraktioniert u. Fraktionen mit ähnlichen Eigg. zusammengefaßt, bis die erhaltenen 3 Gruppen von Präparaten bei weiterer Behandlung keine Änderungen der Eigg. zeigen. Gruppe I a (22,8%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 13-14^\circ$ (W.), entspricht nach der JZ. ~ 20 formal einer Hexose, Gruppe I b (9,3%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 15-16^\circ$, JZ. 23 entspricht einer Pentose, Gruppe I c (36,4%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 15-19^\circ$, JZ. ~ 28 einer Pentose-Tetraose, der Mutterlauge rückstand (31,5%) $\alpha_{\text{D}}^{20} = 22,6^\circ$, JZ. 38,2 etwa einer Triose. Die Präparate I a—I c zeigen alle die Interferenzen der Hydratcellulose. Sie wurden methyliert u. dann im Hochvakuum fraktioniert dest. Dabei wurden 3 Siedeintervalle beobachtet: 1. Fraktion $\text{Kp}_{0,1}$ 170—190°; 2. Fraktion $\text{Kp}_{0,1}$ 220—240°; 3. Fraktion $\text{Kp}_{0,1}$ 250 bis 280°. Nimmt man auf Grund des OCH_3 -Geh. für Dest.-Fraktion 1 eine Biase, für 2 eine Triose, für 3 eine Tetraose u. für den nicht dest. Rückstand eine Hexaose an, so ergibt das Methylierungsprod. von I a 30% Tetraose- u. 70% Hexaosemethylat; von I b 49% bzw. 51%; von I c 6,4% Triose-, 78,6% Tetraose-, 15% Hexaosemethylat; vom Mutterlauge rückstand 51,3% Biase-, 34,1% Triose-, 10,2% Tetraose-, 4,5% Hexaosemethylat. Alle methylierten Präparate sind also weitgehend aufteilbar. Entsprechend uneinheitlich sind die Kohlenhydratpräparate, die mit CH_3OH -W. nicht weiter aufteilbar waren. Für jedes Kohlenhydrat I a—I c läßt sich die JZ. berechnen u. zwar aus OCH_3 -Geh. u. Ausbeute an den einzelnen Methylatfraktionen. Die gute Übereinstimmung zwischen gefundenen u. aus den Methylaten berechneten JZ. berechtigt, aus den Ausbeuteverhältnissen bei der fraktionierten Dest. der Methylate auf die Zus. der ursprünglichen Kohlenhydrate zu schließen. Demnach lassen sich Kohlenhydratpräparate mit höheren Kettengliederzahlen (von 4C_6 ab) durch Fraktionieren nicht in einheitlichem Zustand gewinnen. Aus Dest.-Fraktion 2 wurde in 60%ig. Ausbeute eine mit der *Hendekamethylcellotriose* von FREUDENBERG u. von HAWORTH ident. Substanz gewonnen, ebenso aus Fraktion 3 die mit *Tetradekamethylcellotetraose* ident. Die Bezeichnung *Triose*, *Tetraose* usw. wendet Vf. nur zum bequemeren Vergleich mit den von anderer Seite beschriebenen Präparaten an u. betont, daß ihnen kaum mehr als formale Bedeutung zukommt. 5 Tabellen im Original. (LIEBIGS Ann. 497. 234—47. 2/9. 1932. Kaiser Wilhelm.-Inst. f. Chemie.) DZIENGL.

Kurt Hess und Bruno Rabinowitsch, *Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Celluloselösungen*. Die von STAUDINGER aufgestellte Proportionalität von spezif. Viskosität (η_{sp}) u. Mol.-Gew. (M): $\eta_{\text{sp}} = K_m \cdot c \cdot M$ ($c = \text{Konz.}$, $K_m = \text{Konstante}$) ist von ihm an höhermolekularen Paraffinen bestätigt worden, d. h. diese Substanzen geben ideal verd. Lsgg. Später wurde nachgewiesen (C. 1932. I. 1509), daß diese Beziehung temperaturunabhängig ist. Vff. betonen, daß die STAUDINGERSCHE Formel nur anwendbar ist 1. bei ideal verd. Lsgg. u. 2. wenn die spezif. Viskosität temperaturunabhängig ist. An Cellulosepräparaten lassen sich beide Voraussetzungen leicht

prüfen. *Cellulose*g. erfüllen beide Forderungen nicht. Zu 1.: Die Abweichung vom linearen Reibungsgesetz wird nochmals bestätigt. Zu 2.: 0,16%ig. Acetonlsg. von Cellit zeigt bei $0^\circ \eta_{sp} = 0,23$ u. bei $50^\circ \eta_{sp} = 0,10$. Das *Grenzdezinacetat II* aus Cellulose (vgl. DZIENDEL, TROGUS, HESS, C. 1932. I. 376) gehort zwar 1, d. h. in einem weiten Konz.-Gebiet von 4,06 bis 24,7% zeigen Eg.-Lsgg. keine Abweichung vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz, wohl aber besteht Temp.-Abhängigkeit. Zu 2.: 1%ig. Acetonlsg. zeigt bei $0^\circ \eta_{sp} = 0,36$ u. bei $50^\circ \eta_{sp} = 0,11$. Die 2. Methode erweist sich also empfindlicher als die 1. Das verschiedenartige Verh. dieser Lsgg. gegenüber dem der bekannten Paraffine beweist, daß die dort geltende Beziehung zwischen M u. η_{sp} nicht auf Celluloselsgg. übertragbar ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1407—11. 14/9. 1932. Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.)

DZIENDEL.

J. R. Katz und A. Weidinger, *Über die Entquellung als eine Ursache der charakteristischen Unschärfe des Röntgenspektrums bei Acetylcellulose*. I. Im Gegensatz zur n. Schärfe des Röntgenspektrums der faserförmigen, lufttrocknen *Acetylcellulose II* ist das Diagramm der faserförmigen, lufttrocknen *Acetylcellulose I* immer unscharf. Vf. zeigt, daß in Analogie zum Unschärfwerden der Röntgenspektren von Gelatine u. Agar bei der Entquellung *Acetylcellulose I* bei ihrer Bldg. aus nativer Cellulose in gequellener Form entsteht u. daß das Quellungsmittel (Essigsäureanhydrid bzw. Bzl.) z. T. einen essentiellen Bestandteil im Aufbau des Krystallgitters bildet. Beim Auswaschen u. Trocknen der acetylierten Fasern wird dieser Bestandteil den Micellen entzogen, wodurch dieselben die Schärfe ihres Krystallgitters einbüßen. Durch Quellung in organ. Fl. kann das Gitter der *Acetylcellulose I* wieder scharf gemacht werden (vgl. HESS u. TROGUS, C. 1929. II. 2667). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4]. 13) 847—49. 15/7. 1932. Amsterdam, Univ.)

DZIENDEL.

W. Bodenheimer und K. Wehage, *Dipolmomente einiger aromatischer Verbindungen*. Es werden folgende Dipolmomente gemessen: *o*-Chlorbrombenzol (ber. 2,67) in Bzl. 2,21, (unter Vernachlässigung der Atompolarisation 2,26 \pm 0,03 $_2$), in Hexan 2,23 (2,29 \pm 0,02 $_1$), *m*-Chlorbrombenzol (ber. 1,53) in Bzl. 1,51 (1,59 \pm 0,04 $_2$), in Hexan 1,53 (1,61 \pm 0,03 $_7$), *p*-Chlorbrombenzol (ber. 0) in Bzl. < 0,04 (0,04), *Phenylmethylcarbinol* in Bzl. 1,60 (1,68 \pm 0,03), in Hexan 1,55 (1,63 \pm 0,02), *Benzylalkohol* in Bzl. 1,68 (1,75 \pm 0,01). Soweit ältere Messungen vorliegen, ist die Übereinstimmung gut; ein Lösungsm.-Einfluß ist nicht merkbar. Benzylalkohol hat ein Moment wie die aliph. Alkohole; für *Phenylmethylcarbinol* berechnet sich das Moment 1,68, da das \rightarrow CH-Moment dem Moment von $-\text{CH}_3$ äquivalent ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 18. 343—46. Aug. 1932. Kiel, Physikal.-chem. Lab. d. Univ.)

BERGMANN.

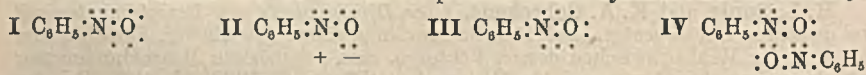
H. L. Donle und K. A. Gehrckens, *Über Dipolmomente von Benzolderivaten mit frei drehbaren Substituenten*. Bei Benzolderiv. mit einem gewinkelten Substituenten läßt sich der Winkel zwischen dessen Vektor u. dem zugehörigen Benzoldurchmesser mit einer Genauigkeit von ± 5 bis 15° angeben (WOLF, C. 1932. II. 842). Bei den Phenolen war die Übereinstimmung zwischen Messung u. Rechnung nicht so gut wie bei den Anisolen u. Anilinen. Da die Unters. des *p*-Chlor- u. *p*-Bromphenols wesentlich andere Werte ergab als die Messung von WILLIAMS (C. 1932. I. 2554), wurden folgende Dipolmomente in Benzol bestimmt: *Phenol* 1,57 $_7$ u. 1,54 $_7$ (ohne Berücksichtigung der Atompolarisation 1,63 \pm 0,03 $_0$ u. 1,60 \pm 0,03 $_0$); *o*-Chlorphenol 1,30 $_5$ (1,39 \pm 0,03 $_5$); *m*-Chlorphenol 2,10 $_1$ (2,15 \pm 0,08); *p*-Chlorphenol 2,22 $_2$ (2,27 \pm 0,04 $_2$); *p*-Bromphenol 2,12 $_5$ (2,18 \pm 0,02 $_2$); *o*-Kresol 1,41 $_1$ (1,48 \pm 0,04 $_8$); *m*-Kresol 1,54 $_2$ (1,61 \pm 0,02 $_3$); *p*-Kresol 1,57 $_3$ (1,64 \pm 0,03 $_3$), *o*-Toluidin 1,57 $_6$ (1,65 \pm 0,03 $_6$), *m*-Toluidin 1,43 $_2$ (1,51 \pm 0,03 $_7$), *p*-Toluidin 1,27 $_3$ (1,36 \pm 0,02 $_1$), *o*-Anisidin 1,45 $_0$ (1,54 \pm 0,02 $_5$), *p*-Anisidin 1,87 $_4$ (1,94 \pm 0,01 $_5$), *o*-Nitroanisol 4,81 $_1$ (4,84 \pm 0,07 $_3$), *p*-Nitroanisol 4,75 $_3$ (4,78 \pm 0,04 $_0$), *p*-Nitrophenol 5,01 $_6$ (5,03 \pm 0,02 $_2$). Auch beim Phenol ist das Moment also geringer, als in der Literatur angegeben. Offensichtlich enthielten die bisher verwendeten Präparate W., von dem, wie Vf. zeigen, 0,43% genügen, um ein Moment von 1,74 statt 1,55 vorzutauschen. Es ergibt sich als charakterist. Winkel für die OH-Gruppe $89 \pm 5^\circ$ (OCH $_3$ $80 \pm 10^\circ$, NH $_2$ $40 \pm 10^\circ$). Mit diesem Werte lassen sich die Momente der *m*- u. *p*-Substitutionsprodd. vorzüglich berechnen; nur bei den Nitroverbb. treten erwartungsgemäß Diskrepanzen auf. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 18. 316—26. Aug. 1932. Kiel, Physikal. Chem. Lab. d. Univ.)

BERGMANN.

A. Lapworth und R. Robinson, *Die Theorie der induzierten Polaritäten im Benzol*. Erweiterung auf die Bemerkungen von W. u. E. HÜCKEL (C. 1932. II. 1008). Auch wenn bei der Substitution nicht H $^+$ -Ionen, sondern H-Atome austreten, bleiben noch gewichtige Einwände. Die von HÜCKEL festgestellte Übereinstimmung zwischen

Theorie u. Substitutionsmessungen ist deswegen noch nicht überzeugend, weil die behauptete Beziehung zwischen der Festigkeit der C—H-Bindung u. der COULOMBSCHEN Anziehung auf den H-Kern nicht bewiesen ist. — Entgegen den Ansichten von HÜCKEL u. unerklärlich für seine Theorie besteht doch ein Zusammenhang zwischen Benzolsubstitution u. Dissoziationskonstanten, wie zuerst FLÜRSCHHEIM (Journ. chem. Soc., London 95 [1909]. 718) gezeigt hat. Von den drei Kresolen u. den drei Dioxymethylbenzolen ist die meta-Verb. am stärksten, von den drei Nitrophenolen am schwächsten sauer. Der saure Charakter ist nach der Theorie der induzierten Polaritäten am stärksten an dem C-Atom, wo die negative Ladungsdichte am kleinsten oder die positive am größten ist. Ihre Verteilung bei E. HÜCKEL ist irrig. Auch bei den substituierten Benzoesäuren, wo die Verhältnisse komplizierter sind, ist die Ionisationskonstante der m-Verb. größer (kleiner) als die der p-substituierten Säure, wenn der Substituent o,p-(m-)dirigiert. Nach Ansicht der Vff. muß auch weiterhin die Grundlage der Theorie der Satz sein, daß elektronensuchende Agenzien wie Halogene, H₂SO₄, HNO₃ am leichtesten mit den C-Atomen reagieren, bei denen ein Elektronenüberschuß vorhanden ist u. daß Reagenzien wie Alkalien, Amine, Metalcyanide, die durch ihre Anionen wirken oder mit eigenen Elektronen neue homöopolare Bindungen knüpfen, ausschließlich an solchen C-Atomen angreifen, die einen merklichen Mangel an Elektronen aufweisen. (Nature 130. 273. 20/8. 1932. Manchester u. Oxford, Univ.) BERGMANN.

R. J. W. Le Fèvre, *Die dirigierende Wirkung der Nitrosogruppe und die Formel des Nitrosobenzols*. Da Nitrosobenzol keine Salze oder Koordinationsverb. mit fünf-wertigem N liefert, ist Formel I unrichtig. Formel II, die die Gleichheit der Dipolmomente von Nitrosobenzol u. Nitrobenzol erklären würde, würde verlangen, daß NO meta-dirigiert. Beobachtet wurde stets para-Orientierung, was mehr für I spricht. Daß p-Substituenten stark labilisiert werden, kann nicht als Beweis für meta-Orientierung betrachtet werden, da diese Wrkg. durch einen (-T)-Effekt, die Orientierung durch einen (-I)-Effekt hervorgerufen wird. Die Nitrosogruppe, die wohl analogielos, aber nicht anormal ist, verhält sich wie ein Radikalmol. (Paramagnetismus!); es wird eine dreielektron. Bindung angenommen (vgl. PAULING, C. 1932. I. 1620). Formel III erklärt die Dimerisation zu einem farblosen Körper IV mit dreiwertigem N u. läßt voraussehen, daß das Mol. bei verschiedenen Rkk. je nach dem Reagens verschieden polarisiert wird. III u. IV lassen beide p-Substitution erwarten. Die Arsinosogruppe muß nach Überlegungen, die den PAULINGschen analog sind, n. dreiwertiges As enthalten. also dem —NO unähnlich sein. Die Unters. des p-Arsinosodimethylanilins hat das bestätigt.



(Nature 130. 400—01. 10/9. 1932. London, Univ. Coll., The Ralph Forster Lab.) BERG.

R. J. W. Le Fèvre und **John W. Smith**, *Messungen der dielektrischen Polarisation an einigen Nitroverbindungen*. Der „induktive“ u. der „direkte“ Effekt eines Substituenten auf den Benzolkern kann als solcher durch Dipolmessungen studiert werden, der „tautomere“ Effekt, der durch den Rk.-Partner erst verursacht wird, hängt noch von der Temp., dem Medium usw. ab. Ein Mol., das einen Liganden mit starkem +T oder -T besitzt, muß leicht verfügbare Kovalenzelektronen besitzen u. somit einer sehr starken Polarisation fähig sein. Wie früher ausgeführt (C. 1931. II. 704), ist die Nitrosogruppe ein solcher Ligand. Das große Dipolmoment des Nitrosobenzols, das das des 2-Nitro-2,5-dimethylhexans übertrifft (HAMMICK, NEW u. SUTTON, C. 1932. II. 202) u. an das des Nitrobenzols heranreicht, ist ein Hinweis auf einen (-J)-Effekt, zugleich aber auch auf die Fähigkeit der NO-Gruppe, o,p-Substitution durch kationoide Reagenzien zu erleichtern. Man kann sagen, daß je größer die o,p-dirigierende Kraft eines Substituenten ist, um so stärker das Moment von der Natur des restlichen Mol. abhängen wird. Vff. haben das Moment des p-Nitrosodimethylanilins (6,89), p-Nitrosodiäthylanilins (7,18) u. p-Nitrosomonomethylanilins (7,38) bestimmt u. schließen daraus auf die Fähigkeit der NO-Gruppe, Polarisation des Mol. zu bewirken, die nur beschränkt ist durch die spezif. Beschränkungen der Eignung von Arylradikalen, als Elektronenquelle u. Elektronenreservoir zu dienen. In den untersuchten Moll. ist das Vorhandensein leicht beweglicher Elektronen im Kern u. den Substituenten der Grund für die enormen Abweichungen der Momente von der Additivität (die für Nitrosodimethyl- bzw. -monomethylanilin die Werte 4,72 u. 4,78 im Höchsthalle erwarten läßt). Da

Nitrosodimethylanilin mit Bzl. eine krystall. Verb. gibt, wurde sein Moment u. das der Diäthylverb. auch in CCl_4 -Lsg. bestimmt, u. zwar zu 6,33 bzw. 6,42. Die Werte sind also nicht wesentlich kleiner, woraus folgt, daß die untersuchten Verbb. wirklich so hohe Momente besitzen u. daß in Bzl.-Lsg. die Doppelverb. mit dem Lösungsm. ganz zerfallen ist. Auch beim p-Nitroanilin ist ein ähnlicher Effekt bekannt (Moment 6,4 statt 5,36). Trotzdem besteht keine Ähnlichkeit zwischen Nitro- u. Nitroso-gruppe, da erstere einen positiv geladenen Stickstoff besitzt (semipolare Doppelbindung) u. daher m-dirigiert, letztere nicht. — Die Messungen wurden nach der von SMITH (C. 1932. II. 978) angegebenen Methode ausgeführt, u. zwar bei 25 u. bei 45°. Die Brechungsindizes wurden an den Lsgg. mit der grünen Hg-Linie bestimmt. Um die Bedeutung der Atompolarisation abschätzen zu können, wurde die DE. von festem p-Nitrosodiäthylanilin zu 3,90 (D. 1,17) bestimmt, woraus sich die Summe von Elektronen- u. Atompolarisation zu 63,0 cem ergibt. Der DE.-Wert ist sicher zu klein, u. nach dem Wert der Mol.-Refraktion für die grüne Hg-Linie muß die Atompolarisation größer als 4 cem sein. Jedenfalls ist sie zu vernachlässigen. — Die oben angegebenen Momente beziehen sich alle auf 25°; bei 45° wurde das Moment des p-Nitrosodimethylanilins zu 6,91 (in Bzl.), das des p-Nitrosodiäthylanilins zu 6,90 (in CCl_4) bestimmt. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2239—45. Aug. London, Univ. Coll.) BERGMANN.

A. E. Shurov und **G. A. Rasuwajew**, *Übergang des Phenylradikals aus einem metallorganischen Derivat auf ein anderes Metall*. PANETH hat mit seinen aliph. Radikalen Alkylgruppen von einem Element auf ein anderes übertragen können (C. 1932. I. 513). Da z. B. gewisse Rkk. des Quecksilberdiphenyls auf die Bldg. freien Phenyls deuten (RASUWAJEV u. KOTON, C. 1932. I. 2826), schien dasselbe mit Phenylradikalen möglich. In der Tat sind solche Übergänge ($\text{Hg} \rightarrow \text{Al}$, Mg , Bi , Cd ; $\text{Sb} \rightarrow \text{As}$, $\text{As} \rightarrow \text{P}$) schon beschrieben worden. Durch Unters. der Umsetzungen einer Metallphenylverb. mit einem anderen Metall vor Erreichung der Zerfallstemp. läßt sich eine nach der Affinität zum Phenyl geordnete Reihe der Metalle aufstellen. Es wird folgende Reihe steigender Affinität angegeben: $\text{Hg}-\text{Bi}-[\text{Pb}]-\text{Sb}-\text{As}-\text{Sn}$, in dem jedes Metall den links von ihm stehenden (Ausnahme: Pb) Phenyl abnehmen kann, u. zwar isoliert man stets die höchstphenylierte Stufe des zugesetzten Metalls. Die Phenylwanderung findet schon beträchtlich unterhalb der Zers.-Temp. der reinen Elementphenylverb. statt. Die feinverteilt zugesetzten Metalle erniedrigen die Zerfallstemp. sogar dann, wenn sie (wie das Blei) selbst gar nicht phenyliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1507—11. 14/9. 1932. Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.) BERGMANN.

Leigh C. Anderson und **M. B. Geiger**, *Die Tautomerie zwischen Chinonoxim und p-Nitrosophenol*. Durch Heranziehung der Methyläther bestimmen Vff. die Lage des Tautomeriegleichgewichts von Chinonoxim u. p-Nitrosophenol absorptionspektroskop., u. zwar in Ä., der abgesehen von seiner opt. Durchlässigkeit auch die verwendeten Verbb., sogar p-Nitrosophenol (SLUITER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25 [1906]. 8) monomer löst. Das Spektrum des tautomeren Gemischs ist ähnlich dem des Chinonoximmonomethyläthers u. nicht dem des p-Nitrosoanisols. Im Gemisch überwiegt also Chinonoxim; u. zwar errechnet sich unter der Annahme, daß Methyläther u. methylenfreie Verb. ähnliche Kurven haben, aus der Höhe der Kurven des tautomeren Gemischs u. des Chinonoximmethyläthers in dem Gebiet zwischen 2000 u. 2500 μK^{-1} , wo p-Nitrosophenol auf die Höhe der Kurve ohne Einfluß ist, daß ersteres zu 70% aus Chinonmonoxim besteht. Die gemachte Annahme wird gestützt durch die Feststellung, daß die Kurve des Hydrochinons auf Mono- u. Dimethylierung nur mit einer Verschiebung nach kürzeren Wellen anspricht. Daß die Annahme nicht ganz einwandfrei ist, dürfte der Grund für die Beobachtung sein, daß ein entsprechend hergestelltes Gemisch der beiden Methyläther zwar im großen ganzen, nicht aber an der Spitze der ultravioletten Bande mit dem tautomeren Gemisch gleiche Absorption zeigt. — Der Vergleich von Chinon mit Chinonmono- u. -dichlorimin zeigt, daß eine Verschiebung des ultravioletten Bandes gegen das Sichtbare u. eine entgegengesetzte Verschiebung der sichtbaren Banden stattfindet; Chinondichlorimin hat nur noch ein intensives Band. Ähnliches gilt für den Ersatz des Chinarsauerstoffs durch =NOH. Die (theoret.) Kurve von Chinonmonoxim ist sehr ähnlich der von Chinonmono-, die von Chinondioxim der von Chinondichlorimin. Es werden noch die Kurven für Hydrochinon, p-Aminophenol u. p-Phenylendiamin miteinander verglichen. Sukzessiver Ersatz der Hydroxyle im Hydrochinon durch NH_2 verschiebt die Absorption zum Sichtbaren u. verringert die Persistenz. — Wenn Chinon Peroxydstruktur hätte, wie im Gegensatz

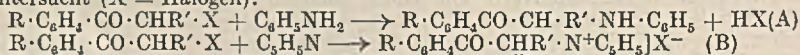
zu den Ergebnissen der Parachormessungen (GARNER u. SUGDEN, C. 1928. I. 1033), der Best. der magnet. Suszeptibilität (PASCAL, Bull. Soc. chim. France [4] 9 [1911]. 339. 812) u. der absorptionspektroskop. Unters. (LIGHT, C. 1926. II. 1929) BINDER [Chem.-Ztg. 45 [1921]. 1114] vermutet hat, so müßte Lage u. Höhe der Banden dem Hydrochinon entsprechen. Da die untersuchten Verb. mit benzoidem System aber im Sichtbaren u. nahen Ultraviolett nicht absorbieren u. die Persistenz der ultravioletten Banden nur 10% der Banden der entprechenden Chinonverb. beträgt, ist die „chinokde“ Formel richtig. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3064—70. Aug. 1932. Ann Arbor, Michigan, Univ.)

BERGMANN.

Juan A. Sánchez, *Funktionelle chemische Untersuchung des Ephedrins*. Ephedrin gibt die Jodoform-Rk.; bei der Oxydation mit KMnO_4 kann Benzaldehyd bzw. Benzoesäure entstehen. Die Fl. reagiert nach der Oxydation stark alkal. u. gibt Fällungen mit den Reagenzien von BOUCHARDAT, WAVELET, VALSER, Silicowolframreagens von BERTRAND, Molybdänreagens von SANCHEZ. Nach der Dest. von Ephedrin mit Kalk lassen sich Benzaldehyd u. Dimethylamin nachweisen. Ephedrin läßt sich nitrieren, das Nitroprod. läßt sich zum Amin reduzieren. Das Diazotierungsprod. des Amins gibt mit Phenolen u. Aminen Farbstoffe. — Die Jodoformbildg. aus Ephedrin läßt sich auch zu dessen quantitativer Best. verwenden. (Man läßt einen Überschuß von Jod u. Alkali auf Ephedrin einwirken, säuert an u. titriert das unverbrauchte Jod zurück.) (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 21. 160—66. April/Mai 1932.)

WILLSTAEDT.

John William Baker, *Die Reaktionen ω -substituierter Acetophenonderivate*. 2. Mitt. *Der Mechanismus der Umsetzung von ω -Halogenacetophenonen mit primären und tertiären Basen*. (1. Mitt. vgl. C. 1932. I. 56.) Im Anschluß an die 1. Mitt. wird der Einfluß der polaren Natur von R, R', X auf die Geschwindigkeit der folgenden beiden Rkk. untersucht (X = Halogen):



Daß (A) pseudomonomolekular verläuft, wenn ein Überschuß von Anilin verwendet wird, haben schon MATHESON u. HUMPHRIES (C. 1931. II. 3604) gefunden. Dasselbe gilt für (B). Vf. untersucht bei 30,5° die Umsetzung von ω -Halogenacetophenonen in 0,025-m. Lsgg. in 90%ig. A. mit 10 Moll. Anilin bzw. Pyridin. Es wurden durch Titration der gebildeten Halogenenion folgende Konstanten gefunden: Mit *Pyridin* ω -Chloracetophenon (*m*-Nitroderiv.) $0,11 \times 10^{-3}$ ($0,15 \times 10^{-3}$); ω -Bromacetophenon $6,5$ ($11,3$) $\times 10^{-3}$; ω -Jodacetophenon $5,0$ ($8,2$) $\times 10^{-3}$. Mit *Anilin* *p*-Methoxy- ω -jodacetophenon 10×10^{-3} , *p*-Methyl- ω -jodacetophenon 11×10^{-3} , *p*-Methyl- ω -bromacetophenon $11,4 \times 10^{-3}$, ω -Jodacetophenon $14,8 \times 10^{-3}$, ω -Bromacetophenon $14,5 \times 10^{-3}$, ω -Chloracetophenon $0,15 \times 10^{-3}$, ω -Brom- ω -methylacetophenon $0,7 \times 10^{-3}$, *m*-Nitro- ω -jodacetophenon 47×10^{-3} , *m*-Nitro- ω -bromacetophenon 44×10^{-3} , *m*-Nitro- ω -brom- ω -methylacetophenon $2,6 \times 10^{-3}$, *p*-Nitro- ω -jodacetophenon $41,4 \times 10^{-3}$, *p*-Nitro- ω -bromacetophenon 35×10^{-3} , *p*-Nitro- ω -brom- ω -nitroacetophenon $0,025 \times 10^{-3}$. — Bei der Rk. (B) ist zuerst Koordination des Pyridinmol. mit dem ω -Kohlenstoffatom nötig, was mittels des an Bindungen unbeteiligten Elektronenpaars des Py. geschieht. Nach der Theorie wird das erleichtert durch elektronenanziehende Gruppen R (Typus —J) und bei konstantem R durch größere Elektronenaffinität von X, also in der Reihenfolge $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$. Die zweite Rk.-Stufe, Abspaltung des Halogens als Ion, geht in derselben Reihenfolge leichter. Die erstere Aussage ist durch die Verss. bestätigt (Vergleich der nitrirten mit den unnitrirten Verb.), die zweite nur bzgl. $\text{Br} > \text{J}$, während Chlor eine Sonderstellung einnimmt. Das wird darauf zurückgeführt, daß von den drei untersuchten Halogenen nur Cl sein Oktett zu einer größeren Elektronengruppe erweitern kann; außerdem hat es den stärksten induktiven (—J, —D) Effekt; es kann so das bas. Reagens anziehen u. an der Rk. mit der ω -Stellung hindern. — Die Diskussion der Rk. (A) ist komplizierter. Wenn R u. R' Elektronen anziehen, erleichtern sie die Elektrostriktion des negativ polarisierten Teils des Reagensmol., vermindern aber die Leichtigkeit der „Anionisation“ des Halogens. In der Reihenfolge der nach steigendem —J geordneten Substituenten ω -Methyl $<$ *p*-Methyl u. *p*-Methoxy $<$ H $<$ *m*-NO₂ $>$ *p*-NO₂ $>$ ω , *p*-Dinitro ist bei *m*-NO₂ ein Maximum des zweiten Effekts vorhanden, der sonst neben dem ersten kaum in Betracht kommt. In ω -Stellung hindern so entgegengesetzt polare Gruppen wie Methyl u. NO₂ in gleicher Weise die Rk., ersteres weil es die Ladung am ω -Kohlenstoff neutralisiert, allerdings die Anionisation erleichtert, letzteres weil es die Ladung verstärkt, jedoch die Anionisation

verhindert. Aus der Tatsache, daß Methyl (+J) u. Methoxyl (kleines —J, +T) gleich wirken, folgt, daß der elektromere Effekt + T zumindest nicht überall vernachlässigt werden darf. Bzgl. der verschiedenen Halogene ist wie bei Rk. (B) die Reihe Cl > Br > J zu erwarten, allerdings ziehen hier die Halogene das positiv polarisierte H-Atom des Anilins — unabhängig von der sonstigen Rk. — leicht an, u. zwar in der Reihenfolge J > Br > Cl. Beide Effekte überlagern sich; die Ergebnisse zeigen, daß zumindest beim Jod der zweite nicht zu vernachlässigen ist (die ω -Jodverb. reagiert z. B. gewöhnlich schneller als der ω -Bromkörper). Chlor verhält sich wieder anormal. Die Annahme, daß sich Anilin als H—C₆H₅NH primär an die Doppelbindung der Enolfornm anlagert, hält Vf. für undiskutabel, weil Py. nicht analog reagieren kann.

Versuche. ω -Jod-*p*-methylacetophenon, C₉H₉OJ. Aus der Bromverb. (KUNCKELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30** [1897]. 3577) mit KJ in wss. A. u. PAc.-Ä. Prismen, F. 44°. — ω -Jod-*p*-methoxyacetophenon, C₉H₉O₂J. Aus der ω -Chlorverb. wie beim vorigen. Aus PAc.-Ä. F. 61°. — *m*-Nitrophenyl- α -bromäthylketon, C₆H₄O₂NBr. Aus *m*-Nitropropiofenon (Nitrierung von Propiofenon mit Salpeter-Schwefelsäure bei —5 bis 6°; aus A. F. 98°) durch Bromierung in Eg.; aus PAc.-Ä. F. 65°. — *m*-Nitro- ω -anilinoacetophenon, C₁₃H₁₂O₃N₂. Aus *m*-Nitro- ω -halogenacetophenon u. Anilin in A. Aus Essigester gelbe Prismen, F. 175° (Zers.). — Phenacylpyridiniumbromid, C₁₃H₁₂ONBr. Aus A. derbe Prismen, F. 199—200° (Zers.). — *m*-Nitrophenacylpyridiniumbromid, C₁₃H₁₁O₂N₂Br. Aus 96%_{ig}. A. Prismen, F. 250° (Zers.). — *m*-Nitrophenacylphenyldiäthylammoniumbromid, C₁₈H₂₁O₃N₂Br·CH₃OH. Aus *m*-Nitrophenacylbromid u. Diäthylanilin. Aus Methanol u. etwas Ä. F. 140° (Zers.). — Phenacyltrimethylammoniumfluorid konnte aus dem Bromid mit AgF in Hygroskop. Kristallen erhalten werden u. gab beim Erwärmen auch den Geruch nach Trimethylamin; jedoch konnte kein ω -Fluoracetophenon isoliert werden, das zum Vergleich mit den anderen Halogenverb. von Interesse gewesen wäre. (Journ. chem. Soc. London **1932**. 1148 bis 1157. April. Leeds, Univ.)

BERGMANN.

Harry Greengard, *1,2-Dibromcyclohexan*. Eine im Eis-Salzbad gekühlte Lsg. von 123 g Cyclohexen in 300 ccm CCl₄ wird ins Sonnenlicht gestellt (im Dunkeln oder an sehr wolkgigen Tagen sank die Ausbeute bis zu ca. 60%_{ig}), gerührt u. wenn die Temp. 0° erreicht hat, eine Lsg. von 210 g Br₂ in 145 ccm CCl₄ während ca. 2 Stdn. zugegeben, wobei die Temp. des Rk.-Gemisches 3° nicht übersteigen darf. Ausbeute 73—86%_{ig} an 1,2-Dibromcyclohexan. (Organic Syntheses **12**. 26—27. 1932.)

BEHRLE.

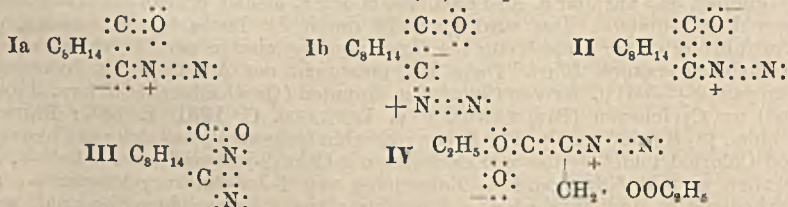
Lothar Birckenbach, Josef Goubeau und Emil Berninger, *Über die Reaktion von Silbersalzen einbasischer Säuren mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen*. 21. Mitt. zur Kenntnis der Pseudohalogene. (20. Mitt. vgl. C. **1932**. II. 2038.) In der 20. Mitt. hatten Vff. vermutet, daß aus Jod u. Ag-Perchlorat in organ. Medien primär das Mischhalogen Jodperchlorat entsteht. Das wird nunmehr durch die Beobachtung bewiesen, daß die Ausführung obiger Umsetzung bei Ggw. von Cyclohexen zum Perchlorsäureester des ω -Jodcyclohexanols führt. Diese Rk. entspricht der Addition von Jodoxycyan (Silbercyanat + Jod) u. der von Chlorjod u. Bromjod (Quecksilberchlorid bzw. -bromid + Jod) an Cyclohexen (BIRCKENBACH u. LINHARD, C. **1931**. I. 1097; BRUNEL, Ann. chim. [8] **6** [1905]. 229). Vff. haben weiterhin festgestellt, daß sich aus Chlorsilber u. Jod Chlorjod bildet — das mit Cyclohexen 1-Chlor-2-jodcyclohexan liefert —, aus Silbernitrit u. Jod Nityljodid — Entstehung von 1-Jod-2-nitrocyclohexan —, aus Silberrhodanid u. Jod Jodrhodan — Entstehung von 2-Jodcyclohexylrhodanid, wenn durch Verwendung von viel überschüssigem Jod die Weiterbildung von Dirhodan aus Jodrhodan verhindert wird. Aus Silberacetat u. Jod wurde mit Cyclohexen das Acetyl-, aus Silberbenzoat das Benzoylderiv. des 2-Jodcyclohexanols erhalten. Das Jodacetat CH₃COOJ ist bei —80° einige Zeit in Ä. haltbar, da dieselbe Rk. auch erst bei nachträglichem Zusatz von Cyclohexen eintritt; offenbar schützt hier der Ä. oder der Jodüberschuß. Bei der von SIMONINI (Monatsh. Chem. **13** [1892]. 320) u. WIELAND u. FISCHER (C. **1926**. I. 1163) aus Silberacetat u. Jod erhaltenen Verb. handelt es sich um eine Molekülverb. aus Jodacetat u. Ag-Acetat. Auch Silbercyanid gibt mit Jod Jodeyan, das sich aber nicht an Doppelbindungen anlagert (BRUNEL, l. c.). Aus Silberjodat u. Jod entsteht gleichfalls sicher Jodjodat, denn es konnte zwar nicht das Anlagerungsprod., aber ein Rk.-Prod. des letzteren mit Ä. gefaßt werden. In Bzl. der reinen Cyclohexen trat stets Jodabscheidung u. Verkohlung ein, ebenso bei Verss., das mit Silberperjodat u. Jod bzw. Jodperjodat erhaltene Additionsprod. zu isolieren. Nur mit Silbernitrat u. Jod konnte keine Addition an Cyclohexen beobachtet werden, was Vff. nicht auf Rk.-Trägheit des Silbernitrats zurückführen, sondern auf Rk.-Trägheit

des Cyclohexens gegenüber Jodnitrat. So ist auch das aus AgNO_3 u. Jod in Py. entstehende Joddipyridinnitrat ein Umsetzungsprod. von Jodnitrat mit Py.

Versuche. Der *Perchlorsäureester des 2-Jodcyclohexanols*, aus Ag-Perchlorat u. Jod in Cyclohexen-Ä. konnte nicht als solcher isoliert werden; Verseifung mit W. gab 2-Jodcyclohexanol, aus Bzl. F. 41—42°. — *Ag-Perchlorat, 2 Cyclohexen, AgClO_4 , 2 C_6H_{10}* , entsteht beim Zusatz von Cyclohexen zu einer äth. Lsg. von AgClO_4 . Weiße, nicht hygroskop. Krystalle. — *1-Chlor-2-jodcyclohexan, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClJ}$* . Aus AgCl u. Jod in Cyclohexen-Ä. bei längerem Schütteln. Kp. 108° (vgl. BRUNEL, l. c.). — *1-Nitro-2-jodcyclohexan, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NJ}$* . Mit Ag-Nitrit u. Jod wie oben, neben etwas 1,2-Dinitrocyclohexan (?), Kp. 120—124°. Nach Campher riechendes, zähes Öl. — Silberrnitrat, Jod u. Benzol gibt nach längerem Stehen 80% Ausbeute an Jodbenzol. — *Jodsäureester des 2-Jodcyclohexanols, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{J}_2\text{O}_3$* . Darst. wie oben mit Ag-Jodat. Dunkles, nicht krystallisierbares Öl. In Ä. entstand mit Cyclohexen die *Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{J}_2$* , Kp. 200°, von unbekannter Struktur. — *1-Jod-2-rhodancyclohexan, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NSJ}$* . Aus Ag-Rhodanid u. viel Jod in Cyclohexen-Ä. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — *Essigsäureester des 2-Jodcyclohexanols, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{J}$* . Aus Ag-Acetat u. Jod in Cyclohexen-Ä. Kp. 120° (vgl. BRUNEL, l. c.). — *Benzoesäureester des 2-Jodcyclohexanols, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{J}$* . Aus Ag-Benzoat analog. Schwach gelbliches Öl vom Kp. 185°, das aber entgegen den Angaben von BRUNEL (l. c.) nicht krystallisierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1339—44. 14/9. 1932. Clausthal, Chem. Inst. d. Bergakademie.) BERGMANN.

John J. Ritter und Henry O. Mottern, *Die Konstitution des Bornylanilins*. (Vorl. Mitt.) Wie LIPP u. SCHÜTZINGER (C. 1932. I. 2027) haben Vff. festgestellt, daß das sog. Bornylanilin von ULLMANN u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 3202) ident. ist mit dem Kondensationsprod. aus Camphen u. Anilin. Hingegen ist das Red.-Prod. von Campheranil (mit Na u. Anilin als Reduktionsmittel), dessen Acetylderiv. bei 112—113° schm., von obigem Prod. ebenso verschieden wie das Kondensationsprod. von α -Pinen u. Anilin. Die ersten beiden Präparate liefern bei der erschöpfenden Methylierung Camphen, die letzten beiden verhalten sich dem Bornylanilin ähnlich. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3458. Aug. 1932. New York Univ. Washington Square College.) BERGMANN.

William Albert Noyes und Erich Meitzner, *Optisch aktive Diazoverbindungen*. VI. Mitt. *Diazocampher*. (V. Mitt. vgl. C. 1931. I. 775.) Diazocampher war bereits von SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14 [1881]. 1375) u. ANGELI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 1715) aus Aminocampher hergestellt u. als relativ stabile Verb. beschrieben worden. Vff. gehen aus von zwei verschiedenen Aminocampherpräparaten, die aus dem Gemisch der beiden Oxime des (+)-Camphers nach DUDEN u. PRITZKOW



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 1539) hergestellt u. durch fraktionierte Krystallisation des neutralen Oxalats (F. 135°) getrennt worden waren. Konstanten: 1. Präparat $[\alpha]_D = +17,5^\circ$ in A., Oxalat F. 212° u. $[\alpha]_D = 8,36^\circ$ (in W., Mittel). — 2. Präparat $[\alpha]_D = +55,5^\circ$ (in A.), Oxalat F. 203° u. $[\alpha]_D = 43,5^\circ$ (in W., Mittel). Beide ergeben denselben Diazocampher vom F. 74° u. $[\alpha]_{510} \sim 119,8^\circ$ (in Ä.). Beim Übergang vom Amino- zum Diazocampher verschwindet also die Asymmetrie des betreffenden C-Atoms, was Formel I (a u. b) ausschließt, die eben zwei Formen erwarten läßt, u. durch Formel II u. die cycl. Struktur III erklärt werden kann; in ersterer liegt eine Doppelbindung zwischen dem die Diazogruppe tragenden C-Atom u. dem benachbarten, u. der Sauerstoff des Carbonyls wird semipolar. Die Verss. von WEISZBERGER u. Mitarbeitern (C. 1932. I. 803. 1514) sind kein Beweis für die Formel III; die Inaktivität des Diazobornsteinsäureesters kann z. B. durch die Formel IV erklärt werden. Vff. weisen auf die am Aminolauronester $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{COOR} \\ \text{---} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ gemachten Erfahrungen hin (vgl. insbesondere RAY, C. 1930. II. 1543), nach denen das Diazokohlenstoffatom doch un-

symmetr. ist, sowie auf die Feststellung von NOYES u. HEUBAUM (C. 1931. I. 775), daß die beiden Bornylamino Diazoverbb. geben, die sich nicht nur in ihren Rotationsdispersionskurven, sondern auch darin unterscheiden, daß die eine ein rechtsdrehendes, die andere ein linksdrehendes Bornylchlorid gibt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3768 bis 3773. Sept. 1932. Urbana, Illinois, Univ.) BERGMANN.

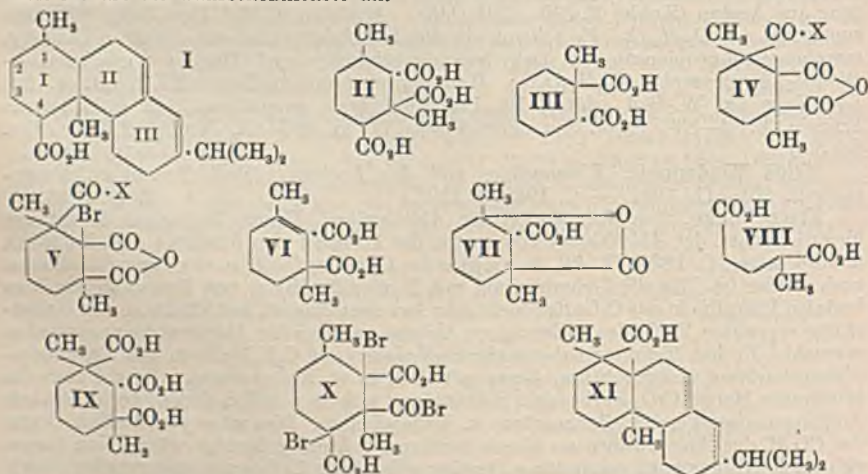
F. Salmon-Legagneur, *Höhere β -Homologe der Camphersäure und β -Homocampher*. Kurze Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1931. I. 3234. 1932. I. 2462. Nachzutragen ist: Bzgl. der Drehungsvermögen ist bemerkenswert, daß α - u. β -Homocampher entgegengesetzt u. 2—3-mal so stark drehen als α - u. β -Campher, u. daß auch der Übergang der Ketonfunktion von der β - in die α -Stellung in beiden Fällen mit Umkehr des Drehsinnes u. schwacher Erhöhung des absol. Wertes verbunden ist. Die β - u. α -Homologen der Camphersäure drehen, wie diese selbst, rechts. — β -Campheraldehydsäure. In einem Pyrexbecherglas 35 g Campherchinon, 80 g KOH u. 70 g W. im Metallbad auf 270—290° erhitzt, bis das Gemisch zähe wird, in 450 ccm W. lösen, mit Ä. waschen, mit 20%ig. H₂SO₄ ansäuern u. ausäthern. — *Methylester*, C₁₁H₁₈O₃, angenehm u. durchdringend riechend, $[\alpha]_D^{20} = +85,1^\circ$ in CH₃OH. — *Äthylester*, C₁₂H₂₀O₃, Kp.₁₃ 144—145°, etwas schwächer riechend, $[\alpha]_D^{18} = +65,1^\circ$ in CH₃OH. *Semcarbazon*, C₁₃H₂₃O₃N₃, aus A. Nadelchen, F. 158—160°. — β -Campholid. Durch Hydrieren obigen Methylesters in A. mit PtO₂ u. Verseifen des gebildeten Oxysäureesters (Kp.₁₉ 158—162°) mit wss. KOH. Aus Lg., F. 218°, ident. mit einem Originalpräparat von HALLER u. BLANC (Compt. rend. Acad. Sciences 141 [1905]. 697). — β -Camphernitrilsäure. Aus dem Oxim der β -Campheraldehydsäure u. SOCl₂. F. 109°. — α -Carboxycamphocean- β -aerylsäuredimethylester, C₁₄H₂₂O₄. Aus der Säure mit SOCl₂, dann CH₃OH. Kp.₁₅ 188°, $[\alpha]_D^{19} = +60,3^\circ$ in CH₃OH. — β -Homocampher, C₁₁H₁₈O, $[\alpha]_D^{20} = +130,1^\circ$ in Bzl. Oxim, C₁₁H₁₉ON, $[\alpha]_D^{24} = +108,5^\circ$ in CH₃OH. — Bei der Dampfdest. des rohen β -Homocamphers blieb ein sehr geringer Rückstand, nach Reinigung aus Aceton (Kohle) F. 290—291° (bloc). Analysen u. Mol.-Gew.-Best. stimmen annähernd auf C₂₂H₃₀O₂. Es scheint ein durch Kondensation von 2 Moll. α -Carboxycamphocean- β -propionsäure u. Dehydrierung gebildetes cycl. Diketon vorzuliegen. — *Dinitro- β -homocampher*, C₁₁H₁₆O₅N₂. Homocampher mit 20 Teilen HNO₃ (D. ca. 1.3) 1—2 Tage auf W.-Bad erhitzt, Rk.-Prod. mit Soda gewaschen. Aus A.-Lg. derbe Prismen, F. 82—83°. (Bull. Soc. chim. Franco [4] 51. 807—24. Juni 1932. Paris, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

Miloš Mladenović, *Elemonsäure und ihre Derivate*. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 201—11. 1931. — C. 1932. I. 1368.) SCHÖNFELD.

Fritz Vocke, *Zur Konstitution der Abietinsäure*. Unsere bisherigen Kenntnisse über die Konst. der Abietinsäure kommen in der Formel I zum Ausdruck (vgl. RUZICKA u. Mitarbeiter, C. 1931. II. 43), in welcher die Lage des CO₂H u. der Doppelbindungen noch unklar ist. Da die Dehydrierung mit S oder Se (Bldg. von Reten) wegen ihres brutalen Eingriffs in das C-Gerüst nicht sehr beweiskräftig ist, hat Vf. die an den Gallensäuren erprobten Verf. des stufenweisen Abbaus auch bei der Abietinsäure anzuwenden versucht. Er hat *Tetrahydroabietinsäuremethylester* mit C₆H₅MgBr in das *Tetrahydrodiphenylcarbinol* übergeführt u. dieses mit CrO₃ in w. Eg. oxydiert. Obwohl über die berechnete Menge CrO₃ verbraucht wurde, fand sich in den Rk.-Prodd. noch reichlich Ausgangsmaterial neben Benzoesäure u. Benzophenon. Dies wäre verständlich, wenn das CO₂H der Abietinsäure an einem tertiären C-Atom gebunden wäre. Nun lassen sich nach BISTRZYCKI sekundär u. tertiär gebundene Carboxyle einigermaßen durch ihr Verh. gegen konz. H₂SO₄ unterscheiden: erstere sind recht beständig, letztere zerfallen leicht unter CO-Abspaltung. Abietinsäure liefert mit konz. H₂SO₄ bei 50—60° reichlich CO, wird aber unter SO₂-Entw. völlig zerstört, so daß das CO auch auf oxydativem Wege gebildet sein kann. Laßt man aber konz. H₂SO₄ von 60° auf Tetrahydroabietinsäure fließen, so erhält man, fast ohne SO₂-Entw., ca. 70% der berechneten CO-Menge, den Rest als CO₂. Das Zers.-Prod., ein KW-stoffgemisch, wurde noch nicht weiter untersucht. — Wenn das CO₂H der Abietinsäure an tertiären C₁ steht, so muß es auch in der *Tricarbonsäure* C₁₁H₁₆O₆ vorhanden sein, einem Oxydationsprod. der Abietinsäure, welches den Ring I ungespalten enthält u. nach RUZICKA (l. c.) Formel II besitzen soll. Die Säure spaltet mit konz. H₂SO₄ bei 125—140° ca. 2 Moll. CO ab, ganz wie die vom Vf. nach dem Verf. von DIELS u. ALDER (C. 1928. I. 1186) dargestellte *1-Methylhexahydrophthalsäure* (III), während Hexahydrophthalsäure erst ab 195° (cis) bzw. 220° (trans) reichlich CO verliert.

Zum Abbau der Säure C₁₁H₁₆O₆ diente die Bromierung. Es entstanden 4 Prodd. von

den sehr wahrscheinlichen Formeln IV a u. b u. Va u. b (a mit X = OH, b mit X = Br). IV a ist das schon von RUZICKA beschriebene höher schm. Säureanhydrid. Bei energ. Bromierung entstehen nur Va u. b, welche für den weiteren Abbau ausschließliche in Betracht kommen. Die Beständigkeit dieser Verb. gegen W. läßt annehmen, daß das COBr an einem tertiären C-Atom haftet, u. daß die Anhydridgruppe vom Typus des Bernsteinäureanhydrids ist. — Va u. b liefern mit sd. Lauge unter Abspaltung von HBr u. CO₂ eine ungesätt. Dicarbonsäure C₁₀H₁₄O₄, für welche Vf. Formel VI annimmt. Diese wird durch die Ergebnisse der Oxydation gestützt. Mit Ozon entsteht ein Prod., welches sehr starke Jodoformrk. zeigt, woraus folgt, daß an der Doppelbindung, u. zwar an dem C-Atom, welches das abgespaltene CO₂H trug, auch ein CH₃ gebunden ist. Dazu in β-Stellung befindet sich in der Säure C₁₁H₁₆O₆ ein sekundäres CO₂H, in dessen α-Stellung ein Br eintritt. Die Lage des dritten CO₂H in C₁₁H₁₆O₆ ergibt sich daraus, daß VI ein Lacton (VII) bildet, welches sich auch in der Hitze einbas. titriert, durch sd. 2-n. Lauge nicht gespalten wird, gegen alkal. KMnO₄ recht beständig ist u. demnach ein γ-Lacton sein dürfte; die zugehörige Säure wäre also eine β,γ-ungesätt. Die weitere Oxydation des Ozonids mit CrO₃ ergb eine nicht kristallisierende Malonsäure u. diese durch Decarboxylierung α-Methylglutarsäure (VIII). — Auf Grund dieses Abbaus ist Formel IX für C₁₁H₁₆O₆ zwar sehr wahrscheinlich, befriedigt aber nicht restlos. Erstens wäre die von RUZICKA u. MEYER (C. 1922. III. 671) ausgeführte Dehydrierung des Methylabietins zu Methylreten unverständlich; vielmehr sollte das aus dem CO₂H hervorgegangene CH₃, weil tertiär gebunden, abgespalten u. Reten gebildet werden. Zweitens liefert C₁₁H₁₆O₆ bei besonders energ. Bromierung sehr wenig einer Verb., der vorläufig Formel X erteilt werden muß. Beide Schwierigkeiten würden zwar mit Annahme der RUZICKAschen Formel II für C₁₁H₁₆O₆ umgangen, aber dann ergeben sich andere Erklärungsschwierigkeiten (vgl. Original). Daher sieht Vf. doch Formel XI für Abietinsäure als wahrscheinlichste an.

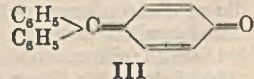
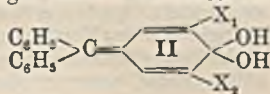
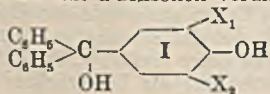


Versuche. Tetrahydroabietinsäure, C₂₀H₃₁O₂ (vgl. RUZICKA u. MEYER, C. 1922. III. 363). Durch Hydrieren der Abietinsäure in k. Eg. mit PtO₂ (2 Tage). F. ca. 150° (Gemisch), nach mehrfachem Umlösen aus Lg. u. Eg. Blätter, F. ca. 190°, [α]_D = +11,1° in A. — Tetrahydrodiphenylcarbinol, C₃₂H₄₁O. Vorige mit CH₂N₂ verestert. Prod. mit C₆H₅MgBr-Lsg. 2 Stdn. u. nach Abdest. des Ä. noch 4 Stdn. erhitzt, mit Eis u. H₂SO₄ zers. u. Dampf durchgeblasen. Aus Eg. Nadeln, F. 155°. — KW-stoffe C₁₉H₃₁. Vorrige in konz. H₂SO₄ von 60° eingetragen, Öl in Pae. aufgenommen. Kp.₁ 128°. Aus der H₂SO₄ mit Eis u. Ä. ein dickes Öl von Kp.₁ unscharf 170°. — Säure C₁₁H₁₆O₆ (II bzw. IX). Darst. im wesentlichen nach LEVY (C. 1929. II. 3004) durch Eintragen von Abietinsäure in gekühltes Gemisch von 3 Teilen HNO₃ (D. 1,4) u. 1 Teil HNO₂ (D. 1,52), Erhitzen bis zum Sieden usw. Aus Eg. Prismen, F. 224°. — 1-Methylhexahydrophthalsäure, C₈H₁₁O₄ (III). Citraconsäureanhydrid mit 20%_{ig}. benzol. Butadienlsg. in sd. W.-Bad 5 Stdn. erhitzt, verdampft, im Vakuum dest., Destillat (Anhydrid) mit W. gekocht, Prod. aus W. umgel. u. in Eg. mit Pd hydriert. Aus W.

F. 165°. — *Bromanhydrotricarbonsäure* $C_{11}H_{13}O_5Br$ (Va). Gemisch von Säure $C_{11}H_{16}O_6$ u. rotem P mit Br 9 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, verdampftes Br stets ergänzt, mit W. verd. Später Krystalle in Ä. gel., Lsg. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit 0,2-n. Soda erschöpft, mit HCl angesäuert u. ausgeäthert. Aus Bzl. Tafelchen, F. 215°. Ausbeute ca. 80%. — *Bromid*, $C_{11}H_{12}O_4Br_2$ (Vb). Aus der mit Soda erschöpften Ä.-Lsg. Aus Ä.-Lg. Prismen, F. ca. 207°. — Bei schwächerer Bromierung ferner: *Anhydrotricarbonsäure* $C_{11}H_{14}O_5$ (IVa), F. 178°, u. deren *Bromid*, $C_{11}H_{13}O_4Br$ (IVb), aus Ä.-Lg. Rhomben, F. 160°. — *Dibromtricarbonsäurebromid* $C_{11}H_{13}O_5Br_2$ (X). $C_{11}H_{16}O_6$ mit PCl_5 in das Chlorid verwandelt, mit Br im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt, mit $H \cdot CO_2H$ u. W. gel. Aus Ä.-Lg. Nadelchen, F. 150°. — *Dicarbonsäure* $C_{10}H_{14}O_4$ (VI). Va oder b in w. 2-n. NaOH gel., 2 Stdn. gekocht, Filtrat mit konz. HCl gefällt. Aus Eg. dicke Prismen, F. 183° (Zers.). Verbraucht schnell Br u. alkal. $KMnO_4$, nimmt aber langsam H auf. — *Monomethylester*, $C_{11}H_{16}O_5$. Mit 5%ig. methylalkoh. H_2SO_4 gekocht, Prod. in Ä. mit 0,1-n. Soda zerlegt. Aus Bzl. Rhomben, F. 132°. — *Lacton* $C_{10}H_{14}O_4$ (VII). VI in verd. H_2SO_4 (1:1) bei 120° gel., 1 Stde. auf sd. W.-Bad erhitzt, verd. u. ausgeäthert. Aus Bzl. sternförmige Nadelchen, F. 146°. — α -*Methylglutarsäure*, $C_8H_{10}O_4$ (VIII). VI in Eg. ozonisiert, mit CrO_3 in der Kälte, dann auf W.-Bad oxydiert, nach Zusatz von etwas SO_2 verdampft, mit HCl angesäuert, im App. mit Ä. extrahiert, Sirup mit 5%ig. methylalkoh. H_2SO_4 verestert, dest. Prod. mit 2-n. HCl im Rohr auf 160–180° erhitzt u. verdampft. Aus Bzl. Krystalle, F. 75°. — Anhang: *Bromhezahydrophthalsäure*, $C_8H_{10}O_4Br$. Hexahydrophthalsäure (trans oder cis) mit rotem P u. Br 4 Stdn. auf 70–80° erwärmt, verdampft, etwas W. zugesetzt, nach Stehen Krystalle mit Ä. verrieben, Filtrat verdampft. Aus Bzl. dicke Drusen, F. 172°. (LIEBIGS Ann. 497. 247 bis 264. 2/9. 1932. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) LINDENBAUM.

F. R. Shaw und E. E. Turner, *Zur Stereochemie des Biphenyls*. Vff. haben das *Monojodmethylat* des 2,2'-*Bis-dimethylamidobiphenyls* in Antipoden zerlegt ($[\alpha]_{D_{20}}^{20} = \pm 48^\circ$ in W.). Kalte Lsgg. behalten ihre Aktivität unbegrenzt; bei 100° ist in 2 Stdn. die Hälfte racemisiert. (Nature 130. 315. 27/8. 1932. Univ. of London, Bedford College for Women, Dept. of Organic Chemistry.) BERGMANN.

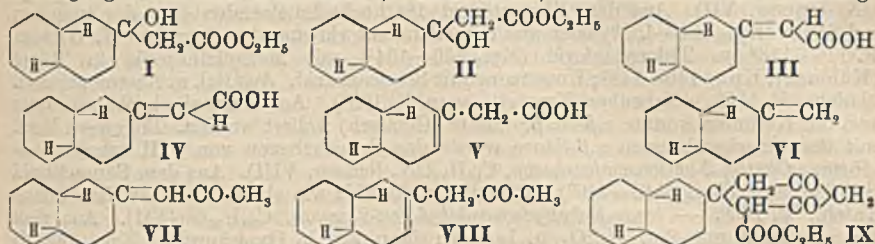
Leigh C. Anderson und M. B. Geiger, *Tautomerie bei Oxytriarylcarbinolen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1929. II. 877.) Die Existenz einer farblosen u. einer farbigen Form der p-Oxytriarylcarbinole war in den früheren Mitt. durch die Formeln I u. II gedeutet worden. Die Annahme, daß die farbige Modifikation ein durch geringe Fuchsonmengen (III) verunreinigtes Carbinol ist, ist durch GOMBERG (Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1913]. 1035; 38 [1916]. 1577) widerlegt worden; möglich war noch, daß ein Hydrat des Fuchsons III vorlag (ORNDORFF, GIBBS, MC NULTY u. SHAPIRO, C. 1927. II. 786). Vff. bestimmen quantitativ die Absorptionsspektren des Methans, farblosen Carbinols, farbigen Carbinols u. Fuchsons in der Reihe des 3-Chlor-4-oxytriphenylcarbinols (hier wurde das farblose Carbinol nicht untersucht), des 3-Brom-4-oxy-, 3,5-Dichlor-4-oxy- u. 3,5-Dibrom-4-oxytriphenylcarbinols. Entsprechende Verbb. haben fast ident. Spektren: die Fuchsonne haben je ein intensives Band am Ende des sichtbaren Spektrums u. im Ultraviolett, die Methane nur eine ultraviolette Serie von Banden zwischen 3400 u. 4000 mm^{-1} . Die farblosen Carbinole absorbieren im Sichtbaren nicht, im Ultravioletten ähnlich den Methanen, die farbigen absorbieren im Ultraviolett wie die farblosen, im Sichtbaren wie die Fuchsonne. Die Substitution durch ein Cl, ein Br, zwei Cl u. zwei Br in ortho zum phenol. Hydroxyl verschiebt die Bande der Fuchsonne nach längeren Wellen; dasselbe gilt für die sichtbare Bande der farbigen Carbinole u. die beiden persistentesten Ultraviolettbänder der Methane, farbigen u. farblosen Carbinole. Die Höhe der sichtbaren Bande ist für alle Fuchsonne etwa die gleiche, für die farbigen Carbinole viel niedriger als für die Fuchsonne, während ein Hydrat des Fuchsons (mit Krystallwasser) eine Höhe der Bande von 93,5% der Fuchsonbande haben müßte. Die farbigen Carbinole mit nur einem Halogenatom haben niedrigere Banden als die symmetr. substituierten. Bei symm. substituierten Fuchsonen liegt die Frequenz der maximalen Absorption im Vergleich zum entsprechenden farbigen Carbinol mehr nach kürzeren Wellenlängen, bei unsymm. substituierten mehr nach längeren. Letztere Verschiebung ist wieder ein Beweis dafür, daß die farbigen Carbinole nicht etwa mit Fuchsonen verunreinigte farblose Carbinole sind.



Versuche. Die Fuchsonen wurden nach GOMBERG (l. c.) dargestellt, die farbigen Carbinole aus ihnen in Eg. mit W., die farblosen aus den Fuchsonen durch Auflösen in n. Alkali u. Zusatz von Salmiak (Krystallisation aus Ä. u. Hexan), die Methane aus den Fuchsonen mit Zink u. Eg. (Krystallisation aus Hexan). Als FF. werden angegeben: 3-Chlor-4-oxytriphenylmethan 73°, -carbinol (farbig) 124—125°, -fuchson 161°; 3-Brom-4-oxytriphenylmethan 79°, -carbinol (farbig) 105—105,5°, (farblos) 108,5—109°, -fuchson 139,5°; 3,5-Dichlor-4-oxytriphenylmethan 105°, -carbinol (farbig) 133—134°, (farblos) 132°, -fuchson 216°; 3,5-Dibrom-4-oxytriphenylmethan 130°, -carbinol (farbig) 136—137°, (farblos) 136°, -fuchson 233°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3058—64. Aug. 1932. Ann Arbor, Michigan, Univ.) BERGMANN.

R. S. Thakur, Dreikohlenstoffautomerie in bicyclischen Systemen. 1. Mitt. Vergleich entsprechender Derivate des trans- β -Dekalins und des Cyclohexans. KON, LINSTEAD u. ihre Mitarbeiter haben bekanntlich gefunden, daß unter den Verb. $(\text{CH}_2)_n > \text{C}=\text{CHX}$ mit verschiedenem n das Gleichgewicht bei $n = 5$ auf der Seite der α, β -ungesätt. Form mit semicycl. Doppelbindung ($\bar{X} = \text{COOH}, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COAlk}, \text{CN}$) liegt, bei $n = 6$ auf der Seite der tautomeren β, γ -Form. Außerdem sind die Systeme mit Fünfring beweglicher. Dabei spielt offensichtlich die Ringspannung eine Rolle. Vf. vergleicht das nach allgemeiner Ansicht spannungsfreie System des Dekalins (u. zwar an Derivv. des trans- β -Dekalols) mit dem des Cyclohexans, dessen Spannungsfreiheit noch nicht feststeht. Nach HAWORTH ist übrigens das erstgenannte Gebilde nicht spannungsfrei, wenn man es aus zueinander geneigten uniplanaren Sechsringen aufgebaut denkt. Aus trans- β -Dekalon, Bromessigester u. Zink entsteht 2-Oxydekalin-2-essigsäureäthylester, u. zwar offensichtlich in zwei isomeren Formen (I, II), daraus ein Gemisch von drei Säuren bei der Verseifung, von denen eine aber ein eutektisches Gemisch der beiden andern sein dürfte. Acetanhydrid führt zu zwei trans-Dekahydronaphthyliden-2-essigsäuren (III, IV), die sicher Stereoisomere sind, da ihre Ester bei der Verseifung die verschiedenen Säuren, bei der Ozonisation aber dasselbe trans- β -Dekalon liefern. Die tieferschmelzende Säure ist gegen h. HCl stabil u. wird von ultraviolettem Licht langsam in die höherschmelzende u. in die β, γ -Säure (V) umgewandelt. Alkali verwandelt III u. IV in V. III u. IV sind das erste Isomerenpaar dieser Art, das isoliert worden ist. Neben III u. IV erhält man bei der obigen Darst. eine neutrale Verb., die bei der Dest. V u. 2-Methylen-trans-dekalin (VI) ergibt; dasselbe neutrale Prod. entsteht aus III u. IV mit Acetanhydrid in Py. Die Konstitution von V wurde durch Ozonisation zu trans-Cyclohexan-1,2-dicisigsäure bewiesen. Die Säurechloride von III u. IV lassen sich bei Vermeidung der Dest. isomerenfrei darstellen — sonst nicht — u. liefern die reinen isomeren Derivv., z. B. die Amide. Da die Umsetzung mit Methylzinkjodid an den dest. Chloriden vorgenommen werden muß, erhielt Vf. nur ein Keton (VII); von dem zweiten wurde nur das Semicarbazon in Spuren erhalten Das Keton VII u. etwas von dem β, γ -Keton VIII entstand auch aus dem Säurechlorid von II u. III; Konstitutionsbeweis durch Oxydation zu Dekalon u. durch die Feststellung der zu erwartenden mol. Exaltation. Die Reindarst. von VII war schwierig, weil das α, β -Säurechlorid sich leicht in die β, γ -Verb. umwandelt u. die Semicarbazone von VII u. VIII ein eutekt. Gemisch bilden, das die Ketone im Gleichgewichtsverhältnis enthält. VIII hingegen ließ sich durch direkte Synthese oder durch Behandlung des Ketongemischs mit Aluminiumamalgam rein darstellen. Dekalon ließ sich mit Aceton nur schlecht zu VII u. VIII kondensieren. Das aus dem unzerlegbaren Semicarbazongemisch regenerierte Gemisch der Ketone hatte überraschenderweise die Zus. des Gleichgewichtszustandes. Die Isolierung der vier Formen der Verb. IX (aus den Ketonen mit Na-Malonester) gelang nicht, weil das Prod. nicht krystallisierte. Die carbäthoxylfreie Verb. konnte erwartungsgemäß nur in einer Form krystallisiert erhalten werden. — Über die Isomerisierung III, IV \rightleftharpoons V ist folgendes zu sagen: Die Beweglichkeiten konnten wegen der unvollständigen Löslichkeiten der K-Salze nicht bestimmt werden. Das Gleichgewicht wurde, von allen drei Säuren ausgehend, zu $12 \pm 1\%$ α, β -Form bestimmt. Ging man von der niedrigerschmelzenden α, β -Form aus, so konnte nur das Isomere u. V durch partielle Veresterung isoliert werden. Ob die geometr. Isomerisation schneller verläuft als die Tautomerisation, ist nicht festgestellt worden; jedenfalls gibt V bei der Tautomerisierung nur das höherschmelzende Tautomere. Auch von ultraviolettem Licht in Chlf. wurden die α, β -Säuren langsam in V verwandelt. Auch von den drei Estern aus wurde dasselbe Gleichgewicht (ziemlich unabhängig von der Temp.) mit Na-Äthylat erreicht, u. zwar bei 60% β, γ -Form. Jedoch ist die Beweglichkeit der isomeren Ester von III u. IV sehr verschieden; der Ester der höher (tiefer) schmelzenden Säure hat die Beweglichkeit

($10^4 \times (k_1 + k_2) \text{ min}^{-1}$) 6,9 (3,9). Äthoxyester entstanden nicht, wohl aber trat, besonders beim β, γ -Ester, z. T. Verseifung ein, was einer scheinbaren Erhöhung des Geh. an α, β -Verb. im Gleichgewicht gleichkommt. Doch ist der Effekt gering. Bei den Ketonen VII u. VIII tritt zwar beim Behandeln mit Na-Äthylat allmählich Addition von A. ein, jedoch können die von der β, γ -Seite her erreichten Werte: 35% β, γ -Keton im Gleichgewicht, Beweglichkeit 800, als hinreichend genau betrachtet werden. Mit Na-Isopropylat entstand $\text{trans-}\beta$ -Dekalon, ebenso wie aus $\text{trans-}\beta$ -Dekalon mit trockenem Na-Äthylat. — Ein Vergleich mit den bisher bekannten Daten zeigt, daß die geringere Beweglichkeit der Dekalinsäuren gegenüber denen der Cyclohexanreihe auf die Substitution des Cyclohexanringes zurückzuführen ist. Die Beweglichkeit der Ester u. Ketone u. die Gleichgewichtswerte sind etwa dieselben. Die beiden Systeme sind sehr ähnlich, so daß zu folgern ist: Entweder wirkt der Spannungsfaktor in beiden gleich stark, oder er spielt keine wesentliche Rolle für die untersuchten Verhältnisse. Die Überlegungen von KON u. SPEIGHT (C. 1927. I. 726) sind demnach nicht stichhaltig.



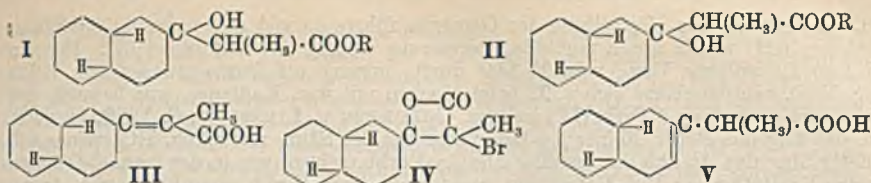
Versuche. $\text{trans-}\beta$ -Dekalon wurde aus $\text{trans-}\beta$ -Dekalon gewonnen. Isolierung mit PAe., Reinigung über die Bisulfidverb. Kp.₂₃ 127—128°, $d^{22,1}_4 = 0,97663$, $n_D^{22,1} = 1,4827$, Semicarbazon F. 192—193°. — 2-Oxy-trans-dekalin-2-essigsäureäthylester, $C_{14}H_{24}O_3$ (I, II). Aus dem vorigen mit Zink u. Bromessigester. Kp.₁ 140—150°. 1. Fraktion: $d^{23,5}_4 = 1,01636$; $n_D^{23,5} = 1,4798$. 2. Fraktion: $d^{23}_4 = 1,0333$; $n_D^{23} = 1,47907$. — Δ^2 - oder Δ^1 -trans-Octahydronaphthyl-2-trans- β -dekalon, $C_{20}H_{30}O$. Aus dem vorigen mit k. 10%ig. methylalkoh. NaOH als neutrales Prod. Aus Methanol oder PAe. F. 125—126°. Semicarbazon, $C_{21}H_{33}ON_3$, aus Bzl. Nadelbüschel, F. 209—210° (Zers.). Oxim $C_{20}H_{31}ON$, uneinheitlich. — 2-Oxy-trans-dekalin-2-essigsäure A, $C_{12}H_{20}O_3$. Aus dem sauren Anteil des rohen Verseifungsprod. bei der dritten Extraktion mit W. oder mit Bzl. Aus Bzl.-PAe. Nadelbüschel, F. 139—140° (nach Verwerfung von rechtwinkligen Tafeln, F. 115—116°). — 2-Oxy-trans-dekalin-2-essigsäure B, $C_{12}H_{20}O_3$. F. 116—118° aus Bzl. — Aus den ersten Bzl.-Mutterlaugen wurde noch ein Prod. (eutekt. Gemisch?) erhalten, das aus PAe. Prismenbüschel vom F. 88° bildete. — trans-Dekahydronaphthyliden-2-essigsäure A, $C_{12}H_{18}O_2$ (III oder IV). Aus der rohen Oxyssäure durch Kochen mit Acetanhydrid, dann partielle Verseifung mit alkoh. HCl, die alle β, γ -Säure entfernte (β, γ -Ester Kp.₁ 121°, Mischung von α, β - u. β, γ -Ester; Mischung von α, β - u. Oxyester). Aus Hexan-PAe. als schwerer l. Isomeres; dann aus Bzn. Nadeln, F. 143°. Jodaddition 0,4% (10 Minuten). Dibromid, $C_{12}H_{18}O_2Br_2$, in Chlf. dargestellt, aus Bzl. rhomb. Krystalle, F. 155°. Amid, $C_{12}H_{19}ON$, aus dem undest. Chlorid mit NH_3 -Gas in Ä., aus Bzl. Tafeln, F. 187—188°; dest. Chlorid gab erst nach fünfmaliger Krystallisation richtig schmelzendes Amid. — trans-Dekahydronaphthyliden-2-essigsäure B, $C_{12}H_{18}O_2$ (IV oder III). In Hexan-PAe. ll.; aus Hexan Prismenbüschel F. 95 bis 96°. Jodaddition 0%. Ozonisation des über das Ag-Salz erhaltenen Esters gab $\text{trans-}\beta$ -Dekalon. Dibromid, $C_{12}H_{18}O_2Br_2$, aus Bzl.-PAe. Nadeln, F. 143—144°. Amid, $C_{12}H_{19}ON$, aus Bzl. Tafeln, F. 145—147°, neben geringen Mengen des Isomeren. — 2-Methylen-trans-dekalin, $C_{11}H_{18}$ (VI). Aus dem neutralen Nebenprod. der Acetanhydridbehandlung bei der Dest. neben V. Kp. 981—83°, $d^{16}_4 = 0,8928$; $n_D^{16} = 1,4870$. Permanganat gibt $\text{trans-}\beta$ -Dekalon. Nitropiperidid A, $C_{16}H_{28}ON_2$, mit NOCl in Chlf., dann Piperidin in A. dargestellt, aus Methanol (wl.), dann Aceton-Chlf., seidige, rhomb. Platten, F. 197—198° (Zers.). Nitropiperidid B, $C_{16}H_{28}ON_2$, in Methanol l., prismat. Krystalle, F. 153—154°. — Δ^2 -trans- β -Oktalyl-2-essigsäure, $C_{12}H_{18}O_2$ (V). Aus dem Oxyester wurde mit $POCl_3$ in Bzl. oder Thionylchlorid in Py. der ungesätt. Ester hergestellt (ersterenfalls: Kp.₈ 149—152°, $d^{20,9}_4 = 0,9964$, $n_D^{20,9} = 1,4862$, Jodaddition 59,4% (30 Min.); letzterenfalls: Kp.₁₂ 158—162°); Verseifung mit k. wss.-alkoh. Lauge. Aus PAe. rhomb. Tafeln, F. 99—100°. Jodaddition 75%. Dibromid, $C_{12}H_{18}O_2Br_2$,

aus PAc.-Bzl. F. 181°. *Amid*, $C_{12}H_{19}ON$, aus dem dest. Säurechlorid, aus Bzl. oder Aceton Prismen, F. 181—182°. Ozonisation des Esters gab eine mit W.-Dampf nicht flüchtige saure Fraktion, die aus der festen *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure u. der fl. *trans*-Cyclohexan-2-aceton-1-essigsäure bestand; letztere gab bei der Oxydation mit Permanganat oder h. verd. Salpetersäure erstere Säure, mit Semicarbazid das Semicarbazon, aus A. rhomb. Tafeln, F. 195—196° (Zers.). Bei einem anderen Vers. wurde das Semicarbazon der *trans*-Cyclohexan-2- γ -carbäthoxyaceton-1-essigsäure, $C_{15}H_{25}O_5N_3$, F. 164°, erhalten. — *trans*-Dekahydronaphthyliden-2-essigsäureäthylester A, $C_{14}H_{22}O_2$. Aus dem Silbersalz oder mit alkoh. HCl. Kp.₇ 160°; $d_{20}^{20} = 0,99883$, $n_D^{20} = 1,49983$ (F. Methode), Jodaddition 2,30% nach 60 Min. — *trans*-Dekahydronaphthyliden-2-essigsäureäthylester B, $C_{14}H_{22}O_2$. Darst. analog. Kp.₉ 160°; $d_{20}^{20} = 0,99874$; $n_D^{20} = 1,49964$. Jodaddition 1,90% (30 Min.). — Δ^2 -*trans*-Oktalyl-2-essigsäureäthylester, $C_{14}H_{22}O_2$. Darst. analog. Kp.₉ 153—154°; $d_{19}^{19} = 0,99346$, $n_D^{19} = 1,48365$, Jodaddition 76,50% (60 Min.). — *trans*-Dekahydronaphthyliden-2-acetonsemicarbazon, $C_{14}H_{23}ON_3$ (entspr. VII). Aus dem Säurechlorid der hochschmelzenden oder der isomeren α,β -Säure (Kp.₈ 154—155°) oder aus dem Säurechlorid aus der Oxysäure (I, II) vom F. 116—118° u. Thionylchlorid (Kp.₉ 150—154°) mit Methylzinkjodid in Toluol (Kühlung); Kp.₁₁ 146—148°; Umsetzung mit Semicarbazid. Aus Bzl. u. Aceton prismat. Nadeln, F. 186°. (Nebenher Krystalle vom F. 199°). Aus dem alkal. Waschwasser von der Ketonlsg. konnte α,β -u. β,γ -Säure (Gemisch) isoliert werden. Bei einem Vers. mit der tiefschmelzenden α,β -Säure wurde das Semicarbazon von VIII erhalten. — Δ^2 -*trans*-Oktalyl-2-acetonsemicarbazon, $C_{14}H_{23}ON_3$ (entspr. VIII). Aus dem Säurechlorid der β,γ -Säure (Kp.₁₁ 145—146°) mit Methylzinkjodid; wie oben. Aus PAc.-Bzl. dünne Tafeln, F. 135°. — *trans*-Dekahydronaphthyliden-2-aceton, $C_{13}H_{20}O$ (VII). Aus dem Semicarbazon mit 2-n. H_2SO_4 u. Ligroin; dann mit h. Oxalsäurelsg. Kp.₁₅ 149 bis 150°, $n_D^{20,3} = 1,5068$, $d_{20}^{20,3} = 0,9734$. — Δ^2 -*trans*-Oktalyl-2-aceton, $C_{13}H_{20}O$ (VIII). Aus dem Semicarbazon durch Wasserdampfdest. bei Ggw. von Oxalsäure. Kp.₁₅ 146°. $d_{20}^{20,3} = 0,9666$; $n_D^{20,3} = 1,4939$, Jodaddition 82%. — *trans*-Dekalin-2-spirocyclohexan-2',6'-dion, $C_{15}H_{22}O_2$ (entspr. IX). Aus dem Gleichgewichtsgemisch der Ketone VII u. VIII mit Na-Athylat u. Malonester; Verseifung mit h. Kalilauge. Aus Essigester-PAc. rhomb. Tafeln, F. 185—186° (rote Fl.). — Die Kondensation von Dekalon mit Aceton (vgl. theoret. Teil) gab eine Ketonfraktion vom Kp.₁ 110—125°; Semicarbazon, F. 96 bis 98°. Daraus u. aus den Konstanten des mit Oxalsäure regenerierten Prod. folgt, daß 67,50% β,γ -Keton (VIII), 32,50% VII vorliegen. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2120—38. Aug. London, Imperial College.)

BERGMANN.

R. S. Thakur, *Dreikohlensstofftautomerie in bicyclischen Systemen*. 2. Mitt. Die Wirkung einer α -Methylgruppe auf die Tautomerieerscheinungen bei *trans*- β -Dekalinderivaten. (1. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Auch bei der REFORMATSKISCHEN Kondensation von *trans*- β -Dekalon mit α -Brompropionester entstanden zwei Oxyester (I, II), die zwei Oxyasuren lieferten. Die höherschmelzende wird schwerer dehydratisiert; u. zwar bewährte sich nur die Verwendung von Thionylchlorid in Py. Die α,β -ungesätt. Säure III ließ sich zu *trans*- β -Dekalon oxydieren u. gab bei der Bromaddition neben dem Dibromid das Bromlacton IV. Daß die β,γ -Säure V war, bestätigte die Oxydation des Esters zu *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure. Der Ester der α,β -Säure wurde aus dem Silbersalz oder aus der Säure mit alkoh. HCl gewonnen, der der β,γ -Säure durch partielle Veresterung, was sehr langsam ging, wie bei der α -Methylcyclohexenyllessigsäure. Das β,γ -ungesätt. Keton konnte aus der β,γ -Säure V oder aus Δ^2 -*trans*-Oktalyl-2-aceton durch Methylierung gewonnen werden. Das α,β -ungesätt. Isomere ließ sich wegen der Leichtigkeit der Umwandlung des α,β -Säurechlorids in das β,γ -ungesätt. nur in geringen Mengen als Semicarbazon fassen. Auch das destillierte Säurechlorid aus den I, II entsprechenden Säuren gab mit Methylzinkjodid ein Gemisch von viel α,β -u. wenig β,γ -ungesätt. Keton. — Gleichgewicht u. Beweglichkeit konnte bei den Säuren aus experimentellen Gründen nicht bestimmt werden. Bei gewöhnlicher Temp. lagerten sich die Ester nicht ineinander um, bei 100° erreicht der α,β -(β,γ)-Ester das Gleichgewicht in etwas mehr als 6 (weniger als 3) Stdn.; Beweglichkeit 0,06, Gleichgewicht bei 10% α,β -Form. Beim Keton liegt das Gleichgewicht prakt. ganz auf der β,γ -Seite, da V bei der Behandlung mit Alkoholat seine Eig. nicht änderte. Das α -ständige Methyl hemmt also die tautomere Beweglichkeit stark u. verschiebt das Gleichgewicht nach der β,γ -Seite. Dasselbe war beim System des Cyclohexans schon bekannt.

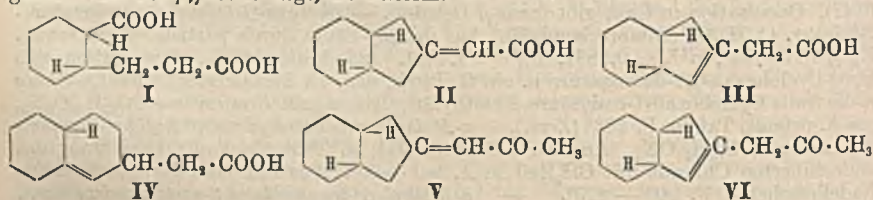
Versuche. 2-Oxy-*trans*-dekalin-2- α -propionsäureäthylester, $C_{15}H_{26}O_3$ (I, II). Aus Dekalon, α -Brompropionester u. Zink in Bzl. Kp.₁₀ 178—180°. 1. Fraktion: Kp.₉ 170—171°



(im Orig. 150—D. Ref.), $d^{19,9}_4 = 1,0227$, $n_D^{19,9} = 1,4811$. 2. Fraktion: Kp., 170—172°, $d^{18,3}_4 = 1,0286$, $n_D^{18,8} = 1,48205$. — 2-Oxy-trans-dekalin-2- α -propionsäure A, $C_{13}H_{22}O_3$. Neben Δ^2 -trans-Octahydronaphthyl-2- β -dekalon (vgl. vorst. Ref.) u. dem folgenden aus I, II mit k. wss.-alkoh. Lauge. Aus Bzl.-PAc. als schwer l. Prod. F. 156—157°. — 2-Oxy-trans-dekalin-2- α -propionsäure B, $C_{13}H_{22}O_3$. Neben dem vorigen; in Bzl.-PAc. leichter l. Aus Bzn. Nadelbüschel, F. 110—114°. — Δ^2 -Oktalin-2- α -propionsäure, $C_{13}H_{20}O_2$ (V). Aus dem rohen Oxyster (I, II) mit Thionylchlorid u. Py. (Kp.₁₀ 156—158°, $d^{17,3}_4 = 0,9895$, $n_D^{19,9} = 1,4841$, Jodaddition 36,7% (10 Min.), 53,7% (60 Min.)); Verseifung mit k. wss.-alkoh. Lauge. Reinigung durch wiederholte partielle Veresterung. Kp., 148 bis 149°; Jodaddition 89%. Amid, $C_{13}H_{21}ON$, aus dem Säurechlorid (Kp.₁₇ 155—156°) mit NH_3 in Ä., aus Bzl.-PAc. Nadelbüschel, F. 133—134°. — trans-Dekahydronaphthyliden-2- α -propionsäure, $C_{13}H_{20}O_2$. Aus der rohen Oxysäure mit Acetanhydrid. Aus Bzn. Krystalle, F. 95—96°. Amid, $C_{13}H_{21}ON$, aus dem undestillierten Säurechlorid, aus Bzl. haarähnliche Nadelbüschel, F. 206—207°. Bromid, $C_{13}H_{20}O_2Br_2$, aus der Säure mit Brom in Chlf., aus Bzl.-PAc., F. 175—176° (Zers.). Bromlacton, $C_{13}H_{19}O_2Br$ (IV), neben dem vorigen, aus Bzl. spindelehnliche Krystallbüschel, F. 145—146° (Zers.). (Die Verb. ist möglicherweise die Δ^2 -Oktalin-(2)- α -brom- α -propionsäure, da sie sich in Bicarbonat löst u. Permanganat entfärbt; sie addiert jedoch kein Brom.) — trans-Dekahydronaphthyliden-2- α -propionsäureäthylester, $C_{15}H_{24}O_2$ (entsprechend III). Aus dem Ag-Salz oder mit alkoh. Salzsäure. Kp.₁₀ 169°, $d^{20}_4 = 0,9918$, $n_D^{20} = 1,4969$, Jodaddition 1,6% (90 Min.) [1. Methode]. Die Exaltation ist überraschend gering (0,42). Ozonisation in Chlf. gibt trans- β -Dekalon. — Δ^2 -trans-Oktalyl-2- α -propionsäure-äthylester, $C_{15}H_{24}O_2$ (entsprechend V). Aus der β,γ -Säure durch partielle Veresterung. Kp.₁₉ 163—164°, $d^{17}_4 = 0,9831$, $n_D^{20} = 1,4821$, Jodaddition 65%. Ozonisation gab trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure u. ein fl. Prod., das mit Permanganat dieselbe Säure u. die trans-Cyclohexan-1-essigsäure-2-methyläthylketon gab. Semicarbazon, $C_{13}H_{22}O_3N_3$, aus A. primat. Tafeln, F. 203° (Zers.). — α -Methyl-trans-dekahydronaphthyliden-2-acetonsemicarbazon, $C_{15}H_{25}ON_3$. Aus der α,β -Säure (III) u. Thionylchlorid; Umsetzung des undestillierten Chlorids mit CH_3ZnJ in Ä. bei -40°. Aus Bzl. oder Methanol scidige Nadelbüschel, F. 209—210°. — α -Methyl- Δ^2 -trans-oktalyl-2-acetonsemicarbazon, $C_{15}H_{25}ON_3$. Aus dem Chlorid der β,γ -Säure (V) (Kp.₁₉ 159—161°) mit Methylzinkjodid; Umsetzung des Ketons (Kp.₁₉ 154—156°) mit Semicarbazidacetat. Aus Bzl. oder Methanol rhomb. Tafeln, F. 194—195°. Entsteht auch neben geringen Mengen des Isomeren, wenn man von der Oxysäure (I, II; Säurechlorid Kp.₂₀ 161—162°) ausgeht, ausschließlich, wenn man das Chlorid der β,γ -Säure vor der Umsetzung destilliert. — α -Methyl- Δ^2 -trans-oktalyl-2-aceton, $C_{14}H_{22}O$. Aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure oder aus Δ^2 -trans-oktalyl-2-aceton mit Na-Pulver in Ä. u. Jodmethyl. Kp.₁₉ 153—154°, $d^{22}_4 = 0,9574$, $n_D^{22} = 1,4912$, Jodaddition 78%. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2139—47. Aug. London, Imperial College.) BERGMANN.

R. S. Thakur, Dreikohlensstoffautomerie in bicyclischen Systemen. 3. Mitt. Vergleich zwischen entsprechenden Derivaten des trans-Hexahydrohydrindens und Cyclopentans. (2. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Von den beiden Hexahydrohydrindenen (HÜCKEL u. FRIEDRICH, C. 1927. I. 1016) ist die cis-Form spannungsfrei, die trans-Form nicht. Wenn die Spannung auf das Verb. der in vorliegender Arbeit untersuchten Verb. von Einfluß ist, müßten sich die Verb. des trans-Hexahydrohydrindens u. die entsprechenden des Cyclopentans wesentlich unterscheiden. Aus trans-Hexahydro-2-hydrindon, das neben 1-Carboxy-trans-cyclohexan-2-propionsäure (I) bei der Oxydation von trans- β -Dekalon entsteht (KANDIAH, C. 1931. II. 560. 565), läßt sich die α,β -ungesätt. Säure II leicht herstellen. Sie bildet sich bei der Acetanhydridbehandlung der mit Zink u. Bromessigester gewonnenen Oxysäure, ebenso bei deren Umsetzung mit Thionylchlorid. Die Oxysäure gibt mit alkoh. Salzsäure — allerdings tritt dabei, besonders bei erhöhter Temp., auch Dehydratisierung ein — den Oxyster, dessen Dehydratisierung — am besten mit Thionylchlorid in Py. — ein Gemisch von β,γ -Ester (42%)

u. α,β -Ester lieferte. Verseifung des Gemischs führte zu viel α,β - u. wenig β,γ -Säure; letztere (III) wurde durch partielle Veresterung isoliert u. schmolz bei 67° . Die von KANDIAH isolierte Verb. vom F. 144° dürfte unreine α,β -Säure gewesen sein. Die β,γ -Verb. tautomerisiert sich z. T. beim Kochen mit wss. Kalilauge, was beweist, daß sie nicht etwa die γ,δ -Verb. (IV) ist (vgl. GOLDBERG u. LINSTAD, C. 1928. II. 2452, u. das folgende Ref.). Reiner β,γ -Ester wird aus der Säure mit alkoh. HCl, reiner α,β -Ester über das Ag-Salz hergestellt. Die β,γ -Verbb. zeigen, wie in der *trans*- β -Dekalinreihe Exaltation der Mol.-Refraktion, was für alle *trans*-Verbb. charakterist. ist. *trans*-Hexahydrohydrindyliden-2-aceton (V) erhält man aus der α,β -Säure (II) wie üblich; die Struktur folgt aus den Konstanten u. der Oxydation zu *trans*-Hexahydro-2-hydrindon. Das β,γ -ungesätt. Keton (VI) konnte nicht erhalten werden, da das undestillierte β,γ -Chlorid mit Methylzinkjodid nur V liefert, obwohl NH_3 -Einw. zum β,γ -Amid führt. Daß nicht während der Rk. Isomerisierung zum α,β -Chlorid eintritt, ergibt sich daraus, daß unumgesetztes Säurechlorid bei der Hydrolyse die β,γ -Säure regeneriert. Die Oxyssäure gibt mit Thionylchlorid, wie erwähnt, kein Säurechlorid (das mit CH_3ZnJ hätte umgesetzt werden können). Das aus dem α,β -ungesätt. Keton V mit Na erhaltene Na-Deriv. gibt bei der Zers. mit Benzoesäure nur in Spuren ein Prod., dessen Semicarbazon bei $178\text{--}181^\circ$ (statt 222°) schmolz, also vielleicht das gesuchte Keton VI war. — Trotz der unvollkommenen Löslichkeit der K-Salze von II u. III lagert sich die β,γ -Säure schon in 4 Stdn. bis zum Gleichgewicht unter den Standardbedingungen um; das System ist also sehr beweglich (Beweglichkeit ca. 6). Das Gleichgewicht liegt bei 90% α,β -Form. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Estern von II u. III nach KON u. LINSTAD (C. 1929. II. 2881) führte zu 98% α,β -Form; dieser Zustand wurde von dem β,γ -Ester aus in 5 Min. erreicht (Beweglichkeit > 5000). Bei den Ketonen konnte die Beweglichkeit nicht bestimmt werden, da VI nicht zugänglich war; das Gleichgewicht liegt vollständig auf der α,β -Seite. Das *trans*-Hexahydrohydrindon ähnelt dem Cyclopentansystem, allerdings nicht so sehr wie das *trans*- β -Dekalin dem Cyclohexan. Die Tatsache, daß bei den Cyclopentansäuren das Gleichgewicht auf der β,γ -Seite liegt, ist abnorm.

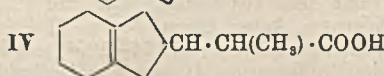
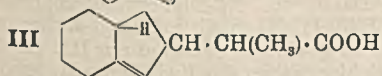
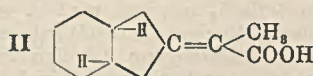
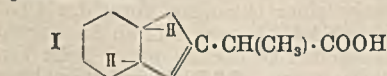


Versuche. *trans*-Hexahydro-2-hydrindon, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Aus *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure (Oxydation von β -Dekalol oder β -Dekalon mit konz. Salpetersäure, aus A., F. $165\text{--}167^\circ$) mit Ba-Hydroxyd. Reinigung über das Semicarbazon, F. 243° , das mit Oxalsäure oder besser verd. Schwefelsäure zers. wird. $\text{Kp}_{.21} 103^\circ$, $d_{20}^{20} = 0,9771$, $n_D^{20} = 1,47633$. — *Azin des trans-Hexahydro-2-hydrindons*, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2$. Neben dem Keton beim Behandeln des Semicarbazons mit h. 50% HCl. Aus Methanol prismat. Tafeln, F. $150\text{--}152^\circ$. — *2-Oxytranshexahydrohydrindonen-2-essigeste*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Aus dem Keton mit Zink u. Bromessigester in Bzl. $\text{Kp}_{.20} 167^\circ$; $d_{20}^{20} = 1,0314$, $n_D^{20,2} = 1,4729$. — *trans-Hexahydrohydrindylidenhexahydro-2-hydrindon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Neben dem vorigen. Aus Bzn. Tafeln, F. $115\text{--}116^\circ$. *Oxim*, $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{ON}$, aus Bzl. Nadeln, F. $211\text{--}212^\circ$. — *trans-Hexahydrohydrindyliden-2-essigsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (II). Aus der Oxyssäure (Verseifung des Esters; aus Bzn. rhomb. Tafeln, F. $87\text{--}88^\circ$) mit Acetanhydrid oder aus dem Oxyester mit P_2O_5 ohne oder mit Bzl., mit POCl_3 oder Thionylchlorid in Bzl. (Jodaddition: $1,30,3^\circ/10$ (10 Min.), d. h. 31% β,γ -Ester; $2,33,7^\circ/10$, d. h. 34% β,γ -Ester; 3. —; $4,41,3^\circ/10$, d. h. 42% β,γ -Ester); Verseifung mit 10% ig. wss.-alkoh. Lauge. Aus Bzn. F. $151\text{--}152^\circ$, Jodaddition $2,2^\circ/10$ (10 Min.). *Dibromid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Bzn. derbe Tafeln, F. 147 bis 148° . *Amid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus dem Chlorid ($\text{Kp}_{.18} 153\text{--}154^\circ$) mit NH_3 -Gas in A., aus Bzl. rhomb. Tafeln, F. $154\text{--}155^\circ$. *Anhydrid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3$, aus dem Chlorid mit h. Sodalsg., aus Bzn. Tafeln, F. $116\text{--}118^\circ$. — *trans-Hexahydroindonen-2-essigsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (III). Aus der Mutterlauge des mit Thionylchlorid in Py. erhaltenen u. verseiften ungesätt. Esters; Reinigung durch partielle Veresterung. Aus n-Hexan Tafeln, F. $66\text{--}67^\circ$. *Dibromid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Bzl.-PAe. rhomb. Platten, F. 135° . *Amid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus dem undestillierten Säurechlorid hergestellt, aus Bzl. seidige Tafeln, F. $160\text{--}161^\circ$. —

trans-Hexahydrohydrindyliden-2-essigsäureäthylester, $C_{13}H_{20}O_2$. Aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. Kp_{10} 158°, $d_{17,4}^{17,9} = 1,0018$, $n_D^{17,9} = 1,4938$, Jodaddition 0,4%. Bei einem zweiten Präparat wurde folgende Jodaddition beobachtet: 1,6% (10'), 3,7% (30'), 75% (60'). — *trans*-Hexahydroindolen-2-essigsäureäthylester, $C_{13}H_{20}O_2$. Aus der β,γ -Säure (III) mit alkohol. Salzsäure. Kp_{12} 133–135°, $d_{17,4}^{17,9} = 0,9884$, $n_D^{17,9} = 1,4760$, Jodaddition 97% (10 Min.). — *trans*-Hexahydrohydrindyliden-2-aceton, $C_{12}H_{18}O$ (V). Aus dem Chlorid der α,β -Säure (II) mit Methylzinkjodid; Reinigung über das Semicarbazon, F. 221–222° (Zers.). Kp_{10} 134°, $n_D^{20} = 1,5047$, $d_{20}^{20} = 0,9738$, Jodaddition 7,7% (10 Min.). Ozonisation in Essigester liefert *trans*-Hexahydrohydrindion-(2) u. *trans*-Hexahydrohomophthalsäure. — Cyclohexan-3,5-dion-1 (2')-spiro-*trans*-hexahydrohydrindion-2-carbonsäureäthylester, $C_{17}H_{24}O_4$. Aus dem vorigen mit Na-Malonester in A. Aus Essigester-Lg. prismat. Nadeln, F. 156–157°. — Cyclohexan-3,5-dion-1 (2')-spiro-*trans*-hexahydrohydrindion, $C_{11}H_{20}O_2$. Aus dem vorigen mit 20%ig. Kalilauge. F. 199 bis 200° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1932. 2147–57. Aug. London, Imperial College.)

BERGMANN.

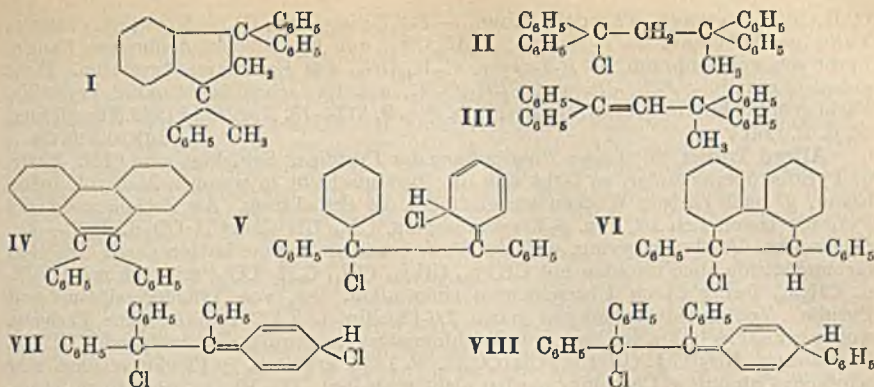
R. S. Thakur, Dreikohlenstoffautomerie in bicyclischen Systemen. 4. Mitt. Die Wirkung einer α -Methylgruppe auf die Tautomerieerscheinungen bei *trans*-Hexahydrohydrindenderivaten. (3. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Synthese der verwendeten Verb. erfolgte wie in den vorstehend referierten Arbeiten, aber ausgehend vom α -Brompropionester statt vom Bromessigester. Hervorzuheben ist, daß die Verseifung des β,γ -Esters (entsprechend I) mit wss.-methylalkohol. Lauge die α,β -Säure (II) u. — als noch unverseiften Anteil — den Methyl ester der α,β -Säure lieferte. Daß die bei milder Hydrolyse erhaltene β,γ -Säure keine α,β -ständige Doppelbindung hat, folgt aus der hohen Jodaddition. Sie enthält jedoch offenbar noch ein ungesätt. Isomeres (s. unten). Das α,β -ungesätt. Keton hat zwar infolge der Störung der Konjugation durch das Methyl eine nur schwache Exaltation der Mol.-Refraktion, aber seine Struktur folgt aus der geringen Jodaddition u. der Oxydation zu *trans*-Hexahydro-2-hydrindion. Das β,γ -ungesätt. Keton aus der Na-Verb. des α,β -ungesätt. zu gewinnen (HUGH u. KON, C. 1930. II. 40) gelang nicht. Die Alkylierung von *trans*-Hexahydrohydrindyliden-2-aceton gab in schlechten Ausbeuten ein Gemisch von α,β - u. β,γ -Keton, deren Semicarbazone nicht getrennt werden konnten. — Während der Jodwert der ins Gleichgewicht umgelagerten α,β -Säure 6% ist, ist er 42% bei der β,γ -Säure. Letztere enthält offensichtlich etwa 25% eines Isomeren, das sich nicht in die α,β -Säure umwandeln läßt, sondern beim Behandeln der „ β,γ -Säure“ mit Lauge zurückbleibt u. über den Ester isoliert werden kann. Es hat eine hohe Jodaddition u. schmilzt bei 88°; es dürfte ihm Formel III oder IV zukommen. — Das Gleichgewicht liegt bei 96% α,β -Form. Auch bei den Estern liegt das Gleichgewicht prakt. ganz auf der α,β -Seite. Da der β,γ -Ester nicht rein dargestellt werden konnte, kann die Beweglichkeit nur geschätzt werden; sie ist ca. 450. Bei den Ketonen ist die Sachlage analog; das α,β -Keton ändert seine Eigg. beim Behandeln mit Alkoholat nicht. Die Methylgruppe verringert die Beweglichkeit der Ester u. verschiebt das Gleichgewicht auf die α,β -Seite (in der *trans*- β -Dekalinreihe auf die β,γ -Seite); dasselbe gilt für die Ester u. steht bezüglich des Gleichgewichts für die Ketone fest (hier ist die Beweglichkeit nicht zu bestimmen gewesen). Auch hier zeigt sich, daß *trans*-Hexahydrohydrindion- u. Cyclopentansystem verschiedener sind als *trans*- β -Dekalin- u. Cyclohexansystem. Ebensovienig wie diese Feststellung ist die hohe Beweglichkeit der *trans*-Hexahydrohydrindenderiv. zu deuten. Auch bei den Säurechloriden ist die Richtung der Umlagerung hier anders als bei den *trans*- β -Dekalin-deriv. Daß von Verb. des Typs $C_{18}H_{14} > C < \frac{X}{Y}$ stets nur ein Isomeres gefaßt wurde, ist ein Beweis für die Annahme von HÜCKEL u. FRIEDRICH (C. 1927. I. 1016), daß das Cyclopentansystem im *trans*-Hexahydrohydrindion symmetr. zum Rest des Mol. angeordnet ist.



Versuche. 2-Oxy- α -methyl-*trans*-hexahydrohydrindion-2-essigsäure, $C_{12}H_{20}O_3$. Aus *trans*-Hexahydro-2-hydrindion mit Zink u. α -Brompropionester in Bzl.; Verseifung des

gebildeten Esters (Kp.₁₅ 163°) mit 10%ig. wäss.-alkoh. Lauge. Aus Bzl. Tafeln, F. 119 bis 120°. *Äthylester*, C₁₁H₂₄O₃, aus dem Ag-Salz oder mit alkoh. HCl dargestellt, Kp.₁₀ 155 bis 156°, $d_{20}^{20} = 1,0196$, $n_D^{20} = 1,4710$. — α -*Methyl-trans-hexahydrohydrindyliden-2-essigsäure*, C₁₂H₁₈O₂ (II). Aus dem vorigen mit Acetanhydrid. Aus Bzl. Nadelbüschel, F. 196 bis 197°, Jodaddition 0,6% (10 Min.). Oxydation mit Permanganat gibt trans-Hexahydro-2-hydrindon. *Methylester*, C₁₃H₂₀O₂, aus dem Silbersalz dargestellt, aus Methanol oder Hexan rhomb. Platten, F. 43—45°. *Amid*, C₁₂H₁₉ON, aus dem Saurechlorid (Kp.₁₀ 163°) mit NH₃-Gas in Ä., aus Bzl. Nadelchen, F. 205°. *Dibromid*, C₁₂H₁₁O₂Br₂, aus Bzl. oder Chlf. F. 182—183° (Zers.). — Mit P₂O₅ in Bzl. oder Thionylchlorid in Py. gibt der Oxyester einen ungesätt. Ester mit 45% Geh. an β,γ -Isomere. Verseifung gab α,β -Säure u. bei nachfolgender partieller Veresterung des Übrigen mit alkoh. Salzsäure ein Prod., das zu 89% aus β,γ -Ester bestand (Kp.₁₀ 135°; $d_{20}^{20} = 0,9776$; $n_D^{20} = 1,47496$) u. bei der Hydrolyse die oben erwähnte Anomalie zeigte. Die bei obiger partieller Veresterung unangegriffen gebliebene Fl. wurde mit k. Bicarbonat geschüttelt; aus ihr wurde (unreine) α -*Methyl-trans-hexahydroindolen-2-essigsäure*, C₁₂H₁₉O₂, Kp.₁₋₂ 154 bis 155° isoliert. In der oben angegebenen Weise wurde aus ihr Δ^3 - oder Δ^8 - α -*Methyl-trans-hexahydroindolen-2-essigsäure* (III oder IV) gewonnen (oder besser durch Behandlung des ins Gleichgewicht umgewandelten β,γ -Esters mit n-Na-Äthylat u. anschließende Hydrolyse). Aus Hexan Nadelbüschel, F. 89—90°. *Amid*, C₁₂H₁₉ON, aus Essigester-Bzn. flache Nadeln, F. 185—186°. — α -*Methyl-trans-hexahydrohydrindyliden-2-essigsäure-äthylester*, C₁₁H₂₂O₂. Aus dem Silbersalz. Kp.₁₀ 154°, $d_{20}^{20} = 1,0014$, $n_D^{20} = 1,4963$, Jodaddition 0,8% (10 Min.). — α -*Äthyl-trans-hexahydroindolen-2-essigsäureäthylester*, C₁₁H₂₀O₂. Aus der β,γ -Säure durch partielle Veresterung. Kp.₁₀ 134°, $d_{20}^{20} = 0,9792$; $n_D^{20} = 1,4748$, Jodaddition 87,8% (10 Min.). Enthält 10% des Esters von III bzw. IV. — α -*Methyl-trans-hexahydrohydrindyliden-2-aceton*, C₁₃H₂₀O. Aus dem Säurechlorid der α,β -ungesätt. Säure II (Kp.₁₀ 163°, F. 40—115° infolge Umwandlung in die Säure an der Luft) mit Methylzinkjodid in Toluol. Reinigung über das *Semicarbazon*, C₁₄H₂₃ON₃, aus Methanol F. 206—208° (Zers.). Kp.₉ 144—148°, $d_{20}^{20} = 0,9839$, $n_D^{20} = 1,5120$, Jodaddition 2,6% (10 Min.). Ozonisation lieferte trans-Hexahydro-2-hydrindon u. sein *Peroxyd*, (C₉H₁₄O₂)_n, aus PAe. farnkrautähnliche Krystalle, F. 194—195° (stürm. Zers.). — *2-Methylcyclohexan-3,5-dion-1(2')-spiro-trans-hexahydrohydrindolen*, C₁₅H₂₂O₂. Aus dem vorigen Keton mit Na-Malonester in A. Aus Bzl.-PAe. Tafeln, F. 164—165°. — *trans-Hexahydrohydrindyl-2-acetonsemicarbazon*, C₁₁H₂₅ON₃. Bei der Einw. von Na u. Benzoesäure auf das α,β -ungesätt. Keton. Aus Methanol Tafeln, F. 180° (nach Sinterung). (Journ. chem. Soc., London 1932. 2157—67. Aug. London, Imperial College.) BERGM.

C. S. Schoepfle und J. D. Ryan, *Das Absorptionsspektrum des Methyl-diphenylchloromethans bei Gegenwart von Zinn-tetrachlorid. Die Darstellung von 9,10-Diphenylphenanthren aus Tetraphenyläthylendichlorid*. Die früher (C. 1930. II. 3402) geäußerte Vermutung, daß die durch SnCl₄ in Bzl. bewirkte Umwandlung von Methyl-diphenylchloromethan in 1,1,3-Triphenyl-3-methylhydrinden (I) über eine chinoide Zwischenstufe verläuft, wird jetzt durch quantitative absorptionsspektroskop. Messungen bewiesen. Die Kurve der Mischung von Methyl-diphenylchloromethan + SnCl₄ läßt sich zwar nicht ganz sicher aufnehmen, weil sich das Chloromethan verändert, aber die Messung in Äthylchlorid zeigte: Die Kurve ist verschieden von der des Chloromethans allein, das seinerseits ebenso dem Triphenylchloromethan ähnelt, wie das Methyl-diphenylcarbinol dem Triphenylcarbinol, sie ähnelt sehr der Kurve für Triphenylchloromethan + SnCl₄ u. für saures Triphenylmethylsulfat. Da der chinoide Charakter des letzteren gesichert erscheint (GOMBERG u. BLICKE, C. 1924. I. 1373; ANDERSON, C. 1931. I. 605), ist auch das Band mit dem Maximum bei 2300 $\mu\mu^{-1}$ der chinoiden Form des Methyl-diphenylchloromethans zuzuschreiben. Beim Stehen der zuerst roten Lsg. seines Gemisches mit SnCl₄ tritt grünrote Farbe auf, infolge Intensivierung des Bandes mit dem Maximum 1660 $\mu\mu^{-1}$, das ähnlich auch von einer benzol. Lsg. von asymm. Diphenyläthylen + SnCl₄ gegeben wird u. möglicherweise einer chinoiden Form des 1,1,3,3-Tetraphenyl-1-chlorbutans (II) zukommt, das durch Addition von HCl an das ungesätt. Dinere (III) des asymm. Diphenyläthylens entstanden zu denken wäre. Beim Vers. II aus dem zugehörigen Carbinol (C₂₃H₂₆O, Darst. aus β,β -Diphenylbutyrylphenon. [KÖHLER, Amer. Chem. Journ. 31 [1904]. 657. 33 [1907]. 558] u. Phenyl-MgBr; aus A. tafelige Prismen, F. 124—125°) mit HCl-Gas zu gewinnen, entstand nur III. Ob die chinoide Form von II oder von Methyl-diphenylchloromethan das Zwischenprod. bei der Bldg. von I ist, läßt sich nicht sicher entscheiden. — Die Bldg. solcher Hydrinden findet ein Analogon in der von 9,10-Diphenylphenanthren (IV) aus Tetraphenyläthylen-



dichlorid u. AlCl_3 in CS_2 oder Bzl. (SCHMIDLIN u. VON ESCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 1153; PRINS, Journ. prakt. Chem. [2] 89 [1914]. 433). Vff. zeigen, daß das Aluminium- durch Zinntetrachlorid ersetzt werden kann in solchen Lösungsm., die die Chinoidisierung begünstigen (so daß entgegen PRINS keine intramolekulare FRIEDL-CRAFTSsche Rk. vorliegt), u. nehmen an, daß sich zunächst V bildet, das zu VI HCl abspaltet, worauf nochmalige HCl -Abgabe zu IV führt — oder daß gleichzeitig beide Ringe chinoid werden u. HCl abspalten. Die Bldg. chinoider Zwischenphasen erhellt auch aus der intensiven Purpurfarbe, die das Chlorid in Chlf. mit SnCl_4 zeigt, u. die an die Farbe des Tetra-*p*-dimethylamidotetraphenyläthylendichlorids erinnert (KEHRMANN, C. 1927. II. 2190; RECSEI, C. 1928. I. 35; MADELUNG u. OBERWEGNER, C. 1928. I. 910). IV bildet sich über die farbige Zwischenstufe mit SnCl_4 in Äthylchlorid, Chlf., Nitrobenzol u. Benzonitril, nicht dagegen in Bzl., CS_2 u. CCl_4 , in denen auch keine Farbe auftritt. Auch die Bldg. von 4-Phenyltetraphenyläthylen aus Tetraphenyläthylendichlorid u. Phenyl-MgBr kann über eine (*para*-) chinoiden Zwischenstufe VII erklärt werden, die sich zu VIII umsetzt, worauf Stabilisierung zu 1,1,2-Triphenyl-1-chlor-2-biphenyläthan u. HCl -Abspaltung eintritt. Auch aus Tetraphenyläthylen u. Brom entsteht in Chlf. bei -40° in Ggw. von SnCl_4 IV, so daß angenommen werden muß, daß sich zum mindesten intermediär das bisher als nicht existenzfähig betrachtete Dibromid des Tetraphenyläthylens gebildet haben muß. — Im Versuchsteil wird noch mitgeteilt, daß aus dem II entsprechenden Carbinol in Eg. mit etwas konz. H_2SO_4 gleichfalls III entsteht, ohne Eg. in 25% Ausbeute I, im übrigen asymm. Diphenyläthylen u. etwas III. Da das Buten III mit konz. Schwefelsäure sich innerhalb 48 Stdn. nicht in das Hydrinden I umwandelt, muß letzteres diesfalls aus dem Carbinol direkt, nicht über das Buten III entstehen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3687—94. Sept. 1932. Ann Arbor, Michigan, Univ.) BERGMANN.

Paresh Chandra Dutta, Damodar Prasad und Satish Chandra De, Vom Phenanthrenchinon abgeleitete Farbstoffe: Fluorenophenanthrazine. Im Anschluß an die Unters. von DUTT u. Mitarbeitern (C. 1922. I. 96. 1923. I. 539) haben Vff. Phenanthrenchinon u. seine Derivv. mit 1,2-Diaminofluoren zu *Fluorenophenanthrazinen* kondensiert. Diese färben Wolle tiefer als die entsprechenden Phenanthrophenazine u. Phenanthronaphthazine, lösen sich in konz. H_2SO_4 tief blau u. werden daraus durch W. unverändert gefällt, eignen sich also zum Färben von Wolle aus saurem Bad; sie schm. hoch u. sind wl. in A. u. Eg.

Versuche. Fluorenophenanthrazin, $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Je 1 Mol. Phenanthrenchinon u. 1,2-Diaminofluoren in Eg. 1 Stde. gekocht, Nd. mit Eg. u. A. gewaschen. Aus Nitrobenzol braune Nadeln, F. 279—280°. Färbt Wolle gelb. — Darst. der folgenden Verb. analog, nur der 2- u. 4-Aminoverbb. in absol. A. In den Namen ist F = Fluoreno, p = phenanthrazin. Alle Verb. schm. über 290° . — *F-2-nitro-p*, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, aus Pyridin schokoladenbraune Nadeln. Färbt schokoladenbraun. — *F-4-nitro-p*, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, aus Pyridin grünlichbraun, krystallin. Färbt tief braun. — *F-2,7-dinitro-p*, $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln. Färbt gelb. — *F-4,5-dinitro-p*, $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, aus Pyridin schokoladenbraune Nadelchen. Färbt schokoladenbraun. — *F-2-brom-p*, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$, aus Eg. braun, krystallin. Färbt braun. — *F-2-amino-p*, $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_3$, aus Pyridin mkr. braune Nadeln. Färbt schokoladenbraun. — *F-4-amino-p*,

$C_{27}H_{17}N_3$, wie voriges. Färbt tief braun. — *F-2,7-diamino-p*, $C_{27}H_{18}N_4$, wie die vorigen. Färbt gelblichbraun. — *F-2-oxy-p*, $C_{27}H_{16}ON_2$, aus Eg. schokoladenbraune Nadeln. Färbt schokoladenbraun. — *F-4-oxy-p*, $C_{27}H_{16}ON_2$, aus Eg. braun, kristallin. Färbt grünlichbraun. — *F-2,7-dioxy-p*, $C_{27}H_{16}O_2N_2$, aus Eg. schokoladenbraun, kristallin. Färbt grünlichbraun. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 211—13. April/Mai 1932. Muzafferpur, G. B. B. Coll.) LINDENBAUM.

Alfred Treibs, *Eine neue Ringspaltung des Pyridins*. Schichtet man Chlf., NaOH u. Pyridin übereinander, so färbt sich die Pyridinschicht in wenigen Min. rot, später braun, u. nach einigen Wochen verschwindet die Schichtung. Als Zerfallsprod. des Pyridins lassen sich HCN u. β -Vinylacrylsäure, $CH_2:CH:CH:CO_2H$, F. 71—72°, nachweisen. Ausbeute gering, weil die Säure sehr zur Polymerisation neigt. Die Rotfärbung wurde auch erhalten mit $CHBr_3$, CHJ_3 , CCl_4 , $C_6H_5 \cdot CCl_3$, schwach mit CH_2Cl_2 u. CH_2J_2 , ferner durch Übersichten einer alkal. Lsg. von Trichloressigsäure mit Pyridin. Von Pyridinhomologen geben 2,6-Lutidin u. 2,4,6-Kollidin keine Färbung, wohl aber α -Picolin, u. im Vers. mit Trichloressigsäure wurden als Spaltprod. HCN u. Sorbinsäure, $CH_3:CH:CH:CH:CH:CO_2H$, F. 133°, erhalten. γ -Picolin reagiert sehr schwach; Chinolin u. Chinaldin werden nicht gespalten. Die Rk. ist wohl so zu formulieren: $C_5H_5N + CHCl_3 + 5 NaOH = C_5H_5O_2Na + NaCN + 3 NaCl + 3 H_2O$. Wahrscheinlich lagert sich ein Zwischenprod. der Verseifung des Chlf. zu $H \cdot CO_2H$ an den Pyridin-N an, u. dann sprengt das Alkali den Ring auf. Die intermediäre Bldg. von Glutacondialdehyd ist unwahrscheinlich. — Bei den Verss. wurden etwa die berechneten Mengen verwendet, NaOH in 15%_{ig} Lsg. Dauer 1—7 Monate; dann angesäuert, ausgeäthert u. ohne Erwärmen verdampft. (LIEBIGS Ann. 497. 297—301. 2/9. 1932. München, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Upendranath Brahmachari und Jnanendra Mohan Das-Gupta, *Untersuchungen über Chinolinverbindungen*. VII. (VI. vgl. C. 1932. I. 3064.) Vff. haben das in der VI. Mitt. beschriebene 6-Methoxy-8-[β -aminoisopropylamino]-chinolindihydrochlorid äthylirt, in der Erwartung, daß diese dem Plasmochin noch ähnelichere Verb. gegen Malaria wirksam sein würde. Einige analoge Verbb. u. andere Derivv. des 8-Amino-chinolinis wurden dargestellt.

Versuche. 6-Methoxy-8-[β -diäthylaminoisopropylamino]-chinolindihydrochlorid, $C_{17}H_{27}ON_3Cl_2$. Oben genanntes Amindihydrochlorid in W. gel., mit Soda die Base gefällt, C_2H_5J zugegeben, 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf W.-Bad erhitzt, Öl ausgeäthert, Ä.-Lsg. über K_2CO_3 getrocknet u. mit HCl-Gas gefällt. Aus absol. A. gelb, kristallin, F. 175°, ll. in W. — 6-Methoxy-8-[β -dimethylaminoisopropylamino]-chinolindihydrochlorid, $C_{15}H_{23}ON_3Cl_2$. Mit CH_3J . Gelblichbraun, kristallin, F. 180°. — Darst. der folgenden Verbb. analog. — 8-[β -Dimethylaminoisopropylamino]-chinolindihydrochlorid, $C_{14}H_{21}N_3Cl_2$, gelblichbraunes Pulver, F. 200—205°. — 6-Methylderiv., $C_{15}H_{23}N_3Cl_2$, F. 210°. — 2-Methyl-6-methoxyderiv., $C_{16}H_{25}ON_3Cl_2$, F. 218°. — 8-[β -Oxypropylamino]-chinolinhydrochlorid, $C_{12}H_{15}ON_2Cl$. 1. 8-[Allylamino]-chinolinhydrochlorid (VI. Mitt.) mit rauchender HBr ca. 30 Min. auf W.-Bad erhitzt, überschüssigen HBr verdampft, alkalisiert, gefälltes 8-[β -Brompropylamino]-chinolin ausgeäthert, aus A. gereinigt, mit wss. Sodalsg. 3—4 Stdn. gekocht, ausgeäthert u. mit HCl gefällt. 2. Aus 8-Aminochinolin u. Chlorisopropylalkohol (Konst.-Beweis). Aus A., F. 170—172°. — 6-Äthoxyderiv., $C_{14}H_{19}O_2N_2Cl$. Analog. F. 165°, durch W. hydrolysiert. — 8-[Lactylamino]-chinolinhydrochlorid, $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$. 8-Aminochinolin u. Milchsäureäthylester 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 130° erhitzt, verd. HCl zugesetzt, mit Ä. gewaschen, Filtrat alkalisiert u. ausgeäthert, in die Ä.-Lsg. HCl geleitet. Aus A. gelb, kristallin, F. 182—185°, durch W. hydrolysiert. Entsteht auch durch 2-std. Erhitzen von 8-Aminochinolinlactat auf 175°. — 6-Äthoxyderiv., $C_{14}H_{17}O_2N_2Cl$, F. 177°, sonst wie voriges. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 207 bis 209. April/Mai 1932. Calcutta, BRAHMACHARI Res. Inst.) LINDENBAUM.

M. Godéhot und M. Mousseron, *Beitrag zur Kenntnis von substituierten Piperazinen*. IV. *Untersuchung der stereoisomeren Bispentamethylenpiperazine*. (III. vgl. C. 1932. II. 1023.) Als Ausgangsmaterial diente Cycloheptanon. Darst. durch Zers. von Thoriumsuberat bei 350° im Vakuum nach dem Verf. von RUZICKA u. BRUGGER (C. 1926. I. 3031) u. Isolierung mittels des Semicarbazons (F. 163—164°). Kp_{760} 180°. — α -Chlorcycloheptanon. Durch Chlorieren des vorigen in Ggw. von $CaCO_3$ u. Ausäthern. Kp_{760} 98—100°. — Bispentamethylenpiperazin, $C_{14}H_{29}N_2$. Voriges in absol. A. unter Kühlen langsam mit NH_3 gesätt., 15 Tage stehen gelassen, NH_4Cl abgesaugt, A. abdest., in verd. HCl gel., mit Ä. gewaschen, mit KOH gefällt u. ausgeäthert. Aus Aceton hellgelbe Prismen, F. 137—138°. In A. das Pikrat, $C_{26}H_{23}O_7N_5$, aus A. Chloro-

platinat, $(C_{14}H_{21}N_2)_2PtCl_6$. In A. mit HCl-Gas das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{21}N_2Cl$, $2H_2O$, aus W. — Das Pyrazin wird durch Na in A. oder Amylalkohol nicht hydriert. — *Bis-pentamethylenpiperazine*. Pyrazin in Eg. mit Pt hydriert (ziemlich schnelle Aufnahme von $3H_2$), Eg. im Vakuum abdest., in W. gel., mit NaOH alkalisiert, Filtrat von etwas Pyrazin mit HCl angesäuert, $NaNO_2$ zugegeben, Prod. aus absol. A. fraktioniert kristallisiert, Fraktionen aus CH_3OH umkristallisiert. Erhalten 3 *Dinitrosoderiv.*, $C_{14}H_{21}O_2N_4$, das erste Zers. gegen 230° , swl. in A., das zweite Prismen, F. 186—187°, wl. in A., das dritte Nadeln, F. 148—149°, ll. in A. Dieselben lieferten durch 1-std. Erhitzen mit HCl, Aufnehmen mit W., Alkalisieren, Ausäthern u. Umlösen aus Aceton 3 stereoisomere Basen, der Reihe nach F. 74—75, 100—101 u. 58—59°. — α -*Bis-pentamethylenpiperazin*, $C_{14}H_{26}N_2$, aus absol. A., F. 74—75°, meist ll., stark hygroskop. *Chloroplatinat*, $C_{11}H_{26}N_2$, $2HCl$, $PtCl_4$. — β -*Bis-pentamethylenpiperazin*, $C_{14}H_{26}N_2$, aus Aceton Prismen, F. 100—101°, nicht hygroskop., sehr bitter, swl. in W. *Pikrat*, $C_{26}H_{32}O_{14}N_8$, aus A. gelbe Nadeln, F. 165°. *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{26}N_2$, $2HCl$, $PtCl_4$, aus W. Nadeln, Zers. gegen 250° . Mit HCl-gesätt. A. das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{26}N_2$, $2HCl$, $8H_2O$, aus W. Prismen, kein F. Vom *Urat* löst sich 1 Teil in 1510 Teilen W. von 15° . — γ -*Bis-pentamethylenpiperazin*, $C_{14}H_{26}N_2$, F. 58—59°, meist ll., wl. in W., hygroskop., bitter, an der Luft CO_2 anziehend. *Pikrat*, $C_{26}H_{32}O_{14}N_8$, aus A. Nadeln, Zers. gegen 220° . *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{26}N_2$, $2HCl$, $PtCl_4$, aus W., Zers. gegen 230° . *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{26}N_2$, $2HCl$, $8H_2O$, aus W., Zers. gegen 250° . Vom *Urat* löst sich 1 Teil in 24,6 Teilen W. von 15° . Die Base löst also Harnsäure besser als Piperazin selbst (47 Teile W.). — Es wurden auch Verss. zur Synthese des Bis-hexamethylenpyrazins ausgeführt. Nach RUZICKA u. BRUGGER (l. c.) dargestelltes *Cyclooctanon* besaß die von GODCHOT u. CAUQUIL (C. 1931. I. 3673) angegebenen Eigg. Durch Chlorieren wie oben das α -*Chlorderiv.*, $C_8H_{13}OCl$, Kp., 96—98°, D.¹⁵ 1,1370, $n_D^{14,5}$ 1,4933, M_D = 41,36 (ber. 41,82). Dieses lieferte mit NH_3 wie oben ein nicht kristallisierendes Prod., welches sich auch im Dunkeln stark bräunte, keine Salze gab u. Au- u. Pt-Salze reduzierte, also analog den Prodd. aus Cyclopentanon, m- u. p-Methylcyclohexanon. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 774—82. Juni 1932.) LINDENBAUM.

M. Mousseron, *Beitrag zur Kenntnis von substituierten Piperazinen. V. Aminoalkohole*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences (mit GODCHOT) vgl. C. 1932. I. 2182. Nachzutragen ist: Durch Übertragung der Kondensation des Piperazins mit o-Chlorcyclohexanol bzw. Cyclohexenoxyd auf o-Chlorcyclopentanol, -cycloheptanol, -cyclooctanol u. Indenbromhydrin bzw. die entsprechenden Cycloenoxyde hat Vf. weitere cycl. Aminoalkohole synthetisiert. Die Trennung der gleichzeitig gebildeten Piperazinmono- u. -disubstitutionsprodd. erfolgte meist auf Grund der größeren W.-Löslichkeit der Monoderiv. u. kann auch durch Überführung letzterer mit CS_2 in die Dithiocarbamidsäuren bewirkt werden.

o-Chlorcyclopentanol. Aus Cyclopentan u. Chlorharnstoff. Kp., 30 80°. — *Cyclo-pentenoxyd*. Aus vorigem in A. mit KOH-Pulver. Kp., 30 102—103°. — Aminoalkohole: 1. In 20 g geschmolzenes Piperazinhydrat 5 g o-Chlorcyclopentanol eingetragen, am Kühler 3 Stdn. auf ca. 140° erhitzt, W. u. Piperazin durch Vakuumdest. entfernt, in verd. HCl gel., Filtrat mit KOH alkalisiert, nach 12 Stdn. ausgefallenes Dideriv. abfiltriert (ca. 1 g). Alkal. Lsg. mit Dampf dest., Destillat mit $HgCl_2$ versetzt, Nd. mit konz. KOH dest., Destillat (Monoderiv.) über festem KOH aufzufangen u. ausgeäthert (2 g). — 2. Mit Cyclopentenoxyd wie vorst., aber bei ca. 100° . Ausbeute an Dideriv. sehr gering, an Monoderiv. ca. 35%. — Kondensation in sd. Toluol ergab nur das Monoderiv., aber mit schlechter Ausbeute. — *N*-[Cyclopentanol-(2')]piperazin, $C_9H_{16}ON_2$, aus absol. A. Nadeln, F. 83—84°, ll., stark hygroskop., auf der Zunge schwach anästhesierend. In A. das *Pikrat*, $C_{15}H_{21}O_8N_5$. In A. mit CS_2 die *Dithiocarbamidsäure*, $C_{10}H_{16}ON_2S_2$, Zers. gegen 200° . *Chloroplatinat*, $C_9H_{16}ON_2$, $2HCl$, $PtCl_4$, gelbes Pulver, Zers. gegen 250° . *Chloromercurat*, $C_9H_{16}ON_2$, $2HCl$, $2HgCl_2$. Mit HCl-gesätt. A. das *Hydrochlorid*, $C_9H_{16}ON_2$, $2HCl$, $3H_2O$, aus W. Prismen, Zers. gegen 230° . — 1,4-Di-[cyclopentanol-(2')]piperazin, $C_{14}H_{26}O_2N_2$, aus absol. A. Prismen, F. 202—203°, nicht hygroskop., sehr schwach anästhesierend. *Pikrat*, $C_{20}H_{29}O_9N_5$. *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{26}O_2N_2$, $2HCl$, $PtCl_4$, gelbe Nadelchen, Zers. gegen 250° . *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{26}O_2N_2$, $2HCl$, $3H_2O$, aus W. Plättchen, Zers. gegen 200° . — Darst. von o-Chlorcyclohexanol u. Cyclohexenoxyd nach GODCHOT (C. 1923. III. 372). Kondensation derselben mit Piperazin wie oben, des Oxyds bei 130° . Aus je 1 Mol. Monoderiv. u. Cyclohexenoxyd entstand quantitativ das Dideriv. — *N*-[Cyclohexanol-(2')]piperazin, $C_{10}H_{20}ON_2$, vgl. kurzes Ref.; ausgesprochen anästhesierend. *Chloroplatinat*, $C_{10}H_{20}ON_2$, $2HCl$, $PtCl_4$,

Zers. gegen 250°. *Chloromercurat*, $C_{10}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl, 2HgCl_2$. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl, H_2O$, aus W. — *1,4-Di-[cyclohexanol-(2')]piperazin*, $C_{10}H_{30}O_2N_2$, vgl. kurzes Ref.; deutlich anästhesierend. *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, Plättchen, Zers. 270°. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot 2HCl, 4H_2O$, Pulver, Zers. gegen 240°. — *2,5-Dimethylpiperazin* u. *o-Chlorcyclohexanol*, wie oben kondensiert, lieferten *1,4-Di-[cyclohexanol-(2')]2,5-dimethylpiperazin*, $C_{18}H_{34}O_2N_2$, aus A. Krystalle, F. 225°. *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{34}O_2N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, orange, kristallin, Zers. gegen 260°. Das Monoderiv. konnte nicht erhalten werden, auch nicht mit Cyclohexenoxyd. *Tetramethylpiperazin* (F. 70°) u. *Bistetramethylenpiperazin* (F. 133°) reagierten überhaupt nicht; sie bilden auch keine Dithiocarbamidsäuren (ster. Hinderung). — Kondensation von Piperazin mit *o-Chlorcyclohexanon* vgl. kurzes Ref. Nach Entfernung des Piperazins in verd. HCl gel., mit NaOH alkaliisiert, Öl in A. aufgenommen u. mit CS_2 versetzt; Ausfall des Monoderiv. als Dithiocarbamidsäure; aus dem Filtrat mit HCl-Gas das Hydrochlorid des Dideriv. — *N-[Cyclohexanon-(2')]piperazin*, $C_{10}H_{18}ON_2$. *Chloroplatinat*, ($C_{10}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$), $PtCl_4$, gelbes Pulver, Zers. gegen 210°. — *1,4-Di-[cyclohexanon-(2')]piperazin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. *Pikrat*, $C_{22}H_{28}O_9N_3$, Zers. gegen 140°. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{26}O_2N_2 \cdot 2HCl$, Nadeln, F. 185°. *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{26}O_2N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$. — *Stereoisomeres N-[Cyclohexanol-(2')]piperazin*, $C_{10}H_{20}ON_2$, vgl. kurzes Ref. *Chloroplatinat*, $C_{10}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, braune Krystalle, Zers. gegen 225°.

o-Chlorcycloheptanol. Cycloheptanon (vorst. Ref.) mit Na u. A. reduziert, Alkohol mit sd. Phthalsäureanhydrid zu Cyclohepten dehydratisiert, dieses mit Chlorharnstoff umgesetzt. Kp.₁₈ 96—98°. — *Cycloheptenoxyd*. Aus vorigem wie oben. Kp.₂₀ 161°. — Aus diesen Verb. wie oben (bei 180°): *N-[Cycloheptanol-(2')]piperazin*, $C_{11}H_{22}ON_2$, aus A. Nadeln oder Rhomben, F. 41—42°, ll., stark hygroskop., sublimierbar, stark anästhesierend. *Pikrat*, $C_{11}H_{22}ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, aus A. Platten, Zers. 225°. *Dithiocarbamidsäure*, $C_{11}H_{22}ON_2S_2$, Zers. 235°. *Chloroplatinat*, $C_{11}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$. *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl, 4H_2O$, aus W. Prismen, F. 220°. — *1,4-Di-[cycloheptanol-(2')]piperazin*, $C_{18}H_{34}O_2N_2$, aus A. Rhomben, F. 78—79°, schwach hygroskop., deutlich anästhesierend. *Pikrat*, $C_{18}H_{34}O_2N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{34}O_2N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{34}O_2N_2 \cdot 2HCl, 6H_2O$, aus W. Plättchen, Zers. 225°. — *o-Chlorcyclooctanol*. Aus Cycloocten (GODCHOT u. CAUQUIL, C. 1928. I. 488) u. Chlorharnstoff Kp.₂₀ 128—130°. — *Cyclooctenoxyd*. Aus vorigem wie oben, besser aus Cycloocten nach GODCHOT u. CAUQUIL (C. 1931. I. 3673). — Aus Piperazin u. vorigem bei 200° das Mono- u. Dideriv.; aus Piperazin u. vorigem nur das Monoderiv.; aus diesem u. vorigem glatt das Dideriv. — *N-[Cyclooctanol-(2')]piperazin*, $C_{12}H_{24}ON_2$, aus A. seidige Nadeln, F. 38—39°, ll. in W., sehr hygroskop., ziemlich stark anästhesierend. *Pikrat*, $C_{12}H_{24}ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, aus A. gelbe Nadeln, Zers. gegen 250°. *Dithiocarbamidsäure*, $C_{12}H_{24}ON_2S_2$, Zers. gegen 220°. *Chloroplatinat*, $C_{12}H_{24}ON_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, Zers. 260°. — *1,4-Di-[cyclooctanol-(2')]piperazin*, $C_{20}H_{38}O_2N_2$, mkr. Krystalle, F. 84—85°, anästhesierend. *Pikrat*, $C_{20}H_{38}O_2N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, aus A. Nadeln, Zers. gegen 270°. *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{38}O_2N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, Zers. 270°. — *Indenbromhydrin [2-Bromindanol-(I)]*. Nach POPE u. READ (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 578). Aus A. Nadeln, F. 130°. — *Indenoxyd*. Aus vorigem mit KOH-Pulver in Ä. Kp.₁₈ 113 bis 115°, zu Prismen von F. 30° erstarrend. — Aus beiden Verb. mit Piperazin bei 160° nur das Monoderiv.; aus diesem u. Indenoxyd das Dideriv. — *N-[Indanol-(I')]piperazin*, $C_{13}H_{18}ON_2$, aus Ä. u. A. Tafeln, F. 72—73°, l. in W., etwas hygroskop., schwach anästhesierend. *Pikrat*, $C_{13}H_{18}ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, aus A. gelbe Nadeln, Zers. gegen 240°. *Dithiocarbamidsäure*, $C_{13}H_{18}ON_2S_2$, Zers. gegen 220°. *Chloroplatinat*, $C_{13}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, gelbes Pulver, Zers. gegen 245°. — *1,4-Di-[indanol-(I')]piperazin*, $C_{22}H_{26}O_2N_2$, kristallin, Zers. gegen 200°, zvl., nicht anästhesierend. *Pikrat*, $C_{22}H_{26}O_2N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. *Chloroplatinat*, $C_{22}H_{26}O_2N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 782—807. Juni 1932. Montpellier, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

Michel Polonovski, *Die Aminoxyde der Alkaloide: die Genalkaloide*. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 20. 727—36. 1931. — C. 1930. II. 1704.) WILLST.

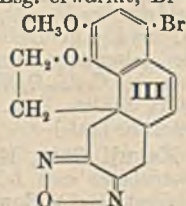
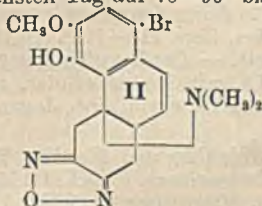
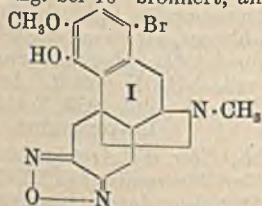
G. Malquori, *Über die Adsorption einiger Alkaloide durch anorganische Adsorbentien*. Vf. untersuchte die Adsorption von Nicotin, Kaffein u. bas. Chininhydrochlorid aus wss. Lsgg. an Silicagel, Gelen von $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ u. $Cr(OH)_3$. Es findet bei gewöhnlicher Temp. beträchtliche Adsorption statt, die mit der Natur des Adsorbens u. des Alkaloids variiert. Während z. B. Silicagel Nicotin gut adsorbiert, ist dies mit bas. Chininhydrochlorid nicht der Fall. Der Gang der Adsorption folgt der FREUNDLICHschen Regel. (Annali Chim. appl. 22. 448—55. Juni 1932. Rom, Univ.) FIEDLER.

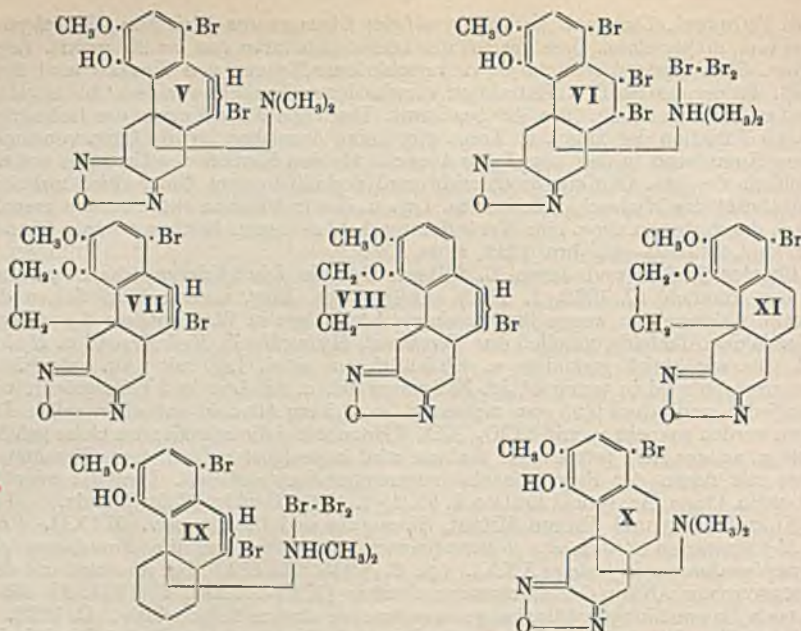
G. Malquori, *Untersuchungen über wäßrige Lösungen von basischem Chininhydrochlorid und Athylurethan*. Der Verlauf der Löslichkeitskurve von bei 20° gesätt. Lsgg. von bas. Chininhydrochlorid in Ggw. verschiedener Mengen von Urethan wird festgestellt. Ferner werden D. u. Refraktion verschiedener Gemische von bas. Chininhydrochlorid u. Urethan bei 20, 30 u. 40° bestimmt. Der Verlauf der Kurven der Refraktion u. D. als Funktion der Temp. u. Konz. gibt keine Anzeichen für die Bldg. von molekularen Komplexen in den Lsgg. Die Ursache für den Einfluß des Urethans auf die Löslichkeit des bas. Chininhydrochlorids muß deshalb in dem Unterschied zwischen der Aktivität des Hydrochlorids in wss. Lsg. u. der in Urethan enthaltenen gesucht werden, durch dessen Ggw. eine Veränderung des Lösungsm. bestimmt wird. (Annali Chim. appl. 22. 440—48. Juni 1932. Rom, Univ.) FIEDLER.

Charles F. Poe und **Jesse E. Sellers**, *Optische Identifizierung des Strychnins*. Von den kürzlich (C. 1932. I. 1667) auf ihre opt. Eigg. untersuchten Salzen des Strychnins eignen sich wegen ihrer geringen Löslichkeit in W. besonders 4 zum opt. Nachweis des Alkaloids, nämlich das Perchlorat, Hydrochlorid, Hydrobromid u. Hydrojodid. Die wie üblich gereinigte u. schließlich aus alkal. Lsg. mit Chlf. extrahierte Substanzprobe wird in wenig 5%ig. Essigsäure gel. u. die Lsg. in 4 Teile geteilt, von denen jeder wenigstens 0,25 cem messen u. ca. 0,5 mg Alkaloid enthalten soll. Die Proben werden gekocht u. mit KClO₄, KCl, KBr oder KJ die betreffenden Salze gefällt, isoliert u. an der Luft getrocknet. Sodann wird in geeigneten Ölen, deren Brechungsindices mit denen der Strychninsalze zusammenfallen, auf evtl. Identität geprüft. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 69. 15/1. 1932. Boulder [Color.], Univ.) LB.

Kakuji Goto und **Shingo Mitsui**, *Sinomenin und Disinomenin*. XXXII. Über den Hofmannschen Abbau des 1-Bromsinomeninondioxims und die Bromierung der Sinomeninonfurazanderivate. (XXXI. vgl. C. 1932. II. 382.) Im Anschluß an den Hofmannschen Abbau des Sinomeninondioxims (XXVII. Mitt., C. 1931. II. 2998; hier noch Sinomeninhydratdioxim genannt) wurde dessen 1-Bromderiv. (C. 1930. I. 2743) derselben Rk. unterworfen u. gefunden, daß diese analog verläuft. Das Dioxim liefert mit KOH I, welches auch durch Bromieren des Sinomeninonfurazans (I. c.) erhältlich ist. Das Dioximjodmethylat wurde über II zu III abgebaut. II wird durch Bromieren des Des-N-methylsinomeninonfurazans (IV; I. c.) nur mit geringer Ausbeute erhalten, weil anscheinend auch die Doppelbindung angegriffen wird. Denn IV liefert mit 2 Br₂ V, in welchem sich das 2. Br-Atom an C₉ oder C₁₀ befindet. Durch Einw. von 3 Br₂ auf IV entsteht das Perbromid VI, welches durch Aceton oder SO₂ zu V debromiert wird. Dagegen gelingt die Überführung von V in VI nicht, ein Beweis, daß in VI 2 Br an der Doppelbindung addiert sind. — Durch Hofmannschen Abbau von V erhält man VII, desgleichen aus Dehydro-1-thebenonketon-(7)-furan (I. c.) mit 2 Br₂, wogegen mit 1 Br₂ das von III verschiedene VIII entsteht. III u. VIII lassen sich zu VII bromieren. — Daß in obigen Verbb. das 2. Br-Atom nicht im hydrierten Kern (an C₅ oder C₆) steht, folgt schon daraus, daß VII gegen sd. methylalkoh. KOH oder Ag-Acetat in sd. Eg. beständig ist. — Um die Wrkg. des Furazanringes kennen zu lernen, haben Vff. erstens Des-N-methyl-demethoxydesoxodihydrosinomenin (XXIII. Mitt., C. 1931. II. 2998) mit 3 Br₂ bromiert u. das Perbromid IX erhalten, welches, abweichend von VI, nur 5 Br enthält (das freie Amin entsprechend nur 2 Br). Der Unterschied ist wohl auf die Furazangruppe zurückzuführen. Zweitens haben Vff. Dihydrodes-N-methylsinomeninonfurazan (XXVII. Mitt.) mit 1, 2 u. 3 Br₂ bromiert u. jedesmal X erhalten; das überschüssige Br vermindert nur die Ausbeute infolge Oxydation. X kann leicht zu XI abgebaut u. letzteres auch aus 1-Thebenonketon-(7)-furan (I. c.) erhalten werden.

Versuche. 1-Bromsinomeninonfurazan, C₁₈H₂₀O₃N₂Br (I). 1. Durch 1-std. Kochen von 1-Bromsinomeninondioxim mit 16,5%ig. KOH. 2. Sinomeninonfurazan in Eg. bei 16° bromiert, am nächsten Tag auf 70—90° bis zur Lsg. erwärmt, Br mit



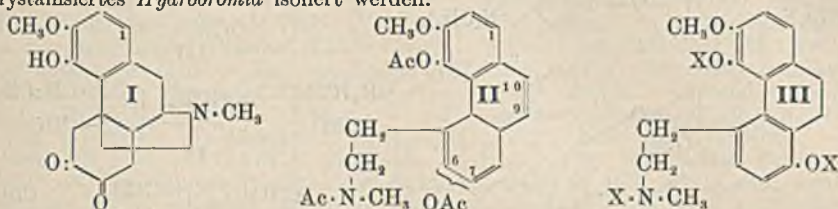


Na_2SO_3 entfernt, mit Chlf. extrahiert. Aus sd. sehr verd. HCl + konz. NaOH Prismen, Zers. 262° . — *1-Bromsinomeninondioximjodmethylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3\text{BrJ}$, Zers. 254° . — *Des-N-methyl-1-bromsinomeninonfurazan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$ (II). 1. Aus vorigem mit sd. $16,5\%$ ig. KOH . 2. Aus IV u. 1 Br_2 -Prismen, Zers. 225° . Mit konz. H_2SO_4 orangerot. — *Des-N-methyl-1,9(?)-dibromsinomeninonfurazan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_2$ (V). 1. Aus IV u. 2 Br_2 ; nach Stehen über Nacht kurz auf 100° erhitzt, im Vakuum verdampft, in Aceton gel., mit verd. NH_4OH gefällt. 2. VI mit Aceton stehen gelassen oder $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. 3. VI in W. suspendiert, SO_2 eingeleitet, Hydrobromid in CH_3OH mit NH_4OH zerlegt. Aus CH_3OH Prismen, Zers. 212° . In H_2SO_4 orangegelb, dann braun. — *Perbromid des Des-N-methyl-1-bromsinomeninonfurazandibromids*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_6$ (VI). Bei 15° bromiert, auf 40° , dann 90° erwärmt. Goldgelbe Säulen, Zers. 146° . Mit H_2SO_4 blutrot, dann violettrot. — *1-Bromdehydro-1-thebenonketon-(7)-furazan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (III). II in sd. CH_3OH in das ölige Jodmethylat übergeführt, dieses mit $16,5\%$ ig. KOH gekocht. Aus h. Eg. + W., F. 191° . — *9(?) -Bromdehydro-1-thebenonketon-(7)-furazan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (VIII), erst amorph, durch Rühren mit Aceton Tafeln, F. $152-153^\circ$. Mit H_2SO_4 gelb bis gelblichgrün. — *1,9(?) -Dibromdehydro-1-thebenonketon-(7)-furazan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ (VII). 1. Aus Dehydro-1-thebenonketon-(7)-furazan mit 2 Br_2 . 2. Aus III oder VIII mit 1 Br_2 . 3. Aus dem nicht krystallisierenden Jodmethylat von V mit sd. $16,5\%$ ig. KOH . Aus Eg. + W. Krystalle, F. $210-211^\circ$. — *Dihydrodes-N-methyl-1-bromsinomeninonfurazan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$ (X). Zunächst als *Hydrobromid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_2$, aus W. Nadeln, F. 259° (Zers.). Mit Soda oder NH_4OH das freie Amin, aus Aceton Prismen, Zers. $221-223^\circ$. — *1-Brom-1-thebenonketon-(7)-furazan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ (XI). 1. Aus dem Jodmethylat von X mit sd. $16,5\%$ ig. KOH . 2. Durch Bromieren von 1-Thebenonketon-(7)-furazan. Aus h. Eg. + W. Krystalle, F. $202-203^\circ$. — *Perbromid des Des-N-methyl-1,9(?) -dibromdemethoxydesozodihydrosinomenins*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NBr}_5$ (IX), aus Eg. goldgelbe Säulen, Zers. $112-113^\circ$. In H_2SO_4 blutrot, violettrot, dunkelbraun, schmutzig grün, violett. — *Des-N-methyl-1,9(?) -dibromdemethoxydesozodihydrosinomenin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NBr}_2$. IX mit Aceton erhitzt, mit verd. NH_4OH gefällt. Aus CH_3OH Säulen, Zers. 205° . (Bull. chem. Soc. Japan 7. 223-33. Juli 1932. Tokio, KITASATO-Inst.)

LINDENBAUM.

Kakuji Goto, Hideo Shishido und Kenjiro Takubo, *Über die Acetolyse des Sinomeninons und 1-Bromsinomeninons*. XXXIII. Mitt. über *Sinomenin*. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) SCHÖPF u. Mitarbeiter (C. 1932. I. 1376) haben durch Acetolyse

des 1-Bromsinomeninons 2 Prodd., nämlich 1-Brom-3-methoxy-4,6-diacetoxyphenanthren u. 1-Bromtriacetylisothebenin, erhalten. Vff. haben daraufhin *Sinomeninon* (I) selbst acetyliert u. neben dem bekannten *3-Methoxy-4,6-diacetoxyphenanthren* (aus Kodeinon) eine N-haltige Verb. erhalten, welche zweifellos *Triacetylisothebenin* (II) ist, aber andere Eigg. besitzt als die von SCHÖPF unter diesem Namen beschriebene Verb. (tieferer F., Farbrk. mit H_2SO_4). Zum Vergleiche wurde auch *1-Bromsinomeninon* acetyliert. Das isolierte *1-Bromderiv.* von II schmolz höher als die SCHÖPFsche Verb., gab mit H_2SO_4 Farbrk. u. nahm katalyt. 2 H_2 auf unter Bldg. des SCHÖPFschen „Triacetylisothebenins“. Dieses entstand auch durch Hydrierung von II unter Aufnahme von 1 H_2 , u. ist daher das *9,10-Dihydroderiv.* von II. — Im Gegensatz zu den N-freien Phenanthrenderiv. v. scheinen die N-haltigen Deriv. (z. B. II) in Stellung 9,10 leicht hydriert zu werden. Tatsächlich konnten Vff. auch *Thebeninhydrochlorid* u. *Triacetylthebenin* glatt zu HI (X = H bzw. Acetyl) hydrieren. — *1,5-Dibromsinomenin*, dessen Isolierung früher (C. 1931. II. 3000) nicht gelungen war, konnte jetzt als kristallisiertes *Hydrobromid* isoliert werden.

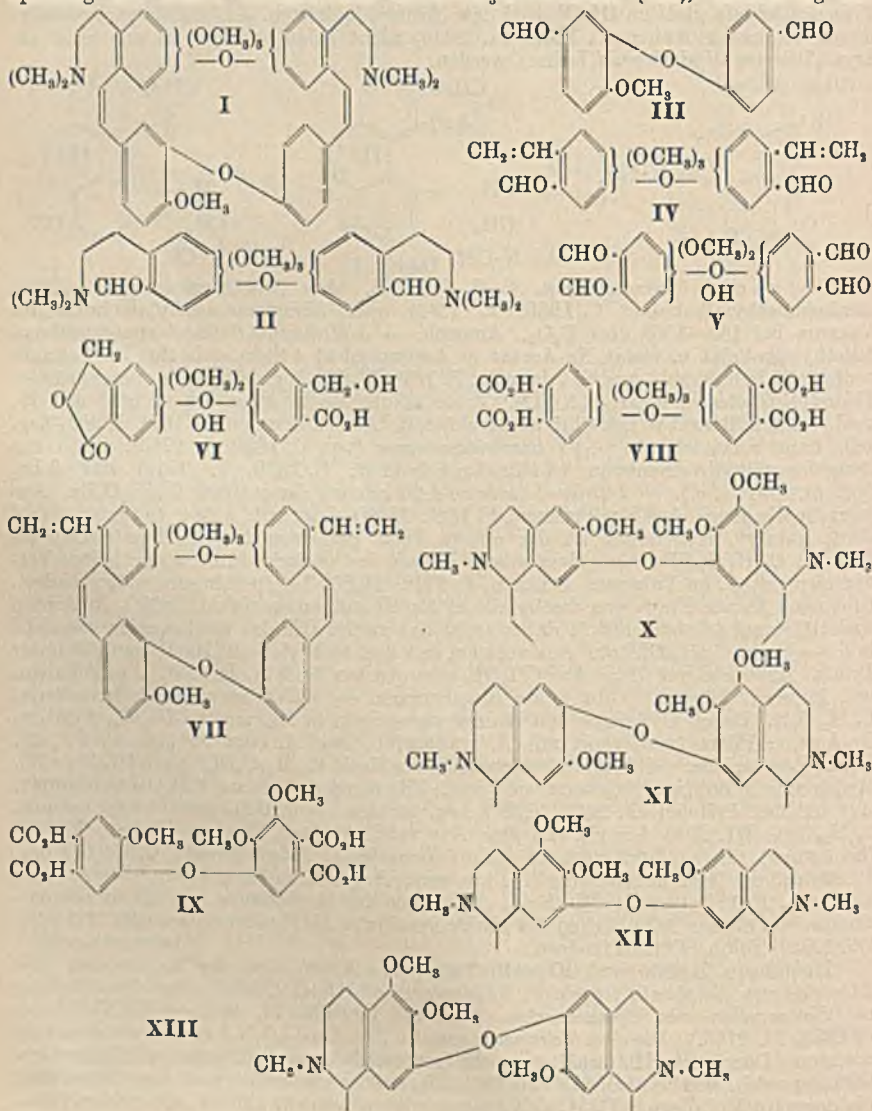


Versuche. *Sinomeninon*, $C_{18}H_{21}O_4N$ (I). Aus „Sinomeninhydrat“ (Sinomeninmethyllalkoholat; C. 1930. I. 1312) oder Sinomeninonäthylalkoholat im Vakuum bei $130-135^\circ$ über P_2O_5 . Amorph. — *3-Methoxy-4,6-diacetoxyphenanthren*. I-Methylalkoholat u. etwas Na-Acetat in Acetanhydrid 4 Stdn. gekocht, im Vakuum verdampft, in h. a. gel. Aus Eg., dann A., F. 163° . H_2SO_4 -Lsg. gelbbraun, später grün. — *Triacetylisothebenin*, $C_{24}H_{25}O_6N$ (II). Erste alkoh. Mutterlauge des vorigen mit W. verd., schnell filtriert u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus A. Prismen, F. 167° . H_2SO_4 -Lsg. gelb, dann rotviolett. — (+)-*1-Bromsinomeninon* (vgl. C. 1930. I. 2743). Auch aus Demethoxydihydrosinomenin (d-Dihydrothebainon; C. 1930. I. 1311) mit 3 Br_2 (vgl. SCHÖPF, l. c.). — *1-Brom-3-methoxy-4,6-diacetoxyphenanthren*, $C_{19}H_{15}O_6Br$. Aus vorigem wie oben. Aus Eg. Prismen, F. 182° . H_2SO_4 -Lsg. gelb, später tief grün. Wird durch katalyt. Hydrierung zu der obigen Verb. debromiert. — *1-Bromtriacetylisothebenin*, $C_{24}H_{24}O_6NBr$. Aus dem alkoh. Filtrat des vorigen durch wiederholtes Verdampfen mit A. im Vakuum. Prismen, F. 191° . H_2SO_4 -Lsg. gelbbraun, später violett. Gibt nach kurzer Einw. von methylalkoh. NaOH mit ammoniakal. $AgNO_3$ in Aceton Violettfärbung (Sinomenolnrk.); daher steht das zweite OH des Isothebenins vielleicht in 6. — Verb. $C_{20}H_{20}O_4NBr$. Aus vorigem mit 2-n. methylalkoh. NaOH bei 80° unter Druck. Ausbeute nur 7%. Aus CH_3OH oder Aceton Nadeln, F. 253° , l. in Alkalien, unl. in verd. Säuren. Gibt keine Sinomenolnrk. — *9,10-Dihydrotriacetylisothebenin*, $C_{24}H_{27}O_6N$. Durch Hydrieren von II oder vorvorigem in Eg. mit Pd-BaSO₄, PdCl₂ u. Na-Acetat; Filtrat wiederholt mit A. verdampft. Aus A. oder 50%ig. A., F. 182° . H_2SO_4 -Lsg. farblos. — *9,10-Dihydrothebeninhydrochlorid*, $C_{18}H_{22}O_3NCl$ (nach III, X = H). Hydrierung in 30%ig. Essigsäure wie vorst.; Filtrat wiederholt mit CH_3OH verdampft. Aus CH_3OH Prismen, F. 261° . H_2SO_4 -Lsg. farblos. — *9,10-Dihydrotriacetylthebenin*, $C_{24}H_{27}O_6N$ (HI, X = Acetyl). In Eg. Aus verd. A. nach Wochen Platten, F. 120° (Schaumen). H_2SO_4 -Lsg. farblos. — *1,5-Dibromsinomeninhydrobromid*, $C_{18}H_{22}O_4NBr_2$. Rückstand des Bromiergemisches (l. c.) in wenig A. gel. u. in Eis gekühlt. Aus A. + A. Krystalle, F. 197° (Zers.). Mit $FeCl_3$ grün. Aus der Mutterlauge mit Alkali 1-Bromsinomenin, ebenso beim Stehen des Hydrobromids in A. (LIEBIGS Ann. 497. 289—96. 2/9. 1932. Tokio, KITASATO-Inst.)

LINDENBAUM.

Heisaburo Kondō und Kiyoshi Yano, *Die Konstitution des Tetrandrins. Die Alkaloide von Stephania tetrandra*, S. Moore. IV. XXXIV. Mitt. über die Alkaloide von *Sinomenium*- und *Cocculusarten*. (III. vgl. C. 1930. II. 407. — XXXIII. vgl. C. 1931. II. 2163.) Die dem Tetrandrin erteilte Zus. $C_{19}H_{23}O_3N$ hat sich als unrichtig erwiesen. Denn mit HBr erhält man unter verschiedenen Bedingungen 3 Entmethylierungsprodd., welche noch $\frac{1}{2}$, 1 u. $1\frac{1}{2}$ OCH_3 enthalten. Daher muß dem Tetrandrin die doppelte Mol.-Formel $C_{38}H_{42}O_6N_2$ zugeschrieben werden, ähnlich wie sie SPÄTH u.

PIKL (C. 1929. II. 2201) für das Oxyacanthin bewiesen haben. — Die Ozonspaltung des α -Tetrandrinmethylmethins (I) ergab die Dialdehyde II u. III. III wird durch KMnO_4 zur bekannten 6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dicarbonsäure von F. 310° (vgl. III. Mitt.) oxydiert. II wurde als Dijodmethylat isoliert, dieses zu IV abgebaut u. sodann hydriert, wodurch die Vinyl- in Äthyl- übergeführt wurden. Dieselben Prodd. haben v. BRUCHHAUSEN u. GERICKE (C. 1931. I. 2761) durch Ozonspaltung des Oxyacanthinmethyläthers erhalten, u. Vff. haben diesen Abbau mit einem aus *Berberis Thumbergii* dargestellten Präparat (C. 1931. I. 1115) wiederholt. Tetrandrin muß also mit Oxyacanthinmethyläther isomer sein. — Durch weitere Ozonisierung von IV entstand unter Verseifung eines OCH_3 der Tetraaldehyd V, welcher durch Alkali in die Säure VI übergeführt wurde (Phthalidumlagerung u. halbseitige Hydrolyse). — Durch Ozonspaltung des früher beschriebenen *Des-NCH}_3*-Tetrandrins (VII), Entfernung des

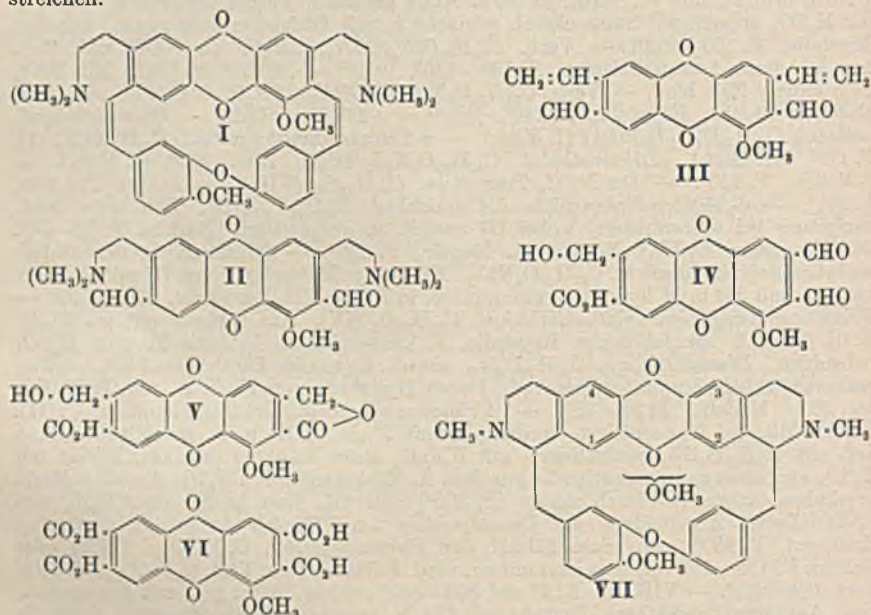


gebildeten III u. Weiteroxydation mit KMnO_4 wurde die Tetracarbonsäure VIII erhalten, desgleichen in geringer Menge durch Ozonisierung von IV in Ä. Die Kalischmelze von VIII ergab ein Säuregemisch, aus welchem *m*-Hemipinsäure isoliert wurde. Danach kommt für VIII vielleicht die Konst. IX in Frage. — Da erst bei der Ozonspaltung der Methinbasen (I) oder der Des- NCH_3 -Verb. (VII) die ident. Spaltstücke II u. III bzw. IV u. III entstehen, muß in Tetrandrin u. Oxyacanthinmethyläther der N-freie Teil, aus dem III hervorgeht, die gleiche Struktur (d. h. wie in I u. VII) besitzen, während der Isocholinäther-Teil im einen Alkaloid entsprechend X oder XI, im anderen entsprechend XII oder XIII gebaut sein muß.

Versuche. Tetrandrin, $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_2$. — Demethyltetrandrin (in der I. Mitt. als „Desmethyltetrandrin“ beschrieben), $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hydrobromid, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tetraacetylderivate (früher „Diacetyldesmethyltetrandrin“). — Verb. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2(\text{OH})_3(\text{OCH}_3)_3$. 20 g Tetrandrin in 60 ccm HBr (D. 1,58) $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf W -Bad erhitzt, mit W verd., in verd. KOH gegossen, Filtrat von einem unl. Teil mit H_2SO_4 angesäuert, ammoniakal. gemacht u. mit Essigester ausgezogen. Sandige Krystalle, F. 190—200°. — Verb. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In KOH unl. Teil. Aus Ä., dann Aceton Prismen, F. 130—140°, $[\alpha]_D^{21} = +204,4^\circ$ in Chlf. Mit FeCl_3 nach einiger Zeit blau. — Verb. $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mit HBr wie oben, aber nur 50 Min. Krystalle, F. 240°, $[\alpha]_D^{21} = +238,0^\circ$ in Chlf. — Tetrandrindijodmethylat, $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I. Mitt.). — α -Tetrandrinmethylmethin, $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2$ (I), F. 172° (II. Mitt.). Dijodmethylat, $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zers. 235° (I. Mitt.). — β -Methin, F. 140°. — Des- NCH_3 -Tetrandrin, $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (VII), aus Aceton Prismen, F. 221°. — 6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dialdehyd, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (III). I in sehr verd. Essigsäure bei 0° ozonisiert, wobei III ausfiel, u. ausgeathert. Nadeln, F. 72—74°. Disemicarbazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$, aus A. Nadeln, F. 230°. — Dijodmethylat des Di-[dimethylamino]-dialdehyds II, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}_2$. Essigsäure Mutterlauge von III mit Pt-Mohr versetzt, mit Pd u. H hydriert, verdampft u. in Ä. mit CH_3J erwärmt. Zers. 250°. — Trimethoxydivinylidiphenylätherdialdehyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (IV). Aus vorigem mit sd. $5\frac{1}{2}\%$ ig. KOH. Aus A. spindelförmige Krystalle, F. 138—140°. In Eg. mit Tropfen H_2SO_4 indigoblau. Disemicarbazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_6$, aus A. Krystalle, Zers. 230—245°. — Trimethoxydiäthylidiphenylätherdialdehyd. Durch Hydrieren von IV in A. mit Pd-BaSO₄ bei 50°. Nadeln, F. 88—89°. — Trimethoxydiphenyläthertetracarbonsäure (VIII). VII in Chlf. bei 0° ozonisiert, verdampft, mit 2%ig. KOH u. Ä. geschüttelt, alkal. Lsg. mit verd. H_2SO_4 neutralisiert, mit KMnO_4 unter Kühlung oxydiert, Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert u. ausgeathert. Aus dem Ä.-Rückstand mit CH_3OH die wl. 6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dicarbonsäure (F. 305°) entfernt, Rest in Ä. mit CH_2N_2 verestert. Zuerst Abscheidung des Dimethylesters von VIII (als Anhydrid), $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$, Schuppen, F. 150°. Aus dem Filtrat der Tetramethylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, Tafeln oder Nadeln, F. 152—153°. Aus beiden mit sd. verd. KOH die freie VIII, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$, Nadeln, Zers. 184—220°. — VIII mit KOH auf 300—350° erhitzt, in W . gel., mit CO_2 gesätt., nach Ansäuern ausgeathert, Extrakt mit CH_2N_2 verestert. Beim Einengen Krystalle eines Trimethylesters (CH_3O)₃ $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$, F. 150°. Mit KOH die freie Säure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$, Nadeln, F. 270—275°. Aus der Mutterlauge des Esters durch Fraktionieren usw. *m*-Hemipinsäure. — Oxydimethoxydiphenyläthertetraaldehyd (V). IV in Chlf. bei 0° ozonisiert, verdampft, mit W gekocht (H·CHO), mit Chlf. ausgezogen, mit Soda gewaschen usw. Sirupös. Mit o -Phenylendiamin in A. Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus A. mkr. gelbe Krystalle, F. 245—250°. — Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_9$ (VI). Aus V mit sd. W . oder Alkalien. Aus W . körnige Krystalle, F. 160—190°. — Oxyacanthinmethyläther. Aus Oxyacanthin mit CH_2N_2 über das Hydrochlorid (Zers. 265—270°). Amorph, F. 120 bis 140°, $[\alpha]_D^{20} = +289,1^\circ$ in Chlf. (LIEBIGS Ann. 497. 90—104. 6/8. 1932.) Lb.

Heisaburo Kondo und Masao Tomita, Über die Konstitution des Trilobins und Isotrilobins. VI. XXXV. Mitt. über die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculusarten. (V. vgl. C. 1931. I. 1114. — XXXIV. vgl. vorst. Ref.) Die Ozonspaltungen der Trilobin- u. Homotrilobinderivv., welche analog denen der Oxyacanthinmethyläther- u. Tetrandrinderivv. verlaufen (vorst. Ref.), haben ergeben, daß die Mol.-Formel des Trilobins u. Homotrilobins verdoppelt werden muß. Beide besitzen die Zus. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_2$; die Bezeichnung Homotrilobin ist daher durch Isotrilobin zu ersetzen. — Trilobinmethylmethin (I) lieferte als N-freies Spaltprod. den im vorst. Ref. beschriebenen 6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dialdehyd u. ferner den N-haltigen Dialdehyd II, welcher zu III abgebaut wurde. Durch Ozonisierung von III entstand die Dialdehydsäure IV, welche durch KOH zur Säure V isomerisiert wurde. Letztere ist zweibas. titrierbar u.

konnte zur Tetracarbonsäure VI oxydiert werden. Damit sind 9 von den 11 O-Atomen in VI erfaßt; die fehlenden 2 O sind wohl, wie angenommen, O-Brücken, denn die Kalischmelze von VI ergab *Protocatechusäure* u. vielleicht eine Spur Gallussäure (blaue FeCl_3 -Rk.). Auch die durch HJ entmethylierte Säure VI zeigt violette FeCl_3 -Rk. — Trilobin besitzt möglicherweise die Konst. VII. Das zweite OCH_3 kann an 1, 2, 3 oder 4 haften; Stellung 1 oder 2 ist die wahrscheinlichste, denn III bildet ein Anil, u. dieses liefert beim HOFMANNschen Abbau ein Phenol infolge Entmethylierung, analog dem Anil des o-Methoxybenzaldehyds. — Die Ozonspaltprodd. des *Isotrilobinmethylmethins* sind mit denen von I ident. Trilobin u. Isotrilobin unterscheiden sich wahrscheinlich nur durch die Stellung des OCH_3 an 1 oder 2. — Die frühere Annahme, daß HBr-Eg. eine O-Brücke des Trilobins aufspaltet, ist unrichtig; es werden nur die OCH_3 -Gruppen verseift, denn das Prod. liefert mit CH_2N_2 Trilobin zurück. Der Name „Desmethyltrilobinol“ ist also durch *Desmethyltrilobin* zu ersetzen; „Methyltrilobinol“ ist zu streichen.



Versuche. *Trilobin*, $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Aceton Prismen, F. 235°, $[\alpha]_D^{12} = +296,3^\circ$ in Chlf. — *Trilobinmethylmethin*, $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}_2$ (I). Voriges mit 10%ig. NaOH u. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ geschüttelt (immer alk.), mit 15%ig. KOH erwärmt, mit Chlf. ausgezogen, Prod. in verd. Eg. gel., alkalisiert u. ausgeäthert. Aus Aceton Prismen, F. 106°, opt. inakt. — I in sehr verd. Eg. bei 0° ozonisiert u. ausgeäthert. Extrakt lieferte nach Waschen mit Soda *6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dialdehyd* (vorst. Ref.). Wss. Lsg. mit Pt-Mohr behandelt, mit Pd u. H hydriert, stark alkalisiert u. mit Chlf. extrahiert. Chlf.-Rückstand lieferte aus W. hellgelbe Krystalle des *Di-[dimethylamino]-dialdehyds* II, F. 124°. *Dijodmethylat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}_2\text{H}_2\text{O}$, Prismen, F. 230° (Zers.). — *Dialdehyd* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (III). Voriges Dijodmethylat mit 5%ig. KOH erhitzt, Nd. in Chlf. aufgenommen. Aus Chlf. oder Aceton hellgelbe Krystalle, F. 195°, bei langsamem Erhitzen F. > 300°. In Eg. mit konz. H_2SO_4 tief blau. *Dioxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus A. Prismen, F. 206° (Zers.). Mit Anilin in sd. A. das *Anil*, gelbliche Nadeln, F. 164°. — *Dialdehydsäure* $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (IV). III in Chlf. ozonisiert, verdampft u. mit W. erhitzt. Krystallin, F. 90–91° (Zers.), ll. in Laugen u. w. Alkalicarbonaten. In Eg. mit konz. H_2SO_4 orangefrot; mit NH_4OH schmutzig schwarz. *Disemicarbazon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_6$, gelblich, amorph, F. > 300°. *Acetylderiv.*, aus Aceton Tafeln, F. 165–168°. Mit o-Phenylendiamin in A. das *Azin* $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$, gelb, krystallin, F. > 300°. — *Säure* $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (V). IV mit 10%ig. KOH erwärmt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Mkr. Krystalle, F. 286°. — *Tetracarbonsäure* $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_{11}$ (VI). V in 0,1-n. KOH gel., mit

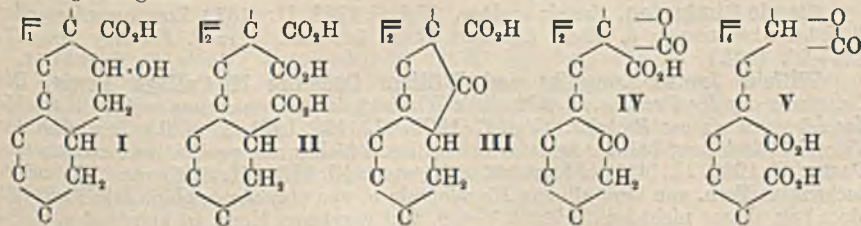
H₂SO₄ neutralisiert, mit 1% ig. KMnO₄ bei 0° oxydiert usw. Sandige Krystalle, F. 192 bis 197° (Zers.). Mit FeCl₃ gelber Nd. *Ag-Salz*, C₁₇H₆O₁₁Ag₄, amorph. In CH₃OH mit CH₂N₂ der *Tetramethylester*, C₂₁H₁₈O₁₁, mkr. Krystalle, F. 85°. — *Isotrilobin*, C₃₆H₃₆O₅N₂, aus Aceton Prismen, F. 215°, [α]_D²⁰ = +314,8° in Chlf. — *Isotrilobinmethylethin*, C₃₆H₄₀O₅N₂, aus Ä. Prismen, F. 115°, opt.-inakt. (LIEBIGS Ann. 497. 104—15. 6/8. 1932. Tokio, Chem. Lab. „Itsuu“.)

LINDENBAUM.

Heinrich Wieland und Karl Kraus, *Über Chinovasäure*. IV. (III. vgl. C. 1931. II. 2164.) *Brenzchinovasäure* (I), C₂₈H₄₄(OH)·CO₂H (b) mit $\overline{\text{F}}$, wird durch Erhitzen auf 300° so in der III. Mitt. beschriebenen *Anhydrobrenzchinovasäure*, C₂₈H₄₃·CO₂H (b) mit $\overline{\text{F}}$, dehydratisiert. Die beiden Säuren liefern mit ZnCl₂ in Eg. isomere Lactone C₂₈H₄₁—O—CO (b) mit $\overline{\text{F}}$. Da *Chinovasäure*, C₂₈H₄₃(OH)(CO₂H)₂, unter gleichen Bedingungen *Novasäure*, C₂₈H₄₃—O—CO (a)·CO₂H (b), liefert, könnte das Lacton aus I der decarboxylierten Novasäure entsprechen. Aber dem widerspricht, daß letztere auf keine Weise decarboxyliert werden kann. Folglich ist, wie schon in der III. Mitt. ausgeführt, in der Novasäure das bei der Brenzrk. verloren gehende Carboxyl (a), in dem Lacton aus I dagegen das andere Carboxyl (b) lactonisiert. *Brenz-anhydrochinovasäure* (I. Mitt.), C₂₈H₄₃·CO₂H (b), wird durch ZnCl₂ zu dem aus I erhaltenen Lacton isomerisiert. Warum das eine CO₂H so leicht abgespalten wird, ist vorerst ebenso unerklärlich wie das wichtige Auftreten einer olefin. Doppelbindung in I, an welcher die Oxydation u. Bromierung einsetzen, u. welche durch intensive Gelbfärbung mit C(NO₂)₄ angezeigt wird.

Vff. haben nun das früher (II. Mitt.) aus I u. Br dargestellte *Bromoxylacton* C₂₈H₄₁O₂Br, welches durch Zn-Staub u. Eg. wieder zu I debromiert wird, mit CrO₃ oxydiert u. über ein *Bromketolacton* C₂₈H₄₃O₃Br eine *Bromlactondicarbonsäure* C₂₈H₄₃O₆Br erhalten. Daraus folgt, daß I die ringförmig gebundenen Glieder —CH₂—CH·OH—

enthält (vgl. Teilformel I), welche zu —CO₂H CO₂H— aufgesprengt werden. Die Bromlactongruppe befindet sich noch in derselben Verfassung wie im Bromoxylacton. Wie dieses durch Pyridin in eine Oxyssäure C₂₈H₄₄O₃ mit $\overline{\text{F}}$ umgewandelt wird, so entsteht hier eine *Tricarbonssäure* C₂₈H₄₂O₆ mit $\overline{\text{F}}$ (II). Die therm. Zers. letzterer ergab unter Abspaltung von CO₂ u. H₂O eine *Cycloketonmonocarbonsäure* C₂₈H₄₀O₃. Vff. nehmen an, daß es sich um eine Cyclopentanoncarbonsäure handelt (III), u. daß der hier erfaßte Ring der Chinovasäure 6-gliedrig ist. Daneben wurden erhalten eine neutrale Verb. von gleicher Zus., wohl das *Ketolacton*, gebildet durch Lactonisierung des ursprünglichen CO₂H gegen eine der Doppelbindungen, u. eine neutrale Verb. C₂₈H₄₂O₄, wohl gebildet durch Lactonisierung zweier CO₂H gegen beide Doppelbindungen u. Abspaltung des dritten als CO₂. — Oxydation obiger Säure C₂₈H₄₀O₃ ergab eine *Monocarbonsäure* C₂₈H₄₀O₅. Wahrscheinlich ist der Ring zwischen CO u. benachbartem CH gesprengt worden, u. eines der beiden CO₂H, wohl das ursprüngliche, hat sich dann lactonisiert, so daß eine *Ketolactoncarbonsäure* (IV) vorliegen würde. Das CO ließ sich nach CLEMMENSEN zu CH₂ reduzieren. Säure C₂₈H₄₀O₅ konnte zu einem *Ketolacton* C₂₇H₄₀O₃ decarboxyliert u. zur *Säure* C₂₈H₃₇O₅Br₂ bromiert werden. Letztere lieferte mit Zn-Staub u. Eg. Säure C₂₈H₄₀O₃ zurück, mit Pyridin unter Abspaltung von HBr u. CO₂ ein *Dibromketolacton* C₂₇H₃₆O₃Br₂ u. mit KOH ein stark ungesätt. *Ketolacton* C₂₇H₃₄O₃. Obwohl dieses $\overline{\text{F}}$ enthalten müßte, ist seine Hydrierung nicht gelungen; vielleicht ist ein Benzolring entstanden, wofür auch spricht, daß die Verb. mit überschüssigem Br nur ein Monobromderiv. liefert, aus welchem das Br durch sd. starkes methylalkoh. KOH nicht wieder entfernt werden kann. Verb. C₂₇H₃₄O₃ enthält die cycl. gebundene Gruppe —CH₂—CO—, da sie zu einer *Lactondicarbonsäure* C₂₇H₃₄O₆ (V) oxydiert werden konnte. — Weitere Ausführungen über die mögliche Konst. der Chinovasäure vgl. Original.



Versuche. *Brenzchinovasäurelacton*, $C_{22}H_{44}O_2$. I mit $ZnCl_2$ in Eg. $1\frac{1}{2}$ Stdn. kochen, in W. gießen, Nd. in Ä. lösen, mit NaOH waschen usw. Aus Aceton Tafeln, F. 262°, im Vakuum sublimierbar. Mit $C(NO_2)_4$ gelb. — Bromoxyllacton $C_{25}H_{45}O_3Br$ in Eg. mit CrO_3 24 Stdn. stehen lassen, mit W. fällen, Nd. in Ä. lösen, mit Soda ausschütteln. Aus der Ä.-Lsg. wenig *Bromketolacton* $C_{20}H_{43}O_3Br$, aus Aceton Prismen, F. 172° (Zers.). Aus der Sodalsg. mit HCl die *Bromlactondicarbonsäure* $C_{25}H_{43}O_6Br$, aus Ä. Stäbchen, aus CH_3OH Nadeln, F. 205° (Zers.). — Bei Oxydation in konz. Lsg. u. mit mehr CrO_3 wurde außerdem eine neutrale Verb. $C_{25}H_{39}O_6Br$ oder $C_{25}H_{35}O_6Br$ erhalten, aus Aceton- CH_3OH Blättchen, F. 188°. Daraus mit Zn-Staub u. Eg.: 1. Neutrale Verb. $C_{25}H_{42}O_5$ oder $C_{25}H_{38}O_4$, aus Aceton Blättchen. 2. Säure $C_{25}H_{40}O_5$ oder $C_{25}H_{38}O_4$, aus Ä. oder Eg. Tafeln, F. 255—258°. 3. Säure $C_{25}H_{43}O_6$ oder $C_{25}H_{40}O_5$, aus Eg. Prismen, F. 256—258°. — *Ketocarbonsäure* $C_{25}H_{42}O_3$ mit $\frac{1}{2}$. Obiges Bromketolacton in Pyridin 6 Stdn. kochen, HCl zugeben u. ausäthern. Aus Aceton Prismen u. hexaedr. Krystalle, F. 193°. Mit $C(NO_2)_4$ braun. — *Tricarbonsäure* $C_{29}H_{42}O_6$ (II). Ebenso aus der Säure $C_{29}H_{43}O_6Br$. Aus Aceton Nadeln, F. 288° (Zers.), gegen $KMnO_4$ ungesätt. Mit $C(NO_2)_4$ gelb. Mit CH_2N_2 der *Trimethylester*, $C_{32}H_{48}O_6$, aus CH_3OH Krystalle, F. 146—147°. — *Cyclopentanocarbonsäure* $C_{28}H_{40}O_3$ (III). II unter 12 mm 2 Stdn. auf 280—300° erhitzen, im Hochvakuum dest., Destillat in Ä. lösen, Lsg. mit n. NaOH behandeln, gebildetes Na-Salz (seidige Nadeln) unter Ä. mit HCl zers. Aus Aceton Polyeder mit $1 C_2H_5O$, F. 178°, aus Eg.-wenig W. Krystalle mit $\frac{1}{3} CH_3CO_2H$ (sehr fest gebunden), F. 165°. Mit $C(NO_2)_4$ goldgelb. Mit CH_2N_2 der *Methylester*, $C_{29}H_{42}O_3$, aus CH_3OH Nadeln oder Prismen, F. 161°, sehr schwer verseifbar. — *Ketolacton* $C_{28}H_{40}O_3$. Rückstand der Vakuumdest. mit Ä. digerieren. Aus CH_3OH Nadeln, F. 254 bis 256°. Mit $C(NO_2)_4$ fast keine Färbung. — *Dilacton* $C_{28}H_{42}O_4$. Aus der äth. Lsg., aus welcher das Na-Salz von III isoliert wurde. Aus Aceton oder CH_3OH rhomb. Blätter, Zers. gegen 268°. — *Ketolactoncarbonsäure* $C_{38}H_{40}O_6$ (IV). Aus III mit CrO_3 -Eg. wie oben; aus der Ä.-Lsg. mit 2-n. NaOH das wl. Na-Salz usw. Aus Ä., CH_3OH oder Eg. gelbe, wetzsteinförmige Prismen, erst nach Behandlung mit Zn-Staub in Eg. farblos, Zers. 293°. *Methylester*, $C_{29}H_{40}O_5$, aus Lg. gelbe Nadeln, F. 213°. — *Lactoncarbonsäure* $C_{28}H_{42}O_4$. IV in Eg. mit amalgamiertem Zn unter Einleiten von HCl kochen, mit W. fällen, in Ä. lösen. Aus CH_3OH Tafeln, F. 280—286° (Zers.). — Aus der von IV befreiten Ä.-Lsg. wurden 2 neutrale Verbb. erhalten u. durch Aceton getrennt: $C_{25}H_{38}O_4$, aus CH_3OH Nadeln, F. 232° (Zers.), u. $C_{25}H_{34}O_4$, aus Eg. Nadeln, F. 286—288° (Zers.). Erstere lieferte, in N-at auf 280° erhitzt, unter CO_2 -Entw. Verb. $C_{27}H_{38}O_2$, nach Dest. unter 2 mm aus verd. A. Prismen, F. 193°; mit $C(NO_2)_4$ tief braun. — *Ketolacton* $C_{27}H_{40}O_3$. IV in N-at auf 290—300° erhitzen, im Hochvakuum dest., in Ä. lösen u. mit NaOH waschen. Aus CH_3OH Prismen, F. 242°. — *Säure* $C_{28}H_{37}O_5Br_2$. IV in Eg. mit Br stehen lassen, dann über KOH eintrocknen, mit Eg. oder CH_3OH verreiben. Aus Eg. gelbe Blätter, F. 267° (Zers.). — *Dibromketolacton* $C_{27}H_{39}O_3Br_2$. Aus voriger mit Pyridin wie oben; äth. Lsg. mit NaOH waschen. Aus CH_3OH gelbe Prismen, F. 266° (Zers.). Mit $C(NO_2)_4$ gelb. — *Ketolacton* $C_{27}H_{34}O_3$. Vorvorige mit 25%_{ig} methylalkoh. KOH $\frac{3}{4}$ Stdn. kochen, K-Salz mit HCl zers., Nd. in Ä. lösen, mit NaOH waschen. Aus Eg. Nadeln, bei 258° tief braun, F. 278° (Zers.), gegen $KMnO_4$ stark ungesätt. Mit $C(NO_2)_4$ tief gelb. Der Lactonring wird durch sd. 25%_{ig} methylalkoh. KOH (36 Stdn.) nicht geöffnet; F. danach auf 317—319° (Zers.) gestiegen (Umlagerung?). — *Bromderiv.*, $C_{27}H_{33}O_3Br$. In Eg.; mit W. fällen, in Ä. aufnehmen. Aus Eg. + W., dann Eg., F. 238° (Zers.). Mit $C(NO_2)_4$ gelb. — *Lactondicarbonsäure* $C_{27}H_{34}O_6$ (V). Aus vorvorigem mit CrO_3 -Eg. Aus CH_3OH Nadeln, F. 232—233°. — Dehydrierung von I mit Se ergab einen *KW-stoff* $C_{27}H_{18}$, aus Eg. hellgelbe Blätter, F. 280—285°, im Vakuum destillierbar, gegen $KMnO_4$ ungesätt. Mit $C(NO_2)_4$ gelb. (LIEBIGS Ann. 497. 140—59. 6/8. 1932. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

LINDENBAUM.

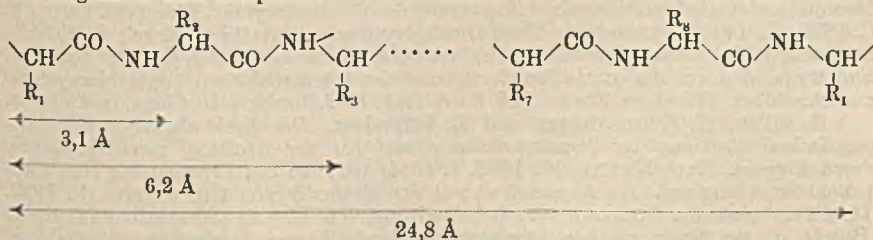
Claude Rimington, Proteinstruktur. (Vgl. C. 1931. II. 2167.) Zusammenfassender Bericht. über neuere u. ältere Arbeiten dieses Gebietes. (Trans. Faraday Soc. 27. 222—28. 1931.)

G. V. SCHULZ.

Wilfrid James Loughlin und William Cudmore McCullagh Lewis, Die Denaturierung der Proteine. 8. Mitt. *Die Wirkung der Denaturierung auf die Viscosität der Lösungen einiger Proteine.* (Vgl. C. 1929. II. 1165. 1931. I. 3130.) Bezüglich der Viscositätsänderung bei der Denaturierung liegen bisher nur qualitative Aussagen von PAULI (C. 1929. II. 1415) u. ETTISCH u. SACHSSE (C. 1931. II. 2338) vor. Vff. untersuchen das Verh. von kristallinem Eieralbumin u. von Oxyhamoglobin. Die Viscosität einer Lsg. dieser nichtdenaturierten Verbb. von gegebener Konz. ist konstant u. unabh.

hängig vom pH , was schon LOEB (in seinem Buch „Proteins“) festgestellt hat. Dasselbe gilt für die denaturierten Prodd., wenn für Ausbleiben der Ausflockung Sorge getragen ist (die Messungen wurden in schwefelsauren Lsgg. durchgeführt, deren Erhitzen auf 80—90° (die Denaturierung bewirkte). Bei der Denaturierung steigt die Viscosität der Lsgg., u. zwar ebenfalls unabhängig vom pH . Bei Eieralbumin stieg sie von 1,168 auf 1,303 (3 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg.), bei Oxyhämoglobin von 1,0145 auf 1,026 (0,2 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg.) bzw. von 1,272 auf 1,572 (3 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg.). Eine dilatometr. Unters. der 3 $\frac{0}{10}$ ig. Lsgg. zeigte, daß die Denaturierung mit keiner Volumänderung verbunden ist. Eine Berechnung führt zu dem Schluß, daß beim isoelekt. Punkt die Denaturierung in einer Volumzunahme der Proteineinheiten um 80—100 $\frac{0}{10}$ besteht. Da sie aber mit keiner Volumveränderung der Lsg. verknüpft ist, muß die Wassermenge, die von den Proteinpartikeln festgehalten wird, bei der Denaturierung steigen. Die Proteine sind oder werden gleichsam für das umgebende Medium permeabel, was die Feststellung von CHICK u. MARTIN (Journ. Physiol. 40 [1910]. 404) erklärt, daß Denaturierung nur bei Ggw. von W. eintritt. Wenn man die KUNITZsche Formel $\eta/\eta_0 = (1 + 0,5 \varphi)/(1 - \varphi)^4$ (C. 1926. II. 1924; η Viscosität des dispersen Systems, η_0 des Mediums, φ Vol. des Teilchens in der Volumeneinheit der Suspension) für kleine φ entwickelt, erhält man $\eta/\eta_0 = 1 + 4,5 \varphi$, woraus für Eieralbumin in 3 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. φ zu 0,037 folgt. Nimmt man die Teilchen des Albumins nach NICHOLS (C. 1931. I. 792) kugelförmig an, so ergibt sich mit einem Mol.-Gew. von 34 500 der Radius vor der Denaturierung zu $2,57 \times 10^{-7}$ (NICHOLS: $2,17 \times 10^{-7}$), nach der Denaturierung zu $3,13 \times 10^{-7}$. Aus der Dichte des festen Albumins (1,36; ARRHENIUS, Biochemical Journ. 11 [1917]. 112) berechnet sich das Volumen der 3 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg., das vom Albumin selbst eingenommen würde, wenn es sich nicht hydratisierte, zu 0,022. Da aber φ zu 0,037 gefunden wurde, ergibt sich, daß 1 cem Protein 0,7 cem W. an sich geknüpft enthält (1 g Protein 0,5 g W.). In einer 3 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von denaturiertem Eieralbumin ist 1,5 g W. mit 1 g Protein verknüpft. Für 0,2 $\frac{0}{10}$ ig. Oxyhämoglobinlg. ergibt sich analog φ zu 0,0033, das Volumen des Teilchens bei einem Mol.-Gew. von 66 800 zu 184×10^{-21} cem, während SVEDBERG u. NICHOLS (C. 1928. I. 359) 110×10^{-21} angeben, nach der Denaturierung φ zu 0,0058, das Volumen zu 323×10^{-21} cem, mit der Dichte 1,33 die mit 1 g Protein verknüpfte Menge W. im undenaturierten (denaturierten) Zustand zu 1,62 g (3,85 g). Diese Zahlen gelten exakt nur für den isoelekt. Punkt, bei dem nicht elektr. Ladungen der Proteinpartikeln die Viscosität beeinflussen. Die pH -Unabhängigkeit der Viscosität scheint dafür zu sprechen, daß ein Elektroviscositätseffekt (SMOLUCHOWSKI, Kolloid-Ztschr. 18 [1916]. 190) keine wesentliche Rolle spielt. (Biochemical Journ. 26. 476—87. 1932. Univ. of Liverpool, MUSPRATT Lab. of Physical and Electro-Chemistry.) BERGMANN.

W. T. Astbury und Thora C. Marwick, *Aufklärung der Molekülstruktur von Federkeratin durch Röntgenstrahlen*. Das Keratin des Federkiels u. ebenso die Schildkrötenschale gibt ein anderes Röntgendiagramm als z. B. ein tier. Haar. Die bisherige Auswertung hat gezeigt, daß auch hier Polypeptidketten vorliegen, daß aber die Längenmaße andere sind. Es gibt eine große Periode von 24,8 u. zwei kleine von 6,2 bzw. 3,1 Å, was folgendem Bild entspricht:



Die Periode von 3,1 Å entspricht der von 3,5 beim Seidenfibroin u. der von 3,4 beim β -Keratin. Es ist beim Federkeratin ähnlich wie beim α -Keratin eine Aufrollung der Ketten eingetreten, u. zwar infolge der Knüpfung einer neuen lockeren Bindung in derselben oder mit einer anderen Kette. Das Wachsen der Federn ist möglicherweise so zu erklären, daß sich Peptidbindungen als Seitenketten ausbilden, z. B. durch Vermittlung von Arginin oder Glutaminsäure. (Nature 130. 309—10. 27/8. 1932. Leeds, Univ., Textile Physics Lab.) BERGMANN.

Erich Lehmann, Lehrbuch der organischen Chemie für Studierende der Landwirtschaft, der Forstwirtschaft und des Gartenbaues. Berlin: Parey 1932. (VIII, 302 S.) gr. 8°. Lw. M. 14.—.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Theodor Bersin, *Die Beschleunigung der Dehydrierung von Mercaptoverbindungen durch Metalle. Ein Versuch zur Erklärung der oligodynamischen Wirkung der Metalle.* Die Bedeutung geringer Metallspuren für den enzymat. Zellstoffwechsel u. die Rolle des *Gluthathions* als Aktivator verschiedener Enzyme ließen vermuten, daß eine Konz.-Erhöhung an Metallionen zu einer irreversiblen oxydativen Zerstörung des HOPKINSschen Thiol-Disulfidsystems (C. 1923. I. 364) u. damit zu einer Zellschädigung führen würde. Da die von NÄGELI entdeckte oligodynam. Wrkg. von Schwermetallen auf die in Lsg. gegangenen Metallionen zurückzuführen ist u. Sulphydrylverb. durch Innerkomplexbldg. mit letzteren sehr viel rascher zum Disulfid dehydriert werden, wurde im Modellvers. die Autoxydationsbeschleunigung eines Mercaptans in Ggw. oligodynam. wirksamer Metalle untersucht. Die Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme einer 1⁰/₁₀ig. wss.-alkoh. alkal. *Thioglykolsäureanilid*-Lsg. in Ggw. von As, Cu, Sb, Zn, Cd, Ag, Fe, Ni ging in der Tat mit der oligodynam. gefundenen Wirksamkeit dieser Metalle (vgl. TAMMANN u. RIENÄCKER, C. 1928. I. 2949) parallel. Lediglich das Ni erwies sich als wenig wirksam, während umgekehrt Au ziemlich stark beschleunigte. Zur Kontrolle wurden auch verd. Lsgg. der Nitrate von Cu, Fe u. Ag untersucht. Während Ag-Bleich u. Kollargol unwirksam waren, sandte Ag-Folie genügend Ionen in Lsg., um die Autoxydation zu beschleunigen. Bei Zn u. Cd fällt die Wirksamkeit ziemlich rasch ab. Die beschleunigende Wrkg. des entstehenden Disulfids (vgl. HARRISON, C. 1928. II. 33), ebenso wie die von *Alloxan* (vgl. LABES u. FREISBURGER, C. 1931. I. 2227) konnte bestätigt werden. — Schließlich werden einige Beispiele für die acidimetr. Titration von Mercaptanen mit *Alizarin*gelb als Indicator angeführt. (Biochem. Ztschr. 245. 466—72. 29/2. 1932. Marburg/L., Chem. Inst.) BERSIN.

Theodor Bersin, *Über die Beschleunigung der Autoxydation von Mercaptoverbindungen durch organische Katalysatoren. Ein Beitrag zur Erklärung der Wirkung von Jodessigsäure auf die Glykolyse im Muskel.* Die Autoxydation des Na-Salzes von *Thioglykolsäureanilid* — das als Beispiel einer Mercaptoverb. aus ähnlichen Gründen (vgl. vorst. Ref.) gewählt wurde — in wss.-alkoh. Lsg. wird durch Salze der Halogenfettsäuren je nach der Rk.-Fähigkeit der Halogenatome verschieden stark beschleunigt. Da hierbei die Bldg. von Thioäthern:



wahrscheinlich ist, wurde der Einfluß verschiedener Sulfide untersucht, die in der Tat auch die Autoxydation beschleunigten. Sulfoxyde erwiesen sich ebenfalls als wirksam, so daß intermediär entstehende Oxyde von Thioäthern als eigentliche Dehydrierungsmittel der Mercaptane vermutet werden. — Die Vergiftung der Muskelglykolyse durch Monojodacetat wird im Sinne einer Zerstörung des für die enzymat. Rkk. (vgl. DUDLEY, C. 1932. I. 1393) notwendigen Thiol-Disulfidsystems (*Gluthathion*) durch Sulfidbldg. nach obiger Gleichung gedeutet. Die bekannte zellschädigende Wrkg. gewisser Sulfide u. Sulfoxyde wird auf die oxydative Zerstörung des lebenswichtigen *Gluthathionsystems* zurückgeführt. (Biochem. Ztschr. 248. 3—8. 14/5. 1932. Marburg/L., Chem. Inst.) BERS.

E. Billig, **N. Kannegiesser** und **L. Solowjew**, *Die Spektralanalyse der mitogenetischen Strahlung bei Pepsinverdauung und bei der Spaltung von Glycylglycin durch Erepsin.* Nach KARPAS (C. 1930. I. 1314) tritt bei Eiweißverdauung eine mitogenet. Strahlung auf. Im Anschluß u. mit der Methodik von GURWITSCH (C. 1932. II. 1636) wird das Spektrum der bei Spaltung von Eiweiß (Serumalbumin) durch *Pepsin* u. bei Spaltung von Glycylglycin durch *Erepsin* auftretenden Strahlung untersucht. Es soll auch die Frage geklärt werden, wieweit die spektrale Zus. der Strahlung mit der Struktur des betreffenden Substrates zusammenhängt, u. es soll Aufschluß über die Art der Pepsinwrkg. erhalten werden. Aus mehreren Hundert Einzelverss. ergaben sich für die genannten Rkk. Spektren, die für 10 Streifen von je 10 Å Breite vollkommene Übereinstimmung für die beiden Rkk. zeigen. Daraus wird geschlossen, daß in den geprüften Fällen das Spektrum die Art der gesprengten Bindung (ungeachtet der Länge der Polypeptidkette u. der Zus. der benachbarten Gruppen) widerspiegelt. Es wird stets die in dem Dipeptid

enthaltene Gruppe $\text{—C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{matrix}$ gesprengt. Sollte es bei der Pepsinverdauung des Serumalbumins zu der an sich denkbaren Spaltung anderer Gruppen (z. B. Ätherbindung der OH-Gruppe der Oxysäure mit COOH) kommen, so müßten im Spektrum noch Bestandteile auftreten, die dem Spektrum der Glycyl-Glycinspaltung fehlen; vorausgesetzt natürlich, daß diese Spaltung ebenfalls unter mitogenet. Strahlung erfolgt. Die Auffassung, daß die Pepsinwrkg. lediglich die Sprengung von Peptidbindungen betrifft, steht in Übereinstimmung mit den Angaben von WALDSCHMIDT-LEITZ u. SMONNS (C. 1926. II. 2442), die bei Pepsinwrkg. das Auftreten von Carboxylgruppen u. Aminogruppen im Verhältnis 1:1 nachwiesen. (Ztschr. physiol. Chem. 210. 220 bis 227. 31/8. 1932. Leningrad, Staatsinst. f. experiment. Medizin.) HESSE.

E. Waldschmidt-Leitz, *Über die Auflösung enzymatischer Systeme durch auswählende Adsorption*. Trennung von *Lipase*, *Amylase* u. *Trypsin* aus Pankreas; Trennung der 6 proteolyt. Enzyme im Pankreas, die zu reiner Carboxypolypeptidase u. Dipeptidase, zu Gemischen von *Proteinase* u. *Protaminase* bzw. *Aminopolypeptidase* u. *Prolinase* geführt hat. In ersterem Gemisch kann man Proteinase spezif. hemmen, in letzterem Prolinase durch Zerstörung ausschalten. Auflösung anderer proteolyt. Enzymgemische; Trennung von Trypsin u. Enterokinase, von Maltase u. Saccharase, von α - u. β -Amylase. — Zusammenfassende Übersicht über die Spezifität der proteolyt. Fermente u. über die Bedeutung einheitlicher Fermentpräparate für das Eiweißproblem. (Naturwiss. 20. 624—27. 12/8. 1932. Prag.) BERGMANN.

Kurt P. Jacobsohn, João Tapadinhas und Fernando Belo Pereira, *Zur Kinetik der Fumarase*. (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1932. I. 686.) Die Fumarase vermittelt die Einstellung eines fermentativen Gleichgewichts zwischen ihren Substraten, *Fumarsäure* (I) u. *l-Äpfelsäure* (II). Dieses Gleichgewicht konnte durch physikal.-chem. Einflüsse nicht verändert werden; von I wie von II aus verläuft die Rk. derart, daß das Verhältnis Mol II : Mol I prakt. konstant ist. Für Kaninchenleberfumarase wurde diese Konstante k zu 4,9 ermittelt. Ohne Einfluß blieben Änderungen der Fermentkonz., des p_H , der Temp., der Substratkonz. zwischen $\frac{1}{2}$ u. $7\frac{1}{2}\%$ u. Zusatz von Phosphaten. Dagegen scheint die Wahl des Enzympräparates k in spezif. Weise zu beeinflussen; so wurde für verschiedene Organe desselben Kaninchens eine Verschiebung von k von 3,9 für Muskelfumarase bis zu 4,9 für Leberfumarase beobachtet; für Erbsenfumarase war $k = 4,7$ u. für Trockenhefenfumarase = 1,9. — Die von HUDSON u. HENRY aufgestellte Gleichung zur Best. der Geschwindigkeitskonstanten monomolekularer chem. Vorgänge, die im Gleichgewicht enden: $K_1 + K_2 = 1/t \cdot \ln k \cdot a / (k \cdot a - (1 + k) \cdot x)$ wurde auf das enzymat. System der Fumarase angewendet. Durch Einsetzung der beobachteten Drehung r_0 für die anfängliche Menge an Substrat a , r_∞ für die Geschwindigkeitskonstante k u. r für die jeweils in der Zeit t umgesetzte Menge x ergibt sich nach Umformung für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten des Hydratisierungs- bzw. seines Reversionsprozesses $K_1 + K_2 = 1/t \cdot \ln (r_\infty - r_0) / (r_\infty - r)$, wenn I als Ausgangsmaterial dient. Die Gültigkeit der Gleichung wurde experimentell bestätigt. $K_1 + K_2$ war für Kaninchenlebersaft im Mittel = 0,01125. Aus $K_1 + K_2 = 0,01125$ u. $K_1/K_2 = k = 4,9$ wurde die Geschwindigkeitskonstante des Hydratisierungsprozesses K_1 zu 0,009343 u. die Konstante der Reversion K_2 zu 0,001907 berechnet. Bei einigen Verss. zeigte sich jedoch ein leichter „Gang“ der Konstanten. (Biochem. Ztschr. 249. 72—74. 11/6. 1932. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) KOBEL.

Artturi I. Virtanen und J. Tarnanen, *Die enzymatische Spaltung und Synthese der Asparaginsäure*. Aus Bac. fluorescens liquefaciens wurde die Aspartase isoliert, welche die Spaltung u. Synthese der Asparaginsäure bewirkt nach der Gleichung: $l\text{-Asparaginsäure} \rightleftharpoons \text{Fumarsäure} + \text{NH}_3$. Die Enzymslg. enthält auch Fumarase, welche die Rk.: $\text{Fumarsäure} \rightleftharpoons \text{Apfelsäure}$ katalysiert. Aus $l\text{-Asparagin}$ wird durch die Enzymslg. NH_3 abgespalten, weil die Asparaginsäure vorhanden ist. Das p_H -Optimum der Aspartase liegt bei 7—7,5. Die Aspartase wurde auch in Erbsenkeimlingen u. jungem Grasse gefunden. (Suomen Kemistilehti Abt. B. 5. 30. 15/5. 1932. Helsinki, Biochem. Inst.) ROUTALA.

Kurt P. Jacobsohn und Fernando Belo Pereira, *Untersuchung über die Spezifität der Phosphatasesynthese eines sauren Phosphorsäureesters des o-Oxychinolins*. (Vgl. C. 1931. I. 3363 u. 1932. II. 1925.) 1 Mol. umkrystallisiertes *Oxychinolin* wird mit 1,4 Mol. $\text{POCl}_3 + 10$ Mol. Pyridin behandelt. Das stark hygroskop. K-Salz des neuen Esters $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2$, *Di-o-oxychinolinpyrophosphorsäure* wird im Licht leicht zers. Ba-, Ca-, Zn-, Pb- u. Cu-Salze rufen in der wss. Lsg. Fällungen hervor. Das Fe-Salz

löst sich im Überschuß des Fällungsmittels. (Compt. rend. Soc. Biol. 107. 93—94. 1931.)

HESSE.

W. Grassmann, L. Zechmeister, G. Tóth und R. Stadler, *Zur Spezifität polysaccharidspaltender Enzyme*. (Vgl. C. 1931. II. 3498.) Es wird die Einw. von Enzym-Isog. aus Schimmelpilzen auf Cellulose, Hemicellulose u. Abbauprodukt. studiert. Das Enzymgemisch spaltet: *Cellulose*, *Lichenin*, *Xylan*, *Hydratopektin* (nach F. EHRLICH) nicht aber *Inulin* u. *Mannan*. Die *Xylanase* kann durch Adsorption von der *Cellulase* getrennt werden. *Mannanase*, *Inulinase*, *Xylanase* u. *Cellulase* (*Glucanase*) dürfen demnach als verschiedene, absol. spezif. Enzyme betrachtet werden. Die von Bact. xylinum aufgebaute „*B-Cellulose*“ (E. SCHMIDT, C. 1932. I. 516) wird eigentümlicherweise auch nicht spurenweise gespalten. Das Enzymgemisch zerlegt ferner die *Cellulose* u. alle geprüften β -Glucoside (β -Methyl-, β -Phenylglucosid, *Salicin*, *Amygdalin*). — Mittels Aluminiummetahydroxyd, AlO_3H , kann dem Enzymgemisch die *Cellulobiose* vollkommen entzogen werden u. aus dem Adsorbat annähernd einheitlich oder doch stark angereichert gewonnen werden. Von den beiden in dieser Weise getrennten Komponenten des Enzymsystems ist die „*Cellulase*“ ausschließlich zur Spaltung höherer Substrate bis herunter zu wasserlöslichen Dextrinen mit 8—10 Glucoseresten, die *Cellulobiose* vorwiegend zur Hydrolyse von Oligosacchariden befähigt. Man hat also zwischen einer „(β -Glucosid-) Oligosaccharase“ u. einer „(β -Glucosid-) Polysaccharase“ zu unterscheiden. Die vermutlich nicht ganz scharfe Spezifitätsgrenze liegt etwa bei der Hexose, u. zwar scheinen sich hier die Spezifitätsbereiche zu überlagern. Das Spezifitätsbereich der Oligosaccharase scheint mit demjenigen der β -Glucosidase des Emulsins qualitativ zusammenzufallen; im Gegensatz zu der Oligosaccharase der Vff. ist aber das Emulsin schon gegenüber der Tetraose so wenig wirksam, daß eine Identität nicht gesichert erscheint. Keinesfalls läßt sich (etwa im Sinne von WEIDENHAGEN) die (β -Glucosid-) Polysaccharase mit einer bekannten β -Glucosidase identifizieren. Hiergegen spricht außer dem festgestellten Spezifitätsbereich die Zus. der Abbauprodukt. aus Cellulose: sie sind frei von Glucose u. bestehen aus niederen Oligosacchariden. Die Celluloseketten werden also nicht von den freien Enden her aufgespalten. — Ein aus tier. Cellulose mit HCl bereitetes Dextrinpräparat zeigt hinsichtlich enzymat. Spaltbarkeit weitgehende Übereinstimmung mit Cellodextrin aus Baumwolle. (Naturwiss. 20. 639. 19/8. 1932. München, Chem. Labor. des Staates u. Péc's [Ungarn].)

HESSE.

Charles Reid, *Die Hemmung der Stärkehydrolyse in Gegenwart von Glucose*. In Verss., die 1 ccm 0,1%ig. l. Stärke in 0,9%ig. NaCl, 1 ccm 0,3%ig. filtrierte MERCK'sche Diastase, 0,8 ccm 0,9%ig. NaCl u. 0,2 ccm Glucoselsg. verschiedener Konz. enthalten, wurde die Stärkehydrolyse gehemmt, wenn die anfängliche Zuckerkonz. von gleicher oder höherer Größenordnung war wie die der Stärkekonz. Das gleiche Resultat ergaben Verss. mit je 0,2 ccm Hundeblood. (Journ. Physiol. 75. Nr. 3. 10—11 P. 12/7. 1932.)

KOBEL.

F. Caujolle und P. Roche, *Untersuchungen über die amylolytischen Fermentationen*. IV. *Einfluß einiger Diamine und ihrer Chlorhydrate auf die Verzuckerung von Stärke durch Pankreas, Speichel und Malzextrakt*. (III. vgl. C. 1931. I. 1303.) *Äthylendiamin*, *Putrescin* u. *Cadaverin* hemmen die amylolyt. Wrkg. menschlichen Speichels, des Pankreas u. wss. Malzextraktes. Während die *Chlorhydrate* dieser Diamine auf die amylolyt. Wrkg. des Malzextraktes ohne Einfluß sind, die amylolyt. Aktivität des Pankreas nur wenig oder gar nicht verändern, verstärken sie die amylolyt. Wrkg. des menschlichen Speichels. (Bull. Sciences pharmacol. 39 (34). 361—72. Juni 1932. Toulouse.)

MAHN.

Bror Hvistendahl, *Synthese und enzymatische Spaltung des Galaktose-6-phosphorsäureesters*. Die Darst. nach LEVENE u. RAYMONDS (C. 1931. II. 3098) ergibt etwas bessere Ausbeuten als die nach dem Verf. des Vf. (C. 1931. II. 2447). — Von Knochenphosphatase wird der Ester etwa fünfmal stärker gespalten als von Nierenphosphatase. Verss. über die Vergärung des Esters durch gewöhnliche Trockenhefe, an Galaktose angepaßte frische Hefe u. an Galaktose angepaßte Trockenhefe ergeben, daß der Galaktose-6-phosphorsäureester als Zwischenprod. bei der Vergärung der Galaktose keine Rolle spielen kann. (Svensk Kem. Tidskr. 44. 156—62. Juni 1932. Stockholm, Univ.)

WILLSTAEDT.

Hans von Euler und Ragnar Nilsson, *Adenosintriphosphorsäure und Co-Zymase*. Vff. stellen in Übereinstimmung mit LOHMANN (C. 1932. I. 828) fest, daß sowohl ihre *Co-Zymase* als auch *Adenosintriphosphorsäure* (I) als Muskel-Co-Enzym bei der

Muskel-Glykolyse wirken. Bzgl. der quantitativen Verhältnisse können die Vff. den Befund von LOHMANN, daß I der Hefe-Co-Zymase an aktivierender Wrkg. bei der Muskelglykolyse überlegen ist, nicht bestätigen, sondern finden, daß die Wrkg. der beiden Präparate meistens gleich ist. In einem Falle erwies sich sogar die Hefe-Co-Zymase der Verb. I überlegen. Vff. können daher die Auffassung von LOHMANN, daß die Co-Zymase nur eine Vorstufe des Glykolyse-Co-Enzyms ist, nicht teilen. — Vff. weisen noch darauf hin, daß manche Verss. darauf hindeuten, daß bei der Glykolyse (ebenso wie es von der alkoh. Gärung schon bekannt ist) eine *Induktionsperiode* auftreten kann. (Ztschr. physiol. Chem. 208. 173—81. 7/6. 1932. Stockholm, Univ.) WILLST.

E₂. Pflanzenchemie.

Alice G. Renfrew und Leonard H. Cretcher, *Über Quittensamen-schleim*. Der Pflanzenschleim aus Quittensamen enthält wie der Kirschgummi (BUTLER u. CRETCHER, C. 1932. I. 536; vgl. ANDERSON u. OTIS, C. 1931. I. 1293) Methoxyuronsäuren. Das vorliegende Polysaccharid wird von der damit verknüpften Cellulose erst mit h. verd. Säuren abgelöst. Man erhält außer Cellulose etwas Arabinose, u. eine Mischung von methylierten u. unmethylierten Uronsäuren, die noch an Xylose gebunden sind. Aus dem gefundenen Methoxylgeh. berechnet sich ein Geh. von 72% einer monomethylierten u. 28% einer unmethylierten Uronsäure. Die Kombination von Xylose mit Uronsäuren ist gleichfalls öfter beobachtet worden, so von ANDERSON u. KINGSMAN (C. 1932. I. 1892), oder von PREECE (C. 1932. I. 1677). Die Abspaltung der Xylose erfolgte erst bei 20-std. Erhitzen des Calciumsalzes des Uronsäuregemisches mit einem großen Überschuß von 0,96-n. H₂SO₄. (Journ. biol. Chemistry 97. 503—10. Aug. 1932.) BERGMANN.

Joseph R. Spies und Nathan L. Drake, *Zwei Bestandteile von Parosela barbata* (Oerst.) Rydb. Im Verlauf einer Unters. verschiedener Pflanzen auf Fischgifte wurden aus den Blättern u. Stengeln der genannten Pflanze *Montanylalkohol* u. ein äth. Öl isoliert. Durch Analyse des Jodids wurde in Übereinstimmung mit DAMOY (C. 1924. I. 2883) festgestellt, daß *Montanylalkohol* die Zus. C₂₉H₆₀O hat. — Das äth. Öl (durch Wasserdampfdest. gewonnen, Ausbeute 0,6%) ist gelb, Kp.₄₋₅ 95—110°, D.₂₀ 0,947, n_D²⁰ = 1,497, riecht eigenartig, addiert Br u. entfärbt neutrale KMnO₄-Lsg.; es ist für Goldfische giftig. — *Montanylalkohol*, C₂₉H₆₀O, durch Extraktion der Pflanze mit Bzl. Krystalle aus Chlf., F. 84—84,5°. *Acetal*, C₃₁H₆₂O₂, Krystalle aus Methanol, F. 68—69°. *Phenylurethan*, C₃₆H₆₅O₂N, Krystalle aus Bzl., F. 96°. *Montanyljodid*, C₂₉H₅₉J, aus *Montanylalkohol* mit J u. rotem P bei 80—90°. Krystalle aus A., F. 64 bis 64,5°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2935—38. Juli 1932. Univ. of Maryland.) OG.

Leopold Schmid und Erwin Kötter, *Chemische Untersuchung der Königskerzenblüten* (*Flores verbasci*). Wie kürzlich (C. 1932. II. 75) mitgeteilt, ist das Pigment der Königskerzenblüten ein Glucosid des α -Crocetins. Nebenher kommt noch ein Begleitstoff vor, der in Bzl. I. ist. Das gelbe Prod. wurde durch häufiges Unkrystallisieren nur etwas heller, hingegen bei der Einw. von katalyt. erregtem Wasserstoff, der nur in Spuren verbraucht wurde, beim Vers. der Oxydation mit Salpetersäure u. bei der Hochvakuumdest. farblos. Wie auch die spektroskop. Prüfung zeigte, war ein farbloser Stoff mit (2—3%) α -Crocetin verunreinigt. Letzteres läßt sich auch auf Grund der Unlöslichkeit in 5%ig. Lauge von der sauren farblosen Verb. abtrennen. Die farblose Substanz schm. bei 124°; die aus A. erhaltenen Blätter haben die Formel C₁₆H₃₀O₄ u. sind *Thapsiasäure* (n-Tetradecan-1,14-dicarbonensäure; CANZONERI, Gazz. chim. Ital. 13 [1883]. 514) Zur Identifizierung wurde nach CANZONERI das Anhydrid, nach BOUGAULT (Compt. rend. Acad. Sciences 150 [1910]. 875) der Diäthylester dargestellt, wüzig riechendes Öl vom Kp.₁₂ 140—145°, tafelförmige Krystalle vom F. 37—38°, ferner der *Dimethylester*, C₁₈H₃₁O₄, Kp._{0,02} 105—110°, aus Methanol glänzende Krystalldrusen vom F. 52°. (Monatsh. Chem. 60. 305—16. Aug. 1932. Wien, II. Chem. Univ.-Lab.) BERGMANN.

L. Zechmeister und L. v. Chohnoky, *Über den Farbstoff der Ringelblume* (*Calendula officinalis*). Ein Beitrag zur Kenntnis des Blüten-Lycopins. Vff. stellen fest, daß der Calendulafarbstoff ein Gemisch der folgenden Pigmente darstellt: Carotin (u. zwar fast ausschließlich β -Carotin, vielleicht vermengt mit geringen Mengen einer noch nicht definierbaren Carotinart), etwas *Lycopin* (F. 174°) (das damit zum I. Mal in Blüten gefunden wird), ferner *Violaxanthin* u. noch eine andere *Xanthophyllart*. Außerdem wurde aus den Blüten ein *Phytosterin* (C₂₆H₄₄O₂, große Tafeln, F. 209°) isoliert. Das *Violaxanthin* wurde mittels der Farbkr. mit HCl u. in einer besonderen Probe durch

Vergleich des Absorptionsspektrums seiner Lsg. in Methanol mit dem eines Violanoxanthinpräparates von KUHN (C. 1931. I. 1767) nachgewiesen. (Ztschr. physiol. Chem. 208. 26—32. 24/5. 1932. Pécs, Univ.) WILLSTAEDT.

Leopold Schmid und Richard Huber, *Der Farbstoff des Klatschmohns (Papaver rhoeas)*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1931. I. 2884.) Neben dem Hauptfarbstoff des Klatschmohns, der in der I. Mitt. als ein mit 2 Moll. Glucose verknüpftes Cyanidin erwiesen wurde, kann noch ein zweiter, dunklerer, in A. schwer l. Stoff gewonnen werden. Er wurde durch Fällen aus W. mit Eg. u. dann — da das Pikrat in Methanol ll. war — aus schwach salzsauerm Methylalkohol mit A. u. aus 0,3⁰/₁₀g. HCl mit Eg. gereinigt. 4 kg Mohnblüten lieferten 0,8 g Substanz, die der Analyse nach die Formel C₂₆H₂₆O₁₃Cl hatte u. 2 Moll. Krystallwasser enthielt. Es liegt in dem violettstichig dunkelroten mkr. Prod. ein Glucosid vor, das keine Methoxyl- u. Oxymethylengruppen u. keinen Stickstoff enthält. FeCl₃ gibt keine Rk., Alkali Farbumschlag nach Blau. Spaltung mit k. verd. HCl lieferte eine Pentose u. eine Hexose, sowie ein Aglucon, das ein mikrokristallines dunkelviolett Pulver mit Krystallwasser darstellte u. die Formel C₁₅H₁₁O₄Cl besaß. Lauge gibt eine Grünfärbung, Salzsäure ein in Säuren ziegelrot l. Chlorhydrat. Abbau mit 60⁰/₁₀g. Kalilauge gab Protocatechusäure; das phenol. Spaltprod. konnte wegen Materialmangels nicht isoliert werden. Es liegt offensichtlich ein neuer Typus von Anthocyanidin vor. (Monatsh. Chem. 60. 285—94. Aug. 1932. Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) BERGMANN.

T. Kaku, C. Cho und T. Orita, *Über die Bestandteile der koreanischen Obakarinde (Phellodendron spp.)*. I. Das korean. „Obaku“ stammt von 3 verschiedenen Phellodendronarten, nämlich P. molle Nakai, P. insulare Nakai u. P. amurense Rupr. Diese Rinden enthalten: Fett. Öl 5,4, 3,8 u. 5,3; Obaklacton 0,60, 0,17 u. 0,08; Obakunon 0,12, wenig u. 0,08; Berberin (Hydrochlorid) 1,0, 3,3 u. 0,84; Palmatin (Hydrojodid) 0,14, 0,08 u. 0,11. Für Obaklacton, ident. mit dem von FUJITA u. WADA (C. 1931. II. 2170) beschriebenen, fanden Vff. die Formel C₁₆H₁₈O₆ statt C₁₅H₁₆O₆. Für Obakunon u. seine Derivv. fanden Vff. die von MURAYAMA u. TAKATA (C. 1928. I. 1883) angegebenen Eigg., aber die Zus. C₂₅H₂₆O, statt C₂₇H₂₈O, oder C₂₈H₂₈O₇. (Journ. pharmac. Soc. Japan 52. 73—74. Juli 1932.) LINDENBAUM.

Tahitiro Nakaoki, *Über die chemischen Bestandteile der Wurzel von Aster tartaricus*, L. II. (I. vgl. C. 1930. I. 2744.) Der Ä.-Extrakt der Droge „Shi-on“ (Wurzel von Aster tartaricus, L.) ergibt beim Verdampfen einen mit Krystallen durchsetzten öligen Rückstand, aus dem durch W.-Dampfdest. das äth. Öl befreit wird. Der Pae.-Extrakt des Rückstandes liefert in einer Ausbeute von 0,2—0,3⁰/₁₀ der Droge eine farblose Nadeln oder schmale Blättchen bildende Substanz vom F. 157—158⁰, [α]_D²⁰ = —42,5⁰ (Chlf.-Lsg.) der Zus. C₃₄H₅₈O (bzw. C₃₅H₅₈O), die Vf. *Shionon* nennt, ll. in Ä., Chlf., PAe., Bzl. Aceton u. h. A., swl. in k. A., unl. in W., l. in konz. H₂SO₄ mit gelber, in Essigsäureanhydrid-H₂SO₄ mit violetter Farbe. Vanillinschwefelsäure u. Fuchsin-schwefligsäure geben keine Färbung. Die Chlf.-Lsg. entfärbt langsam Br, die Eg.-Lsg. reduziert sofort KMnO₄. Das Shionon gibt kein Acylderiv., dagegen ein *Semicarbazon* (F. 215⁰) u. ein Oxim (F. 202⁰), u. ist deshalb als ein Keton anzusprechen. Aus dem in PAe. unl. Ä.-Extrakt wurde Quercetin isoliert. (Journ. pharmac. Soc. Japan 52. 61. Juni 1932.) PANGRITZ.

E₃ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. v. Euler und Harry Hellström, *Spektrometrische Messungen an Alkohol-extrakten der Laubblätter von Chlorophyllmutanten der Gerste*. (Vgl. C. 1932. I. 2193.) Bei den von Vff. zu ihren Vererbungsschem. Unterss. benutzten Chlorophyllmutanten der Gerste ist eine Identität der die Chlorophylldefekte bedingenden Gene bei den untersuchten Albinareihen 1—7 nicht nachgewiesen worden. Die Katalaseverminderungen bei den Chlorophylldefekten sind, wie Vff. in früheren Unterss. gezeigt haben, unter übereinstimmenden äußeren Einflüssen gleichartig. Es gelingt Vff. zum ersten Mal, die untersuchten Mutanten *Albina 1, 2, 3* u. *7* in zwei Gruppen (*Albina 1* u. *3* einerseits, *Albina 2* u. *7* andererseits) zu scheiden, die spektromet. Unterschiede aufweisen, Unterschiede, die bereits in den chlorophyllnormalen Individuen vorliegen. Die alkoh. Extrakte der Laubblätter von *Albina 1* u. *3* (chlorophyllnormal) zeigen ein charakterist. Spektrum (scharfe Absorptionsbande bei 287 mμ u. etwas breitere Bande bei 270 mμ). Die für dieses Spektrum verantwortliche Substanz ist bas. Natur (vielleicht ein Indolderiv.), sie ist auch von den Vff. kristallisiert erhalten worden, doch noch nicht in zur Analyse ausreichender Menge. In den Extrakten aus *Albina 1, 3* u. *7* wurde

eine Absorptionsbande bei 320 μ festgestellt. Die Wellenlänge ist aber durch ein folgendes starkes Absorptionsband beeinflusst, sie würde ohne dieses um etwa 10 μ höher liegen, also sehr angenähert dem von MORTON für das *Vitamin A* festgestellte Absorptionsmaximum entsprechen. — Chlorophylldefekte *Cotyledonen* von *Albina 1* enthalten etwa fünfmal weniger Hämochromogen als chlorophyllnormale. (Ztschr. physiol. Chem. 208. 43—49. 24/5. 1932. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

T. Cunliffe Barnes, *Der physiologische Effekt von Trihydrol im Wasser*. Es wird gefunden, daß eine Kolonie von *Spirogyra* in W., das kurz vor der Zugabe aus Dampf kondensiert wurde, langsamer wächst als in gewöhnlichem W. u. in letzterem wieder langsamer als in kurz vorher durch Auftauen von Eis gewonnenem W. Dies soll daran liegen, daß die Trihydrolform von W., $(H_2O)_3$, im Eis am häufigsten, im Dampf am seltensten ist. Es wird ein Zusammenhang dieses Effektes mit dem anomal schnellen Anwachsen des Planktons nach der Einschmelze sowie dem reichen Planktongeh. arkt. Meere vermutet. (Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. 18. 136—37. Jan. 1932. Osborn, Zool. Labor. der Yale-Univ.) G. V. SCHULZ.

U. Wartiovaara, *Stoffwechsel der autotrophischen Bakterien*. Zusammenfassender Bericht. (Suomen Kemistilehti 5. 19—26. 15/4. 1932. Helsinki, Biochem. Inst.) ROUT.

C. H. Keipper, **E. B. Fred** und **W. H. Peterson**, *Mikroorganismen auf Kohl und ihre Verminderung durch Wasser für Sauerkrautbereitung*. Die bakteriolog. Unters. von Krautblättern verschiedener Herkunft u. zu verschiedenen Jahreszeiten zeigte eine mannigfaltige Flora von farbstoffbildenden Stäbchen, Keimen der Aërogenesgruppe, Hefen u. Milchsäurebildnern. Im Innern ist die Keimzahl geringer u. die für die Vergärung wichtigen Milchsäurebildner herrschen vor. Durch Waschung wird die Keimzahl vermindert, was die Entw. der Milchsäurebildner begünstigt. Durch NaCl-Zusatz wird offenbar eine bessere Verteilung erzielt, die sich in einer Erhöhung der Keimzahl äußert. Nähere Unters. eines farbstoffbildenden Stäbchens aus der Gruppe *Flavobakterium*, das dem *Bact. herbicola aureum* ähnlich ist. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 86. 143—54. 22/6. 1932. Univers. of Wisconsin.) SCHNITZER.

Selman A. Waksman und **E. R. Purvis**, *Die mikrobiologische Bevölkerung des Torfes*. (Vgl. C. 1932. II. 1727.) Die verschiedenen Schichten von Hoch- u. Niedermoorprofilen werden auf ihren Geh. an Bakterien, Actinomyceten u. Pilzen untersucht. Weiterhin wird die Zers. von Torfproben mit wechselndem W.-Geh. bestimmt u. solchen Proben, die vorher mit 4%ig. Na(OH) u. 2%ig. HCl extrahiert wurden. Die Tatsache, daß diejenigen Torfschichten, welche die größte Zers. aufwiesen, auch die höchsten Bakterienauszahlungen lieferten, deutet darauf hin, daß in erster Linie Bakterien für die Zers. verantwortlich sind. (Soil Science 34. 95—114. Aug. 1932. New Jersey, Agricultural Experiment Station.) SCHULTZE.

Dionisio I. Aquino, *Eine mikrobiologische Untersuchung in bewaldeten und unbewaldeten Böden*. Bakterienzahlungen u. Best. der Nitrifikationskraft in Abhängigkeit von Feuchtigkeit, p_H u. Kalkzusätzen. Die Bodenrk. beeinflußt die allgemeine Bakterientätigkeit wenig, Kalkzusätze förderten die Nitrifikation. (Philippine Agriculturist 21. 83—95. Juli 1932.) SCHULTZE.

Leo Brauner, *Das kleine pflanzenphysiologische Praktikum*. Anleitung zu pflanzenphysiol. Versuchen f. Studierende d. Biologie. Des gleichnamigen Werkes von Wilhelm Detmer 5., neubearb. Aufl. Tl. 2. Jena: Fischer 1932. gr. 8^o.

2. Die physikal. Chemie d. Pflanzenzelle. (VII, 120 S.) M. 5.50; Lw. M. 7.—

E₅. Tierphysiologie.

F. H. A. Marshall, *Über neuere Untersuchungen über Sexualhormone und über deren cyclische Produktion*. Der Östruscyclus bei verschiedenen Tierarten u. beim Menschen wird geschildert; für die Anwendung der Hormontherapie bei Cyclusstörungen wird eine strenge Indikationsstellung gefordert. (Brit. med. Journ. 1932. II. 232—37. 6/8. Cambridge, Univ., Inst. of Animal Nutrit.) WADEHN.

E. Allen, **W. P. Maddux**, **J. W. Kennedy**, *Ovarial- und Vorderlappenhormone beim schwangeren Affen*. Bei schwangeren *Macacus rhesus* ließ sich in der Plazenta u. im Harn Brunsthormon nachweisen, im Harn war Vorderlappenhormon nicht nachzuweisen. — Zahlen fehlen. (Proceed. exp. Soc. Biol. Med. 28. 403—04. 1931. Univ. of Missouri, Dep. of Anatomy.) WADEHN.

C. F. Fluhmann und **G. V. Kulchar**, *„Kastrationszellen“ im Hypophysenvorderlappen der kastrierten Ratte nach längerer Verabfolgung von Östrin*. Kastrierte Ratten

erhielten Östrin (*Amniotin Squibb*) injiziert u. zwar die Weibchen 5 Ratteneinheiten jeden 3.—4. Tag, die Männchen 5—10 Ratteneinheiten jeden 2. Tag. Die Kastrationszellen waren bei diesen gespritzten kastrierten Ratten ebenso zahlreich u. ebenso ausgebildet wie bei kastrierten, nicht gespritzten Kontrollen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 417—18. 1931. Stanford Univ. School of Med., Dep. of Obstetrics and Gynecol.)

WADEHN.

Rudolf Klotz, *Hypophysin als Kreislaufmittel*. Klin. Bericht. (Münch. med. Wchschr. **79**. 1241—42. 29/7. 1932. Dresden.)

FRANK.

S. I. Ordynski, *Empfindlichkeit der Hunde gegen die antidiuretische Wirkung des subcutan eingeführten Pituitrins*. Der Schwellenwert der subcutanen Standard-Pituitrindosis ist 0,0028—0,0055 mg, d. h. 0,0056—0,011 internationale Einheiten/kg Hundegewicht; für Pharmacon-Pituitrin 0,0048—0,01 mg, d. h. 0,0045—0,0094 internationale Einheiten. Das antidiuret. Effekt des Pituitrins ist hauptsächlich von der individuellen Empfindlichkeit abhängig. Die Wrkg. bei subcutaner Verabreichung ist von der Ggw. von Histamin unabhängig, da 0,002—0,02 mg (pro kg) subcutan eingeführtes Histamin die Diurese nicht beeinflußt hat. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] **31**. 597—604. 1931. Leningrad.)

SCHÖNFELD.

S. I. Ordynski, *Zur Frage der Identität des blutdrucksteigernden und antidiuretischen Prinzips des Pituitrins*. (Vgl. vorst. Ref.) Das drucksteigernde u. antidiuret. Prinzip des Pituitrins sind nicht ident., da ersteres durch 2-n. NaOH zerstört wird, das letztere aber nicht. Das antidiuret. Prinzip ist thermostabil u. wird durch längeres Ausfrieren oder kurzes Sieden nicht angegriffen. Saprophyten inaktivieren die antidiuret. Pituitrin-substanz. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] **31**. 605—09. 1931. Leningrad.)

SCHÖNF.

S. I. Ordynski, *Zur antidiuretischen Wirkung von Pituitrin bei Einführung durch den Magen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei peroraler Zufuhr in Form von salolüberzogenen Pillen wirkt Pituitrin antidiuret. in Dosen von 0,5—3 mg/kg Hundegewicht. Es ist also eine 30—50-fache Dosis im Vergleich zu subcutaner Einführung erforderlich. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] **31**. 610—17. 1931.)

SCHÖNFELD.

Halle, *Über Beziehungen zwischen Tonsillen und Thyreoiden*. Nach Vf. bestehen Einflüsse tox. Natur zwischen kranken Tonsillen u. der Thyreoida. Nach Totalentfernung der kranken Tonsillen gingen mehr oder minder große Kröpfe zurück. (Dtsch. med. Wchschr. **58**. 1204—05. 29/7. 1932. Berlin.)

FRANK.

Edward P. Swift, *Thyreotoxikose*. Die Behandlung in den verschiedenen Stadien des Hyperthyreoidismus wird kurz besprochen. (Journ. Amer. Inst. Homopathy **25**. 845—46. Juli 1932.)

WADEHN.

Jacob Rabinovitch, *Die Wirkung der intraperitonealen Injektionen von Kaliumjodid auf die proliferative Aktivität der Schilddrüse bei Ratten*. Tägliche Injektion von 0,0005 mg KJ über 5 Tage führte zu einer starken Bldg. von Mitosen in der Schilddrüse der Ratte. Höhere Dosen oder längere Verabfolgung der angegebenen Dose hatten einen schwächeren Effekt. Die maximal wirksame Dose ist bei der Ratte ähnlich groß wie beim Meerschweinchen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 394—97. 1931. Washington Univ. School of Med., Dep. of Pathol.)

WADEHN.

Henry L. Jaffe, **Aaron Bodansky** und **John E. Blair**, *Die Geschwindigkeit der Entkalkung und der Sitz der Knochenschäden beim experimentellen Hyperparathyreoidismus*. (Vgl. C. 1930. II. 2540.) Knochenresorption u. Knochenbildg. sind Prozesse, die in allen Knochen vor sich gehen, aber in den Teilen regen Wachstums rascher verlaufen als in den Teilen langsamen Wachstums, sie sind unabhängig von der anatom. Struktur der Knochen. Wenn der eine Vorgang beschleunigt wird, so wird er in allen Knochengebieten beschleunigt. Bei den Knochen mit raschem Wachstum führt aber derselbe Reiz zu einer stärkeren Rk., z. B. Decalcifikation als bei den Knochen schwachen Wachstums. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 793—94. 1931. New York, Hospital for Joint Diseases Labor. Dev.)

WADEHN.

I. I. Nitzescu und **G. Popoviciu**, *Über die Wirkung des bestrahlten Ergosterins und seiner Bestandteile bei parathyreoipriver Tetanie*. Die Wrkkg. von bestrahltem Ergosterin, des tox. Faktors u. des antirachit. Faktors auf nebenschilddrüsenlose Hunde werden geprüft; sie bewegen sich in bezug auf Ca- u. PO₄-Spiegel im Blut etwa wie beim gesunden Tier u. nicht wie beim rachit. Tier. (Compt. rend. Soc. Biol. **108**. 291—93. 1931.)

WADEHN.

Lindon Seeds und **C. I. Reed**, *Die Verabreichung von Viosterol bei parathyreoider Tetanie des Menschen*. Eine Patientin, die infolge Thyreoidektomie unter tetan. Zuständen litt, wurde während 15 Tagen, in denen sie insgesamt 2,5 cm Viosterol intra-

venös u. 20 g Ca-Lactat erhalten hatte, von solchen Anfällen freigehalten, u. in ihrem Allgemeinzustand gebessert. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 379—80. 1931. Illinois, Univ., Coll. Med.)
SCHWAIBOLD.

John W. Spies, Robert H. Wilson und James A. Stringham, *Über die Wirkung von Viosterol und Parathormon beim thyroparathyreoidektomierten Hunde*. An Hunden wurden vor u. nach der Entfernung der Drüsen Calciumstoffwechsellunters. durchgeführt, wobei zugleich nach der Operation in 3 Zeitabschnitten Parathormon bzw. Parathormon u. Viosterol bzw. keines von beiden verabreicht wurde. Außerdem wurde jeweils die Reizschwelle der Muskeln durch den elektr. Strom festgestellt. Sowohl Parathormon, wie Viosterol erhöhte den Ca-Spiegel des Blutserums. Diese Änderungen sind durch entsprechende Schwankungen der elektr. Reizschwelle der Muskeln begleitet, u. in geringerem Ausmaße auch durch solche der Ca-Ausscheidung im Harn. Durch Zufuhr von Parathormon wird die Ca-Ausscheidung durch die Faeces erhöht, durch Viosterol verringert, wobei im ersteren Fall eine Neigung zu negativer, in letzterem zu positiver Ca-Bilanz besteht. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **28**. 527—28. 1931. Yale Univ., Depp. Surg. Physiol. Chem.)
SCHWAIBOLD.

Paul D. Abramson, *Insulin und Chirurgie*. Bedeutung u. Anwendung des Insulins für den chirurg. zu behandelnden Diabetiker. (Ann. Surgery **96**. 49—69. Juli 1932. Shevreport, Louisiana.)
WADEHN.

L. H. Newburgh und Dorothy S. Waller, *Untersuchungen über Diabetes mellitus. Nachweis, daß die Störung allein den Zuckerstoffwechsel betrifft. Wirkungsart des Insulins*. Das Auftreten von Zucker im Harn von Diabetikern bei verschiedenen Kostformen (fettreich—zuckerarm u. fettarm—zuckerreich) wird untersucht. Die Toleranz wird durch die Fettkost nicht erniedrigt, durch Kohlenhydrate nicht erhöht. Die Wirksamkeit des Insulins ist verschieden nach der Stoffwechsellage; übertrifft die verfügbare Zuckermenge stark die noch tolerierte, so bringt 1 Einheit Insulin 6—7 g Glucose zum Verschwinden, bei nur geringem Überschuß des verfügbaren Zuckers über den tolerierten Zucker werden nur 1—2 g Glucose von 1 Einheit Insulin oxydiert. (Journ. clin. Investigation **11**. 995—1002. Sept. 1932. Ann Arbor, Med. of Michigan, Dep. of Int. Med.)
WADEHN.

Hans v. Euler, *Einige chemische Arbeiten im Gebiete der Serumforschung*. Bei der Hämolyse verbindet sich zuerst der Ambozeptor der zerstörenden Substanz salzartig mit der Blutzelle u. dann erst kann das Komplement die Zerstörung der Zelle vollbringen. Dem Vf. ist durch wiederholte Dialysen des in physiol. NaCl-Lsg. gel. Ambozeptors gegen dest. W. die Herst. des reinen Ambozeptors gelungen. Die Hämolyse wird nicht durch Karotinzusatz zu den roten Blutkörpern verändert. Der A-Vitamingeh. steigt in Leber u. Serum durch Karotinzusatz. Durch Tierverss. wurde untersucht, welche Einw. das A-vitaminreiche Futter auf die Antikörperbildg. ausübt. Man kann vermuten, daß das A-Vitamin die n. Funktionen des Körpers, also auch die Immunität, in Gang hält. (Finska Kemistsamfundets Medd. **40**. 9—22. 1931. Stockholm, Univ.)
ROUTALA.

Fritz Mainzer, *Eiweißausscheidung im Harn als physikochemisches Problem*. Die Frage, ob die Eiweißausscheidung im Harn vorwiegend durch die Zus. des Blutes oder Störungen an den Membranen der Niere hervorgerufen wird, wird im ersteren Sinne entschieden. Maßgebend für den Durchtritt eines Kolloids durch eine Membran ist bei bestimmter Porengröße u. Aufladung der letzteren, Größe u. Aufladung der Kolloidteilchen.— Durch die Verss. von RINNE ist gezeigt worden, daß durch Gelatinefilter (IP. = 4,5) der Durchtritt des Hämoglobins (IP. = 6,8) wird dessen IP. ein Maximum hat. Dies wird als Modell für den Austritt des bei bestimmten Krankheiten auftretenden BENCE JONES-Proteins aufgefaßt. Die Zelleiweiße der Niere haben nämlich auch den IP. = 4,5, während die Rk. des Plasmas etwa am Neutralpunkt liegt. Der IP. des BENCE JONES-Proteins liegt bei 6,7, sein Mol.-Gew. ist relativ niedrig: 35 000. Daher zeigt dieser Eiweißkörper besonders günstige Permeabilitätsverhältnisse. Das Hämoglobin mit dem IP. = 6,8 u. dem höheren Mol.-Gew. 68 000 steht bzgl. seines Permeierungsvermögens übereinstimmend mit dem klin. Befund an zweiter Stelle der Plasmaciweiße. Die relativ seltene Abscheidung des Serumalbumins u. -globulins steht mit deren niedrigem IP. (4,7 bzw. 5,4) im Zusammenhang. Diese Eiweiße sind genau wie die Zelleiweiße bei Plasmak. negativ geladen, wodurch starke Durchtrittshemmung auftritt. (Naturwiss. **20**. 264—68. 8/4. 1932. Rostock, Medizin. Univ.-Klinik.)
G. V. SCHULZ.

U.-S. von Euler, *Über die stimulierende Wirkung des Dinitro- α -naphthols auf die Atmung bei der Taube und auf den Zellstoffwechsel der isolierten Hundepfote*. Der O_2 -Verbrauch der Taube, der normalerweise 25 ccm pro Min. u. kg beträgt, steigt nach Injektion von 0,01—0,02 g Dinitro- α -naphthol auf das 4—5-fache an. — In ähnlicher Weise steigert das Dinitro- α -naphthol den O_2 -Verbrauch der isolierten Hundepfote. Das Naphthol wird dem arteriellen Perfusionsblut zugefügt. Dinitro- α -naphthol ist also ein starkes Stimulans, das direkt auf den Zellstoffwechsel wirkt. Zugabe von KCN zum arteriellen Blut vermindert oder hemmt gänzlich die Wrkg. des Naphthols. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 249—52. 1931.) WADEHN.

Laurence G. Wesson, *Eine Modifikation der Osborne-Mendelschen Salzmischung, die nur anorganische Komponenten enthält*. Durch die angegebene Mischung soll vermieden werden, daß mit den organ. Bestandteilen unkontrollierbare Mengen von Vitaminen in die Vers.-Lsgg. geraten. (Science 75. 339—40. 25/3. 1932. Nashville, Tennessee, Medic. School.) G. V. SCHULZ.

Walter Obst, *Über das lebensnotwendige Minimum an Mehlernahrung*. (Mühle 69. 958—59. 15/9. 1932.) SCHWAIBOLD.

Claire E. Graham und Wendell H. Griffith, *Beobachtungen über den Nährwert gewisser Fette*. Ratten, die Lebertran (9—12 Tropfen täglich) als einzige Fettzufuhr erhielten, zeigten krankhafte Veränderungen an Beinen u. Schwanz. Zusätzliche Zufuhr gewisser anderer Fette bewirkte Heilung, am besten Weizenkeimlingsöl, am langsamsten Speck. Auch das Verhältnis von Lebertran zu einer anderen Fettart im Futter war von Einfluß. Ob die Erkrankung durch einen Mangel im Lebertranfette oder einen darin enthaltenen tox. Faktor verursacht wird, muß noch geklärt werden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 756—58. 1931. St. Louis, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Ume Tange, *Über Ernährungsmängel von fettfreiem Futter bei Ratten*. Fettfreie Fütterung zeigte an den Vers.-Tieren pellagraähnliche Erscheinungen. Bei Zugabe von täglich 3 Tropfen Linolsäure war das Wachstum n., jedoch traten bei gleicher Menge von Ölsäure krankhafte Veränderungen auf, die verschieden waren von den erstgenannten. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 8. 190—93. Mai 1932. Tokyo, Inst. Physic. and Chem. Res.) SCHWAIBOLD.

P. Karrer, *Über Vitamine*. Zusammenfassender Vortrag über Vitamine, die definiert werden als relativ komplizierte u. eine gewisse Instabilität besitzende organ. Körper, die der tier. Organismus in außerordentlich geringen Mengen braucht, die er aber nicht selbst aus einfachen Bausteinen synthetisieren kann. Es wird tabellar. der Vitamingeh. von 33 untersuchten Leberölen wiedergegeben. Er ist bei Heilbutten im Sommer bis zu 20-mal größer als im Winter. (Vierteljahrssch. naturforsch. Ges. Zürich 77. 83—98. 30/6. 1932.) BERGMANN.

J. C. Drummond, *Fortschritte in der Kenntnis von Natur und Wirkung der Vitamine*. Zusammenfassender Vortrag. I. Bisher sind zehn Vitamine sicher festgestellt (A, B₁ bis B₅, Y (B₆), C, D u. E); dazu kommen möglicherweise noch 2 oder 3. Es wird zunächst über die wasserlöslichen Vitamine (B u. C) referiert. Der Anspruch von RYGH, Narkotin sei das Provitamin C, ist irrig. Von den 5 Faktoren des B-Vitamins sind nur B₁ u. B₂ einigermaßen — wenigstens biochem. — bekannt. B₁, das Ratten zum Wachsen brauchen u. dessen Fehlen Polyneuritis oder experimentelle Beriberi erzeugt, ist alkalinestabil, gegen Säuren stabil, B₂ (Antipellagravitamin, auch G-Vitamin), dessen Fehlen bei Ratten u. Hunden Hauterkrankungen u. solche der Gewebe wie bei Pellagra hervorruft, aber von Tauben ertragen wird, ist gegen Säuren u. Alkalien, sowie gegen Erhitzen in neutraler Lsg. stabil. B₃ (thermolabil) wird nicht von Ratten, wohl aber von Tauben gebraucht (WILLIAMS u. WATERMAN, C. 1928. II. 1685); B₄ (alkalinestabil) von Ratten u. Tauben — es ist wahrscheinlich ident. mit dem Vitamin von LECOQ (Diss., Paris 1928) u. von READER (C. 1930. I. 2455) ursprünglich als B₃ bezeichnet worden. B₅ u. B₆ sind beide thermostabil u. für das Wachstum von Ratten notwendig (CARTER, KINNERSLEY u. PETERS, C. 1931. II. 264; CHICK u. COPPING, C. 1931. I. 2897). B₁, das von WINDAUS (C. 1932. I. 1116, 2602) isoliert worden ist, hat die Formel C₁₂H₁₇ON₃S (nach OHDAKE, C. 1932. II. 2071, C₁₂H₁₆O₂N₃S) u. steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Kohlehydratstoffwechsel. Die experimentellen Ergebnisse von PETERS (C. 1931. II. 3225 u. früher), FISHER (C. 1932. I. 94), HAYASAKA u. INAWASHIRO (C. 1931. I. 1783), sowie von GUHA (C. 1931. II. 3224) stützen die Hypothese von VOGT-MÖLLER (C. 1931. II. 465), daß Fehlen von B₁ die Umwandlung von Methylglyoxal in Milchsäure verhindert u. daß die Anhäufung des ersteren die Symptome der B₁-Avitaminose hervorruft. Wenn auch

gewisse Tatsachen noch gegen diese Theorie zu sprechen scheinen, wird sie doch durch die Beobachtung von FINDLAY (Biochemical Journ. 15 [1921]. 104) gestützt, daß der Glyoxalasegeh. der Leber bei polyneurit. Tauben geringer ist als bei normalen. — Von B₂ weiß man bisher höchstens, daß es neutral ist u. ein höheres Mol.-Gew. besitzt als B₁. Daß es mit der Substanz in der Leber zusammenhängt, die für die perniziöse Anämie von Bedeutung ist, erscheint sicher widerlegt; es hängt wahrscheinlich mit dem Proteinstoffwechsel zusammen, da bei steigendem Proteingeh. der Nahrung mehr B₂ benötigt wird, doch ist der Zusammenhang nicht so einfach, wie HASSAN u. DRUMMOND (C. 1928. II. 685) ursprünglich vermutet hatten. (Journ. Roy. Soc. Arts 80. 949—57. 19/8. 1932. London, Univ.) BERGMANN.

J. C. Drummond, *Fortschritte in der Kenntnis von der Natur und Wirkung der Vitamine*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird über die Entw. der Beobachtung berichtet, daß Vitamin A mit Carotin zusammenhängt u. zwar daß es eine farblose Substanz darstellt, die bei 328 m μ ein Absorptionsmaximum hat u. die blaue Farbkr. der Leberölle mit SbCl₃ oder AsCl₃ bedingt. Weder das Präparat von KARRER, MORF u. SCHÖPP. (C. 1932. I. 91) noch ein vom Vf. hergestelltes ist das reine Vitamin. Das A-Vitamin hat nicht nur Wachstumswirkg., sondern verhindert Xerophthalmie u. Hemeralopie. Außerdem beschleunigt sein Fehlen alle Arten von Infektionen, so daß es von GREEN u. MELLANBY (C. 1928. I. 1579; vgl. C. 1929. II. 1817) als antiinfektives Vitamin bezeichnet worden ist. (Journ. Roy. Soc. Arts 80. 959—65. 26/8. 1932. London, Univ.) BERGMANN.

J. C. Drummond, *Fortschritte in der Kenntnis von der Natur und Wirkung der Vitamine*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Bericht über Vitamin D. Im Sonnenlicht wachsende Pflanzen enthalten Vitamin D, aber es verschwindet nach dem Aufhören der Bestrahlung sehr schnell. Darauf beruht, daß Milch von Kühen, die sich auf der Sommerweide befinden, reichlich Vitamin enthält. Auch bei der Bestrahlung von Gewebe oder der Körperhaut wird Ergosterin in das Vitamin D verwandelt. Unklar ist nur, daß Fischlebern soviel D enthalten, während das Futter — z. B. des Dorschs — sehr arm daran ist (das Plankton enthält nur bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht etwas Vitamin, u. die Dorsche leben, abgesehen von den ersten Stadien ihrer Entw., in Tiefen, wo kein Licht mehr hindringt.) — Bzgl. der Bedeutung des D-Vitamins für die Ablagerung von Kalksalzen bei der Bldg. von Knochen u. Zähnen ist zu sagen, daß es wahrscheinlich bei der einfachen Ablagerung keine Rolle spielt — diese erfolgt, indem die Konz. von Calcium- u. Phosphationen, die normalerweise im Blut nicht das Löslichkeitsprod. erreicht, durch Spaltung von organ. Phosphorsäureestern mittels einer Phosphatase hinreichend erhöht wird —, sondern daß es nur für die Zellpermeabilität von Bedeutung ist. Es wird die Bedeutung von Vitamin D für die Zahngesundheit eingehend besprochen. In Cerealien ist eine Substanz vorhanden, die ausgesprochen Rachitis erzeugend wirkt. (Journ. Roy. Soc. Arts 80. 974—80. 2/9. 1932. London, Univ.) BERGMANN.

J. C. Drummond, *Fortschritte in der Kenntnis von der Natur und Wirkung der Vitamine*. IV. (III. Mitt. vgl. vorst. Ref.) VI. bespricht die Bedeutung der mitgeteilten Tatsachen für die Volksernährung. Es wird die Verteilung der Vitamine in den wichtigsten Nahrungsmitteln tabellar. angegeben, wobei zu beachten ist, daß der Vitamingeh. nicht immer konstant ist. Die Nahrungsmittel enthalten gewöhnlich Substanzen, die eine Zerstörung der Vitamine auch beim Konservieren oder Trocknen weitgehend verhindern. Die Auffassung, daß sterilisierte oder pasteurisierte Milch in ihrem Nährwert stark beeinträchtigt ist, ist falsch, denn nur Vitamin C, das an sich nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, wird zerstört; übrigens ist auch dieses längst nicht so thermolabil, wie gewöhnlich angenommen wird. Bei Vitamin B₁ u. B₂ ist ihr Fehlen nicht der einzige Grund der entsprechenden Avitaminosen; es kommt regelmäßig eine durch lange Unterernährung hervorgerufene Verschlechterung des Allgemeinbefindens dazu; jedoch können Konzentrate von B₁ u. B₂ in jedem Fall günstig wirken. Die Nahrung der Großstadtbevölkerung ist sicher zu arm an Vitamin B u. A, wodurch gewisse allgemeine Organerkrankungen ihre Erklärung finden. (Journ. Roy. Soc. Arts 80. 983—90. 9/9. 1932. London, Univ.) BERG.

F. P. Bowden und **C. P. Snow**, *Photochemie der Vitamine A, B, C und D*. Die von Vff. vorläufig beschriebenen Verss. wurden mit einem Quarzmonochromator ausgeführt: β -Carotin besitzt außer den bekannten Banden im Sichtbaren eine solche bei 2700 Å. Bestrahlung der Cyclohexanlsg. mit der Hg-Linie 2650 unter Stickstoff bildet eine starke Bande bei 3280, also in der Gegend der bekannten Vitamin-A-Bande

aus. Es soll die Vitaminwirksamkeit des erhaltenen Prod. bestimmt werden — möglicherweise kann Carotin photochem. in Vitamin A umgewandelt werden. Bestrahlung mit 3130 Å bringt die Bande bei 3280 in wenigen Stdn. zum Verschwinden. — Vitamin B₁ (Präparat von JANSEN u. DONATH) hat 3 Banden bei 2600, 2400 u. 2100. Erstere wird bei Bestrahlung mit der Hg-Linie 2537 stark geschwächt; dabei geht die Vitaminwirksamkeit verloren. Ein ähnliches Spektrum wie das bestrahlte zeigt das durch h. Alkali inaktivierte Vitamin B₁. — Hexuronsäure, die nach SZENT-GYÖRGYI (C. 1932. II. 1468) Vitamin C sein soll, zeigt eine durch Bestrahlung kaum veränderliche Bande bei 2650, Narcotin 2 Banden bei 3000 u. 2850 Å, die durch ähnliche Wellenlängen nicht verändert wurden. Wohl aber gibt Licht, das die Bande bei 2400 deckt, eine Änderung des Spektrums, das nach der Bestrahlung nur aus einer Bande (bei 2900 Å) besteht. — Die Quecksilberlinie 3130 wandelt Ergosterin nicht in Calciferol um, wohl aber 2967 (die der langwelligsten Ergosterinbande entspricht). Da Calciferol durch 2650, 2537 u. in geringem Maße auch durch 3130 zerstört wird, wird die Ausbeute an Vitamin D am besten sein bei Verwendung von Wellenlängen kleiner als 2800. Bei Bestrahlung von Ergosterin findet offenbar Wanderung einer Doppelbindung statt. (Nature 129. 720—21. 14/5. 1932. Cambridge, Lab. of Phys. Chem.) BERGMANN.

I. M. Heilbron und R. A. Morton, *Photochemie der Vitamine A, B, C und D*. Kritik der Arbeit von BOWDEN u. SNOW (vgl. vorst. Ref.). Es wird hervorgehoben, daß die Umwandlung von Carotin in Vitamin A nicht photochem. erfolgt. Die Verss. von BOWDEN u. SNOW können zu keinem Alkohol führen, wie Vitamin A einer ist, sondern nur zu KW-stoffen; nach der Bestrahlung dürfte noch unverändertes Carotin vorhanden gewesen sein. Das neu beobachtete Maximum bei 328 $\mu\mu$ führen Vff. auf ein Carotinisomeres zurück. — Die an kristallinem Vitamin B beobachteten Maxima 260, 240, 210 können nur dann als diagnost. Hilfsmittel verwendet werden, wenn Begleitstoffe sicher nicht in derselben Gegend absorbieren. (Nature 129. 866—67. 11/6. 1932. Liverpool, Univ., Dept. of Chem.) BERGMANN.

F. P. Bowden und C. P. Snow, *Photochemie der Vitamine A, B, C, D*. Erwiderung auf die Kritik von HEILBRON u. MORTON (vgl. vorst. Ref.). Vff. heben die Bedeutung der von ihnen eingeführten *monochromat.* Bestrahlung für biochem. Unterss. hervor. Ankündigung ausführlicherer Arbeiten. (Nature 129. 943. 25/6. 1932.) BERGMANN.

B. Woolf und T. Moore, *Carotin und Vitamin A*. Gegenüber den Angaben von OLCOTT u. McCANN (C. 1931. II. 3616) sowie von BOWDEN u. SNOW (vgl. vorst. Ref.) die Carotin in vitro mit einem Leberextrakt bzw. photochem. in Vitamin A umgewandelt zu haben behaupten, weisen Vff. darauf hin, daß ein solcher Anspruch erst dann gerechtfertigt ist, wenn 1. die Farbe des Carotins weitgehend verschwunden ist, 2. die biol. Aktivität merklich größer ist als dem noch unumgewandelten Carotin entspricht, 3. die Bande 328 $\mu\mu$ in einer der biol. Wirksamkeit des Präparats äquivalenten Stärke vorhanden ist, 4. die SbCl₃-Rk. (Absorption bei 620 $\mu\mu$) in ihrer Intensität gleichfalls der Aktivität entspricht u. 5. die Bedingungen der Umwandlung die Bldg. eines Alkohols niederen Mol.-Gew. aus dem KW-stoff nicht unmöglich erscheinen lassen (bzgl. des Vitamins A vgl. KARRER, MORF u. SCHÖPP, C. 1932. I. 91. 92). Die Verss. von OLCOTT u. McCANN erbringen noch keinen schlüssigen Beweis, bei denen von BOWDEN u. SNOW ist insbesondere nicht ersichtlich, wie Bedingung 5 erfüllt sein kann. — Es wird darauf hingewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen Carotin in farblose Prodd. umgewandelt werden kann, ohne daß der SbCl₃-Wert entsprechend sinkt u. daß bei der Bestrahlung von Carotin in Chlf., die nach EULER, EULER u. HELLSTRÖM (C. 1930. II. 3594) die gelbe Farbe u. die SbCl₃-Rk. zum Verschwinden bringt, zuerst der SbCl₃-Wert enorm ansteigt. Offensichtlich entsteht eine farblose (bei ca. 350 $\mu\mu$ absorbierende) Substanz, die noch untersucht wird. (Lancet 223. 13—15. 2/7. 1932. Cambridge, School of Biochem. u. Nutrit. Lab.) BERG.

Hans v. Euler und Erika Klusmann, *Vitamin A und Wachstumswirkung von Vogeleidotter*. (Vgl. C. 1932. I. 3458.) Bzgl. der Nomenklatur möchten Vff. im Gegensatz zu KUHN (C. 1931. II. 251) den Namen *Lutein* für das natürliche Farbstoffgemisch des *Eidotters* beibehalten. — In einem Dotter sind höchstens 0,7 γ Carotin enthalten, so daß die Wachstumswrkg. von Eidotter durch die Wrkg. von Carotin allein (Mindesttagesdosis 5 γ) nicht erklärt werden kann. Vff. untersuchen deshalb spektroskop. einen Extrakt aus Eidotter (Eidotter mit A. koaguliert, mit Ä. erschöpfend extrahiert, äth. Lsg. mit alkoh. KOH 48 Stdn. verseift, mit W. gewaschen, A. abgedampft, Rückstand in Chlf. aufgenommen). Kräftige Absorption im Ultraviolett von 330 $\mu\mu$ an. Nach

Entfernung der Sterine mit Digitonin Banden bei 345 u. 375 μ . Das Absorptionsspektrum nach dem Zusatz von SbCl_3 ähnelte stark demjenigen, das beim Versetzen eines Gemisches von 30% Zeaxanthin, 70% Xanthophyll u. hochgereinigtem Vitamin A mit SbCl_3 auftrat (Banden bei 584—585 u. 622—625 μ). (Ztschr. physiol. Chem. 208. 50—54. 24/5. 1932. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

H. v. Euler und E. Klusmann, *Carotin und Vitamin A*. (Vgl. C. 1932. II. 2201.) Vff. ließen fein zerkleinerte Kuhleber auf kolloidale Carotinlsg. einwirken. Nach der üblichen Aufarbeitung (Verseifen, Ausäthern, Einengen im Vakuum, Ausfrieren der Sterine) wurden Extrakte erhalten, bei denen die für Vitamin A charakterist. Absorption bei 328 μ dreimal so stark war wie bei den in Parallelvers. (mit W. anstatt Carotinlsg.) erhaltenen Extrakten. Dieses Ergebnis stellt eine Bestätigung eines analogen Vers. von OLCOTT u. MC CANN (C. 1932. I. 1921) dar, doch weisen Vff. darauf hin, daß sie einen anderen Vers. dieser Autoren, nämlich die Umwandlung von in Äthylaurat gel. Carotin in Vitamin A durch Lebergewebe, nicht reproduzieren konnten. — Vers., in analoger Weise durch Blut Carotin in Vitamin A umzuwandeln, verliefen negativ. — Der Carotinoidegehalt der Lebern solcher Ratten, die gleichzeitig mit Carotin u. Thyroxin behandelt wurden (vgl. EULER u. KLUSMANN, C. 1932. I. 2970) ist nach neueren Vers. der Vff. nicht geringer als bei den nur mit Carotin behandelten Tieren. Der Carotingeht. ist zwar bei den thyroxinbehandelten Tieren geringer, aber der Geh. an Vitamin A ist bei den thyroxinbehandelten u. den thyroxinfreien Tieren übereinstimmend. (Svensk Kem. Tidskr. 44. 223—24. Aug. 1932. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

R. G. Turner und E. R. Loew, *Über die Wirkung des Entzugs von Vitamin A auf die Zählung der Leukocytenarten bei der Albinoratte*. Aus den Vers. ergab sich, daß in den späteren Stadien des Vitamin-A-Mangels Leukocytosis mit einem Ansteigen des %-Geh. der polymorphonucleären Leukocyten u. einer Abnahme der Lymphocyten im zirkulierenden Blut auftritt. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 506—10. 1931. Detroit, Coll. Med. and Surg.) SCHWAIBOLD.

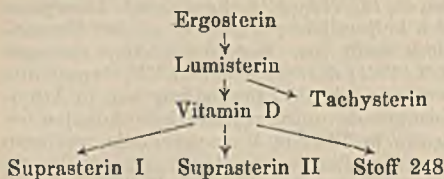
Barnett Sure und Margaret Elizabeth Smith, III. *Vitamin-A-Mangel und Blutzuckerspiegel, Alkalireserve und Glykogengehalt der Leber*. (Vgl. C. 1931. I. 3255.) Der experimentell herbeigeführte A-Mangelzustand hatte keinen besonderen Einfluß auf die Menge des wahren Blutzuckers. Die Menge des scheinbaren Blutzuckers war häufig beträchtlich erhöht. Acidosis trat nicht auf. Der Glykogengeh. der Leber der Vers.-Tiere war n. Die Atmungsorgane aller Vers.-Tiere zeigten starke patholog. Veränderungen. Anorexie trat wesentlich seltener auf als bei B-Mangel. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 439—40. 1931. Fayetteville, Arkansas, Univ.) SCHWAIBOLD.

Barnett Sure und Margaret Elizabeth Smith, IV. *Vitamin-D-Mangel und Blutzuckerspiegel, Alkalireserve und Glykogengehalt der Leber*. (III. vgl. vorst. Ref.) Ein Einfluß von Vitamin-D-Mangel auf die angeführten Verhältnisse konnte nicht festgestellt werden, auch wurde eine Einw. auf die Nahrungsaufnahme nicht beobachtet. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 440—41. 1931.) SCHWAIBOLD.

Barnett Sure und Margaret Elizabeth Smith, V. *Vitamin-G-Mangel und Blutzuckerspiegel, Alkalireserve und Glykogengehalt der Leber*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Weder Wachstumsstillstand, noch Verlust an Körpergewicht, noch Dermatitis (als Folgen von G-Mangel) hatten einen Einfluß auf den scheinbaren u. wahren Blutzucker u. die Alkalireserve. Tiere, die größeren Körpergewichtsverlust als Folge von Perioden mit mangelhafter Nahrungsaufnahme zeigten, wiesen eine Verminderung des Glykogengeh. der Leber auf. Es wurde weiter festgestellt, daß Dermatitis einem Verlust an Körpergewicht zeitlich weit vorausgehen kann (20—50 Tage), u. beträchtliches Wachstum neben schwerer Dermatitis vorkommt. Es wird daher geschlossen, daß der wachstumsfördernde u. der antidermatit. Faktor im Antipellagravitamin G nicht ident. sind. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 442. 1931.) SCHWAIBOLD.

Konrad Schübel und Walter Gehlen, *Quantitative Untersuchungen über die Bildung von Vitamin D in getrockneter Bierhefe nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht*. Vff. zeigen, daß durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bei Wellenlängen von etwa 300 μ das Optimum der Bldg. von Vitamin D erreicht wird. An jungen Ratten wurde festgestellt, daß 0,25 mg der bestrahlten Hefe in 14-tägiger Fütterungsperiode bei täglicher Verabreichung Rachitis verhütet. Ein g Hefe entspricht daher 4000 biolog. oder 40 klin. Einheiten. Nach 3 Jahren war der Wirkungswert noch der gleiche. Bestrahlungszeit, die angewendeten Energien usw. werden angegeben. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 166. 348—53. 25/6. 1932. Erlangen, Univ., Pharmakolog. Inst.) SCHWAIB.

A. Windaus, A. Lüttringhaus und P. Busse, *Neue Beobachtungen an Bestrahlungsprodukten des Ergosterins*. Schon früher (C. 1930. II. 1391) ist betont worden, daß die Bestrahlung des Ergosterins zu 5—6 Prodd. führt, von denen inzwischen vier (Lumisterin, Vitamin D, Suprasterin I u. II) als solche, Tachysterin als Additionsverb. mit Malein- oder Citronensäureanhydrid krystallisiert erhalten wurden (C. 1932. I. 1261, 1681). Tachysterin wird beim Vers. der Abtronnung aus den Addukten zu etwa 50% zerstört. Ein sechstes Prod. ist nur durch die Maximalabsorption bei 248 $\mu\mu$ charakterisiert. Für die photochem. Genese ergibt sich nebenst.



Schema. Daboi ist noch ungeklärt, ob Tachysterin in Vitamin, Stoff 248 in die Suprasterine übergehen kann. Es wird gezeigt, daß aus den Eigg. dieser Stoffe das Verh. der rohen Bestrahlungsprodd. gedeutet werden kann. Die Spektren der Verb. werden wiedergegeben; sie zeigen, daß die bei Beginn der Bestrahlung zu beobachtende Abnahme der Absorption

bei 270—280 $\mu\mu$ durch die Bldg. von Lumisterin bedingt ist, die dann einsetzende Zunahme zwischen 280—320 $\mu\mu$ durch die Bldg. von Tachysterin, dann die Zunahme bei 265 $\mu\mu$ durch das Vitamin D. Das endliche Maximum bei 248 $\mu\mu$ entspricht dem „Stoff 248“. Bezüglich der Drehung kann gesagt werden, daß die starke Rechtsdrehung des mit langwelligem Licht erhaltenen, von Ergosterin befreiten Rk.-Prod. durch Lumisterin u. Vitamin D bedingt sein muß, die geringe Drehung des mit unfiltriertem Mg-Funkenlicht erhaltenen Prod. durch die gleichzeitige Bldg. des stark linksdrehenden Tachysterins u. des stark rechtsdrehenden Vitamins. Weiterbestrahlung eines lumisterinhaltigen (von Ergosterin befreiten) Prod. mit Mg-Funkenlicht verringert die Drehung, weil Tachysterin entsteht, Überbestrahlung ebenfalls, weil die Suprasterine etwa gleich viel, aber entgegengesetzt drehen. — Die große O₂-Empfindlichkeit der rohen Bestrahlungsprodd. ist ausschließlich durch Tachysterin bedingt, das ein in A. u. PAc. wl., stark linksdrehendes u. seine Hauptbande bei 250 $\mu\mu$ besitzendes Peroxyd liefert, das durch O₂ noch weiter verändert werden kann. Tachysterin macht auch das Vitamin O₂ — empfindlich. — Für die beim Erhitzen des rohen Prod. auf 180° beobachtete starke Zunahme der Rechtsdrehung u. die Veränderung der Absorption (Abnahme unterhalb, Zunahme oberhalb 270 $\mu\mu$ bis zu einem Maximum bei 289 $\mu\mu$) ist durch Tachysterin u. Vitamin D (u. noch andere Stoffe?) bedingt. Letzteres geht in die hochdrehenden Verb. Pyrocalciferol (+508° in A.) u. Isopyrovitamin (+332° in Chf.) über; auch Tachysterin erleidet eine Drehungsänderung nach der positiven Seite. Die Zunahme der Absorption oberhalb 270 $\mu\mu$ ist vor allem durch das Pyrotachysterin bedingt. — Durch Na u. A. werden Lumisterin u. Vitamin in oberhalb 250 $\mu\mu$ nicht mehr absorbierende Dihydroverb. verwandelt, Stoff 248 u. die Suprasterine nicht angegriffen. Tachysterin gibt im Red.-Prod. eine Absorption bei 248 $\mu\mu$, über deren genet. Zusammenhang mit Tachysterin nichts Sicheres zu sagen ist. — Bezüglich der physiol. Wrkg. der rohen Bestrahlungsprodd. lassen sich aus dem vorliegenden Material folgende Schlüsse ziehen. In nicht zu lange bestrahlten Prodd. ist die antirachit. u. fast die ganze tox. Wrkg. auf Vitamin D zurückzuführen, in lange bestrahlten letztere noch auf Stoff 248 (u. Tachysterin?). Nach der Behandlung mit Natrium u. A. rührt die Giftwrkg. von den neben dem ungiftigen Dihydrovitamin entstehenden Zers.-Prodd. her, die nicht mit Maleinsäureanhydrid reagieren, nach der Erhitzung auf 180—200° von therm. Zers.-Prodd. des Tachysterins u. zum kleinen Teil auch von denen des Vitamins. Therapeut. ist deswegen u. wegen der geringeren Autoxydabilität das reine Vitamin den rohen Bestrahlungsprodd. vorzuziehen. — Es wird noch berichtet, daß die beiden Erhitzungsprodd. des Vitamins, Pyrocalciferol (F. 94—95°) u. Isopyrovitamin (F. 112—115°) miteinander eine Mol.-Verb. bilden; ersteres kann als Dinitrobenzoesäureester, letzteres als Acetylderiv. leicht rein dargestellt werden. Die Red. dieser Erhitzungsprodd. mit Natrium u. A. führt zu Dihydroderivaten, die dem Dihydrolumisterin darin ähneln, daß sie leicht in Digitonin fällbare Isomere übergehen. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1932. 150—59.) BERGMANN.

Klementyna Szymańska, *Das Wachstumsvitamin B im Eigelb*. W. löst nur etwa $\frac{2}{3}$ der im Eigelb enthaltenen Vitamine B. Der Rückstand, der den Rest der Vitamine enthalten sollte, war inakt. Volle Aktivität tritt aber ein, wenn man beide Extraktionsprodd. vereinigt. Das Wachstums-Vitamin B besteht demnach aus 2 chem.

u. physiolog. verschiedenen Bestandteilen. Der erste ist l. in W., aber seine Aktivität ist $2\frac{1}{2}$ -mal kleiner als die ursprüngliche oder die des ganzen Eigelb; der zweite, in W. unl. Bestandteil ist an sich unwirksam; die Kombination von Nd. u. Extrakt stellt aber die volle Aktivität wieder her. Die neue Vitaminart entspricht im physikal. Verh. dem von HUNT, sowie WILLIAMS u. LEWIS (C. 1931. I. 960) aus Hefe isolierten Prinzip. Volle Aktivität wird erst dann erreicht, wenn auf 100 g Nahrung Extrakte aus 2 Eiern u. Nd. aus 2 Eiern zugesetzt wird. Demnach scheint das im Nd. enthaltene Prinzip nicht ein besonderes Vitamin („das dritte Vitamin der Gruppe B“ nach WILLIAMS) zu sein, sondern nur eine Komponente des Wachstums-Vitamin B. Für die beiden ergänzend wirkenden Komponenten wird die Bezeichnung: *Covitamine* „B (—)“ u. „C (—)“ vorgeschlagen. (Prace Komisji Matematyczno-Przyrodniczej Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk Serie B. 6. 31 Seiten. 1931.) SCHÖNFELD.

A. G. van Veen, *Die aus Hefe und Reiskleie gewonnenen kristallinen Präparate des Vitamins B₁*. Vf. hat festgestellt, daß das von WINDAUS (C. 1932. I. 1116) aus Hefe u. das von JANSEN u. DONATH aus Reiskleie dargestellte Vitamin B₁ dieselbe Wirksamkeit besitzen. Das vom Vf. (C. 1932. I. 3313) beschriebene Präparat ist in allen Eig. dem WINDAUSSCHEN ähnlich, gibt auch keine Depression mit ihm, gibt aber ein schwerer in A. l. Chlorhydrat. Auch Schwefel hat Vf. in seinem Prod. nachgewiesen, u. zwar etwa 9%. Als Formel ergibt sich C₁₂H₂₀O₂N₂S·2HCl; darauf stimmen auch die von ODAKE (C. 1931. II. 2179) für sein zweifellos unreineres Präparat angegebenen Zahlen, während WINDAUS die Formel C₁₂H₁₇ON₂S für das Vitamin angibt. Vf. hat für das Chlorhydrat u. Pikrolonat auch nach Reinigungsoperationen immer etwas schwankende Werte gefunden, für letzteres C 47,5—48,5, H 4,5—5,0, N 20,0—20,55, S 3,3—3,5 bei einem F. 228—230° (u. Zers.). Das aus diesem hergestellte u. umkristallisierte Chlorhydrat (F. 250°; enthielt immer noch einen Glühräst) gab wieder Analysenzahlen, die noch besser mit obiger Formel übereinstimmen als die früher mitgeteilten. Vf. hält die Festsetzung einer definitiven Formel noch für verfrüht. — Da der Schwefel auch nach dem Hinzufügen von KCN mit Nitroprussidnatrium u. Ammoniak nicht nachweisbar ist, ist er sicher anders gebunden als im Cystin oder Cystein. (Ztschr. physiol. Chem. 208. 125—28. 24/5. 1932. Batavia Centrum.) BERGMANN.

Richard J. Block und George R. Cowgill, *Das antineuritische Vitamin*. 3. Mitt. *Entfernung von Verunreinigungen durch fraktionierte Fällung*. (2. Mitt. vgl. C. 1932. II. 2071.) Vf. setzen die Verss. fort, nach möglichst einfachen Methoden genügend reine Vitamin-B₁-Konzentrate zur parenteralen Injektion zu erhalten. Die Gewinnung der Ausgangsprod. geschah wie früher, nur wurde das CCl₄-Verf. direkt auf die Naturstoffe, wie Hefe u. Reisschalen, verwendet (ohne adsorptive Abtrennung des Vitamins B₂). Das Verhältnis der ursprünglichen Vitaminlg. zur A.-CCl₄-Mischung kann von 0,5 bis 5,0 variiert werden, das p_H des Konzentrats von 1 bis 4. — Behandlung der Lsg. mit salpetriger Säure vernichtet das Vitamin nicht (SHERMAN u. WHITSITT, C. 1931. II. 77); erst in großen Konz. wirkt sie schädlich. Es wurden noch Verss. zur Reinigung über das Pikrat, Flavianat, Rufianat mit Ä.-Butylalkoholmischungen nach der Methode von DAKIN u. WEST (C. 1931. II. 2627) unternommen, die aber nicht zu definitiven Erfolgen geführt haben, insbesondere da die N-haltigen Verunreinigungen bei diesem Verf. sich nicht vom Vitamin trennen. Weiterhin wurde fraktionierte Fällung mit organ. Lösungsm. versucht — nur CCl₄, Athylenchlorid, Dioxan u. Aceton geben erfolgversprechende Resultate; Eg. u. besonders Acetanhydrid schädigen das Vitamin. Verss. zur fraktionierten Fällung mit etwa 50 anorgan. Salzen zeigten, daß nur Mercurinitrat u. Kupferchlorür in Betracht kommen. Die Sonderstellung des Cu₂Cl₂ (die im Gegensatz zum Verh. der Cuprisalze steht) deutet auf das Vorliegen einer SH-Gruppe hin — daß das Vitamin Schwefel enthält, ist ja von WINDAUS u. Mitarbeitern (C. 1932. I. 1116. 2602) festgestellt worden. — Die bisher an Tauben ausgeführten biol. Teste werden durch entsprechende an Hunden u. Ratten ergänzt. Vf. stellen fest, daß Vitamin B₁ allein der Nahrung aus Casein, Stärke, Fett u. Salzen zugesetzt, nicht genügt, wenn nicht Vitamin-B₁-freie Hefepreparate oder käufliche Leberextrakte gegeben werden. Letztere enthalten also noch einen anderen notwendigen Faktor. Es wird schließlich über die Heilung eines Kranken mit dem beschriebenen B₁-Konzentrat berichtet, doch warnen Vf. vor der parenteralen Zuführung der Vitaminkonzentrate in anderen als ganz extremen Fällen. (Journ. biol. Chemistry 97. 421—31. Aug. 1932. New York, State Psychiatric Inst. a. Hosp. u. Yale Univ., New Haven, Lab. of Physiol. Chem.) BERGMANN.

C. G. King und **W. A. Waugh**, *Die chemische Natur des Vitamins C*. Vff. haben das Vitamin in der von SVIRBELY u. KING (C. 1932. I. 1924) angegebenen Weise aus Citronensaft isoliert u. anschließend aus Essigester-Pae. umkristallisiert. Es ist seinen Eigg. nach ident. mit der Hexuronsäure von SZENT-GYÖRGYI (C. 1927. II. 1483). 0,5 mg pro Tag schützen ein Schwein vor Skerbut. Die Experimente von RYGH (C. 1932. I. 834) beweisen nach Ansicht der Vff. keineswegs, daß sein o-Diphenol mit dem C-Vitamin in Beziehung stehe. (Science 75. 357—58. 1/4. 1932. Pittsburgh, Univ.)

BERGMANN.

Erwin Ott und **Kurt Packendorff**, *Kritische Nacharbeitung der neueren Arbeiten über das Vitamin C*. Bei der Nacharbeitung der Verss. von RYGH (C. 1932. I. 834) wurde aus nicht geschälten Citronen *Narkotin* isoliert (F. 172^o, $[\alpha]_{D}^{20}$ gelb²⁰ = -197^o), allerdings nicht in allen Arbeitsgängen; gelegentlich wurde eine N-freie, OCH₃-haltige neutrale Substanz in Nadeln vom F. 121^o erhalten. Weder Narkotin noch „Methylnornarkotin“ noch die öligen, ätherlöslichen Nebenprodd. zeigten gegenüber dem Indicator von TILLMANN (C. 1932. I. 1924; II. 86) das Red.-Vermögen, das für Vitamin C charakterist. ist, wohl aber der wss. Extraktionsrückstand von der Ätherextraktion. Die reduzierende Verb. ist in Methyläthylketon l.; einfacher gelingt ihre Anreicherung durch Fällen mit Bleiacetat nach TILLMANN u. ZILVA. Die Verss. mit dem nicht kristallin erhaltenen Prod. (50 mg aus 600 Citronen) wurden angesichts der Publikationen von SVIRBELY u. SZENT-GYÖRGYI (C. 1932. II. 1468) abgebrochen. Es liegt bekanntlich eine Hexuronsäure vor, die schon früher aus Nebennierenrinde isoliert worden war. In der Tat zeigten die Hexuronsäuren aus Glucose u. Mannose dasselbe chem. Verh. (Ztschr. physiol. Chem. 210. 94—96. 11/8. 1932. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

BERGMANN.

Sydney Walgate Johnson und **Sylvester Solomon Zilva**, *Die antiskorbutische wirksame Fraktion des Citronensaftes*. 10. Mitt. (9. Mitt. vgl. C. 1931. II. 266.) Vff. versuchen aus der Art der Inaktivierung des Vitamins etwas über seine chem. Natur zu erfahren. Schon früher war beobachtet worden (C. 1928. I. 219), daß dezitrierter Citronensaft nach 1-std. anaeroben Erhitzen im Autoklaven ein schnelles Verschwinden der reduzierenden u. Vitaminwirksamkeit zeigt. Als Beschleuniger dieser Zerstörung wurde später (ZILVA, C. 1930. II. 2152) eine phenol. Substanz vermutet. Vff. zeigen, daß, wenn die reduzierenden Zucker aus dem Saft durch anaerobe Gärung entfernt worden sind, die spontane Inaktivierung durch Autoklavierung nicht mehr beschleunigt wird. Da Lsgg., die aus Glucose, Fructose oder Invertzucker bei Ggw. von Ca-Citrat, ROCHELLE-Salz, Na-Carbonat oder sek. K-Phosphat durch Autoklavieren erhalten werden, die vitaminzerstörende Wrkg. bekommen, entsteht der Katalysator offenbar aus dem Zucker des Citronensaftes. Aus den chem. Eigg. der äth. Extrakte autoklav. Zuckerlsg. oder Citronensaftes wird geschlossen, daß eine dem Brenzcatechin ähnliche Substanz in Frage kommt. Die äth. Extrakte entfärben K-Permanganat in saurer u. alkal. Lsg., absorbieren Brom u. Jod, reduzierten Silbernitrat sofort, FEHLINGSche Lsg. langsam, geben mit Eisenchlorid u. K-Ferrieyanid Berliner Blau, mit Eisenchlorid eine braune Lsg., die bei Zusatz von Alkali rot wird (wie die Brenzcatechinderivv.), hingegen waren Verff. zum Peroxydnachweis negativ. Die wss. Lsg. gibt mit Brom einen Nd. Bei Versuchen mit Polyphenolen auf ihre Fähigkeit, mit Jod zu reagieren, zeigte sich, daß von den untersuchten Verbb. Brenzcatechin, Guajacol, Homobrenzcatechin, Protocatechusäure, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol u. Oxyhydrochinon die Trioxyverbb., Resorcin u. Guajacol mit der fraglichen Substanz nicht ähnlich waren. In dem Verhältnis der in neutraler u. alkal. Lsg. verbrauchten Jodmenge (1: 7—8) ähneln den Extrakten am meisten Brenzcatechin, Homobrenzcatechin u. Protocatechusäure. — Wie schon früher festgestellt (C. 1930. II. 2152) geben dezitrierter Citronensaft, autoklavierter dezitrierter Citronensaft u. autoklavierter Zuckerlsgg. eine Farbkr. mit p-Phenylendiamin, aber nicht mit Benzidin oder Guajak-tinktur. Brenzcatechin u. Hydrochinon zerstören nicht den reduzierenden Faktor in dezitriertem Citronensaft, der 1 Stde. anaerob erhitzt war (100^o), wohl aber im unvorbehandelten Saft. Die zerstörende Wrkg. ist, wie gezeigt wird, an die Mitwrkg. eines Enzyms gebunden, während p-Chinon u. der äth. Extrakt von autoklaviertem, dezitriertem Saft ohne ein solches reagieren. Die thermostabile Peroxydase von ZILVA (C. 1930. II. 2152) spielt bei der Inaktivierung nicht mit; Vff. halten es für sehr wahrscheinlich, daß die phenol. Verb. zuerst selbst oxydiert wird u. dann erst den Vitaminkomplex oxydativ zerstört. (Biochemical Journ. 26. 871—88. 1932. London, LISTER Inst., Division of Nutrition.)

BERGMANN.

Joseph Louis Svirbely und Albert Szent-Györgyi, *Die chemische Natur des C-Vitamins*. Das natürliche Vorkommen von Hexuronsäure in Pflanzen u. in der Nebennierenrinde (C. 1930. I. 400) ist ebenso parallel dem des Vitamins C wie das chem. u. biol. Verh. So besitzt die Hexuronsäure u. — besonders nach TILLMANS u. Mitarbeitern (z. B. C. 1932. I. 1924) — das Vitamin stark reduzierende Eig., u. zwar gehen Vitamingeh. u. Red.-Wrkg. parallel. Wie der reduzierende Faktor reversibel u. irreversibel oxydiert u. die Reversion durch H_2S bewirkt werden kann, geht das Vitamin bei den reversiblen Oxydationsmethoden nicht in einen inakt., sondern nur sehr labilen Zustand über, u. dasselbe gilt für Hexuronsäure. Daß ZILVA u. CONNELL (C. 1924. II. 1943) bei ihren Fraktionierungsverss. Präparate mit hoher C-Wrkg., aber ohne Red.-Vermögen u. vice versa erhielten, kann nicht als Beweis gegen die Identität von Vitamin u. Hexuronsäure gewertet werden, da das Vitamin möglicherweise im (reversibel) oxydierten Zustand vorgelegen hat. Die reduzierende Wrkg. vitaminärmer Konzentrate kann durch eine den Flavonolen ähnliche phenolartige Substanz erklärt werden, die im Citronensaft vorkommt. Vff. beschreiben Verss. über die C-Wirksamkeit von Hexuronsäure u. finden, daß 1 mg pro Tag — was dem Geh. einer gegen Skorbut schützenden Menge Citronensaft entspricht — in einer auf 90 Tage ausgedehnten Versuchsreihe völlig den Skorbut verhinderte. Danach ist Hexuronsäure mit Vitamin C ident. (Biochemical Journ. 26. 865—70. 1932. Szeged [Ungarn], Univ.) BERGMANN.

Jean Brachet, *Die Entstehung der Pentosen im Verlauf der Entwicklung der Seeigeleier*. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 1167—69. 8/1. 1932.) OPPENHEIMER.

G. Zobelkalo, *Reaktion der Gefäße des isolierten Kaninchenohrs unter dem Einfluß von zewertigen Quecksilbersalzen*. $HgCl_2$ (1: 10 000 000 bis 1: 50 000) u. $Hg(NO_3)_2$ (1: 1 000 000 bis 1: 50 000) wirken verengend auf die Gefäße des isolierten Kaninchenohrs. Größere Hg^{++} -Konz. (über 1: 50 000) paralisieren die sympath. Nervenendigungen u. die Muskelgewebe. Die gefäßverengende Wrkg. von Arekolin wird durch $HgCl_2$ verstärkt. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 31. 452—58. 1931.) SCHÖNFELD.

W. S. Solotow, *Einfluß des Camphers auf das Herzgefäßsystem*. I. II. Bei Fröschen mit zerstörtem Zentralnervensystem ruft Einführung von Ol. camphorati verlangerte Herzstätigkeit hervor u. erhöht die Rk. auf äußere Erregungen im isolierten Herzen. Einführung von Campher verhindert die Unterbrechung der Herzstätigkeit durch Arekolin. Campher hat nach den Gesamtverss. eine stimulierende Wrkg. auf das Herz, u. zwar wirkt die Verb. entweder auf den Herzmuskel oder die sympath. Herzganglien. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 31. 314—21. 459—63. 1931.) SCHÖNF.

Richard Labes und Theodor Schlenkert, *Über das Verhalten von desoxycholsaurem Natrium und Saponin gegenüber Membranen und Gewebsteilen*. Desoxycholsaures Na macht die Froschschleimhaut für Substanzen (z. B. Adrenalin) permeabel, die sonst nicht durch die Schleimhaut diffundieren. Trotzdem diffundiert es selbst bei alkal. Rk. relativ langsam durch Membranen; bei schwach saurer Rk. geht es ganz oder teilweise in den kolloiden Zustand über u. verliert sein Diffusionsvermögen vollkommen. So erklärt auch beim desoxycholsaurem Na wie beim Saponin die Schwierigkeit des Übertritts in die Blutbahn teilweise die relative Ungiftigkeit bei nichtintra-venöser Applikation. Zur weiteren Klärung für die geringere bzw. langsamere Giftwrkg. beider Stoffe bei peroraler oder subcutaner Applikation wurden Adsorptionsverss. von desoxycholsaurem Na u. Saponin an Kohle, Darmzellen u. Blutkörperchen unternommen. Saponin wird an Kohle sehr stark adsorbiert, u. zwar desto reichlicher, je größer seine Konz. in der freien Lsg. ist. Ebenso wird es an Darmzellen recht erheblich gebunden, u. zwar nimmt auch hier die Bindung mit der Konz. des ungebundenen Saponins zu. Die Bindung an Erythrocyten ist bei der hämolyt. Grenzkonz. freien Saponins etwa ebenso groß wie an den Darmzellen. Das desoxycholsaure Na wird an Kohle ähnlich stark gebunden wie das Saponin. Während an die Darmzellen keine merkliche Fixierung stattfindet, wird dagegen an die roten Blutkörperchen bei der hämolyt. Grenzkonz. des desoxycholsauren Na eine beträchtliche Menge gebunden. Hierbei ist die Menge von desoxycholsaurem Na, die bei der Hämolysse von den Blutkörperchen gebunden wird, nicht viel kleiner als die Menge Saponin, die bei der Saponinhämolysse gebunden wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 166. 186—204. 25/6. 1932. Bonn, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

F. Claussen, *Über die Diurese der Herzkranken*. I. Teil. *Vom Wesen der Saltyrgan-diurese*. Wird bei Kaninchen, denen Saltyrgan injiziert wurde, die Galle abgeleitet, so tritt die sonst zu erwartende Diurese nicht oder ganz abgeschwächt auf. Die Ein-

führung von Galle eines anderen unbehandelten Tieres oder der eigenen vor der Injektion geflossenen Galle ändern diese Verhältnisse nicht. Wird aber die unter der Salyrganinjektion ausgeschiedene Galle dem Versuchstier wieder zugeführt, so tritt die Diurese in annähernd n. Form auf. Diese „Salyrgangalle“ hat bei Einführung in den Magen auch bei sonst unbehandelten Tieren Diurese zur Folge. In der Galle sind nur $\frac{1}{8}$ bis höchstens $\frac{1}{3}$ der eingespritzten Hg-Menge aufzufinden; die abgelassene Galle verliert nach 1—2 Tagen ihre diuresesteigernde Wrkg., ohne daß ionisiertes Hg auftritt. Es ist anzunehmen, daß nicht das in der Galle enthaltene Salyrgan selbst, sondern eine leicht zersetzliche Verb. des Salyrgans oder ein unter seinem Einfluß entstandener Stoff der Urheber der Diurese ist. Dieser diuresesteigernde Stoff wird unter Mitwrkg. des Salyrgans in der Leber gebildet, fließt mit der Galle in den Darm, wird hier resorbiert u. entfaltet dann seine diuret. Wrkg. Die Hydrämie ist nicht allgemein durch einen W.-Austausch mit den Geweben zu erklären, sondern sie ist die Auswrkg. eines zentralen Organs u. zwar der Leber. Diese Beziehung gilt voll für die raschen Schwankungen des W.-Geh. des Blutes in den ersten beiden Stdn. der Salyrganwrkg., wie die Analysen des in die Leber ein- u. ausströmenden Blutes erwiesen. In einer zweiten Phase ergibt die Beobachtung der Capillaren, daß während der großen Diurese die Strömungsgeschwindigkeit meist wächst u. die Zahl der Capillaren zunimmt. Diese Rk. der peripheren Gefäße ist der Nierenleistung koordiniert. (Ztschr. ges. exp. Medizin **83**. 231—80. 21/7. 1932. München, I. Med. Klin.) WADEHN.

C. I. Parhon und **I. Ornstein**, *Über die Wirkung der Abführmittel auf die Cholesterinämie*. Von den untersuchten Abführmitteln — Ricinusöl, Rhabarber, Na_2SO_4 u. MgSO_4 — hatte bei Greisen mit erhöhtem Cholesterinspiegel im Blut nur das letztere eine deutlichere Senkung des Cholesterins zur Folge. (Compt. rend. Soc. Biol. **108**. 301—02. 1931.) WADEHN.

I. N. Potschetschujew, *Behandlung chronischer Colitis mit intravenöser Einführung von Chlorcalcium*. Bericht über die Ausheilung dreier Fälle. (Militär-Med.-Ztschr. [russ.: Wojenno-Medizinski Shurnal] **2**. 549. 1931.) SCHÖNFELD.

Ramón Carrillo und **J. W. G. Ter Braak**, *Klinische, anatomische und experimentelle Untersuchung einer neuen Gruppe der Polyneuritis. Die Polyneuritis der Tri-*o*-kresylphosphate (Ingwer, Apiol und Kreosotphosphat)*. Vff. betrachten die drei durch Ingwer, Apiol u. Tri-*o*-kresylphosphat hervorgerufenen Polyneuritisformen als gleichartig, u. sehen die tox. Substanz im Tri-*o*-kresylphosphat. (Semana médica **39**. 1511 bis 1547. 19/5. 1932. Amsterdam, Univ., Neurolog. Klinik.) WILLSTAEDT.

Luigi Calderoni, *Ein eigenartiger Fall von Vergiftung durch salicylsaures Methyl*. Das Präparat war versehentlich eingenommen, statt äußerlich angewandt (wahrscheinlich 8—9 g). Die Symptome werden beschrieben. Nach 4 Tagen Genesung. (Boll. chim. farmac. **71**. 646—49. 30/8. 1932. Urbino.) WILLSTAEDT.

Fernando Martillotti, *Lungenabszeß im Kindesalter und seine Behandlung mit Emetinchlorhydrat*. (Pediatria **39**. 707—14. 1931. Kinderklinik „Pansilipon“.) GEHRKE.

Couvy und **Popoff**, *Bemerkung über die Behandlung der Pneumonie mit intravenösen Injektionen von Natriumsalicylat*. (Bull. Acad. Méd. [3] **105** (95). 163—67. 1931.) H. WOLFF.

Jacques Carles und **François Leuret**, *Technik und Wert der Behandlung der Tuberkulose mit salzsaurem Cholin*. Durch lange Zeit hindurch fortgesetzte Injektionen von Cholin-HCl wird bei Tuberkulösen in einem gewissen Prozentsatz der Fälle der Cholesteringeh. des Blutes erhöht u. eine klin. Besserung bewirkt. (Bull. Acad. Méd. [3] **105** (95). 159—62. 1931.) H. WOLFF.

F. Dumarest und **H. Mollard**, *Die individuelle Dosierung der Goldsalze bei der Behandlung der Lungentuberkulose. Die Toleranz und die Reaktionsfähigkeit gegen Gold*. (Bull. Acad. Méd. [3] **105** (95). 314—18. 1931.) H. WOLFF.

W. Kühn, *Neue Wege zur Jodbehandlung der Arteriosklerose und des Bluthochdruckes*. München: Verl. d. Arztl. Rundschau 1932. (29 S.) gr. 8°. M. 1.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans Kaiser und **Karl Eggenesperger**, *Die Verwendung von Sapaminen als Emulgatoren in Rezeptur und Defektur*. Die Sapamine (C. 1928. I. 1729), besonders die Stearylsapaminbase für Salben u. die Oleylsapaminbase für Suppositorien, Emulsionen u. Pillen, haben sich den Vff. als hervorragend wirksame, vielseitig u. gegenüber anderen

mit Vorteil verwendbare Emulgatoren erwiesen. (Pharmaz. Ztg. 77. 896—97. 27/8. 1932. Stuttgart, Städt. Katharinenhospital-Apotheke.)

DEGNER.

J. A. Lassen, *Dragierung*. Vorschriften zur Selbstherst. von mit Zucker oder Schokolade überzogenen Tabletten. (Arch. Pharmac. og Chem. 39. 441—44. 15/8. 1932. Svendborg, Löwen-Apotheke.)

E. MAYER.

M. N. Warlakow, *Heilpflanzen des östlichen Transbaikaliens*. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazevitscheskaja Promyslennost] 1932. 84—91.)

SCHÖNF.

Mária Leinzinger, *Adsorptionsfähigkeit verschiedener Kohlenpräparate*. Durch Granulierung u. Tablettierung wird die Adsorptionsfähigkeit der Carbo animalis gegen Methylenblau in hohem Maße, gegen Phenol aber nur wenig vermindert; dies hängt mit dem Umstand zusammen, wonach zur Tablettierung meist Fettstoffe verwendet werden. Die Kombination der Tierkohle mit anderen pharmakolog. wirksamen Stoffen ist irrationell, denn einerseits wird die Adsorptionsfähigkeit durch die beigemengten Arzneimittel meist auf die Hälfte vermindert, andererseits wird die Wirksamkeit der Arzneimittel durch die Kohle fast vollkommen aufgehoben, was am deutlichsten bei den Pepsin-Kohletabletten zu beobachten ist. (Magyar Gyógyászertudományi Társaság Ertesítője 8. 283—90. 1/7. 1932. Szeged [Ungarn], Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

SAILER.

Asger Nielsen, *Einige Bemerkungen über Sulphur praecipitatum*. Auf Grund von Löslichkeitsvergleichsunterss. schließt Vf., daß das Präparat rhomb. Schwefel in mikrokrySTALLIN. Form enthält. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 177—81. Sept. 1932. Kopenhagen, Pharm. Inst., Abt. f. anorgan. Chemie.)

E. MAYER.

Alfred Wagner, *Die Herstellung von Hautcremes in der Praxis*. (Vgl. C. 1932. I. 2352.) Besprechung der Bereitung von Tagescremes, Cold Creams, Hautnahrungcremes, Sommersprossen-, Cholesterin-, Lecithin- u. Hormoncremes. Vorschriften. (Seifensieder-Ztg. 59. 157—58. 171. 16/3. 1932.)

ELLMER.

H. Davis, *Sterilisation*. Besprechung der verschiedenen für den Pharmazeuten in Frage kommenden Sterilisationsmethoden, wie trockene u. feuchte Hitze, Autoklav (vgl. GREENISH u. HOLDER, C. 1932. II. 89), Tyndallisation u. Filtration (vgl. HUNWICKE, C. 1932. II. 90), der Sterilisation von Bekleidungsstücken u. Gefäßen, sowie der Arzneimittelgruppen, für welche nur die eine oder andere Sterilisationsmethode in Frage kommt. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 129. 130—31. 13/8. 1932.)

DEGNER.

—, *Steriles und baktericides Eis nach dem Katadynverfahren*. Verss. mit „Aktiv-Eis“, das aus oligodynam. mit geringen Mengen Ag „katadynisiertem“ W. hergestellt ist, zeigen, daß das Eis absol. steril u. für die Praxis genügend baktericid ist. (Wärme-Kälte-Technik 34. Nr. 8. 11—12. August 1932.)

R. K. MÜLLER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, übert. von: Hans Georg Allardt, Berlin-Reinickendorf, *Herstellung von Alkalisalzen der Jodmethansulfonsäure*. Jodoform wird mit neutralen Alkalisulfiten in Ggw. von Cu-Pulver u. einem indifferenten Verdünnungsmittel unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erhitzt. — Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung: $CHJ_3 + 2 Na_2SO_3 + H_2O = 2 NaJ + NaHSO_4 + CH_2(J) \cdot SO_3Na$. Man erhält so wesentlich höhere Ausbeuten an den *therapeut.* wertvollen Alkalisalzen der Jodmethansulfonsäure. Z. B. werden 1 Mol. CHJ_3 u. mindestens 2 Moll. kristallisiertes Na_2SO_3 mit der etwas A. enthaltenden äquivalenten Menge W. u. etwas feingepulvertem metall. Cu gemischt u. das Gemisch ca. 20 Stdn. unter Rückfluß oder 10 Stdn. in einem Cu-Autoklaven auf ca. 120—140° erhitzt. Hierauf wird mit Alkalihydroxyd oder -carbonat neutralisiert, zur Trockne eingedampft u. der Rückstand mit Aceton extrahiert. Das zurückbleibende *Na-Salz der Jodmethansulfonsäure* wird aus A. umkristallisiert. Es bildet so farblose Nadeln oder Blättchen, ll. in W., wl. in k. A., swl. in h. Aceton, unl. in Ä. u. PAc., 1 Mol. Kristallwasser enthaltend, das es aber bereits bei Temp. unterhalb 100° abgibt; J-Geh. des bei 100° getrockneten Salzes 51,7—52%. Analog lassen sich das Li- u. K-Salz der Säure gewinnen. (Hierzu vgl. auch E. P. 369473; C. 1932. II. 247.) (A. P. 1 867 793 vom 28/5. 1931, ausg. 19/7. 1932. Oc. Prior. 12/6. 1930.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Anton Ossenberg und Ernst Tietze, Köln, und Gerhard Hecht, Elberfeld), *Darstellung von Jodmethansulfonsäure* bzw. ihren Salzen. Das Verf. ist dad. gek., daß man Methylenjodid mit neutralen, zweckmäßig wasserlöslichen Metallsulfiten umsetzt u. das Rk.-Prod. gegebenenfalls in andere Salze überführt. — Z. B. wird Methylenjodid mit Na_2SO_3 in wss. alkoh. Lsg. 8 Stdn. bei 70° geschüttelt. Es entsteht *jodmethansulfonsaures Na*;

beim trockenen Erhitzen sich ohne F. unter J-Abspaltung zers. Krystalle, in W. mit neutraler Rk. l. l. in verd. A., unl. in Ä., Aceton, Chlf. u. PAe., bei der Einw. von NaNO_2 in saurer Lsg. wird kein J abgeschieden, aus einer konz. wss. Lsg. läßt sich mit CaCl_2 das Ca-Salz aussalzen. Die freie *Jodmethansulfonsäure* erhält man aus dem Na-Salz durch Zusatz starker HCl, Abfiltrieren des ausfallenden NaCl u. Eindampfen der Lsg. als eine bei 15° sirupöse, in jedem Verhältnis mit W. u. Alkoholen mischbare Fl. — Mit MgSO_4 entsteht das entsprechende Mg-Salz. Aus dem sulfonsauren Ca-Salz mit Dimethylaminsulfat entsteht das sulfonsaure Salz des Dimethylamins. Die Prodd. sind als *Röntgenkontrastmittel* wertvoll. (D. R. P. 532 766 Kl. 12 o vom 25/12. 1929, ausg. 3/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Anton Ossenseck, Köln-Mülheim, Ernst Tietze, Köln a. Rh., und Gerhard Hecht, Wuppertal-Elberfeld), Herstellung von *Jodmethansulfonsäure* bzw. ihren Salzen, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 532 766 schwefligsaure Salze von Stickstoffbasen auf Methyljodid einwirken läßt. — Z. B. wird CH_3J_2 in eine wss. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eingetragen u. die Mischung auf dem Wasserbade kräftig gerührt. Das unveränderte CH_3J_2 wird abgetrennt, die Lsg. zur Trockne verdampft u. der trockene Rückstand zur Entfernung des gebildeten NH_4J mit Aceton ausgezogen. Das hinterbleibende *jodmethansulfonsäure* NH_4 wird zur weiteren Reinigung aus CH_3OH umkristallisiert; nahezu farblose Blättchen, ll. in W. u. w. A., unl. in Aceton. — Neutralisiert man eine wss. Lsg. von *Methylamin* durch Einleiten von SO_2 u. erwärmt unter kräftigem Rühren u. unter Rückfluß mit CH_3J_2 , verdampft die gebildete klare Lsg. von *jodmethansulfonsäure* u. *jodwasserstoffsäure* *Methylamin* zur Trockne, so erhält man nach Aufarbeitung des Rückstandes wie oben das reine *jodmethansulfonsäure Methylamin*, in W. ll. Krystalle, F. 144—145°. Dieses läßt sich auch aus der freien *Jodmethansulfonsäure* (vgl. vorst. Ref.) durch Neutralisation der wss. Lsg. mit einer solchen von *Methylamin*, Eindampfen bis zur Krystallisation u. Zugabe von $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä.}$ gewinnen. — Analog entstehen das *jodmethansulfonsäure Piperidin* bzw. *Piperazin*, farblose, an feuchter Luft zerfließliche Krystalle, sowie aus CH_3J u. *Äthylendiaminsulfid* nach Befreiung von anhaftendem *Äthylendiaminhydrojodid* durch Waschen mit A. oder Aceton das *jodmethansulfonsäure Äthylendiamin*, Blättchen, F. über 260° . (D. R. P. 535 652 Kl. 12o vom 16/3. 1930, ausg. 17/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 532 766; vgl. vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Anton Ossenseck, Ernst Tietze, Köln, und Gerhard Hecht, Elberfeld), Verfahren zur Darstellung von *Jodmethansulfonsäure* bzw. ihren Salzen, dad. gek., daß man *chlormethansulfonsäure* Salze mit Alkali- oder Erdalkalijodiden in W. oder einem organ. Lösungsm. auf höhere Temp. erhitzt. — Z. B. wird *chlormethansulfonsäures* Na in wss. Lsg. mit NaJ 20 Stdn. bei etwa 190° erhitzt. (D. R. P. 551 145 Kl. 12 o vom 4/5. 1930, ausg. 31/5. 1932. Zus. zu D. R. P. 532 766; vgl. vorst. Ref.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von *Jodmethansulfonsäure*, deren Homologen und den Salzen dieser Säuren. Zu den vorst. Ref. nach D. R. PP. 532 766, 535 652 u. 551 145 ist folgendes nachzutragen: Auch durch Einw. von Alkali- oder Erdalkalijodiden bzw. den Hydrojodiden organ. Basen oder von NH_4J auf die *Brommethansulfonsäure*, erhältlich durch Erhitzen von *Bromsulfosäure* in wss. Lsg., bzw. durch Einw. von neutralen Alkalisulfiten auf CH_3Br_2 , lassen sich die Salze der *Jodmethansulfonsäure* (I) gewinnen. — Die Umsetzung der Komponenten kann statt in wss. Medium auch in Ggw. von organ. Lösungsm., wie Alkoholen, Äthylenglykol, Glycerin oder deren Mischungen erfolgen: I läßt sich ferner darstellen durch Umsetzung von Jodoform mit neutralen Sulfiten. Ersetzt man die Chlor- oder Brommethansulfonsäure durch die höheren Homologen bzw. das CH_3J_2 oder CH_3J , durch die höheren Homologen, so entstehen die höheren Homologen der *Jodmethansulfonsäure* oder deren Salze. Die höheren Homologen des *Äthylidenjodids* entstehen durch Einw. von HJ auf homologe Acetylene der Zus. $\text{R}\cdot\text{C}:\text{CH}_2$, die Homologen des CH_3J_2 durch Umsetzung von AlJ_3 mit den entsprechenden *Trichlorverbb.* Hierzu sind folgende Beispiele angegeben: *Äthylidenjodid* wird in W. bei 95° im geschlossenen Gefäß 48 Stdn. mit Na_2SO_3 geschüttelt, dann das unveränderte Äthylidenjodid abgetrennt, die Fl. bei niedriger Temp. zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Salzgemisch mit Aceton extrahiert u. der Rückstand aus CH_3OH umkristallisiert. Man erhält so das α -*jodäthan- α -sulfonsäure* Na, farblose glänzende Blättchen, ll. in W. mit neutraler Rk. — Ein Gemisch von CH_3J_2 , CaCO_3 , 95%ig. Na_2SO_3 u. W. wird

24 Stdn. unter Röhren am Rückfluß vorsichtig erwärmt. Nach Abkühlung filtriert man vom CaCO_3 u. CaSO_3 ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein u. entfernt aus dem völlig trockenen, gepulverten Rückstand das als Nebenprod. gebildete NaJ durch wiederholte Extraktion mit Aceton. Der hierbei verbleibende Rückstand wird erschöpfend mit CH_3OH extrahiert, wobei nebenher entstandenes Na_2SO_4 unl. zurückbleibt. Durch Eindampfen der methylalkoh. Lsg. erhält man *jodmethansulfonsaures Na* (II), das durch Umlösen rein gewonnen werden kann. — II kann auch erhalten werden durch Erhitzen von *chlormethansulfonsaurem Zn* mit ZnJ_2 u. W. während 20 Stdn. unter Druck auf 180—185°, Eindampfen des Rk.-Prod. zur völligen Trockne, Krystallisation des gebildeten *jodmethansulfonsauren Zn* aus verd. A. u. Umsetzung des letzteren mit Na_2CO_3 . — Durch Einw. von *NaJ* auf α -chloräthan- α -sulfonsaures Na u. wiederholte Krystallisation des eingedampften Rk.-Prod. mit A. gewinnt man α -jodäthan- α -sulfonsaures Na. — Das Mn-Salz der *Chlormethansulfonsäure* wird in W. gel. u. mit *Diäthylaminjodid* in 20% Überschuß versetzt. Dann erhitzt man 14 Stdn. unter Druck auf 180—200°, versetzt das Rk.-Gemisch mit überschüssiger wss. Diäthylaminslg. bis das gesamte Mn als $\text{Mn}(\text{OH})_3$ gefällt ist, filtriert vom Nd. ab, dampft die Lsg. scharf zur Trockne ein u. trennt das entstandene Gemisch von *Diäthylaminhydrochlorid* u. *jodmethansulfonsaurem Diäthylamin* durch wiederholte Krystallisation aus CH_3OH . — Man läßt auf *Propylidenjodid* während 48 Stdn. bei 95° Na_2SO_3 einwirken. Das so entstandene α -jodpropan- α -sulfonsaure Na aus absol. CH_3OH sll. Krystalle, von neutraler Rk., läßt sich in üblicher Weise in die *freie Säure* oder in andere anorgan. oder in organ. Salze überführen. Analog erhält man andere Homologen der *Jodmethansulfonsäure*, so aus *n-Butylidenjodid* die α -*n*-Jodbutan- α -sulfonsäure oder deren Salze. (E. P. 353 477 vom 24/4., 31/5., 11/7., 12/7. u. 7/11. 1930, ausg. 20/8. 1931. F. P. 708 270 vom 23/12. 1930, ausg. 22/7. 1931. D. Prior. 24/12. 1929, 15/3., 14/6. u. 13/10. 1930.)

SCHOTTLÄNDER.

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Anton Ossennebeck**, Köln-Mülheim, **Ernst Tietze**, Köln a. Rh., und **Gerhard Hecht**, Elberfeld, *Herstellung von Jodmethansulfonsäure, deren Homologen und den Salzen dieser Säuren.* (A. P. 1 842 626 vom 16/12. 1930, ausg. 26/1. 1932. D. Prior. 24/12. 1929. — Vorst. Reff.)

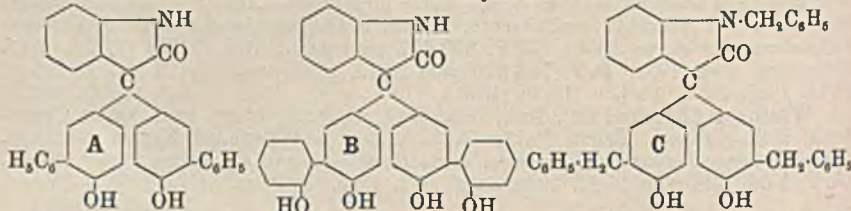
SCHOTTLÄNDER.

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Gerhard Hecht**, Wuppertal-Elberfeld, **Anton Ossennebeck**, Köln-Mülheim, und **Ernst Tietze**, Köln a. Rh., *Kontrastmittel für die Röntgenphotographie*, bestehend aus Alkali- oder Aminsalzen der *Dijodmethansulfonsäure* oder ihrer Homologen. — Die Salze dieser Säuren der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{C}(\text{J})_2\text{SO}_3\text{H}$, worin $\text{R} = \text{H}$ oder Alkyl, erhält man durch Einw. von neutralen Sulfiten auf eine α -Halogenessigsäure oder deren Alkylsubstitutionsprodd. u. Jodierung der entstandenen Sulfoessigsäure oder deren C-Alkylsubstitutionsprodd. mit J bei höheren Temp., sowie Überführung der *Dijodmethan-*, der *Methyl-, Äthyl-, Propyl-* u. *Isopropyl*dijodmethansulfonsäuren in die in W. l. Alkalisalze oder *Diäthylamin-, Diäthylaminäthanol-* oder *Äthylendiaminsalze*. Hierbei erfolgt Abspaltung von CO_2 u. Anlagerung von 2 J-Atomen an das bereits durch die SO_3H -Gruppe substituierte C-Atom. Die wss. Lsgg. der Salze lassen sich in die durch X-Strahlen sichtbar zu machenden Teile des Körpers einführen, vorzugsweise durch intravenöse Injektion, ferner durch Katheterisierung des Harnleiters u. bisweilen auch durch Einnehmen per os. Folgende Beispiele sind angegeben: Eine 20%ig. Lsg. des *dijodmethansulfonsauren Li* wird durch Katheterisierung des Harnleiters in das *Nierenbecken* eingeführt. Wenige Minuten später kann die Röntgenphotographie in üblicher Weise aufgenommen werden. — Eine wss. Lsg. des *dijodmethansulfonsauren Na* wird intravenös injiziert. Nach 15—30 Min., bei *Störungen der Nierenfunktion* auch etwas später, können die *Harnwege* in üblicher Weise photographiert werden. — In ein *Blutgefäß* wird eine geeignete Menge einer 20—40%ig. wss. Lsg. von *dijodmethansulfonsaurem Na* eingespritzt. Auf dem Röntgenbild wird dadurch der *Gefäßteil* sichtbar gemacht. — Eine *Fistel* wird mit einer geeigneten Menge einer 20%ig. wss. Lsg. von *dijodmethansulfonsaurem Na* gefüllt. Auf dem Röntgenbilde wird die Lage u. Ausdehnung des *Fistelkanals* sichtbar gemacht. — Man füllt eine *Gelenkkapsel* mit einer ca. 20%ig. Lsg. von *dijodmethansulfonsaurem Diäthylamin* an, worauf die Röntgenaufnahme in der üblichen Weise erfolgt. — Durch Injektion einer ca. 20%ig. wss. Lsg. von *dijodäthansulfonsaurem Na* in einen *Maxillarsinus* wird dieser auf dem Röntgenbilde sichtbar. — Durch *Spinalpunktion* werden 10—20 ccm einer 10—20%ig. wss. Lsg. von *dijodmethansulfonsaurem Na* in den *Rückenmarkskanal* injiziert. Hierauf

erfolgt nach der üblichen Technik die Aufnahme des Rückenmarks. (A. P. 1 868 602 vom 31/12. 1931, ausg. 26/7. 1932. D. Prior. 8/7. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

Soc. Minière et Industrielle Franco-Brésilienne, Frankreich, *Mittel zur Sichtbarmachung der Magenschleimhaut bei röntgenographischen Untersuchungen*, bestehend aus einer Mischung von Kontraststoffen (Gemische von Verb. von Metallen mit hohem At.-Gew. u. inerten für Röntgenstrahlen durchlässigen Stoffen) u. einem zahlf. klebenden Stoff, wie Paraffinöl, Eigelb oder Milchpulver. Das Mittel überdeckt kurze Zeit nach dem Verschlucken die Magenwand in dünner, gleichmäßiger Schicht, so daß Einzelheiten in der Magenwand gut erkennbar werden. Um den leeren Magen unter Druck zu setzen, fügt man der Mischung NaHCO_3 zur Entw. von CO_2 zu. (F. P. 721 957 vom 25/8. 1931, ausg. 10/3. 1932.) GEISZLER.

Hans P. Kaufmann, Münster, Westf., *Herstellung von therapeutisch wertvollen Derivaten des Isatins*, dad. gek., daß man Isatin oder N-Benzylisatin mit o-Phenylphenol, o,o'-Diphenol oder o-Benzylphenyl in an sich bekannter Weise kondensiert u. gegebenenfalls die erhaltenen Prodd. acyliert. — Durch die Einführung von Substituenten, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ — in den Isatinrest, der Phenyl-, Oxyphenyl- oder Benzylgruppe in die Oxyphenylreste des abführend wirkenden Diphenolisatins läßt sich auch ohne O-Acylierung eine Abschwächung von dessen Reizwrg. auf die Magenschleimhaut erzielen. Die Benzylreste enthaltenden Diphenolisatinderivv. zeigen mitunter *spasmolyt.* Eig., die bei abführenden Heilmitteln besonders erwünscht sind. Die Kondensation von Isatin oder dessen Benzylderivv. mit den erwähnten Phenol-



derivv. erfolgt am besten unter Anwendung von SnCl_4 als Kondensationsmittel. Die Verb. sind nicht kristallisiert zu erhalten, stellen vielmehr amorphe Pulver dar. Z. B. wird ein Gemisch von *Isatin* (I) u. *o-Phenylphenol* (II) bei 110° mit SnCl_4 behandelt. Nach Ablauf der lebhaften Rk. erhöht man die Temp. auf 120° . Es entsteht eine braune, in der Kälte erstarrende Schmelze, die gepulvert, mit HCl ausgekocht u. in CH_3OH gel. wird. Beim Eingießen in W. entsteht ein flockiger Nd., der nochmals aus A. umgefällt werden muß. Das *Bis-o-phenylphenolisatin* der Zus. A ist in A., Aceton, Bzl., Chlf. u. Eg. l., unl. in Lg., swl. in W. von 15° . Die Acetonlsg. liefert beim Erwärmen mit NaOH u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ eine blutrote Färbung. Beim Erwärmen tritt gegen $110\text{--}120^\circ$ Erweichen zu einer zahlf., goldbraunen M. ein. Erhitzt man das *Bis-o-phenylphenolisatin* (III) mit *Essigsäureanhydrid* unter Rückfluß, versetzt die k. Lsg. mit CH_3OH , gießt in W. ein u. fällt öfters aus Aceton + A. um, so erhält man das *O,O-Diacetylderiv.* als amorphes weißes Pulver, das mit NaOH u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ erst nach einiger Zeit die erwähnte Rotfärbung gibt. Unter 100° erweicht das Diacetat zu einem goldbraunen Harz. — Läßt man auf III in Pyridin *Acetylchlorid* einwirken, gießt nach 24-std. Stehen in verd. H_2SO_4 ein, löst in Aceton + A. (10% Aceton) u. gießt in W. ein, so erhält man das *Tetraacetylderiv.* (soll wohl heißen *N,O,O'-Triacetylderiv.*, der Referent!), l. in Bzl., Eg., Chlf., unl. in Lg. — Analog entsteht aus III u. *Benzoylchlorid* das *Tribenzoylderiv.*, amorph, l. in den meisten organ. Lösungsm., unl. in Lg. — I u. *o,o'-Diphenol* (IV) geben bei der Kondensation in Ggw. von ZnCl_2 bei 120° das *Bis-o,o'-Diphenolisatin* der Zus. B; sandiges Pulver, ll. in A., Aceton, Eg., weniger l. in Chlf., Bzl., A., unl. in Lg., die Acetonlsg. gibt nach Zugabe einiger Tropfen NaOH u. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ sofort eine tiefrote Färbung; *Pentaacetylderiv.* fast weißes, amorphes Pulver, l. in Aceton, Bzl., Chlf. u. Eg., unl. in Lg., Erweichen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 100° ohne klaren F. — Aus *N-Benzylisatin* (V) u. II entsteht ähnlich das *Bis-o-phenylphenol-N-benzylisatin*, erweicht oberhalb 100° , l. in Aceton, Chlf., Bzl. u. A., unl. in Lg., Acetonlsg. mit NaOH + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ rote, nach Blau übergehende Färbung; *Diacetyl u. Dibenzoylderiv.* fast weiß, amorph, ohne scharfen F. — *Bis-o,o'-diphenol-N-benzylisatin* aus V u. IV erhalten, ll. in Aceton, Eg., Chlf. u. A., wl. in Lg., swl. in W., *Tetraacetyl- u. Tetrabenzoylderiv.* in den üblichen organ.

Lösungsm. l., unl. in Lg. — Aus I u. *o*-Benzylphenol (VI) erhält man das *Bis-o*-benzylphenolisatin (VII), weißes, amorphes, unterhalb 100° erweichendes Pulver, l. in allen organ. Lösungsm., unl. in Lg.; VII gibt mit *Essigsäureanhydrid* ein *Diacetylderiv.*, mit *Acetylchlorid* in Pyridin ein *Triacetylderiv.*, bei ca. 80° sinternde, amorphe, in Ä. u. Lg. unl. Substanz, u. mit *Benzoylchlorid* ein bereits bei 60—70° sinterndes *Tribenzylisatin*. — Kondensiert man V mit VI, so entsteht das *Bis-o*-benzylphenol-*N*-benzylisatin der Zus. C, in organ. Lösungsmm. außer PAe. l., amorphes Pulver, Farbkr. mit NaOH + $K_3Fe(CN)_6$ tiefrot; liefert mit *Acetylchlorid* in Pyridin das *O,O'*-*Diacetylderiv.* als weißes, in Ä. u. Lg. unl., in W. von 15° swl. Pulver. (D. R. P. 558 238 Kl. 12p vom 14/1. 1930, ausg. 2/9. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

Akt.-Ges. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *Darstellung eines von Ballaststoffen befreiten, die gesamten Alkaloide enthaltenden Präparates aus Opium*, 1. dad. gek., daß man aus einer Opiumlsg. zunächst Morphin u. Narkotin durch NH_3 in Freiheit setzt u. ausscheidet u. aus den Mutterlaugen die Nebenalkaloide isoliert. — 2. dad. gek., daß die Isolierung der Nebenalkaloide mittels eines organ. Lösungsm. aus den Mutterlaugen u. Reinigung der nach Abtreiben des Lösungsm. u. Aufnehmen des Rückstandes in W. erhaltenen mit HCl kongoneutral u. schwach lackmussauer eingestellten wss. Lsg. mittels eines Fällungsmittels für Ballaststoffe erfolgt. — Als Fällungsmittel eignen sich Phenole oder $Fe(OH)_3$ -Paste. Z. B. wird *Opiumextrakt* in wenig wss. A. gel. u. die Lsg. mit NH_3 versetzt. Nach 48-std. Stehenlassen wird scharf abgutscht, zuerst einigen cem 40%ig. A., dann mit reichlich W. nachgewaschen. Der Filterrückstand (I) enthält in genügend reiner Form annähernd das gesamte *Morphin* u. *Narkotin*, das Filtrat (II) die übrigen *Alkaloide*. I wird in A. suspendiert u. unter ständigem Erwärmen auf 90—100° 0,1-n. HCl bis zur völligen Lsg. zufließen gelassen u. bis diese gegen Lackmus schwach sauer, gegen Kongo neutral reagiert. II wird so lange mit Chlf. ausgeschüttelt, als noch Alkaloide in das Chlf. übergehen (Prüfung mit MAYERS Reagens), die vereinigten Chlf.-Lsgg. durch ein trockenes Filter gegossen, dieses mit etwas Chlf. nachgewaschen u. die Lsg. durch Dest. bei 90—100° von Chlf. befreit. Der braune Rückstand wird in wenig A. gel., u. 0,1-n. HCl bis zur schwach sauren Rk. auf Lackmus zufließen gelassen. Dann gibt man W. zu, wobei eine stark milchige Trübung entsteht, alsdann weiter 0,1-n. HCl bis die Lsg. fast klar ist u. gegen Lackmus schwach sauer, gegen Kongo neutral reagiert. Die beiden salzsauren Alkaloidlsgg. werden vereinigt, wenn nötig filtriert, im Vakuum auf ca. das 7-fache des Ausgangsstoffes eingedampft, mit farblosem verflüssigten *Phenol* versetzt, gut umgeschüttelt, 24 Stdn. auf Eis gestellt, filtriert u. mit 5%ig. wss. Phenollsg. Rückstand u. Filter gründlich nachgewaschen. Die Lsg. wird im Scheidetrichter so lange mit Ä. ausgeschüttelt, bis in einer Probe des abgehobenen Ä. kein Phenol mehr nachweisbar ist (Geruch, Rk. mit Br-Wasser), die wss. Lsg. hierauf im Vakuum zum Sirup eingedampft, noch h. einer Schale in den H_2SO_4 -Exsiccator gebracht u. dort unter vermindertem Druck vollständig trocken gelassen. — II kann auch mit einer $Fe(OH)_3$ -Paste (frischgefällt) versetzt u. unter kräftigem Schütteln mehrere Stdn. stehen gelassen werden, worauf man scharf abnutscht, den Nutscheninhalt in einer Schale mit W. bei 90—100° ca. $\frac{1}{4}$ Stde. digeriert, wieder scharf abnutscht u. das Ganze so oft wiederholt, als MAYERS Reagens im Filtrat noch eine kräftige Trübung gibt. Die vereinigten Lsgg. werden mit der salzsauren *Morphin-Narkotinlsg.* vereinigt u. wie oben weiter verarbeitet. Die sehr hell gefärbten, 48—50% bzw. 33—34% *Morphin* u. 17—18% *Nebenalkaloide* enthaltenden *Endprodd.* sind ll. in W.; die unverändert klar bleibenden Lsgg. lassen sich sterilisieren u. vollkommen schmerzlos injizieren. (Schwz. P. 153 326 vom 28/10. 1930, ausg. 1/6. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

Laboratori Biochimici S. A. (Erfinder: L. W. Tomarkin), Locarno, Schweiz, *Darstellung einer Verbindung des Athylhydrocupreins (I)*, dad. gek., 1. daß man sulfosalicylsaures I oder dessen Komponenten *Sulfosalicylsäure* (II) u. I mit sulfosalicylsaurem *Hexamethylentetramin* (III) oder dessen Komponenten II u. III zur Rk. bringt, — 2. daß man I mit überschüssigem sulfosalicylsaurem III oder dessen Komponenten zur Rk. bringt, — 3. daß man einen Überschuß von III verwendet. — Man setzt z. B. zu einer Lsg. von 17 Teilen I in 80 Teilen A. eine Lsg. von 11 Teilen II in 40 Teilen A. bei 40—60, läßt nach 1 Stde. abkühlen, verrührt mit 250 Teilen Ä. u. erhält das *Salz* als Krystalle vom F. 174—178°. 28 Teile der Verb. werden mit 11 Teilen II in 160 Teilen Ä. gel. u. mit einer w. Lsg. von 14 Teilen III in 80 Teilen A. versetzt. Dann dampft man bei Zimmertemp. im Vakuum, über H_2SO_4 , ein, wobei eine in W. langsam, in Ä. ll. Verb. erhalten wird. Die Verb. kann unter Zusatz von III gel. werden; sie ist besser

verträglich als I allein. (D. R. P. 557 448 Kl. 12p vom 5/9. 1931, ausg. 23/8. 1932.)

„Pragochemia“ Podnik pro Výrobu a Obchod Chemikáliemi, Prag, Heilmittel aus Ichthyolsulfonsäure und O₂ abgebenden Mitteln, wie Na₂O₂, Na-Perborat u. dgl. Das wasserfreie Ichthyolsulfonat wird mit den Persalzen vermischt u. im Vakuum getrocknet. Z. B. wird ichthyolsulfonsaures NH₃ bei 35° im Vakuum stark eingedampft, die letzten W.-Spuren mit Aceton-Ä. entfernt, das gepulverte Ichthyolsulfonat mit Aceton-Ä. zu einem Teig angerührt, die Persalze zugemischt u. im Vakuum getrocknet. (Tschechosl. P. 35 251 vom 2/1. 1925, ausg. 25/2. 1931.)

SCHÖNFELD.

Eli Lilly & Co., Indianapolis, übert. von: Ralph H. Major, Kansas, V. St. A., Blutdruckerniedrigender Stoff. Man extrahiert Leber mit A. u. trennt die blutdruckerniedrigende Substanz von den sie verunreinigenden Stoffen durch fraktionierte Lsg. mittels Alkohols verschiedener Konz. (A. P. 1 872 775 vom 10/4. 1926, ausg. 23/8. 1932.)

SCHÜTZ.

Paul Baudecroux, Paris, Schminkstifte, bestehend aus Emulsionen, die aus Gemischen von geringen Mengen von fetten Ölen mit Wachsen u. Farbstoff enthaltenden emulgierbaren Fl. unter Verwendung neutraler oder schwach alkal. Emulgatoren hergestellt worden sind. (D. R. P. 557 609 Kl. 30h vom 23/7. 1927, ausg. 25/8. 1932.)

SCHÜTZ.

Abraham W. Ward, San Francisco, Zahnfüllmittel. Das Mittel besteht aus einem Metalloxyd, z. B. ZnO u. Gummi oder Harz, sowie einem pflanzlichen Öl, z. B. Wacholderöl oder Winterölgrün. (A. P. 1 866 433 vom 8/4. 1930, ausg. 5/7. 1932.)

SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ludwig Köhler, Köln), Einbettungsmasse für zahnärztliche Zwecke mit Graphitzusatz, dad. gek., daß der Zusatz aus kolloidalem Graphit besteht. (D. R. P. 558 839 Kl. 30b vom 17/4. 1931, ausg. 12/9. 1932.)

SCHÜTZ.

Georg Alexander Krause, München, Sterilisieren von Flüssigkeiten. Die oligodynam. wirksame Substanz (vgl. E. P. 306 547; C. 1929. II. 328) wird in ein Röhrchen mit Siebwandungen gebracht, das in das Gefäß mit der zu sterilisierenden Fl. eingetaucht oder z. B. eingeschraubt wird u. nach Belieben aus der Fl. entfernt werden kann. (Can. P. 294 437 vom 10/5. 1929, ausg. 5/11. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Schlickum's Ausbildung des jungen Pharmazeuten und seine Vorbereitung zur pharmazeutischen Vorprüfung. 15., umgearb. u. verm. Aufl. d. „Apothekerlehrlings“ (unter Red. v. Karl Hugo Bauer. Bd. 1. 2. Leipzig: J. A. Barth 1932. (XVI, 524 S.) (S. 525 bis 1081. 40 S.) gr. 8°. Lw. nn M. 68.—.

G. Analyse. Laboratorium.

E. Löwenstein, Automatische Saug- und Tropfvorrichtung. (Chem.-Ztg. 56. 683 bis 684. 27/8. 1932. Göttingen. — C. 1932. II. 1328.)

R. K. MÜLLER.

Fred C. Eaton, Die Eichung von Gewichten. Vf. diskutiert die oft benutzte einfache Methode von Th. W. RICHARDS zur Eichung eines Gewichtssatzes u. findet, daß sie zu denselben Werten führt wie die von KOHLRAUSCH angegebene, anscheinend strengere Methode. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3261—63. Aug. 1932. Easton, Penns.)

W. A. ROTH.

Harry W. Bailey, Vorrichtung zur Wiederbrauchbarmachung festsitzender Glasstöpsel und -hähne. Es werden 2 kleine Vorr. beschrieben, mit denen ohne Auseinandernehmen einer komplizierten Glasapparatur festsitzende Stöpsel u. Hähne leicht gelockert werden können. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 324. 15/7. 1932. Washington, D. C., Bureau of Standards.)

ECKSTEIN.

J. Henry Walker jr., Apparat für sehr langsamen Wechsel von Flüssigkeiten. Der App. ist für die Überführung von empfindlichen mkr. Präparaten aus alkoh. Medium in wss. bestimmt. Zeichnung. (Science 76. 18. 1/7. 1932. Univ. of Alabama, Dept. of Zoology.)

SKALIKS.

Panta S. Tutundžić, Rotierende Quecksilberelektrode. Quecksilber als Kathodenmaterial in der Elektroanalyse. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 163—74. 1931. — C. 1932. I. 1121.)

SCHÖNFELD.

E. H. W. Banner, Nullinstrument mit direkter Ablesung für Wechselstrombrücken. Es wird empfohlen, für Wechselstrombrücken ein Galvanometer mit Verstärkeröhre

als Stromanzeiger zu benutzen. Schaltung wird angegeben. (Journ. scient. Instruments 9. 236. Juli 1932.)

BORIS ROSEN.

L. Tronstad, *Einige Bemerkungen zur Metallmikroskopie mittels polarisierten Lichtes*. Zur Herst. eines einheitlichen Einfallswinkels u. Azimuts, insbesondere bei steigender Vergrößerung oder Apertur des Objektivs, wird die Anwendung eines Epiphragmas geeigneter Konstruktion vorgeschlagen. (Ztschr. techn. Physik 13. 408—10. 1932. Cambridge.)

R. K. MÜLLER.

Walter E. Hammond, *Cellophan als Ersatz für Glimmer*. Der nur schwer in gleichmäßiger Dicke herzustellende Glimmer kann bei mineralog.-petrograph. Unters. durch Cellophan ersetzt werden. (Science 76. 125. 5/8. 1932. Keene, New Hampshire.)

R. K. MÜLLER.

A. W. Schubnikow, *Einfachster Universalisch für die optische Krystalluntersuchung*. Beschreibung eines nach den Grundsätzen von WRIGHT u. ARSCHINOW konstruierten, vereinfachten Tisches für die opt. Krystallunters. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] 6. 1018—20.)

SCHÖNFELD.

Oran E. Miller, *Keilspektrogramme ohne absorbierenden Keil*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 31. 131—45. Sept. 1932. — C. 1932. II. 251.) RÖLL.

J. W. Perry, *Ein F:1,8 Quarzmonochromatorspektrograph*. Die theoret. Grundlage von besonders lichtstarken Spekttralapparaten wird diskutiert. Die Konstruktion eines solchen Instruments (F: 1,6 bei 0,185 μ , F: 2 bei 1,2 μ), das sowohl als Spektrograph, als auch als Monochromator dienen kann, wird ausführlich beschrieben. (Trans. opt. Soc. 33. 159—75. 1931/32. London, Adam Hilger, Ltd.)

BORIS ROSEN.

B. Venkatesachar und L. Sibaiya, *Über die Benutzung von Etalonen aus geschmolzenem Quarz bei der Untersuchung von Hyperfeinstruktur*. Es wird darauf hingewiesen, daß LUMMER-Platten aus geschmolzenem Quarz einen so geringen Temp.-Effekt zeigen, daß mehrstündige Aufnahmen auch ohne besondere Maßnahmen zur Konstanterhaltung der Temp. möglich sind. Die Beobachtungen von SIBAIYA (C. 1932. II. 1889) sind mit solchen Platten gemacht worden. (Journ. scient. Instruments 9. 216—18. Juli 1932. Mysore, Bangalore, Univ., Departm. of Phys.)

BORIS ROSEN.

A. Occhialini und L. Gallino, *Ein reproduzierbarer Funkenmesser für quantitative Spektroskopie*. Die beim Übergang eines Funkens von einem in einer Elektrode enthaltenen Metall ausgesandte Strahlung geht von einer der Elektrode anliegenden Zone aus, deren Ausdehnung von dem Geh. der Elektrode an dem Metall abhängt. Vf. messen diese Ausdehnung, indem sie ein Bild des Funkens zwischen waagerechten Elektroden auf den senkrechten Spalt des Spektroskops fallen lassen u. durch Mikrometer. Verschiebung der Projektionslinse den Bereich, innerhalb dessen die Strahlung sichtbar ist, bestimmen; wenn die Linse sich in der Mitte zwischen Funken u. Spalt befindet, ist die gemessene Strecke die Hälfte der wirklichen. Zweckmäßig wird mit doppeltem Okular gearbeitet. Das Verf. läßt sich z. B. zur Kontrolle des Geh. von Legierungen an einem bestimmten Metall verwenden, wobei die Einhaltung gleichbleibender Bedingungen wesentlich ist. Als variable Elektrode wird vorteilhaft eine zwischen zwei fest angeordneten Kohleelektroden befindliche Platte verwendet. Vf. teilen tabellar. Messungen an Sn-Pb- u. Cu-Zn-Legierungen mit, bei denen der Einfluß der Form der Hilfselektroden, der Funkenstrecke, der Plattendicke, der Wärmeverteilung u. der Zus. der Hilfselektroden (C + Cu + Cd) untersucht wird. Die Meßergebnisse sind befriedigend. Nur größere Änderungen in der Länge der Funkenstrecke beeinflussen die Ausdehnung der Strahlung. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 15. 559—63. 3/4. 1932. Genua, Univ., Physikal. Inst.)

R. K. MÜLLER.

F. Twyman, *Photometer zur visuellen quantitativen Spektralanalyse*. Das Spektrum der zu analysierenden Substanz wird mit Hilfe zweier Prismen in zwei übereinander liegende Hälften zerlegt. Beide Hälften können gegeneinander verschoben werden, so daß eine geeignete Linie der Verunreinigung in die Verlängerung einer Linie des Grundmaterials gebracht werden kann. Mit Hilfe von Graukeilen kann man die Intensität beider Linien ausgleichen u. aus der dazu erforderlichen Abschwächung an Hand von Eichkurven auf den % Geh. der Verunreinigung schließen. (Trans. opt. Soc. 33. 176—81. 1931/32. London, Adam Hilger, Ltd.)

BORIS ROSEN.

Herman M. Partridge, *Die photoelektrische Zelle als Indicator bei der genauen Maßanalyse*. Vf. beschreibt in Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1928. II. 1129 u. 1930. II. 2547) die charakterist. elektr. Eig. der Zelle, die Anordnung der Apparatur sowie die Titration einer H_2SO_4 mit 0,1-n. NaOH. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 315—17. 15/7. 1932. New York, N. Y., Univ.)

ECKSTEIN.

John Muir, *Bemerkungen zur pH-Kontrolle nach colorimetrischen Methoden*. Vortrag über die Verf. u. ihre Anwendung besonders in färbereitechn. u. ähnlichen Betrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 48. 225—29. Aug. 1932.) R. K. MÜLLER.

A. J. Berry, *Beobachtungen bei der Verwendung von Adsorptionsindikatoren zur Titration von Halogenen in begrenzt oder umkehrbar ionisierten Lösungen*. Vff. beschreibt in Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. 1930. II. 3607) die Titraktionen von Chloropentamminkobaltchlorid, CrCl_3 , HgCl_2 u. TlCl_3 mit AgNO_3 unter Verwendung von Phenosafranin oder „Pyrazolon-Gelb“ als Indikatoren. (Analyst 57. 511—14. Aug. 1932. Cambridge, Univ.) ECKSTEIN.

Johanne M. Olsen und **F. Reimers**, *Poirriersblau*. Vff. bestimmen den Indicator-exponent photometr., colorimetr. u. elektrometr. in W.-A.-Lsgg. Handelspräparate wurden unrein u. unegal gefunden. Ein Zusammenhang zwischen Farbenstärke u. Glührest, W.-, Schwefel- oder N-Geh. konnte nicht festgestellt werden. Die Unters. über die Genauigkeit der Titration der Alkaloidsalze (vgl. C. 1932. I. 425) wurden durch neue Alkaloidsalze erweitert. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 161—77. Sept. 1932. Kopenhagen, Pharm. Inst., Abt. f. organ. Chemie.) E. MAYER.

William M. Dehn und **Donald A. Ballard**, *Alkalisches Persulfat als analytisches Reagens*. Vff. empfehlen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in KOH zur Fällung von Ni_2O_3 u. Co_2O_3 u. zum Nachweis von Cyaniden u. Rhodaniden durch Oxydation zu Cyanat, das mit Säure verseift wird, worauf NH_3 nachgewiesen wird. (Journ. Amcr. chem. Soc. 54. 3264. Aug. 1932. Seattle, Washington, Univ. Chem. Inst.) LORENZ.

E. Rammler, *Die Verfahren der Feuchtigkeitsbestimmung und ihre Eignung für Trockneruntersuchungen*. Übersicht nach den physikal. Grundlagen (Exsiccatorverf., therm. Trocknung, Dest., Auslaugeverf., Zers. mit CaC_2 -Pulver, elektr. Verf.) mit Tabelle u. Literaturverzeichnis. Als Unters.-Verf. für Kohlentrockner wird das Xylobverf., daneben (besonders für Braunkohlenschwefelkoks) das kryohydrat. Verf. mit reinem A. empfohlen. Beide Verf. kommen auch für die laufende Überwachung in Frage. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwesen 13. 203—09. Aug. 1932. Dresden.) R. K. MÜ.

William M. Thornton jr., **Reuben Roseman** und **Meyer Neishloss**, *Die Wasserbestimmung in hydratisierten Salzen mittels des Nickeltiegels als Heizapparat*. Die früher (Ind. engin. Chem. 3 [1911]. 419) beschriebene Verwendung eines Ni-Tiegels als Luftbad wird auch für die Best. des Krystallwassergeh. von Salzen empfohlen. In einen Ni-Tiegel geeigneter Größe (z. B. 325 ccm Inhalt) wird mittels eines Ni-Cr-Dreiecks ein kleiner Porzellantiegel mit der eingewogenen Substanz eingesetzt, ein Thermometer wird durch den Deckel des Ni-Tiegels bis nahe an die Substanz geführt. Anwendungsbeispiele. (Journ. chem. Education 9. 1645—47. Sept. 1932. Baltimore, John Hopkins Univ.) R. K. MÜLLER.

W. Wunsch und **H. Seebaum**, *Das Tragcalorimeter der Firma Junkers*. Beschreibung des App., der von W.-Anschluß u. Abfluß unabhängig ist. Vergleichsvers. zwischen dem neuen Gerät u. einem JUNKERS-Handcalorimeter mit Wasserstoff u. Stadtgas; die Unterschiede lagen im Mittel zwischen — 41 u. + 38 kcal/cbm. Unters. des Einflusses wechselnder Temp.-Verhältnissc. (Gas- u. Wasserfach 75. 644—47. 6/8. 1932. Essen.) SCHUSTER.

S. W. Griffin und **W. W. Skinner**, *Kleine Mengen von Schwefeldioxyd in der Atmosphäre*. I. *Verbessertes Verfahren zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in niedriger Konzentration in Luft*. Zur Unters. kleiner SO_2 -Konz. in Luft wird vorgeschlagen, gemessene Voll. Luft durch Wäscher oder Absorber zu leiten mit sehr verd. (ca. 0,000 03-n.) Lsg. von J_2 in wss. KJ-Lsg., der etwas Stärke zugesetzt ist. Nach bedeutender Absorption wird der J_2 -Überschuß mit 0,0010—0,0015-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zurücktitriert. Das Verf. gestattet, 0,02 Teile SO_2 in 1000 000 Teilen Luft zu bestimmen. Ein Turm oder Rohr mit Natronkalk wird für Blindvers. vorgeschaltet. Vff. beschreiben einen handlichen transportablen App. für die Luftanalyse an Ort u. Stelle. (Ind. engin. Chem. 24. 862—67. Aug. 1932. Washington, Bur. of Chem. and Soils.) R. K. MÜLLER.

Karl-Ivar Skärblom, *Gasanalytische Bestimmung von Olefinen durch Hydrierung*. Für die Best. größerer Olefingehalte erwies sich die Ermittlung der Volumenkontraktion durch Hydrierung mit Wasserstoff gut durchführbar, während die Behandlung mit rauchender H_2SO_4 oder Bromwasser das Ende der Absorption nicht sicher erkennen ließ. Die Hydrierung wird über einem $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ Kontakt (100:2,5) bei 170—180° in 7—10 Min. durchgeführt. Schwefelhaltige Gase werden vor der Einführung in den Analysenapp. mit AsCl_3 -Lsg. gewaschen. Sind neben Olefinen andere

hydrierbare KW-stoffe (Aromaten, C_2H_2) vorhanden, so müssen diese in einer Sonderbest. erfaßt werden. Vorher müssen weiter entfernt werden CO_2 mit KOH , O_2 mit Pyrogallol, nicht mit Hydrosulfit, CO durch Verbrennung über CuO bei 300° , nicht durch Absorption mit Cu_2Cl_2 . (Teknisk Tidskr. 62. Nr. 33. Kemi 57—60. August 1932.)

J. SCHMIDT.

—, Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Absorptionsmittel der technischen Gasanalyse gegenüber Sauerstoff. Ein Vergleich der Geschwindigkeiten, mit denen O_2 von Natriumhydrosulfidlg. nach FRANZEN bzw. nach HENRICH von schwefelsaurer Chromoacetatlg. u. von alkal. Pyrogallollsg. absorbiert wird, ergibt eine starke Überlegenheit des Pyrogallols. (Chem.-Ztg. 56. 452. 8/6. 1932.) DÜSING.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Richard Kempf, Über einen mikrochemischen Nachweis von Wasserstoffsperoxyd und anderen Peroxyden mittels Bleisulfids. Vorl. Mitt. VI. schlägt als neues empfindliches Reagens auf H_2O_2 oder organ. Peroxyde PbS vor, das durch die Oxydationswrkg. der Peroxyde in $PbSO_4$ verwandelt wird. Schlägt man PbS auf Papier nieder, so zeigt sich bei Einw. von Peroxyden eine Aufhellung bzw. Entfärbung. Besonders geeignet für die Aufnahme des PbS ist die Rückseite von Gelatinepapier (photograph. Papier nach dem Ausfixieren), das mit 0,05%ig. $Pb(CH_3COO)_2$ -Lsg. getränkt, in gesätt. H_2S -W. getaucht, ausgewaschen u. getrocknet wird. Es gelingt auf diese Weise, noch 0,5 γ H_2O_2 bzw. 1 γ PbS nachzuweisen. Vor dem Nachweis von H_2O_2 mit Titansäure soll das neue Verf. den Vorteil größerer Einfachheit u. Schärfe haben. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 88—90. 1932.)

WÖCKEL.

Robert Müller und **Hans Brenneis**, Die potentiometrische Titration von Wasserstoffperoxyd und Superoxyden. Bei der potentiometr. Titration von 3%ig. H_2O_2 in schwefelsaurer Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ ist ein deutlicher Potentialsprung zu beobachten, der beim Auftreten der Rosafärbung der Lsg. beendet ist. Beim Einbringen von Na_2O_2 in schwefelsaure Lsg. tritt Erwärmung u. dadurch teilweise Zers. des H_2O_2 ein, dies auch noch bei Vorlegen von $KMnO_4$ -Lsg.; die Titration selbst gelingt wie bei H_2O_2 , ebenso auch die Titration von BaO_2 in salzsaurer Lsg. Zur potentiometr. Titration von 3%ig. H_2O_2 nicht geeignet sind $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von $FeSO_4$, Hydrochinon, $SnCl_2$, H_2CrO_4 u. $HClO_3$. (Berg. u. hüttenmänn. Jahrb. montanist. Hochschule Leoben 80. 101—02. 1/9. 1932. Leoben.)

R. K. MÜLLER.

J. Fialkow und **M. Stschigol**, Über die maßanalytische Bestimmung der Alkalimetallsulfate. Verf. zur maßanalyt. Best. von H_2SO_4 (nach Neutralisation), Na_2SO_4 u. K_2SO_4 , allein u. neben Na - oder K - CO_3 , $-HCO_3$, $-B_4O_7$, $-SO_3$ u. $-S$. Lsg. von 0,1—0,15 g K_2SO_4 oder 0,15—0,20 g $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ in 10 ccm CO_2 -frei gekochtem W. zum Sieden erhitzen, 20—25 (A) ccm 0,1-n. $BaCl_2$ -Lsg. zusetzen, 5 Min. sd. lassen, Kolben verschließen, auf 30—35° abkühlen lassen, 25 (B) ccm einer Mischung (vgl. POETHEKE u. MANICKE, C. 1930. I. 2280) gleicher Voll. 0,1-n. Na_2CO_3 - u. 0,1-n. $NaOH$ -Lsg. (eingestellt mit 0,1-n. HCl u. Methylorange) zufügen, weiter abkühlen lassen, filtrieren, OH^- -frei waschen (Phenolphthalein), Filtrat mit 0,1-n. HCl titrieren (Methylorange); Verbrauch an 0,1-n. HCl in ccm = C. Die Zahl der zur SO_4^{--} -Fällung g. verbrauchten ccm 0,1-n. $BaCl_2$ -Lsg. ist = A — (B — C). — Bei Ggw. von CO_3^{--} , S^{--} u. SO_3^{--} vorher mit HCl ansäuern, CO_2 , SO_2 oder H_2S -frei kochen u. mit Alkali neutralisieren (Methylorange). In Mischungen von HCl oder HNO_3 mit H_2SO_4 vorher Gesamtsäuregeh. titrieren (Methylorange). Bei Ggw. von wl. oder unl. Stoffen SO_4^{--} mit W. ausziehen. In Mischungen mit HCO_3^- oder $B_4O_7^{--}$ diese vorher mit 0,1-n. HCl titrieren (Methylorange) u. event. CO_2 -frei kochen; in gleicher Lsg. SO_3 -Best. wie oben. — Gefunden im Durchschnitt von 14 Bestst. 99,84% (99,56—100,02). (Pharmaz. Zentralhalle 73. 563—66. 8/9. 1932. Kiew, Ukrain. Apothekenverwaltung.)

DEGENER.

Edward M. Gerstenzang, Verbesserte Methode zur Trennung und zum Nachweis von Halogenionen mit Chloramin-T. (Vgl. C. 1931. II. 1031.) Zu 10 ccm einer F^- -freien gegen Lackmus neutralen (evtl. mit Essigsäure, $(NH_4)_2CO_3$ u. Kochen neutralisierten) Alkalihalogenidlg. wird 1 g NH_4Cl u. sodann tropfenweise unter Umrühren 5%ig. Chloramin-T-Lsg. zugesetzt. Bei Ggw. von J^- wird die Lsg. schwach bis dunkelgelb gefärbt, entfärbt sich aber bei weiterem Chloraminzusatz, bei größeren Mengen J^- tritt Schwarzfärbung durch J_2 ein. Bei Abwesenheit von J^- kann sofort durch Ansäuern mit HCl auf Br^- geprüft werden; in Ggw. von Br^- erfolgt Gelbfärbung durch Br_2 , bleibt auch diese aus, dann kann nur Cl^- vorliegen. Ist J^- in der Lsg. anwesend, dann wird eine frische Probe von 10 ccm der Ausgangslsg. auf 25 ccm verd., durch

Zusatz von FeCl_3 u. Abfiltrieren u. Wegkochen des J_2 wird J' entfernt, das beim Kochen noch nicht niedergeschlagene Fe^{++} mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällt u. im Filtrat (nach Ansäuern mit HCl) durch einige Tropfen Chloramin-T-Lsg. Br' wie oben nachgewiesen. Br' u. J' können durch Zugabe von 10 ccm konz. HNO_3 zu 10 ccm Ausgangslsg. nach Verd. auf 25 ccm, Abfiltrieren von J_2 u. Kochen bis zur Farblosigkeit entfernt werden, worauf Cl' mit AgNO_3 nachgewiesen wird. — Der Nachweis von J' in einer Menge von $< 0,14$ g/l kann durch die auf einer weißen Unterlage sichtbare Blaufärbung der mit Stärkelslg. versetzten Lsg. nach Zusatz von 1 Tropfen Chloramin-T-Lsg. erfolgen. (Journ. chem. Education 9, 318—19. Febr. 1932. Brooklyn, N. Y.) R. K. MÜ.

A. Roussy, *Bestimmung des Jodgehaltes im Kupferjodür*. CuJ , das auf Java aus natürlichen J-haltigen Mineralwässern durch Rohöl verunreinigt gewonnen wird, läßt sich mit konz. wss. NH_3 vollkommen in Lsg. bringen u. in dieser Lsg. nach SCHÜLEK (C. 1925. II. 1702) bestimmen: ca. 10 g werden mit 50 ccm konz. NH_3 durchgerührt, mit 100 ccm W. verd., die Lsg. einige Min. gekocht, abgekühlt u. in einen 1-l-Kolben dekantiert; der Rückstand wird nochmals mit NH_3 behandelt u. nach Kochen in den Kolben gespült. Nach Auffüllen bis zur Marke wird ein aliquoter Teil in einen 500-ccm-Kolben abpipettiert. Nach Zusatz von 10 ccm konz. NH_3 wird aufgefüllt. Ein Teil, der 15—20 mg CuJ (nicht mehr) enthält, wird mit HCl neutralisiert, noch 1 ccm $1/10$ -n. HCl zugefügt, auf 100 ccm verd. u. bis zur citronengelben Färbung mit Bromwasser versetzt. Nach 10 Min. wird der Br-Überschuß mit 1 bis 2 ccm 5%ig. Phenollsg. entfernt, nach weiteren 10 Min. wird mit 5 ccm 20%ig. H_3PO_4 angesäuert, 0,2—0,4 g KJ zugegeben u. mit $1/20$ — $1/30$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. gegen Stärke titriert (Umschlag von blau nach grünlichstichigem hellgelb). (Chem.-Ztg. 56, 703—04. 3/9. 1932. Sepandjang [Java], N. V. VEREENIGDE JODIUMFABRIEKEN.) R. K. MÜ.

Hans Kleinmann, *Bemerkungen zur Arbeit von Eduard Rauterberg „Mikrophosphorsäurebestimmung mit Strychninmolybdat“*. Veranlaßt durch die Ausführungen von RAUTERBERG (vgl. C. 1932. I. 2743) teilt Vf. mit, daß er die Zuverlässigkeit seiner nephelometr. H_3PO_4 -Best. (vgl. C. 1928. II. 921) aufrecht erhält. (Mikrochemie 11 (5). 139. 1932. Berlin, Charité, Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) DÜSING.

B. B. Malvea und James R. Withrow, *Die Anwendung der Antimonialektrode bei der elektrometrischen Bestimmung von Magnesium*. Zur elektrotitrimetr. Best. von Mg^{++} neben Ca^{++} mit OH' benutzen Vff. die Sb-Elektrode wegen der einfacheren Handhabung statt der üblichen H_2 -Elektrode. — Die Minimalkonz. des Mg^{++} wird zu 0,07 Ggw.-% einer wss. Lsg. angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2243—47. Juni 1932. Columbus Ohio, Chem.-techn. Abt. Ohio State Univ., U. S. A.) JÖRN LANGE.

V. Njegovan und V. Marjanović, *Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen*. III. (II. vgl. C. 1930. II. 3445.) Vff. berichten über weitere Erfahrungen bei der Best. des Mg aus extremen Konz. Sie stellen fest, daß die früher zur Fällung verwandten Pyrexbecher nicht so gut wie Durangläser sind, die auch bei längerer Verwendung völlig klar bleiben. Weiter wurde untersucht, welche Menge von Washfl. zum vollständigen Auswaschen nötig ist. Dabei wurde durch Prüfung mit BaCl_2 in ammoniakal. Lsg. auch PO_4 -Ion aus dem Fällungsmittel nachgewiesen. Die Verwendung von Blaubandfiltern soll besser als die von Filtertiegeln sein. Für das Fällungsmedium ergibt sich ein Gemisch von NH_3 konz. u. A. 96%ig als das sicherste. Bei der Anwendung der Methode der Vff. zur Best. von P_2O_5 wurden zu hohe Werte gefunden, die sich auf ein nachträgliches Ausfallen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf dem Filter beim Waschen mit 2,5%ig. NH_3 zurückführen lassen. Dieser Fehler wurde durch Verwendung von Gemischen von 1,5 Mol NH_3 u. 0,25—0,5 Mol NH_4NO_3 vermieden. Als ausreichende Glühtemp. wurden 850—900° im Cr-Ni-Ofen festgestellt. Weiter machen Vff. auf einige neuere Arbeiten über die Mg -Best. aufmerksam. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 112—20. 1932. Zagreb [Jugoslawien], Inst. f. analyt. Chem. d. Univ.) WOECKEL.

F. Vieböck und C. Brecher, *Maßanalytische Bestimmung des Aluminiums*. Prinzip der Best.: Die Al-Salzlsg. wird unter Verwendung von weinsaurem Salz u. BaCl_2 gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die Lsg., die nun das komplexe weinsaure Ba-Al enthält, wird mit K_2F_2 umgesetzt, wobei sich eine dem Al äquivalente Menge Lauge bildet. Die Umsetzung verläuft nicht augenblicklich, geht aber innerhalb von 3 bis 4 Min. bis zu 98% vonstatten. Besonders hemmend wirkt die Ggw. des Ba, so daß man es mit K_2SO_4 ausfällen muß. Zur vollständigen Umsetzung gibt man einen Säureüberschuß von einigen Prozenten hinzu u. titriert nach einigen Minuten die überschüssige Säure zurück. $\text{Al}(\text{OH})_3$ fällt nicht mit, weil es an Weinsäure gebunden

vorliegt. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 270. 114—24. Febr. 1932. Wien, Pharmaceut.-Chem. Univ.-Lab.) DÜSING.

J. Arend, *Bestimmung des Titans in legierten Stählen. (Trennung des Titans von allen möglichen Legierungsbestandteilen. Gewichtsanalytische Bestimmung des Titans in reiner Form als Titanioxyd und colorimetrische Bestimmung des isolierten Titans nach Weller.)* Das Verf. benutzt zur Trennung des Ti von Fe (+ Cr, Mn, Co, Ni) aus der HCl-sauren Lsg. des legierten Stahles die Fällung mit BaCO_3 im CO_2 -Strom. Der Nd. wird nach dem Filtrieren u. Waschen mit h. CH_3COOH (1:2) behandelt, wobei Ti als Hydroxyd, Carbid oder Nitrid zurückbleibt. Zur Befreiung von Spuren Si, Cr, V, Mo, W, Al, P_2O_5 wird der Rückstand der Na_2CO_3 — K_2CO_3 — KNO_3 -Schmelze unterworfen. Nach dem Auslaugen mit W. wird der das Ti enthaltende Rückstand noch einmal mit Na_2CO_3 — K_2CO_3 geschmolzen u. mit HCl aufgenommen. Die noch etwa vorhandenen Spuren von Fe u. Cu entfernt man durch deren Fällung in weinsäurehaltiger ammoniakal. Lsg. mit H_2S . Aus der Lsg. wird das Ti mit 8-Oxychinolin gefällt, verglüht u. als TiO_2 gewogen. Statt der Fällung mit 8-Oxychinolin kann auch eine colorimetr. Best. mit H_2O_2 erfolgen (vgl. WELLER, Ztschr. analyt. Chem. 23 [1884]. 410). Bei alleiniger Ggw. von Cr u. Ni erübrigt sich das oben beschriebene Trennungsverf. Cr kann durch Dekantieren des H_2O -l. Chromates entfernt werden, während ein Geh. an Ni bis zu 5%, u. an Cu bis zu 0,5% nicht stört. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 96—100. 1932. Berlin-Treptow.) WOECKEL.

W. Pugh, *Der Einfluß von Fluoriden auf die Reduktion von Kaliumpermanganat. I. Reduktion mit Salzen des dreiwertigen Antimons.* Vf. untersucht die Titration von Sb^{+++} mit KMnO_4 in salzsaurer Lsg. u. in Lsg. mit KHF_2 . KMnO_4 wird in Ggw. von Fluoriden im allgemeinen zu Mn^{+++} reduziert. Bei Zusatz von H_2SO_4 zu einer auf 1 l verd. Lsg. von 6 g Sb_2O_3 in 180 ccm 10%ig. KHF_2 -Lsg. (Lsg. B) nimmt der Titer gegenüber ca. 0,1 n. KMnO_4 mit der H_2SO_4 -Konz. schwach zu, gleichzeitig tritt Farbvertiefung der reduzierten Lsg. nach Orange auf; beide Effekte werden durch Erhöhung der KHF_2 -Konz. zurückgedrängt. In salzsaurer Lsg. geht die Red. teilweise über die Mn^{+++} -Stufe hinaus. In Ggw. von HNO_3 erfolgt Red. zu Mn^{++} , in essigsaurer Lsg. zu Mn^{++} u. Mn^{+++} . Für die Schnellbest. von Sb wird folgendes Verf. empfohlen: 0,1 g Sb werden in 5—15 ccm konz. H_2SO_4 gel., nach Verd. auf 50 ccm zur Vertreibung von SO_2 5 Min. gekocht, auf 200 ccm verd. u. mit KMnO_4 titriert, KMnO_4 wird hierbei zu Mn^{++} reduziert, bei Zugabe von konz. HCl zu Mn^{++} . — Die umgekehrte Titration von KMnO_4 -Lsg. mit einer Lsg. von Sb_2O_3 in HCl liefert auch in Ggw. von KHF_2 unbefriedigende Ergebnisse. (Trans. Roy. Soc. South Africa 20. 93—100. 1931.) R. K. M.

Erich Einecke, *Jodometrische Titration kolloidalen Silbers.* Das neue Verf. zur direkten Best. kolloidalen metall. Ag neben Ag_2O in Ag-Hydrosolen beruht auf der quantitativen Umsetzung von kolloidalem Ag zu AgJ mit J_2 -Lsg., deren Überschuß mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zurücktitriert wird. Die Brauchbarkeit der neuen Methode wurde durch Parallelanalysen nach KOHLSCHÜTTER (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 14 [1908]. 54) erwiesen. Als Unters.-Material dienen sowohl verd. schutzkolloidfreie als auch konz. geschützte Sole, die nach KOHLSCHÜTTER (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 14 [1908]. 52) oder nach BREDIG (Ztschr. angew. Chem. 11 [1898]. 951) hergestellt wurden. Das an den Ag-Kernen gebundene Oxyd läßt sich berechnen, wenn nach einmaliger Flockung des Koll. mit einem Neutralsalz der Ag-Geh. der überstehenden Lsg., das metall. u. das Gesamt-Ag bekannt sind. Der Umsatz zwischen Ag u. J_2 ist erst nach 2 Stdn. beendet. Bei sofortiger Titration beträgt der Fehler 2%, so daß die Werte in dem Falle korr. werden müssen. Die Titration kann im Tageslicht ausgeführt werden. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 90—95. 1932. Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) WOECKEL.

A. Russanow, *Spektroskopischer Nachweis von Thallium, Cadmium und Indium.* Es wird eine Methode zum Nachweis von 0,001 mg Tl, In u. Cd beschrieben. Tl- u. Cd-freies Zn wurde durch Elektrolyse einer durch 24-std. Schütteln einer ZnSO_4 -Lsg. mit Zinkstaub vom Cd u. Tl befreiten Zn-Lsg. gewonnen. Zur Niederschlagung des Tl, Cd u. In auf Zn wird ein Zn-Streifen von 9 qmm in die Lsg. dieser Salze eingetaucht. Verwendet wurden Lsgg., enthaltend 0,0001—10 mg Tl, Cd u. In in 10 ccm. Der Spektroskop. Nachweis erfolgt durch die Spektrallinien $\lambda = 5350 \text{ \AA}$ für Tl, 5086 \AA u. 4800 \AA für Cd, 4511 \AA u. 4101 \AA für In. In Ggw. von Cu-Salzen wird die Empfindlichkeit der Analyse stark herabgesetzt, da sich auch das Cu auf dem Zn niederschlägt. Das Cu muß deshalb durch Lösen in 20%ig. HCl vom Zn befreit werden, u. aus der durch Glaswolle filtrierten Lsg. nach Neutralisation mit NH_3 nochmals die Metalle auf Zn nieder-

geschlagen werden. In der Mehrzahl von $ZnSO_4$ -Präparaten wurde TI u. Cd nachgewiesen, ebenso in Zinkblendern; in einer größeren Anzahl Uralscher Pyrite wurde TI nachgewiesen. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyzje] 6. 1027—32. 1931.) SCHÖN.

Hermann Wabnitz, *Trennung des Titans von Aluminium nach der Oxychinolinacetat-Methode*. Beschreibung der Trennung durch Fällung von Ti. Durch Zusatz von Malonsäure fällt Al nicht aus. Es bildet in essigsaurer Lsg. gegen Oxychinolin Komplexe, die erst in NH_3 -Lsg. als Oxychinolat ausfallen. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 65. 594. 11/8. 1932.) SALMANG.

E. Knoppik, *Zinkbestimmung in Messing und Rotguss oder anderen zinkhaltigen Legierungen nach dem Oxalatpermanganatverfahren*. Vf. empfiehlt für die Zn-Best. die Methode von WARD (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 77. [1912]. 269). 100 ccm der von anderen Metallen befreiten reinen Zn-Lsg. mit ca. 0,2 g Zn werden h. mit 2 g reiner kristallisierter Oxalsäure u. nach deren Lsg. mit 50 ccm Eg. versetzt. Der pulverige Nd. geht bei weiterem Erwärmen auf 70—80° in kristalline Form über, er wird abfiltriert, mit lauwarmen essigsäurehaltigem W. gewaschen, in das Fällungsgefäß zurückgespritzt u. mit 25—30 ccm h. H_2SO_4 (1:4) gel., die durch das Filter gegeben wird. Die auf 100 ccm verd. Lsg. wird bei 70—80° mit $1/10$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. titriert. Mn, das mit Zn als Oxalat gefällt wird, wird in einer besonderen Probe bestimmt u. in Rechnung gebracht. Die Essigsäure kann zu ca. $4/5$ durch denaturierten A. ersetzt werden, aus dem durch Dest. die schwersd. Vergällungsmittel entfernt sind. (Chem.-Ztg. 56. 663. 20/8. 1932. Heidenheim.) R. K. MÜLLER.

W. Lange, *Zinkbestimmung in Messing und Rotguss oder anderen zinkhaltigen Legierungen nach dem Oxalatpermanganatverfahren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß die Abscheidung von Vergällungsmitteln aus Spiritus verboten ist. (Chem.-Ztg. 56. 764. 24/9. 1932.) R. K. MÜLLER.

A. von Endrédy, *Über die Halbmikroanalyse sulfidischer Mineralien*. Zur Analyse werden die Sb- u. As-haltigen sulfid. Mineralien mit Cl_2 -Gas aufgeschlossen. Diese Behandlung wird in einer dem PREGSchen Perlenrohr nachgebildeten Apparatur durchgeführt. Das aus Supremaxglas gefertigte Rohr ist 450 mm lang u. hat 10 mm äußeren Durchmesser; der mit Porzellanperlen gefüllte Teil ist 270 mm lang. Ein Al- oder Cu-Block dient zur Erhitzung. Cl_2 wird aus $KMnO_4$ u. HCl entwickelt u. in der üblichen Weise gereinigt. Vor Beginn der Analyse trinkt man einen Teil des mit Porzellanperlen gefüllten Rohrteiles mit 5%ig. Weinsäurelsg. Nach Einschleichen der Analyse in einem Schiffschen wird CO_2 u. darauf Cl_2 hindurchgeleitet. Sind nur As u. Sb anwesend, erhitzt man auf 250°, bei Ggw. von Te u. Bi auf 400°. Man läßt im Cl_2 -Strom auf 70—80° abkühlen u. verdrängt dann das Cl_2 durch CO_2 . Das Schiffschen wird herausgezogen u. in einen samt einem Quarzasbestfilterstäbchen austarierten u. geglühten, 15 ccm fassenden Porzellantiegel gebracht. Das Rohr wird mehrmals mit n. Weinsäure-HCl u. W. ausgespült. Die Trennung der einzelnen Bestandteile wird nach bekannten Verff. vorgenommen. Eigene Verss. wurden über das Fällen u. Trocknen des Sb_2S_3 u. über die Best. des Pb angestellt. Das beschriebene halbmikroanalyt. Verf. eignet sich gut für Mineralunterss. bei geringen Materialmengen u. liefert gute Resultate. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 100—05. 1932. Budapest, Agrochem. Lab. d. Kgl. ungar. Geolog. Anst.) WOECKEL.

Organische Substanzen.

Vladimir Stanék und Tibor Nemes, *Eine mikroanalytische Methode zur Identifizierung organischer Stoffe*. Inhalt deckt sich mit der C. 1932. I. 1273 ref. Arbeit. (Chem.-Ztg. 56. 285—87. 9/4. 1932.) DÜSING.

Tad. Estreicher, *Nachweis von Sauerstoff in flüssigen organischen Verbindungen*. (Bemerkungen zum Aufsatz von Dr. H. Wüstner.) Vf. widerlegt die Arbeit von WÜSTNER (C. 1932. I. 2491), nach der Lsgg. von J_2 in sauerstoffhaltigen organ. Verb. braun aussehen, während nicht sauerstoffhaltige Fl. J_2 mit violetter Farbe lösen. Gegen die Auffassung von WÜSTNER werden die Hypothesen über die verschiedene Färbung von J_2 -Lsgg. angeführt. Auch prakt. wird die Ungültigkeit der Regel bewiesen an einer Reihe von Substanzen, die im Gegensatz zur Regel J_2 nicht mit violetter, sondern mit brauner Farbe lösen u. umgekehrt. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 126—28. 1932. Krakau, I. Chem. Inst. d. Univ.) WOECKEL.

L. Redlinger, *Nachweis und Bestimmung des Dichloräthylsulfids durch Verbrennung*. $(C_2H_5Cl)_2S$ läßt sich für sich allein noch in einer Konz. von 0,005 mg mit SeO_2 (in H_2SO_4 gel.) einwandfrei u. rasch nephelometr. oder colorimetr. bestimmen. Beim Durchleiten

von Luft-(C₂H₄Cl)₂S-Gemisch durch KMnO₄-Lsg. tritt teilweise Zers. des (C₂H₄Cl)₂S ein. Bei direkter Verbrennung des Gemisches werden auch andere organ. S-Verbb. mitverbrannt. Es läßt sich demnach (C₂H₄Cl)₂S nur wenn es allein vorliegt nach MAXIM (C. 1932. II. 2083) nachweisen u. bestimmen, jedoch nicht besser als nach anderen Methoden, die rascher durchführbar sind. (Chem.-Ztg. 56. 704. 3/9. 1932. Prag.) R. K. MÜLLER.

M. Maxim, *Nachweis und Bestimmung des Dichloräthylsulfids durch Verbrennung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ging bei ihrem Verf. von dem Prinzip aus, die Best. mit möglichst einfachen Mitteln vorzunehmen. Die eingesaugte Luft wird vor dem Einleiten in die (C₂H₄Cl)₂S-Lsg. mit KMnO₄ gewaschen. (Chem.-Ztg. 56. 704. 3/9. 1932.) R. K. MÜLLER.

M. Brofeldt, *Die Berechnung des Alkoholgehaltes von Gemischen.* Vf. gibt mehrere Formeln an, mit denen man die Gewichtsprocente an A. aus den Vol.-Prozenten u. umgekehrt bei verschiedenen alkoholhaltigen Gemischen berechnen kann. (Finska Kemistamfund. Meddelanden 41. 27—33. 1932. Helsinki.) ROUTALA.

Ladislav Klinec, *Nachweis von Aceton in Gegenwart von Aldehyden (Form., Acet., Propionaldehyd).* (Vgl. C. 1931. II. 2188.) Vf. hat das i. c. beschriebene Verf. dadurch verbessert, daß er das Gemisch von Aceton-Acetaldehyd u. SCOTT-WILSON-Reagens mit H₂O₂ versetzt u. dann dest. Die Acetaldehyd-Hg-Verb. wird zerstört, der Aldehyd oxydiert, gleichzeitig das Aceton aus seiner Verb. regeneriert. Dieses Verf. ist bei jeder Menge Acetaldehyd u. auch in Ggw. von Form- oder Propionaldehyd verwendbar. Man versetzt 1 ccm Aceton-Aldehydgemisch mit 5 ccm Reagens, gibt nach 10 Min. 5 ccm 3%ig. H₂O₂ zu, erhitzt sehr langsam, leitet die Dämpfe wie früher durch sd. 30%ig. KOH, kondensiert sie in einem Kühler u. fängt sie in 5 ccm Reagens auf. Je nach Menge des Acetons beobachtet man einen weißen Nd., eine Trübung oder eine bläuliche Opalescenz. Skizze des App. u. Tabellen im Original. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 885—95. Juni 1932. Ljubliana, Univ., u. Villejuif [Seine], Krebsinst.) Lb.

Edwin Eegriwe, *Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen.* I. Die Arbeit bringt einige neue Nachweise für einzelne organ. Verb. oder Gruppen. **Weinsäure:** Eine möglichst kleine Menge eines auf Weinsäure zu prüfenden Ca-Nd. wird mit einigen Tropfen einer Lsg. von 0,01 g Gallussäure in 100 ccm 96%ig. H₂SO₄ auf 120—150° erhitzt. Es tritt eine Blaufärbung ein, bei sehr kleinen Mengen Weinsäure eine blaugrüne bis gelbgrüne Färbung. Die Rk. beruht auf Aldehydbldg. u. nachfolgender Kondensation zwischen Aldehyd u. Alkoholsäure. Der Nachweis kann auch neben Oxalat u. Fluorid geführt werden. Komplexe Fe-Cyanide müssen vorher entfernt werden. Es ist noch 0,01 mg Weinsäure nachweisbar, allerdings mit noch verdünnter Reagenslg. **Äpfelsäure:** Äpfelsäure kann neben Citronensäure u. Bernsteinsäure durch die bläuliche Fluorescenz nachgewiesen werden, die beim Erwärmen einer kleinen Menge des Nd. der Ca-Salze mit einigen ccm einer Lsg. von 0,0025 g Naphthol in 100 ccm 96%ig. H₂SO₄ eintritt. Glykolsäure verdeckt infolge des Auftretens einer bräunlichgelben Lösung u. grüner Fluorescenz die Äpfelsäurerk. Noch 0,01 mg Äpfelsäure sind mit 1,5 ccm Reagenslg. nachweisbar. **Glykolsäure:** Beim Erwärmen von wenig Glykolsäure mit wenig 2,7-Dioxynaphthalin in konz. H₂SO₄ tritt eine violette bis violettrote Färbung auf. Der Nachweis beruht wahrscheinlich auf der Bldg. von Tetraoxydinaphthylmethan, das durch Kondensation von Formaldehyd, der aus Glykolsäure abgespalten wird, mit Dioxynaphthalin entsteht. Das Reagens, von dem 2—10 ccm auf 1 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. verwandt werden, enthält 0,01 g 2,7-Dioxynaphthalin in 100 ccm konz. H₂SO₄. Es lassen sich noch 0,0002 mg Glykolsäure nachweisen. Äpfelsäure stört, Bernsteinsäure nicht, Citronensäure bewirkt eine Farbänderung nach Orange bis Orangerot. 0,001 mg Glykolsäure läßt sich noch neben der 20000-fachen Menge Citronensäure nachweisen. **Oxalsäure:** Der Nachweis beruht auf der leichten Reduzierbarkeit von Oxalsäure zu Glykolsäure, die dann wie oben nachgewiesen wird. Der Ca-Salz-Nd. wird auf dem Filter zum Herauslösen der (COOH)₂ mit w. 2-n. H₂SO₄ behandelt. 1 Tropfen des Filtrates wird in ein trockenes Reagensglas gebracht, darin etwas Mg-Pulver gel., mit 2—10 ccm der für Glykolsäure angegebenen Reagenslg. versetzt u. 15—25 Min. im sd. W.-Bad erwärmt. Es sind noch 0,001 mg Oxalsäure nachweisbar. Weinsäure stört. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 121—25. 1932. Riga, Analyt. Lab. d. Univ.) WOECKEL.

C. di Pietro und E. Solarino, *Über die Bestimmung der Citronensäure im käuflichen Calciumcitrat.* Vff. besprechen die Methoden zur Best. der Citronensäure im käuflichen

Calciumcitrat von ROMEO u. SCIACCA (vgl. C. 1930. I. 3335) u. von KOGAN (vgl. C. 1930. I. 3085) in Fruchtsäften, u. untersuchen, ob das KOGANSche Verf. auch auf die Analyse des käuflichen Calciumcitrats anwendbar ist. Das Salz wird mit H_2SO_4 zers. u. mit A. gereinigt. Dann wird in Ggw. von 0,08%ig. $KMnO_4$ -Lsg. (nicht 1,5%ig., wie KOGAN angibt) dest. u. das entstandene Aceton nach MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 3366) bestimmt. Die Resultate sind gut u. ähnlich denen nach der Methode von ROMEO, SCIACCA erhaltenen. Trotzdem hält Vf. die Methode nicht als Ersatz für die offizielle Methode geeignet, weil sie für schnelle Analysen eine zu große Genauigkeit erfordert. (Annali Chim. appl. 22. 462—69. Juni 1932. Messina, Chem. Lab. d. Camera Agrumaria.) FIEDLER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Carl Voegtlin und H. Kahler, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Geweben in lebenden Tieren*. Es wird eine Glaselektrode beschrieben, deren wesentlicher Bestandteil eine fein ausgezogene u. mit Pufferlsg. gefüllte Glascapillare ist. Diese kann unter Vermeidung größerer Verletzungen in Gewebe eingeführt werden u. gibt pH -Werte mit einem Fehler von höchstens 0,05 pH . Messungen in Roussarkomen ergeben pH -Werte zwischen etwa 6,3 u. 6,9. (Science 75. 362—64. 1/4. 1932.) G. V. SCHUR

P. S. Massagetow, *Bestimmung von Santonin in pflanzlichen Rohstoffen*. Zur Santoninbest. in Artemisia L. werden die Pflanzenteile (5 g) mit 1 g Kalk zerrieben u. 10 Min. mit 250 ccm W. gekocht. Sofortiges Absaugen u. Nachwaschen bis auf 500 ccm Filtrat. Das h. Filtrat wird mit 20 ccm HCl (1,2) angesäuert u. mit je 50, 30, 20 u. 20 ccm $Chf.$ ausgeschüttelt. Die $Chf.$ -Auszüge werden mit 50 ccm n. $NaOH$ geschüttelt, die $Chf.$ -Lsg. mit etwas Tierkohle versetzt, filtriert u. verdampft. Der Rückstand wird in 1—2 ccm A. gel., ca. 100 ccm sd. W. zugesetzt u. auf 50—70 ccm eingengt. Nach 16—24 Stdn. werden die Santoninkristalle filtriert u. bei 100—105° getrocknet. Die Kristalle werden in $Chf.$ gel., das $Chf.$ verdampft, der Rückstand gewogen. Im Filtrat sind noch auf je 1 ccm 0,0002 g Santonin enthalten. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewticheskaja Promyslennost] 1932. 68—71.) SCHÖNFELD.

Hilde Stolz, *Der mikrochemische Nachweis des Pilocarpins und Pilocarpidins*. Die Löslichkeitsverhältnisse des Pilocarpins u. des Pilocarpidins sind ähnlich (vgl. Tabelle im Original). — Mikro-F. von *Pilocarpinhydrochlorid* 208—210°, *Pilocarpidin-nitrat* ca. 138°. — Pilocarpin lagert sich bei ca. 179° in fiederblättrige Formen um, Pilocarpidin dagegen nicht. — Bei der Mikrosublimation im Vakuum (ca. 10 mm Hg) sublimiert Pilocarpinhydrochlorid bei ca. 180° in fiederblättrigen u. prismat. Formen, Pilocarpidin zeigt zwischen 60 u. 220° keinerlei Sublimationsprodd. — Für die mikrochem. Krystallrkk. wurde vom Pilocarpin u. Pilocarpidin je eine Verdünnungsreihe, ausgehend von einer 1%ig. wss. Lsg. in Stufen von 1:10 hergestellt; gegebenenfalls wurden diese Lsgg. wieder verd. An Reagenzien wurden verwendet: Jodverb., Komplexsalze des Sb u. Bi, Pt-, Au-, Hg-Salze, verschiedene Nitroderiv., Cr-Salze, die komplexen Phosphorsäuren u. a. — Die Angaben der Konz. beziehen sich auf die Konz. des Probetropfens vom Alkaloid; durch Verdünnen mit dem Reagentropfen ergibt sich die halbe Konz. — Im allgemeinen sind die J-Verb. nicht sehr für das Pilocarpin u. Pilocarpidin geeignet, da fast in allen Fällen tropfige Ndd. entstehen, die zu keinem Krystallprod. führen, mit Ausnahme der Rk. für Pilocarpin mit Kaliumwismutjodid, die sehr charakterist. ist. Auch einige andere von den verwendeten Reagenzien sind für den Nachweis nicht geeignet, weil sie selbst dem Rk.-Prod. sehr ähnliche Formen geben. Zum Nachweis des Pilocarpins kann am besten außer dem komplexen Bi-Salz Au-Bromid verwendet werden. — Pilocarpidin kann mit Pt-Bromid nachgewiesen werden, doch ist die Erfassungsgrenze der Rk. sehr gering. — Trinitro-m-kresol u. Reineckesalz sind am empfindlichsten; es kann aber nicht immer unterschieden werden, welches Alkaloid vorhanden ist, da in niedrigen Konz. beide sehr ähnliche Rk.-Prodd. geben. — Zum Nachweis der beiden Alkaloide nebeneinander wurden die Reagenzien Au-Bromid, Pt-Bromid, K-Bi-Jodid, Trinitro-m-kresol u. Reineckesalz untersucht. Pilocarpin ist in einem Gemisch der beiden Alkaloide eindeutig nachweisbar, Pilocarpidin jedoch nur, wenn es in größerer Quantität vorhanden ist. Der Vers., mit einem Reagens beide nebeneinander nachzuweisen, gelang wegen der schwierigen Unterscheidung ähnlicher Krystallprodd. in höheren Verdünnungen nicht. — Einzelheiten der zahlreichen Rkk. sind aus der Beschreibung u. den Abbildungen im Original zu ersehen. (Österr. botan. Ztschr. 81. 194—208. 25/6. 1932. Wien, Univ.) BUSCH.

F. Vieböck, *Arzneibuchfragen*. Die Vorschrift des D. A.-B. VI. zur Reinheits-

prüfung von HCO_2H (Prüfung auf Essigsäure) soll lauten: 1 ccm HCO_2H wird mit 1,5–2 g HgO u. etwas W . im W .-Bade erhitzt. Nach Beendigung der Gasentw. filtriert man u. zieht den Nd. 1–2-mal mit $h. \text{W}$. aus. Das Filtrat muß auf Zusatz von Phenolphthalein u. 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge deutlich gerötet werden. — Die Prüfung des D. A.-B. VI auf *Chlorbenzoesäure* in *Benzoessäure* ist ebenfalls nicht einwandfrei. Beim Erhitzen mit HgO entsteht vielleicht primär aus $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ HgCl_2 , das aber durch gebildetes Hg in Hg_2Cl_2 übergeführt wird. Bei nachträglichem Behandeln mit HNO_3 kann ein Teil des Hg_2Cl_2 ungel. zurückbleiben. Es wird empfohlen, den Rückstand nicht mit HNO_3 , sondern mit Lauge zu behandeln, u. im angesäuerten Filtrat auf Cl zu prüfen. — Das D. A.-B. VI. zieht die rhodanometr. Hg -Best. in *Mercurisalicylsäure* vor. Indessen ist die Annahme, daß die jodometr. Methode keine reproduzierbaren Werte ergebe, unrichtig (vgl. VIEBÖCK, BRECHER, C. 1932. I. 424). Es wird folgende einfache Methode angegeben: 0,8–1 g Mercurisalicylsäure werden in 5–6 ccm n. Lauge gel. u. eine Lsg. von 25–30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., 2–3 ccm konz. Essigsäure, 2 ccm n. Na-Acetat (oder 2–3 ccm n. Lauge) u. 0,2–0,3 g KJ zufließen gelassen. Nach 1 Min. wird der Jodüberschuß zurücktitriert. — Die *acidimetr. Theobrominbest.* nach BOIE (C. 1930. II. 2927) wird wie folgt modifiziert: 0,5 g Substanz in 150 ccm W . werden gegen Methylrot auf bleibendes Rot titriert. Die CO_2 wird zwecks Erzielung des richtigen Endpunktes durch Schütteln ausgetrieben. Zusatz von 0,5–1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säureüberschuß u. Auskochen. Nach Erkalten wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge auf Gelb titriert. Im Anschluß an die erste Titration setzt man genau so viel $\frac{1}{10}$ -n. carbonatfreie Lauge hinzu, als $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbraucht wurde, u. 2–3 ccm mehr $\frac{1}{10}$ -n. Ag-Lsg. als Lauge. Wurde zur Titration HCl verwendet, so muß 2–3 ccm mehr Ag-Lsg. zugesetzt werden, als das Doppelte des HCl -Verbrauchs betrug. Die Rk. der gefüllten Lsg. zeigt, ob das Präparat „sauer“ oder „alkal.“ eingestellt war. Hat die Lsg. vom Methylrot her einen gelblichen Schein, so titriert man auf Gelbstichig u. nach Zusatz von Phenolphthalein auf Rot. War die Lsg. gelb, so titriert man gegen Phenolphthalein auf Farblos. Die Gehaltsbest. kann auch wie folgt vorgenommen werden: 0,5 g Substanz werden gel. u. mit 15–16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 versetzt. Die Lsg. wird nötigenfalls sauer eingestellt u. gegen Phenolphthalein auf Rot titriert. Durch Zusatz von 1 g NaCl wird das Theobromid-Ag in AgCl übergeführt, wobei 1 Äquivalent Lauge frei wird. Man titriert bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung, u. weiter auf Sauer gegen Methylrot. Die erste Titration zeigt, je nachdem Säure oder Lauge verbraucht wurde, freies Alkali oder freies Theobromin an; die zweite ergibt den Geh. an Theobromin-Na. (Pharmaz. Presse 37. 17–19. Febr. 1932. Wien, Univ., Pharm.-Chem. Inst.) SCHÖNFELD.

F. Vieböck, Zur Prüfung der Ameisensäure auf Essigsäure nach der Vorschrift des D. A.-B. VI. Nachtrag zu vorst. referierter Arbeit. Während HCO_2H durch HgO zu CO_2 oxydiert wird, bleibt die Essigsäure erhalten. Als schwache Säure vermag sie weder stöchiomet. Mengen Mercurio-, noch Mercuriacetat zu bilden. Das Filtrat enthält daher viel freie Essigsäure neben Mercurio- u. Mercuriacetat, wobei das Mercuriosalz überwiegt. (Pharmaz. Presse 37. 47. April 1932.) SCHÖNFELD.

J. Herzog und H. Tietz, Über häufige Schwierigkeiten bei der Prüfung und Beurteilung von Arzneimitteln. Einige Fehler- u. Irrtumsquellen bei der Unters. von Arzneimitteln nach D. A.-B. VI u. D. A.-V. V, sowie unbrauchbare Unters.-Vorschriften in beiden Büchern werden besprochen u. Anweisungen zur Vermeidung bzw. Abänderung gegeben. (Apoth.-Ztg. 47. 954–56. 973–75. 17/8. 1932. Berlin, Hageda.) DEGNER.

Carl Stainier und Léon Leclercq, Die Bestimmung des Jodes im Chinin-Wismutjodid. Das von FRANÇOIS u. SÉGUIN (C. 1925. II. 1472) dargestellte Doppelsalz von BiJ_3 u. Chinindihydrojodid des belg., französ. u. span. Arzneibuches, $(\text{BiJ}_3)_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, enthält von der Darst. her erhebliche Mengen Cl , von denen es wegen der zers. Wrkg. des W . nicht freigewaschen werden kann. Da die Verf. der französ. u. belg. Pharmakopöe zur Best. des J falsche Werte ergeben, schlagen Vff. folgendes Verf. vor: 0,2 g werden mit 6 ccm einer Mischung aus NaOH -Lsg. (30%) + Weinsäurelsg. (20%) ää verrieben, mit 40–50 ccm W . verd. u. 15 Min. absetzen gelassen. Bi u. J' bleiben in Lsg., vom Chinind. wird in einen Scheidetrichter abfiltriert u. mit 200–300 ccm W . J' -frei (AgNO_3) gewaschen. Dem Filtrat + Waschl. werden 15 ccm NaNO_2 -Lsg. (10%) u. 60 ccm CS_2 zugesetzt, mit H_2SO_4 angesäuert, mit CS_2 erschöpfend ausgeschüttelt u. in den vereinigten Lsgg. J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ über CaCO_3 (nach Vff. C. 1932. II. 1049) titriert. (Journ. Pharm. Belg. 14. 601–07. 28/8. 1932. Lüttich, Inst. Pharm. Gilkinet.) DEGNER.

H. J. van Giffen, Die Kaliumferricyanidreaktion auf Morphin in Codein usw.

Der Einfluß wechselnder Mengen von $K_3Fe(CN)_6$ u. $FeCl_3$ bei der Rk. auf Morphin in Äthylmorphin-HCl, Kodeinphosphat, Diacetylmorphin-HCl, Eukodal, Opiumextrakt, Narkophin u. Opium, sowie die Empfindlichkeit der Rk. wurden untersucht. Das Optimum für die $K_3Fe(CN)_6$ -Menge liegt bei 1 mg, wie es Pharm. Ned. vorschreibt. D. A.-B. VI schreibt „ein Körnchen“ vor, dies fällt gewöhnlich weit schwerer als 1 mg aus; USPX 0,05 g; bei diesen Mengen bleibt die Rk. in schwach saurer Lsg. aus. Änderungen der $FeCl_3$ -Menge sind ohne merkbaren Einfluß, größere Mengen stören durch ihre intensive Eigenfärbung. Nachweisbar sind nach dem Verf. der Pharm. Ned., das vor den anderen genannten den Vorzug verdient, 0,04% Morphin-HCl in Kodeinphosphat. Die Empfindlichkeit der Rk. bei alleiniger Anwesenheit von Morphin-HCl ist die gleiche. (Pharmac. Weekbl. 69. 990—93. 27/8. 1932. Amsterdam, Lab. Niederl. Ges. Förd. Pharm.) DEGNER.

Bruno Trebitsch, Wien, *Gasanalysenapparat*, beruhend auf der Best. der Druckänderung, die in geschlossenen Räumen mit porösen Wandungen eintritt, wenn an die Wand ein Gas von anderer D. als das in dem geschlossenen Raum befindliche gelangt. Zur Erzielung eines größeren Druckunterschiedes wird in einem geschlossenen Behälter mit poröser Wandung ein zweiter, geschlossener Behälter mit ebenfalls poröser Wandung eingebaut, der mit dem Druckmesser verbunden ist. (A. P. 1 861 989 vom 21/4. 1928, ausg. 7/6. 1932. Oc. Prior. 19/1. 1928.) GEISZLER.

[russ.] Ssergej Dmitrijewitsch Beskow, Bestimmung der Wasserstoffionkonz. (pH) auf elektrometrischem Wege und Konstruktion des Potentiometers. Nishni-Nowgorod: Nishgoroder Landesverlag 1932. (80 S.) Rbl. 2.—

Heinrich Hildebrand, Gerichtliche Medizin. Ein Leitfaden f. Studierende u. prakt. Ärzte. 2., veränd. Aufl. Berlin: R. Schoetz 1932. (173 S.) gr. 8°. nn M. 4.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

K. K. Aalto, *Die elektrische Reinigung der Gase*. COTTRELL- u. a. Methoden zur Reinigung der Gase, speziell in der Fabrikation des SO_2 , werden besprochen. (Suomen Kemistilehti 4. 136—144. 1931. Lappeenranta.) ROUTALA.

P. Scholl, *Die Verwendung fester Absorptionsmittel für Kühlschränke*. Überblick über die Grundlagen u. die Arbeitsweise von Trockenabsorptionskühlschränken (Protos-Frigor) mit $CaCl_2$ als Absorptionsmittel für NH_3 . (Wärme-Kälte-Technik 34. Nr. 8. 3—6. Aug. 1932.) R. K. MÜLLER.

—, *Ein weiteres Verwendungsgebiet für Silicagel. Entwässerungsprobleme und Luftkonditionierung*. Darst. von SiO_2 -Gel, Anwendung zum Trocknen techn. Gase, zur Luftkonditionierung u. zur Raffination von Kokereileichtölen. (Chem. Age 27. 263—64. 17/9. 1932.) R. K. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Lösungs-, Weichmachungs-, Gelatinier- und Quellmittel*. Als solche eignen sich die Ester aliphat. Alkohole mit 10 oder mehr C-Atomen im Molekül, z. B. die aus Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Benzoc-, Zucker-, Phthal-, Adipin-, Phosphor- oder Schwefelsäure mit Dodecyl-, Cetyl-, Octodecylalkohol gebildeten Ester. (F. P. 727 632 vom 3/12. 1931, ausg. 21/6. 1932. D. Prior. 9/12. 1930.) BEIERSDORF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von dispersen Systemen*. Prodd., die erhalten werden durch Erhitzen von Estern der höheren Fettsäuren mit solchen Diaminen, welche einerseits eine tertiäre Aminogruppe u. andererseits eine Aminogruppe mit mindestens einem Wasserstoffatom enthalten, u. zwar in solchen Mengen, daß auf ein Äquivalent Fettsäure des angewandten Fettsäurederiv. weniger als 1 Mol. Diamin zur Einw. gelangt, oder Salze dieser Prodd. werden in wss. Fl. eingetragen. (Schwz. P. 153 470 vom 21/11. 1930, ausg. 16/6. 1932.) RICHTER.

J. Simon & Dürkheim, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung stark dispergierend wirkender Stoffe* aus hochmolekularen, polymerisierten u. neutralisierten Öl- u. Fettsäuren, dad. gek., daß die Polymerisierung in Ggw. solcher später durch Dest. wieder abzutrennender KW-stoffe bzw. Substituenten stattfindet, deren Kp. bei der

Polymerisationstemp. liegen. (D. R. P. 556 889 Kl. 23c vom 18/3. 1927, ausg. 16/8. 1932.) RICHTER.

Imperial Chemical Industries Ltd., Westminster, übert. von: **Anthony James Hailwood, Arnold Shepherdson und Alexander Stewart**, Blackley, Manchester, *Herstellung von wässrigen Emulsionen*. Die zu emulgierenden Stoffe werden mit gelatinierenden Substanzen, wie Leim, Gelatine u. Gummi, W. u. Stoffen vermischt, die wie Harnstoff, Thioharnstoff u. Alkalinitrate die gelatinierenden Substanzen verflüssigen. Gegebenenfalls werden noch organ. Sulfonsäuren zugesetzt. (A. P. 1 873 580 vom 26/9. 1929, ausg. 23/8. 1932. E. Prior. 2/10. 1928.) RICHTER.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, *Trennen von Flüssigkeitsgemischen*. Das Verf. betrifft insbesondere die Entfernung von W. aus mit diesem nur teilweise mischbaren organ. Fl., welche mit W. keine konstante Gemische bilden. Zunächst wird die Hauptmenge der organ. Fl. durch Rektifikation in prakt. wasserfreiem Zustand gewonnen. Aus der Rektifikationsstufe wird ein noch etwas organ. Fl. enthaltendes wss. Prod. abgezogen u. mit einem organ. Lösungsm. in Berührung gebracht, welches wohl die organ. Fl. löst, aber mit W. nicht mischbar ist. Das die gel. organ. Fl., sowie etwas W. enthaltende Lösungsm. wird abgezogen. Sodann wird das Lösungsm. von der darin gel. organ. Fl. getrennt, wobei ein organ. Fl. reiches Gemisch erhalten wird, welches in die Rektifikationsstufe zurückkehrt. — Das Verf. eignet sich zur Trennung von W. u. *Fuselöl, Anilin u. W., Furfurool u. W.* (A. P. 1 870 854 vom 25/4. 1929, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

American Potash & Chemical Corp., Trona, übert. von: **William H. Allen, Francis Mac Donald und William A. Gale**, Trona, *Trennen von Salzen und Flüssigkeiten*. Die durch Abbildungen näher erläuterte Anlage findet insbesondere Verwendung für die Verarbeitung von in der Natur vorkommenden Salzlaugen, welche NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na-Borate u. KCl enthalten. Die Anlage besteht im wesentlichen aus mehreren übereinander angeordneten Absetzräumen. (A. P. 1 873 251 vom 26/9. 1928, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

Skala Research Laboratories, Inc., Cicero, Illinois, übert. von **Ljubomir W. Skala**, Cicero, *Trennen und Reinigen von Gasen*. Zu F. P. 698822; C. 1931. II. 2489 ist nachzutragen, daß das Diffusionsdiaphragma aus Pd zwischen den Antikathoden eines Kathodenstrahlrohres, welches kontinuierlicher Evakuierung unterworfen wird, angeordnet ist. Die durch das Elektronenbombardement hervorgerufene Temp.-Erhöhung des Diaphragmas steigert die Diffusion der Gase, welche kontinuierlich aus der Röhre abgezogen werden können. (A. P. 1 871 226 vom 5/7. 1929, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Lüneburger Isoliermittel- und Chemische Fabrik Akt.-Ges., Lüneburg, *Verfahren zur Herstellung von basischen Carbonaten des Magnesiums, insbesondere für Wärmeschutzwecke*, wobei CO₂ u. CO₂-haltige Gase, wie Feuerungsabgase, annähernd unter Atmosphärendruck auf eine wss. Aufschlammung von MgO oder Mg(OH)₂ zur Einw. gebracht werden. — Man kommt hierbei mit sehr geringen Mengen W. aus, auf 100 kg MgO etwa 0,6 cbm W., so daß man das Rk.-Prod. nicht durch Filtrieren zu entwässern braucht, sondern den erhaltenen Brei unmittelbar in Formen füllen u. in bekannter Weise weiter verarbeiten kann (vgl. C. 1931. II. 3238; D. R. P. 535 448). (D. R. P. 556 514 Kl. 80b vom 28/11. 1930, ausg. 10/8. 1932.) HEINRICHS.

Robert Kremann, Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden. Mitbearb. von **Max Pestemer und Harald Scheibel**. 2., umgearb. u. verm. Aufl. Halle: Knapp 1932. (XII, 399 S.) gr. 8°. = Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden. Bd. 24. nn M. 18.—; geb. nn M. 19.50.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. Brandt, *Angewandte Trichloräthylenerkrankungen in Schuhfabrikationswerkstätten, hervorgerufen durch Tetrachlorkohlenstoff*. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 3. 335—39. 6/7. 1932. Hamburg, Gewerbeaufsichtsamt.) FRANK.

—, *Gefärbte Stoffe und die Möglichkeit von Dermatitis*. Hautreizungen durch Farbstoffe u. Färbchemikalien; Erkrankungen durch Cu, Cr, Sb u. As sind möglich, aber selten, häufiger erfolgen sie durch synthet. Farbstoffe, insbesondere Pelzfarbstoffe. (Wool Record textile World 42. 523. 529—30. 8/9. 1932.) FRIEDEMANN.

R. L. Mayer, *Über die Wirkung von künstlichen Düngemitteln, insbesondere des Kalksalpeters, auf die Haut*. Verss. an Tieren u. Beobachtungen an Menschen ergaben,

daß die osmot. Salzwirkg. des *Kalksalpeters* an dem Entstehen der Hautnekrosen nur zu einem geringen Maße, die Salpetersäurekomponente überhaupt nicht beteiligt ist. Fast die alleinige Ursache ist das in großem Überschuß vorhandene Ca-Ion. Die nekrot. Wirkg. des *Kalksalpeters* ist demnach eine reine Ca-Wirkg. u. nicht spezif., sie unterscheidet sich in keiner Weise von der durch andere anorgan., in W. l. Ca-Salze hervorgerufenen. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 3. 808—22. 3/9. 1932. Breslau, Univ.)

FRANK.

K. B. Lehmann, *Gefährdet die Behandlung von geschmolzenem Aluminium mit „Alsanit“ die Gesundheit der Arbeiter?* Unter Mitwirkung von **Hans Ruf**. Bei Reinigung des Al von Gasen u. Oxyden durch Schmelzen mit Alsanit (Mischung von Kieselgur, CCl_4 , flüchtigen Metallchloriden u. Bifluoriden) entweichen in den Abgasen (Mittel von 40 Laboratoriumsverss.) für 100 kg Al: HCl 12,5, AlCl_3 19,8, COCl_2 1,3, Cl_2 1,5, CCl_4 28,6 g u. kleine Mengen AlF_3 . Bei einfachster zweckentsprechender Ausführung des Verf. entweichen die Prodd. restlos in den Abzug. Ein Nachreinigen von mit fl. Al gefüllten Pfannen mit Alsanit im unventilierten Raum ist hygien. unzulässig. (Arch. Hygiene 108. 233—50. Aug. 1932. Würzburg, Univ.)

GROSZFELD.

R.-F. Le Guyon und **Olga Grooten**, *Bakteriologische Analyse einer mit Nebel beladenen Luft*. Die Nebelluft war im Mittel mehr als 10-fach keimärmer als klare, zu anderer Zeit entnommene; pathogene Kleinwesen wurden nicht gefunden. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 601—02. 1931. Faculté de méd.)

GROSZFELD.

Drägerwerke Heinr. & Bernh. Dräger, Lübeck, *Verfahren zur Herstellung von Gasabsorptionsmassen für Atemfilter*, bestehend aus mit Mineralsäuren Salzen des Zn getränkter poröser Trägersubstanz, dad. gek., daß die Trägersubstanz erhitzt u. mit der siedenden, im Kp. gesätt. Salzlsg. getränkt wird. — Z. B. wird zur Absorption von gasförmigem NH_3 die Trägersubstanz, zweckmäßig Diatomitstein, auf über 100° erhitzt u. mit der siedenden, im Kp. gesätt. Salzlsg. getränkt. Hierbei dringt die Salzlsg. in alle Poren des Steines ein u. krystallisiert erst dort beim späteren Abkühlen. (D. R. P. 556 608 Kl. 30 i vom 1/6. 1929, ausg. 16/8. 1932.)

EBEN.

Georg Lutz, *Gewerbehygiene*. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1932. (232 S.) 8°. Lw. M. 9.—.

III. Elektrotechnik.

H. Eisler, *Über die dielektrische Festigkeit einiger Stoffe*. Es werden die Resultate zweier Vers.-Reihen mitgeteilt, durch die die elektr. Festigkeitseigg. von CCl_4 u. CS_2 untersucht werden. In der ersten Vers.-Reihe wird die dielektr. Festigkeit der einzelnen Stoffe u. auch ihre Mischung untersucht, wobei die Reinheit der Stoffe gesteigert wird, um den Einfluß der Reinheit festzustellen. In der zweiten Vers.-Reihe wird der Einfluß von Röntgenlicht untersucht, wobei festgestellt wird, daß dieses die dielektr. Festigkeit nicht beeinflußt, die Theorie von GÜNTHERSCHULZE also nicht bestätigt wird. (Ztschr. techn. Physik 13. 189—91. 1932. Budapest, Techn. Hochsch., Lab. d. II. Elektr. Lehrstuhls.)

DÜSING.

H. Warren, *Isolationen*. — Holz, Papier usw. VIII. Allgemeine Beschreibung der technischen Aussichten. (VII. vgl. C. 1932. II. 1812.) Isoliereigg. von verschiedenen Holzarten, Papier, Preßpappe, Faserpappe, Wolle u. Baumwolle. (Electrician 109. 307—09. 9/9. 1932.)

R. K. MÜLLER.

A. Gemant, *Die Verlustkurve lufthaltiger Isolierstoffe*. Der Verlauf des Verlustwinkels in Abhängigkeit von der angelegten Spannung wird bei Isolierstoffen, welche geringe Mengen von Luft enthalten, quantitativ behandelt. Die Vorstellung, wonach die Hohlräume infolge Isolierung erhöhte Leitfähigkeit aufweisen, ist hier nicht angebracht. Die Verluste in den Luftspalten entstehen vielmehr durch period. wiederkehrende Einzeldurchschläge. Auf Grund dieses Ansatzes läßt sich aus einer experimentellen Verlustkurve die Häufigkeitsverteilung der Hohlräume auf die überhaupt vorkommenden Spaltbreiten rechner. ermitteln. Die Verteilungskurve gibt gleichzeitig die mittlere Hohlräumbreite sowie das gesamte prozentuale Luftvol. Dieses ist der Größenordnung nach der maximalen Verlustwinkelländerung gleich. Die entwickelte Rechenmethode wird auf den Fall von ungedehntem u. gedehntem Paragummi sowie auf ein künstlich überhitztes Hochspannungskabel angewendet. (Ztschr. techn. Physik 13. 184—89. 1932. Berlin, HEINRICH-HERTZ-Inst. f. Schwingungsforschung.)

DÜSING.

William S. Gould, New York, und **Willard B. Osborne**, Buffalo, *Herstellung von Trennwänden für elektrische Batterien*. Zedernholz in Form von Brettern oder Furnieren wird ca. 8 Stdn. bei Temp. von 212° F in eine 3%ig. Lsg. von NaOH getaucht. Anschließend folgt 14-std. Waschen mit klarem W. Gegebenenfalls werden die letzten Reste des NaOH durch H₂SO₄ von der D. 1,02 entfernt. In diesem Fall ist weiteres 2-std. Waschen erforderlich. Hiernach wird das Holz mit Gummi imprägniert, unter Druck gebracht u. auf den gegenüberliegenden Seiten zwecks Härtung des Gummis erhitzt. Damit die natürliche Porosität des Holzes nicht verloren geht, wird die Erhitzung rechtzeitig unterbrochen. (A. P. 1 871 171 vom 28/4. 1928, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Westinghouse Lamp Co., übert. von: **John W. Marden** und **Ernest A. Lederer**, East Orange, New Jersey, *Elektronenröhre* mit einer Glühkathode, die mit einem Alkalimetallüberzug versehen ist. Der Aufbau der Röhre geschieht in folgender Weise: 1. Reinigen u. Entgasen der einzelnen Elektroden durch Glühen in H₂. 2. Montieren der Elektroden u. Erhitzen einige Minuten lang unter oxydierenden Bedingungen. 3. Entgasen des Glühdrahtes durch kurzzeitiges Erhitzen in inertem Gas. 4. Einschließen der Elektroden in die Glashülle. 5. Nochmalige Entgasung der Elektroden durch Auspumpen der Röhre u. Erhitzen. 6. Erhitzen des Glühdrahtes in oxydierender Atmosphäre. 7. Verdampfen des Alkalimetalles u. Erhitzen des Glühdrahtes, um das Alkalimetall auf ihm niederzuschlagen. Durch die vorherige oberflächliche Oxydation des Glühdrahtes soll die Haftfähigkeit des Alkalimetallüberzugs verbessert werden. Als Alkalimetall kommt besonders Cs in Frage, das durch Red. des Permanganates mit Si in der Röhre erzeugt wird. (A. P. 1 861 637 vom 27/10. 1927, ausg. 7/6. 1932.) GEISZLER.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Howard M. Elsey**, Oakmont, Pen., *Elektrode für Elektronenröhren*, bestehend aus Draht oder Band eines Metalles von hohem F., wie W, Mo, Ta oder Zr, das mit einem infolge Kohlung nicht brüchig werdenden Metall, wie Ni, Fe oder Co, überzogen ist. Der Überzug wird zweckmäßig auf elektrolyt. Wege aufgebracht, durch eine Erhitzung an der Luft oberflächlich oxydiert u. durch Erwärmen auf 700—1000° in einer KW-stoff-Atmosphäre gekohlt. Die Elektrode behält ihre Festigkeit beim Erhitzen auf hohe Temp. bei. (A. P. 1 862 138 vom 3/5. 1928, ausg. 7/6. 1932.) GEISZLER.

Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke Akt.-Ges., Nürnberg, *Elektrode für Vakuumröhren*, die zur erhöhten Wärmeabstrahlung durch einen Belag von Metalloxyden dunkel gefärbt ist, dad. gek., daß dieser Belag aus Vanadintrioxyd besteht. Die Herst. der Elektrode erfolgt in der Weise, daß die Anode mit einer Aufschlammung von Vanadinpentoxyd in organ. Bindemitteln belegt wird. — Dieses Trioxyd besitzt die Eig., daß es nicht nur tiefschwarz, sondern auch noch bei einer Temp. von 1900° beständig ist, so daß es sich nicht verfärbt, u. daher keinerlei Abnahme der Wärmeabstrahlung erfolgt. (D. R. P. 556 089 Kl. 21g vom 18/11. 1930, ausg. 22/8. 1932.) HEINRICHS.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Erwin Burg**, Karlsruhe), *Verfahren zur Herstellung mit dünnen Drähten bewickelter Selen- o. dgl. Zellen unter Erwärmung*, dad. gek., daß die Bewicklung bei der der nachfolgenden Wärmebehandlung (Sensibilisation) entsprechenden Temp. vorgenommen wird. Die Wärmebehandlung erfolgt zur Vermeidung schädlicher Veränderung, wie Oxydation, zweckmäßig in indifferenten Gasatmosphäre. — Das Verf. will der Gefahr begegnen, daß bei der nachträglichen Erhitzung auf höhere Temp. die Drähte infolge der Wärmeausdehnung die Spannung verlieren u. eine gegenseitige Berührung der Drähte eintritt. (D. R. P. 557 460 Kl. 21g vom 23/7. 1930, ausg. 24/8. 1932.) HEINRICHS.

Boris Pregel, Paris, *Zündkerze für Verbrennungskraftmaschinen*. Die Isoliermuffe oder die in den Zylinder hineinragenden Teile der Kerze weisen einen Geh. an Ra oder einer radioakt. Substanz auf. Infolge der Ionisation der Gase soll die Explosion intensiviert werden. (E. P. 372 237 vom 12/11. 1931, ausg. 26/5. 1932. F. Prior. 12/11. 1930.) GEISZLER.

IV. Wasser; Abwasser.

Alfons Mayer, *Zur Technologie des Molkereigebrauchswassers*. Besprechung chem. u. bakteriolog. Anforderungen an das Molkereigebrauchswasser, das mit Milchprodd. in unmittelbare Berührung kommt. (Gesundheitsing. 55. 445—49. 10/9. 1932. München.) MANZ.

F. Kroemer, *Die Verwendung von Trinatriumphosphat im Kesselbetrieb ohne eigentliche Enthärtungsanlage.* (Vgl. C. 1932. II. 416.) Vf. erörtert bekannte Gesichtspunkte für vorübergehende u. dauernde Verwendung von Trinatriumphosphat zur Kesselsteinlsg. u. -verhütung. (Chem.-Ztg. 56. 722—24. 10/9. 1932. Wiesbaden-Biebrich.) MANZ.

F. Kroemer, *Phosphate zur Wasserbehandlung im Kesselbetriebe.* Erwidern an MORAWE (C. 1931. II. 607). „Albert-Tri“ ist ein durch Krystallisation gewonnenes Trinatriumphosphat, dessen Na₂O- u. P₂O₅-Geh. entsprechend dem Verhältnis-Carbonat : Sulfathärte des Rohwassers abgestimmt ist. (Wärme 54. 761—63. 1931. Wiesbaden.) MANZ.

Adolf Režek, *Zur Kenntnis der Mineralwässer von Rogaska Slatine.* Unters. der Mineralquellen des Rohitscher Sauerbrunnens Tempel A u. Donat A. Die mittlere Konz. u. Temp. der Quellen blieb seit 1907 unverändert. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 213—23. 1931. Zagreb.) SCHÖNFELD.

P. Bertolo und **S. Lanza**, *Chemische Analyse des Mineralwassers „Aguarossa“.* Das untersuchte W. stellt ein Trinkwasser von bicarbonat-alkal.-erdigem Charakter dar, das verhältnismäßig geringen Geh. an Ca⁺⁺ u. festem Rückstand u. hohen Fe₂O₃-Geh. aufweist. (Annali Chim. appl. 22. 469—78. Juni 1932. Catania, Univ., Inst. f. pharm. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Stanko S. Miholić, *Chemische Analyse der subthermalen Quelle von Sutinsko bei Podsjed.* (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 157—62. 1931.) SCHÖNFELD.

L. Fresenius, *Die Verwendbarkeit des Katadynverfahrens in der Mineralwasserindustrie.* Gegenüber dem Stehenlassen über Ag-beladenen Raschgringen oder dem Durchfließenlassen durch Katadynsand bietet die elektrolyt. Behandlung erhebliche Vorteile, da das Ag nur in der wirksamen Ionenform aufgenommen wird; unter geeigneten Bedingungen (Nachwirkungszeit) werden pathogene Keime u. die meisten W.-Bakterien, ausgenommen gewisse Sporenträger, abgetötet. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 64. 42—49. Juli/Aug. 1932. Wiesbaden.) MANZ.

Willem Rudolfs und **Wm. H. Baumgartner**, *Abwasserfiltration und Veraschung des Schlammes.* (Vgl. C. 1932. II. 1052.) Durch Filterung des in Grobsieben vorgereinigten Abwassers über Schlacke von ca. 38 mm Korngröße in vierfacher Lage von 750 mm u. in Mengen von 4,3 cbm je qm u. Stde. werden 70% der suspendierten Stoffe zurückgehalten, der biochem. Sauerstoffbedarf wird um 55—60% vermindert. Bei Verwendung geeigneter Chemikalienzusätze sind noch bessere Wrkgg. zu erzielen. Der auf der Schlacke niedergeschlagene Schlamm wurde mit einem Verschleiß von 2% der Schlacke verbrannt. (Sewage Works Journ. 4. 490—508. Mai 1932. New Brunswick, N. J.) MANZ.

Panta S. Tutundžić, *Elektrische Leitfähigkeit des Belgrader Trinkwassers.* Unters. der Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit des W. vom Verdampfungsrückstand. Die Methode gestattet eine schnelle Best. des Verdampfungsrückstandes u. ist als kontrollanalyt. Methode hinreichend genau. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 2. 77—95. 1931. Belgrad, Univ.) SCHÖNFELD.

J. Tillmans, *Leitsätze über die Beurteilung von Mineralwässern und künstlichen Mineralwässern.* (Ztschr. Unters. Lebensmittel 64. 51—58. Juli/Aug. 1932. Frankfurt a. M.) GROSZFELD.

Emery J. Theriault und **Paul D. Mc Namee**, *Gelöster Sauerstoff in Gegenwart von organischer Substanz, Hypochloriten und Sulfitablaugen.* Nach dem Verf. von WINKLER ergeben sich in Anwesenheit von Glucose zu niedrige Werte für den O-Geh., die Differenzen wachsen mit dem Glucosegeh. u. werden durch die übliche Vorbehandlung mit KMnO₄ nur teilweise beseitigt. Da die Aufnahme des O durch Mn(OH)₂ aus reinem W. bei Verwendung von NaOH (p_H = 13) innerhalb weniger Sekunden vollständig, bei Verwendung von CaO (p_H = 12) langsamer verläuft u. die Fehler mit der Dauer der Einw. der Lauge wachsen, so ist die Störung auf die Red. des MnO₂ infolge der Zers. der Glucose durch die Lauge zurückzuführen. In Ggw. von organ. Stoffen, bei Flußwasser u. häuslichem Abwasser ist die Einw. der Lauge auf 20—25 Sek. zu beschränken, um richtige O-Werte zu erhalten. Um die Zers. des Tetrathionats u. die dadurch bedingte Red. des MnO₂ zu vermeiden, ist bei Vorbehandlung mit Jod (Ggw. von Sulfit oder organ. Stoffen) u. bei Unters. von gechlortem u. überchlortem W. der Jodüberschuß nicht durch Thiosulfat, sondern durch Sulfit mit Stärke als Indicator zu entfernen. In Ggw. von Sulfitablauge ist 20 Sek. mit alkal. Hypochloritlsg. vorzubehandeln, der Überschuß nach Ansäuern mit Jodid u. 0,1-n. Sulfitlsg. zu beseitigen u.

dann die Lauge 40—50 Sek. wirken zu lassen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 59—64. 15/1. 1932. Cincinnati, Ohio, U. S. Publ. Health Service.) MANZ.

Jean Billiter, Wien, *Verfahren und Einrichtung zur Reinigung salzreicher Lösungen, insbesondere natürlicher Wässer*. Die Reinigung durch elektrolyt. Behandlung in einer Wasserkammer, die von den Elektroden durch Diaphragmen getrennt ist u. in der ein höherer hydrostat. Druck aufrechterhalten wird als in den Elektrodenkammern, ist dad. gek., daß mindestens eine der beiden Elektrodenkammern flüssigkeitsleer gehalten wird. Dazu mehrere Unteransprüche u. Abb. der Einrichtung. (Vgl. F. P. 703 253; C. 1931. II. 1464.) (Schwz. P. 154 191 vom 19/1. 1931, ausg. 16/7. 1932. D. Priorr. 27/1. u. 24/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Richard Biersack** und **Heinz Rabe**, Berlin), *Verfahren zur Entfernung von chemischen Verunreinigungen aus Dampf*, insbesondere bei Grenzdamperzeugern, dad. gek., daß der überhitzte Frischdampf vor dem Eintritt in die Kraftmaschine durch Druckabsenkung in Naßdampf umgewandelt wird, so daß eine teilweise Kondensation eintritt, bei der die Krystalle der chem. Verunreinigungen die Kondensationskeime bilden, u. daß die Kondensationsprodd., die die Krystalle enthalten, aus dem Dampf, z. B. durch Filtrieren oder Prallwrg., ausgeschieden werden. (D. R. P. 559 068 Kl. 13 d vom 4/4. 1928, ausg. 15/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

Hygienische Leitsätze für die Trinkwasserversorgung. Beratgn. im Preuß. Landesgesundheitsrat. Berlin: R. Schoetz 1932. (495 S.) gr. 8°. = Verhandlungen d. Preuß. Landesgesundheitsrats. Nr. 23. = Veröffentlichungen aus d. Gebiete d. Medizinalverwaltung. Bd. 38, H. 1. (= Der ganzen Sammlg. H. 335). nn M. 18.—

V. Anorganische Industrie.

E. Fr. Russ, *Zur Elektrothermie einiger Rohstoffe*. Vf. gibt eine Darst. der Verwendung der Elektrowärme bei der Herst. von CaC_2 , CaCN_2 , HNO_3 (BIRKELAND, NORSK HYDRO), SiC (Silundum, Silit), Graphit u. Fe-Legierungen (mit Mn, Si, Cr, W, Mo, V, Ti u. P). (Elektrowärme 2. 206—09. 1/9. 1932. Köln.) R. K. MÜLLER.

—, *Die Verwendung von Gips als Estrichmaterial und zugleich als Ausgangsstoff für die Schwefelsäuregewinnung*. Aussichten des Brennens von Gips unter gleichzeitiger Nutzbarmachung der H_2SO_4 mit Berücksichtigung der französ. Vorkk. (Rev. gen. Matières plast. 8. 395. 397. 399. Juli 1932.) R. K. MÜLLER.

D. A. Epstein, *Intensivierte Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure*. Kurze Übersicht der NH_3 -Oxydationsverf. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschaj] 1931. 75—77.) SCHÖNFELD.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkalisuperoxyd* aus Alkalimetall durch Einw. von Luft oder von einem Luft- O_2 -Gemisch, 1. dad. gek., daß man das Alkalimetall in einer dauernden u. innigen Durchmischung gewährleistenden Knetmaschine der kontinuierlichen Oxydation bis zum Superoxyd unterwirft. — 2. dad. gek., daß die aus der Apparatur austretende Rk.-Luft gekühlt u. zusätzlich rundgeführt wird. (D. R. P. 557 904 Kl. 12i vom 25/3. 1930, ausg. 29/8. 1932.) DREWS.

Raymond F. Bacon, Bronxville, und **Isaac Bencowitz**, New York, *Chlorierung von Pyriten unter Gewinnung von reinem Schwefel*. Als Chlorierungsmittel dient ein gasförmiges Gemisch von HCl , Luft u. W.-Dampf, das bei einer Temp. von über 300° , vorzugsweise zwischen 350 u. 550° , auf das Erz zur Einw. gebracht wird. Es bildet sich FeCl_2 neben Nichteisenmetallchloriden. Die im Rk.-Raum zurückbleibenden Chlorierungsprodd. bestehen aus Nichteisenmetallchloriden u. FeCl_2 . Das FeCl_2 wird auf Fe_2O_3 u. HCl verarbeitet, das zu Chlorierung von frischem Erz wieder verwendet wird. Die abziehenden Gase enthalten neben geringen Mengen von freiem S, H_2S , SO_2 , N_2 u. nicht umgesetzte HCl . Sie werden zur Herbeiführung der Umsetzung von SO_2 mit H_2S zu freiem S in einen Kondensator geleitet, in dem sie mit W. in Berührung kommen, das diese Umsetzung begünstigt u. außerdem den HCl -Geh. der Gase aufnimmt. Nach A. P. 1870478 soll das beim Chlorierungsprozeß erhaltene FeCl_2 durch Behandlung mit Cl_2 , gegebenenfalls in Mischung mit HCl , in FeCl_3 übergeführt werden, aus dem durch Einw. von W.-Dampf HCl freigemacht wird, das als

Chlorierungsmittel Verwendung findet. Zur Erzielung eines Cl_2 -freien Prod. leitet man die HCl nochmals über FeCl_2 . (A. P. 1 870 477 vom 30/7. 1930 u. 1 870 478 vom 2/8. 1930, ausg. 9/8. 1932.) GEISZLER.

Raymond F. Bacon, Bronxville, und **Isaac Bencowitz**, New York, Gewinnung von Schwefel aus eisensulfidhaltigen Materialien. Über das auf $600-800^\circ$ erhitzte, fein verteilte FeS oder FeS_2 wird SO_2 geleitet. Es bilden sich Fe_2O_3 u. S, der verflüchtigt u. abgeschieden wird. Zur Begünstigung der Rk. wird der Beschickung eine Mg-Verb., besonders MgO , zugesetzt, die aus dem entschwefelten Rückstand durch Windaufbereitung wiedergewonnen wird. (A. P. 1 870 479 vom 2/8. 1930, ausg. 9/8. 1932.) GEISZLER.

Raymond Foss Bacon, Bronxville, V. St. A., übert. von: **Rocco Fanelli**, New York, Chlorierung von Pyrit unter Gewinnung von reinem Schwefel. Die Erze werden bei $300-450^\circ$ mit Cl_2 unter Bldg. von FeCl_3 u. SCL_2 behandelt. Die Dämpfe leitet man in einen Kondensator, in dem fl. SCL_2 , das FeCl_3 in Suspension enthält, niedergeschlagen wird. Die Trennung des SCL_2 von FeCl_3 erfolgt in einer Zentrifuge oder in einem Filterapp. Das SCL_2 wird auf frisches Erz zur Einw. gebracht. Es bilden sich reiner S u. FeCl_2 , das mit Cl_2 zu FeCl_3 aufchloriert wird. Aus dem FeCl_2 wird durch Behandlung mit H_2O -Dampf HCl gebildet, die durch Einw. von Luft bei $205-530^\circ$ in Cl_2 übergeführt wird, was zur Chlorierung von frischem Erz in den Prozeß zurückgeleitet wird. (E. P. 375 798 vom 26/2. 1931, ausg. 28/7. 1932. A. Prior. 26/2. 1930.) GEISZLER.

Trojan Powder Co., New York, übert. von: **Walter O. Snelling** und **Joseph A. Wyler**, Allentown, Denitrieren von Abfallschwefelsäure. Ein ternäres Gemisch von H_2SO_4 , HNO_3 u. H_2O wird zwecks Verflüchtigung der HNO_3 u. des H_2O erhitzt, wobei gleichzeitig die H_2SO_4 konz. wird. Die verflüchtigten Substanzen werden kontinuierlich dephlegmiert, wobei der Rückfluß ständig abgetrennt u. erhitzt wird. Die hierbei verflüchtigten Prodd. werden ebenfalls dephlegmiert. Der erhaltene Rückfluß wird mit dem zuvor entstandenen Rückfluß vereinigt. Man erhält bei diesem Verf. neben 90% ig. H_2SO_4 eine HNO_3 von wenigstens 50% . (A. P. 1 873 793 vom 16/12. 1927, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

Abraham Sidney Behrman, Chicago, Herstellung von Bromwasserstoffsäure. Man läßt Br, W. in fl. Phase u. Kohle miteinander reagieren. Das Verf. wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man ein inertes Gas durch fl. Br leitet u. das so erhaltene Gasgemisch bei Tempp. unterhalb des Kp. des W. in Ggw. von C in W. einführt. (A. P. 1 870 308 vom 15/6. 1931, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Entkieselung von über 40% ig. Flußsäure, insbesondere solcher, welche durch Einw. von H_2SO_4 auf SiO_2 -haltigen Flußspat u. Kondensation der hierbei anfallenden Dämpfe gewonnen worden ist, 1. dad. gek., daß man von einer HF ausgeht, die höherprozentig ist als die konstant sd. HF u. aus dieser so lange HF abdest., bis der SiF_4 -Geh. beseitigt ist. — 2. dad. gek., daß man hierbei unter Rückleitung des durch Abkühlung gewonnenen Kondensates in das Siedegefäß arbeitet. — 3. dad. gek., daß man die abdestillierenden Dämpfe mit der aus ihnen verdichteten HF im Gegenstrom, z. B. einer Kolonne, in Berührung bringt. (Hierzu vgl. F. P. 708139; C. 1931. H. 1734.) (D. R. P. 558 132 Kl. 12i vom 31/1. 1930, ausg. 3/9. 1932.) DREWS.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, Gewinnung von Ammoniak. CaCN_2 wird mit einem anorgan., gebundenes W. enthaltendem Prod. gemischt, so daß eine bei gewöhnlicher Temp. trockne M. entsteht, welche man alsdann zur Abtreibung des W. auf genügend hohe Temp. erhitzt. Durch die Rk. zwischen dem W. u. dem CaCN_2 entsteht NH_3 . Geeignete, gebundenes W. enthaltende Zusatzstoffe sind: Ca(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Gips. Das Verf. findet eine besondere Anwendungsform bei der Vulkanisation von Kautschuk. Ein inniges Gemisch von CaCN_2 u. Zn(OH)_2 bzw. Gips wird mit der Gummimischung vermennt u. erhitzt, wobei man zweckmäßig unter Druck arbeitet. Das Verf. eignet sich ferner zur Behandlung von Metallen mit NH_3 . Das Metall wird z. B. in ein Gemisch von CaCN_2 u. Ca(OH)_2 eingebettet u. dieses sodann erhitzt. Das NH_3 härtet die Metalloberflächen. Die besondere Wrkg. beruht in diesen Fällen auf der Anwendung des NH_3 im Entstehungszustand. (A. P. 1 862 696 vom 9/3. 1928, ausg. 14/6. 1932.) DREWS.

Coronet Phosphate Co., New York, übert. von: **William H. Waggaman**, Fort Meade, und **Stapleton D. Gooch**, Lake Wales, Gewinnung von Phosphor. Die phosphathaltigen Ausgangsstoffe werden nach dem Sintern mit C-haltigem Material imprägniert

u. auf die erforderliche Red.-Temp. erhitzt. (A. P. 1 867 239 vom 6/7. 1929, ausg. 12/7. 1932.) DREWS.

Phosphate Recovery Corp., V. St. A., *Konzentrierung von phosphathaltigen Stoffen*. Die phosphathaltigen Stoffe werden mit einem Sulfid, wie Na_2S , oder mit H_2S behandelt, so daß die entsprechenden Fe- u. Al-Verbb. ausgefällt werden. Gegebenenfalls folgt anschließend eine Schaumflotation mit Na-Oleat u. Kresotöl. Die Al- u. Fe-Verbb. werden durch den Schaum fortgeführt. Wesentlich ist, daß das Ausgangsmaterial in pastenartiger Form mit den Sulfiden bzw. dem H_2S behandelt wird. (F. P. 726 583 vom 20/11. 1931, ausg. 31/5. 1932.) DREWS.

Albert H. Case, Short Hills, *Gewinnung von löslichen Phosphaten*. Das Rohphosphat wird in Ggw. von überschüssigen Mengen W. zerkleinert, so daß es ein 200-Maschen-Sieb passiert. Sodann wird das überschüssige W. aus der M. entfernt u. diese mit konz. H_2SO_4 (über 65°C) behandelt. Die M. erhitzt sich sehr stark, so daß die Überführung der unl. in l. Phosphate in verhältnismäßig kurzer Zeit vor sich geht. (A. P. 1 870 602 vom 16/1. 1930, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Francesco Carlo Palazzo und **Fortunato Palazzo**, Firenze, *Herstellung von Dicalciumphosphat*. Zu Schwz. P. 144009; C. 1931. II. 103 ist nachzutragen, daß die verwendete HNO_3 durch die von den festen Aufschlußrückständen stammenden Waschlauge gewonnen wird, während an Stelle von W. die Waschlauge des Dicalciumphosphates benutzt werden. (Holl. P. 27 603 vom 30/7. 1929, ausg. 15/8. 1932. It. Prior. 1/8. 1928.) DREWS.

Jean Joseph Listrat, Clamart, *Herstellung von Antimonoxyden*. Sulfid. Sb-Erze werden erhitzt, wobei neben geschm. Sb Dämpfe von S u. SbS_3 entstehen; diese werden oxydiert, während das geschm. Sb ebenfalls zwecks Oxydation mit Luft behandelt wird. Die durch die Oxydation erzeugte Wärme reicht aus, um die für die Dissoziation des Sb-Sulfides benötigte Temp. einzuhalten. Wärmezufuhr von außen erübrigt sich daher. (A. P. 1 873 774 vom 9/12. 1927, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

California Chemical Corp., Newark, übert. von: **Henry T. Woodward**, North Palo Alto, *Herstellung eines Adsorptions- und Entfärbungsmittels*. Man läßt SiO_2 mit einem Erdalkaliborat in Ggw. von Feuchtigkeit reagieren. Das erhaltene Prod. wird von der Fl. getrennt; es kann auch als Wärmeisoliationsstoff Verwendung finden. (A. P. 1 873 520 vom 25/5. 1931, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

Chemiczny Instytut Badawczy, Polen, *Herstellung von Adsorptions- und Entfärbungsmitteln*. Nicht backende Kohlen, vorzugsweise Gasflammkohlen, werden gepulvert u. gegebenenfalls von ihrem W.-Geh. befreit. Außer zu Adsorptions- u. Entfärbungszwecken dienen die erhaltenen Prodd. auch als Düngemittel, wobei sie gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Düngemitteln benutzt werden. Eine Ausführungsform des Herst.-Verf. besteht darin, daß die erhaltenen Prodd. vor ihrer Verwendung unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Basen, Säuren oder anorgan. Salzen behandelt werden. Unter Umständen kann vor der Verwendung auch eine Extraktion mit organ. Lösungsmm. erfolgen. (F. P. 728 438 vom 18/12. 1931, ausg. 5/7. 1932. Poln. Prior. 23/12. 1930, 26/1. 1931.) DREWS.

G. J. Tielens, Brüssel, *Herstellung von porösen Formkörpern mit großem Adsorptionsvermögen*. Man setzt akt. Kohlen einen wss. Brei von fein zerkleinertem Holz zu, entfernt das überschüssige W., formt die M. unter Druck zu Platten, Zylindern, Würfeln usw., u. trocknet den Formkörper. (Belg. P. 358 711 vom 6/3. 1929, Auszug veröff. 25/9. 1929.) SARRE.

Silica Gel Corp., Baltimore, *Herstellung von adsorptionsfähigen Metalloxydgel.* Bei der Neutralisierung der Metallsalzlsgg. soll eine Acidität bzw. Alkalität von ca. 0,1-n. aufrechterhalten werden. Im übrigen erfolgt die Herst. der Gele in bekannter Weise über die Sole u. Hydrogele. Insbesondere sollen Titan- u. Aluminiumoxydgele nach dem Verf. hergestellt werden. (E. P. 368 796 vom 11/9. 1930, ausg. 7/4. 1932.) HORN.

Dittlinger-Crow Process Co., New Braunfels, übert. von: **Waller Crow** und **Hippolyt Dittlinger**, New Braunfels, Texas, *Gewinnung von Gelen*. Hydratisiertes CaO wird in feinzerteiltem Zustand bei 125° nicht übersteigenden Temp. mit Al-Acetat reagieren gelassen. Das CaO kann durch die entsprechenden Ba-, Mg- oder Sr-Verbb. ersetzt werden. Es entsteht gelatinöses kolloides $\text{Al}(\text{OH})_3$. (A. P. 1 871 781 vom 15/1. 1930, ausg. 16/8. 1932.) DREWS.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Harold W. Heiser**, East St. Louis, *Gewinnung von löslichem Bariumaluminat*. Die fein gemahlene Ausgangsmaterialien, Bauxit u. Baryt, werden nach dem Vermischen mit der Lsg. eines an-

organ. Bindemittels, z. B. NaOH, angefeuchtet u. brikkettiert. Anschließend erfolgt Erhitzen auf wenigstens 1400°. An Stelle des NaOH können Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$ Verwendung finden. (A. P. 1 871 056 vom 20/4. 1931, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Dolové a Prumyslové Závody dříve Jan Dav. Starck und Vilém Glaser, Pilsen, *Titansäure*. Man behandelt festes Ti-Sulfat mit überhitztem W.-Dampf. Z. B. wird rohes Sulfat mit 30% TiO_2 -Geh. mit 90 Teilen überhitztem Dampf u. 10 Teilen Wassergas 6 Stdn. bei 350–400° behandelt. (Tschechosl. P. 35 269 vom 15/9. 1928, ausg. 25/2. 1931.) SCHÖNFELD.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H., Berlin, *Zirkonoxyd*. Zr-Oxalat wird durch Glühen in Oxyd übergeführt. (Vgl. C. 1930. I. 1520 [D. R. P. 488 507].) (Tschechosl. P. 33 869 vom 20/6. 1928, ausg. 10/11. 1930.) SCHÖNFELD.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

T. E. Nicholson, *Verfärbung einer Terrakottaglasur*. Zur Verhütung von Verfärbungen muß die Glasur einen sehr gleichmäßigen, matten Bruch haben, darf nicht mit Farbstoff überladen sein, muß mehr ZnO als BaO enthalten, von dem nicht mehr als 0,09-mol. vorhanden sein dürfen. Die Glasur muß gleichmäßig u. möglichst dünn aufgetragen werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 386–88. Juli 1932. Auburn, Wash. Gladding, MC BEAN & Co.) SALMANG.

D. S. Lew, *Anwendung von Bentonittonen in der Emailindustrie*. Vorl. Mitt. Das in der Nähe von Kutais vorkommende Mineral *Gumbrin* kann nach orientierenden Verss. in der Emailierungsindustrie ebenso angewandt werden, wie die amerikan. Bentonite. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrye] 6. 1021–22.) SCHÖNFELD.

—, *Emailierter Stahl. Seine Verwendung für Verarbeitungs- und Lageranlagen*. Herst. u. Verwendung emailierter Stahlapparaturen der PFAUDLER Co. insbesondere für die pharmazeut. u. Nahrungsmittelindustrie. (Chem. Age 27. 237–40. 10/9. 1932.) R. K. MÜLLER.

I. Kolotuchin, *Künstlicher Bimsstein*. (Mitbearbeitet von **Muschkarew** und **Emeljanow**.) 6,67 Teile Ton, 16,67 Teile Kaolin, 20 Teile Feldspat, 6,66 Teile Schlammkreide u. 50 Teile W. werden zu einem Brei verrührt, u. 9,64 Teile dieses Gemisches mit 64,25 Teilen Quarzsand u. 26,11 Teilen W. vermischt. Die M. wird in Gipsformen gegossen, die erhärteten Brikketts werden gebrannt. Der Bimsstein kann in verschiedener Korngröße hergestellt u. im Malergewerbe usw. als Schleifmaterial angewandt werden. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] 1932. Nr. 4. 39.) SCHÖNFELD.

Hans Motschmann, *Zur Kenntnis der keram- und glastechnisch nutzbaren deutschen Phonolithe*. Beschreibung der Phonolithe aus der Eifel, Rhön, Westerwald, Baden usw. mit Analysen u. Empfehlung derselben für die Keram. u. Glasindustrie. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 65. 619–21. 637–39. 25/8. 1932. München.) SALMANG.

—, *Die Beschaffenheit von Schmelzsanden*. Zur Beurteilung eines Sandes für die Glasschmelze genügt die chem. Analyse nicht, Kenntnis der Korngröße ist nötig. Durch Sand ungeeigneter Körnung u. Kornform können alle Glasfehler entstehen. (Glashütte 62. 625–27. 5/9. 1932.) SALMANG.

E. Preston und **W. E. S. Turner**, *Eine Mitteilung über besondere Formen der Korrosion von Schamotte, die zum Schmelzen eines Pottasche-Bleioxyd-Silicaglasses verwendet wurde*. Decke u. Öffnung eines geschlossenen Hafens waren mit einer Schlacke bedeckt, welche weiß oder gelb war. Letztere bestand aus etwa 26% PbO u. 17,3% R_2O_3 . PbO-Dampf war an ihrer Bldg. wahrscheinlich weit stärker beteiligt als Glas-spritzer. Viscose Stalaktiten oberhalb der Öffnung enthielten 38,9% PbO u. 17% R_2O_3 . Durch hohen Brand der Häfen vor der Verwendung kann man die Korrosion herabmindern. (Journ. Soc. Glass Technol. 16. 240–43. Juni 1932. Sheffield, Univ., Dep. of Glass Technol.) SALMANG.

F. C. Flint und **A. K. Lyle jr.**, *Der Glasfluß in Wannenöfen*. Konvektionsströmungen, die durch Temp.-Differenzen in Fl. verursacht werden, werden durch den D.-Unterschied bewirkt. Wenn eine Fl. von oben her erwärmt wird, fließt sie vom Orte höchster Oberflächentemp. zu denen niedrigerer. Unter der Oberfläche fließt die Strömung von Orten niedriger zu denen höherer Temp., außer daß letztere geringere D. haben. Die Oberflächenströmung ist schneller als die unter der Oberfläche, die Tiefe der Oberflächenströmung ist gering. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 410–18. Aug. 1932. Washington, Pa. Hazel-Atlas Glass Co.) SALMANG.

R. M. Cherry, *Elektrische Glaskühlung*. Erörterung des Wärmeverbrauchs für die Glaskühlung u. Beschreibung elektr. Kühlöfen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 424—32. Aug. 1932. Schenectady, N. Y. General Electric Co.) SALMANG.

G. Oppermann, *Scherbenverluste in Glashütten*. In Sankeydiagrammen wird der Scherbenanfall in den verschiedenen Verarbeitungsstadien des Glases der Hauptglasarten u. sein Wert dargestellt. (Glastechn. Ber. 10. 421—26. Aug. 1932. Wärmetechn. Beratungsstelle d. deutschen Glasindustrie.) SALMANG.

Walter Gutmann, *Stahlkiesverwendung bei der Glasveredelung*. Stahlkies arbeitet ohne Eigenstaub u. vermindert Staublungenkrankungen. Er bietet auch techn. Vorteile. (Glastechn. Ber. 10. 436—38. Aug. 1932.) SALMANG.

Josef Hoffmann, *UV-durchlässige Gläser*. Knappe, sehr umfassende Darst. der UV-durchlässigen Gläser, ihrer Zus., Darst. u. Eigg. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 65. 591—93. 11/8. 1932. Wien.) SALMANG.

Johannes Alfthan, *Das Sicherheitsglas*. Übersicht über die Herst.-Verf. (Suomen Kemistilehti 5. 27—28. 15/4. 1932.) ROUTALA.

E. Galabutsckaja, *Nachweis der Eigenarten des chemisch geschlämmten Gluchow-Kaolins*. Analyse u. Best. der technolog.-mech. Eigg. der Kaoline. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] 6. 1001—12.) SCHÖNFELD.

L. A. Mitchell, *Kontinuierliche Filterung und Trocknung keramischer Schlicker*. Beschreibung der rotierenden Filtriertrommeln. (Trans. ceramic Soc. 31. 288—94. Aug. 1932.) SALMANG.

Eduard Ziebert, *Herstellung und Kalkulation großer Terrakottaware*. (Keram. Rdsch. 40. 390—92. 28/7. 1932.) SALMANG.

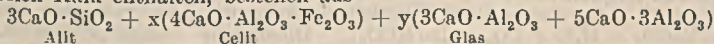
H. R. Goodrich, *Verschiedene Laboratoriumsmittelungen über Terrakotta*. Anweisungen zur Verhütung grüner Ausblühungen, der Verwendung von rohem BaS an Stelle von BaCO₃ u. von Colemanit in Farbglasuren. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 382—85. Juli 1932. Lincoln, Cal., Gladding, Mc BEAN & Co.) SALMANG.

Gallus, *Hochfeuerfeste Sondermaterialien für hohe Temperaturen*. Allgemeine Ausführungen über Sorten, Herst. u. Verwendung. (Wärme 55. 644—46. 17/9. 1932. Berlin.) SALMANG.

Franz Sommer, *Versuche mit feuerfesten Sondersteinen an Elektrofenanlagen*. Verss. unter Verwendung von Teerdolomit als Gewölbebaustoff führten nicht zum Erfolge, ebenso nicht mit Teer-Magnesitsteinen. Ein Gewölbe aus Kohlenstoffsteinen verminderte zwar den Energieverbrauch, bedingt aber hohe Instandsetzungskosten. Silicasteine haben eine längere Lebensdauer, haben aber höheren Stromverbrauch zur Folge. (Stahl u. Eisen 52. 897—901. 15/9. 1932. Düsseldorf-Oberkassel.) SALMANG.

J. H. Chesters und **W. Weyl**, *Das Mauken totgebrannten Magnesits*. Reißen der Magnesitformlinge beim Trocknen ist auf übermäßige Hydratation zurückzuführen, die durch zu viel W., Feinkorn u. zu hohe Temp. im Trockner hervorgerufen wird. Vff. stellten den Geh. an W. im absorbierten u. gebundenen Zustande u. den Geh. an CO₂ durch Evakuierung u. Absorption fest. Durch Vergleich der bei den verschiedenen Temp. austretenden Mengen mit den aus Mg(OH)₂, MgCO₃ usw. austretenden Mengen konnten Schlüsse auf die Bindung von W. u. CO₂ gezogen werden. In den ersten Tagen ist die Hydratation tot gebrannten Magnesits größer als später, wahrscheinlich durch Hydratation der kleinsten Körner. Mit steigender Korngröße nimmt die W.-Aufnahme zu Hydrat schnell ab. Hauptsächlich bildet sich Mg(OH)₂, das an der Luft in bas. Carbonat übergeht. Bei der Erhitzung von tot gebranntem Magnesit im Vakuum mit 20° Temp.-Anstieg je Minute zers. sich Mg(OH)₂ bei 300—400°. Die geringen unter 300° entweichenden Mengen von W. u. CO₂ entstammen dem bas. Carbonat u. der Adsorption. Eine techn. Magnesitrohmasse enthielt 2% Hydrat u. kein CO₂. Die Hydratation ist bei 60° 11-mal so groß wie bei 18°. Vff. empfehlen neue Magnesit-sendungen vor dem Verbrauch auf ihre Hydratation zu untersuchen. (Trans. ceramic Soc. 31. 295—316. Aug. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicat-forschung.) SALMANG.

Lennart Forsén, *Die Chemie des Portlandzementes*. Die Zementklinker, welche nicht freien Kalk enthalten, bestehen aus



Die Klinkerminerale spalten sich teilweise im W. hydrolyt. in Ca(OH)₂, Al(OH)₃ u. Si(OH)₄. Die beiden letztgenannten bilden kolloide Lsgg. Das Schnellbinden ist eine Folge der gegenseitigen Ausfällung des negativen Koll., Si(OH)₄, u. des positiven

Koll., Al(OH)₃. Ähnlich wie der Gips regeln auch alle anderen wasserlöslichen Kalksalze die Abbindezeit des Zementes, wobei unl., calciumaluminathaltige Doppelsalze ausgefällt werden: $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CaX}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot \text{aq}$. Eine Menge von solchen Doppelsalzen, bei denen X gleich (SO₄)_{0,5}, Cl, Br, J, ClO₃, NO₃, NO₂, OH ist, sind isoliert u. untersucht worden, z. B. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{J}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Ein Überschuß des zugesetzten Kalksalzes macht den Zement wieder zu einem Schnellbinder. (Suomen Kemistilehti 4. 66—82. Lohja, Suomi.)

ROUTALA.

K. K. Aalto, *Über die chemische Zusammensetzung des Zementes*. Übersicht über chem. Analyse u. Formel des Zementes gemäß den Unters.-Ergebnissen von ERCLISSE (vgl. C. 1930. I. 3468; II. 1902). (Suomen Kemistilehti 4. 26 A—34. 1931. Lappeenranta, Suomi.)

ROUTALA.

W. Ohlendorf, *Kaolin als Rohstoff für die Zementindustrie*. Vf. hält die Einführung von Al₂O₃ in hochwertige Zemente durch Kaolin an Stelle von Bauxit für unmöglich, weil gleichzeitig zu viel SiO₂ eingeführt werden würde. (Tonind.-Ztg. 56. 946—47. 19/9. 1932.)

SALMANG.

D. Steiner und **B. Bartos**, *Freier Kalk im Zement durch Zersetzung bei höherer Temperatur*. Zur Feststellung der Einw. von Gips auf Zement bei der Glühung wurde die Menge des gebildeten freien Kalkes nach der Erhitzung unter verschiedenen Verhältnissen u. bei vielen Zementen untersucht. Eine leichte Erhöhung der Menge des gebildeten freien Kalkes war feststellbar. Kalkarme Verb. im Klinker geben gar keinen freien Kalk ab. Die Rolle des Gipses ist rein katalyt., da seine Menge bis zu Temp. von 1050° trotz vermehrter Bldg. von freiem Kalk nicht vermindert wird. Die Sulfate von Pb, Cu u. Na haben ähnliche Wrkg. wie Gips. (Tonind.-Ztg. 56. 944 bis 945. 19/9. 1932.)

SALMANG.

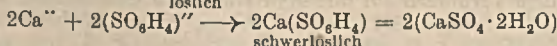
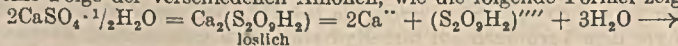
Otto Fr. Honus, *Wärmetechnische Grundlagen des Zementbrennens*. Vf. errechnet die Bildungswärme des Klinkers zu 437,5 WE. Dieser Wert stimmt mit den Angaben von EITEL u. SCHWIETE (C. 1932. II. 1058) gut überein. (Zement 21. 512—14. 8/9. 1932.)

SALMANG.

Paul Schachtschabel, *Wirkung der Verbindungen des CaSO₄ auf Klinkermehl*. I. Die Wrkg. der verschiedenen Verb. des CaSO₄ auf Klinkermehl bei verschiedenen Rührzeiten wird untersucht. Bei 2,5% u. mehr Hemihydrat bzw. l. Anhydrit als Zusatz zum Klinkermehl tritt falsches Schnellbinden ein, was auf deren Fähigkeit, übersätt. Lsgg. zu bilden, zurückzuführen ist. Durch Zusatz von Gips kann das falsche Schnellbinden verhindert werden. Auf diese Mischungen wirkt CaCl₂ beschleunigend, MgCl₂ weniger beschleunigend ein. K₂SO₄ beschleunigt mehr wie Na₂SO₄, dessen beschleunigende Wrkg. bei manchen Mischungen ausbleibt. Die Alkalicarbonate zerstören den Gips. Na₂CO₃ beschleunigt mehr wie K₂CO₃. Übertüchtigungserscheinungen von Klinkermehl + Gips + Alkalicarbonat wurden untersucht. Mit steigender Rührung wird die Abbindezeit verringert. Der W.-Zusatz spielt eine untergeordnete Rolle. Die Einw. von Alkalicarbonat auf Klinkermehl + 2% Hemihydrat ist die gleiche wie bei Zusatz von 3% Gips. Bei 4% Hemihydratumsatz wirkt K₂CO₃ stärker beschleunigend als Na₂CO₃, was mit Doppelsalzbldg. erklärt wird. Na₂CO₃ kann den Zement sogar zum Langsambinder machen. Bei Verwendung von 3% l. Anhydrit als Abbindeverzögerer an Stelle von Hemihydrat wirkt Alkalicarbonat stärker beschleunigend. (Zement 21. 509—12. 523—26. 15/9. 1932.)

SALMANG.

L. Forsén und **C. R. W. Mylius**, *Über die chemische Ursache des Erhärtens des Gipses*. (Vgl. C. 1931. I. 1149.) Das Gipsaldehydrat (CaSO₄ · 1/2 H₂O) ist ungefähr 5-mal leichter in W. l. als das Gipsdihydrat (CaSO₄ · 2H₂O). Dieser Unterschied in der Löslichkeit ist eine Folge der verschiedenen Anionen, wie die folgende Formel zeigt:



(Finska Kemistamsfund. Meddelanden 40. Nr. 1. 39—42. Lohja, Suomi.)

ROUTALA.

Ralph P. Brown, *Verhütung von Ausblühungen auf Ziegeln durch Bariumdicarbonat*. Eine sehr verd. Lsg. wurde durch Überleiten gereinigter Rauchgase über BaCO₃ erhalten: $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$. Diese sehr reaktionsfähige Lsg. ermöglicht sogar eine Einsparung an BaCO₃. (Brick Clay Record 81. 16—17. Juli 1932.)

SALMANG.

J. B. White, *Nichtmetallische Mineralien für die Hausisolierung*. Als Isolations-

masse für Bauzwecke empfiehlt VI. entwässerten Gips mit Zusätzen, die bei Mischung mit W. CO₂ entwickeln u. dadurch der M. eine voluminöse Struktur erteilen. Die Anwendung wird an einem prakt. Beispiel gezeigt. (Engin. Mining Journ. **133**. 326—27. Juni 1932.) R. K. MÜLLER.

E. Madgwick, *Einige Eigenschaften poröser Baustoffe*. V. *Die Absorption von Wasser in einigen besonderen Fällen*. (IV. vgl. C. **1932**. II. 588.) Rechner. Erfassung der Absorption dicht mit einander verbundener Steine, dünner Überzüge, Überzüge hoher D. Die Schutzmittel für Steine, Durchlässigkeit von Zement u. die Wrkg. langer Durchdringung in Steinen. (Philos. Magazine [7] **14**. 180—91. Juli 1932.) SALM.

—, *Stabilität von Betonmauerwerk, dargestellt in Versuchen an Mauerpfeilern*. Bericht über Festigkeiten von Mauern, welche aus Betonhohlkörpern errichtet wurden. (Concrete **40**. Nr. 8. 17—18. August 1932. Univ. of Illinois.) SALMANG.

A. Krieger, *Raumbeständigkeit von Steinholz*. (Vgl. C. **1930**. II. 116.) Geringer Geh. an MgCl₂, niedere Brenntemp. des Magnesits, große Feinheit desselben u. hohe Temp. beim Abbinden u. Lagern des Steinholzes sind die Ursachen für Schwindung bzw. Zurückgehen der Ausdehnung. Hierdurch erfolgt beim Abbinden die Bldg. von Mg(OH)₂ zu rasch, so daß die Oxychloridbldg. zurückgedrängt wird. (Tonind.-Ztg. **56**. 848—49. 22/8. 1932.) SALMANG.

F. P. Knight jr., *Die Bedeutung genauer Probenahme in der Erzeugung und Verwendung keramischer Stoffe*. Erörterung der Methoden der Probenahme mit Bezug auf Feldspat usw. Durch Analyse wird die Entmischung in Schiffen u. Behältern gezeigt. (Journ. Amer. ceram. Soc. **15**. 444—51. Aug. 1932. West Paris, Maine Oxford Mining and Milling Co.) SALMANG.

Rudolf Lorenz, *Teilchengröße, Teilchenform und Aufteilungsgrad von Kaolinen*. II. *Teilchenform*. (I. vgl. C. **1932**. I. 3333.) Der „Aerokartograph“ von HUGERSHOFF gestattet Dickenmessungen dünner Teilchen, also auch von Kaolin. Stereoaufnahmen von Schnaittenbacher Kaolin u. eines verbrauchten Arbeitsdiamanten sind wiedergegeben. Die Teilchen des Kaolins waren unerwarteterweise nicht gleich dick (0,76 bis 1,32 μ , im Mittel 1 μ). Sie waren am Rande abgeschragt, weshalb sie dort dunkel erscheinen. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **13**. 356—62. Aug. 1932. Köthen, Anhalt.) SALM.

P. Schablikin und **K. Galabutskaja**, *Eine Methode zur Bestimmung der Plastizität von Tonen, Kaolinen und anderen plastischen Stoffen mit zahlenmäßig ermittelbaren Plastizitätskoeffizienten*. Vff. geben einen Tropfen einer Suspension des Tons zwischen 2 Glasplättchen, die eine genau bestimmte Entfernung voneinander haben u. messen den Durchmesser des Kreises des Tropfens. Dann werden die beiden Glasplättchen mittels einer Schraube einander genähert. Die Tropfenform bleibt bei wenig bildsamen Kaolinen bald nicht mehr kreisförmig, sondern der Kreis reißt ab, während bei bildsamen Kaolinen u. Tonen die Kreisform auch bei großer Näherung der Plättchen erhalten bleibt. Die Differenz zwischen dem anfangs u. vor dem Abreißen des Kreises festgestellten Durchmesser ist ein Maß für die Bildsamkeit. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**. 675—76. 15/9. 1932. Kiew, Inst. f. angew. Mineralogie.) SALMANG.

Ignaz Kreidl, Österreich, *Emaillieren von Eisen*. Den Fritten werden, um sie auch ohne Anwendung von Kolloidmühlen o. dgl. in kolloidem oder annähernd kolloidem Zustand zu erhalten, vor dem Vermahlen Fluorverbb., mit Ausnahme von Kryolith, vorzugsweise Alkalifluosilicate zugesetzt, es wird durch Zusatz von Ton, Feldspat od. dgl., ihr Geh. an Al vermehrt u. das Verhältnis von Alkali zu B₂O₃, z. B. auf 3:1 bis 5:1 vergrößert. (F. P. **725 509** vom 31/10. 1931, ausg. 13/5. 1932. Oc. Priorr. 10/12. 1930. 12/3. 1931.) KÜHLING.

Ludwig Schiff jr., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Verbundglas nach D. R. P. 547 800*, dad. gek., daß bei gekrümmtem, splittersicherem Glas die eine Fläche einer bzw. beider annähernd einander entsprechend gekrümmter Glasscheiben vor der Vereinigung der beiden Glasscheiben mit einer aus Celluloid, Acetylcellulose o. dgl. bestehenden Schicht überdeckt wird, u. daß dann der Außenfläche dieser Schicht vor ihrer Vereinigung mit der anderen Tafel die genau erforderliche gekrümmte Form mit Hilfe von an sich bekannten Werkzeugen oder Vorr., wie z. B. einer Preßform, erteilt wird. (D. R. P. **557 655** Kl. 39 a vom 31/1. 1931, ausg. 26/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 547 800; C. **1932**. I. 3334.) ENGEROFF.

Corning Glass Works, übert. von: **Harrison Porter Hood**, Corning, N. Y., *Herstellung von für ultraviolette Strahlen durchlässigem Glas*, das z. B. bei 2 mm Dicke wenigstens 30% eines Lichtes von 302 μ Wellenlänge durchläßt, durch Herabsetzen

des Fe-Oxydgehaltes auf weniger als 0,03% u. des Ti-Oxydgeh. auf weniger als 0,025% u. durch Schmelzen des Glases in einem Gefäß, das mit Kieselsäuresteinen ausgekleidet ist, u. zwar in Ggw. von reduzierenden Stoffen, wie Zn u. kohlehaltigem Material. (Can. P. 294 505 vom 1/10. 1928, ausg. 5/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

Heinrich Kuntze, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von keramischen Erzeugnissen aus Schlick* nach D. R. P. 431 302, dad. gek., daß der vorbehandelte Schlick zu Batzen o. dgl. geformt, bei etwa 450° gebrannt, abgekühlt und zu Feinmehl vermahlen wird, worauf dieses nach den in der Keramik üblichen Verff. geformt u. fertiggebrannt wird. — Bei dem Verf. nach dem Hauptpatent ist zur Herst. hochwertiger Erzeugnisse ein zweimaliger Vorbrand erforderlich, bevor die Erzeugnisse fertiggebrannt werden können. Bei dem Verf. nach dem Zusatzpatent kommt man mit einem Vorbrand aus, der vorgebrannte u. alsdann zu Feinmehl vermahlene Schlick enthält keine organ. Bestandteile mehr u. ist von heller Farbe. Das Feinmehl kann trocken in Formen gepreßt werden, u. kann auch angefeuchtet in jeder Art zu keram. Gegenständen verarbeitet werden. Die Formlinge schwinden beim Fertigbrand nur wenig, u. sie erhalten dabei von selbst eine hohe Glasure. Das fertige Prod. widersteht stärksten Säuren u. weist auch im Bruch dieselbe Beschaffenheit auf wie Porzellan. (D. R. P. 557 485 Kl. 80b vom 29/6. 1928, ausg. 23/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 431 302; C. 1926. II. 1327.) HEINRICHS.

Gustav Schoenberg, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Trennen von in Wasser oder anderen Flüssigkeiten aufgeschlämmten Tonen* oder Kaolinen nach ihrer Verschiedenfalligkeit, dad. gek., daß ein Rundherd der in der bergmänn. Erzaufbereitungstechnik bekannteren Art verwendet wird, bei dem das aufgeschlämmte Gut mit abnehmender Geschwindigkeit über waagerechte oder schwach geneigte Flächen geleitet wird. — Das Gut wird also in ununterbrochenem Arbeiten von der Mitte her auf die feststehende Herdfläche geleitet u. bewegt sich auf dieser langsam nach außen, indem sich die größeren u. schwereren Teilchen nach dem Prinzip der Reibungsschlämzung absetzen u. die restliche Suspension über den Herdbrand abläuft. Schaber führen die abgesetzten Teile einer am Rande des Herdes umlaufenden Rinne zu, aus der sie durch ein Schaufelrad o. dgl. abgeführt werden. (D. R. P. 557 356 Kl. 80a vom 5/4. 1930, ausg. 22/8. 1932.) HEINRICHS.

Felix Singer, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zum Formen plastischer keramischer Massen*, insbesondere von Steinzeug u. Porzellan, nach Patent 548 810, dad. gek., daß die Masseschichten mit Hilfe einer Schablone auf einen an sich bekannten mehrteiligen Kern aufgestrichen werden, dessen Teile zum Ausgleich der Schwindung nach beendetem Formen einzeln nacheinander aus dem Hohlkörper entfernt werden können. Die Kerne u. Schablonen können gegeneinander verschiebbar sein, u. zur Beschleunigung des Trocknungsvorganges kann während der Auftragung der Masseschichten eine Erwärmung des im Aufbau begriffenen Formlings von innen oder außen oder von innen u. außen erfolgen. — Die mehrteilige Ausführung des Kernes hat sich gegenüber dem Verf. nach dem Hauptpatent bei großem Durchmesser als zweckmäßig erwiesen, weil so der Durchmesser entsprechend der Schwindung der keram. M. verkleinert werden kann. Bei kleinen Rotationskörpern, die nicht auf dem Kern trocken müssen, wird die Entfernung des Kerns leichter, nachdem erst ein oder zwei Einzelelemente des Kerns entfernt sind. (D. R. P. 556 133 Kl. 80a vom 22/8. 1926, ausg. 3/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 548 810; C. 1932. II. 913.) HEINRICHS.

Louis Bernhard Otto, Thonberg, *Feuerfeste Massen*. Gebrannte Tone, wie z. B. Schamotte, werden mit einer nichtplast. M., wie Feldspat, Dolomit unter Zugabe von Sulfatlauge oder Melasse mechan. geformt u. bei einer Temp. gebrannt, bei der die nichtplast. Zusätze erweichen. Z. B. wird ein Gemisch von 90% Schamotte, 6% Feldspat u. 4% Sulfatlauge nach Formung auf 1300—1400° erhitzt. (Tschechosl. P. 35 289 vom 5/4. 1929, ausg. 25/2. 1931.) SCHÖNFELD.

Hartford Empire Co., Hartford, V. St. A., *Herstellung von Schamotte*. Die zur Herst. von Schamotte dienenden Rohstoffe werden gemischt, die Mischungen gemahlen u. unter einem Druck von zweckmäßig 15 kg je qcm durch ein Sieb gepreßt, welches mindestens 80 Maschen je qcm enthält. Die erhältlichen (gebrannten) Erzeugnisse besitzen sehr geringe Porigkeit. (Holl. P. 27 352 vom 30/5. 1929, ausg. 15/8. 1932.) KÜHLING.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung eisenhaltiger Sintermagnesia* durch Auslaugen des CaO aus gebranntem Dolomit u. gegebenenfalls Zusatz von Fe₂O₃ u.

Brennen der M., dad. gek., daß zum Auslaugen des CaO die in der Solvay-Sodaindustrie anfallenden ammonsalzhaltigen Ablaugen verwendet werden. — Die Erzeugnisse dienen zum Auskleiden von Retorten für die Gewinnung von Fe. (D. R. P. 553 138 Kl. 80b vom 13/8. 1929, ausg. 22/6. 1932.) KÜHLING.

Scheidhauer & Gießing Akt.-Ges., Bonn, Herstellung eines feuerfesten Mörtels nach Patent 553 395, dad. gek., daß die Stoffe, welche die Überführung von Ton oder Kaolin in einen Gießschlicker bewirken, erst mit dem Anmachwasser dem trockenen Mörtelgemisch zugegeben werden. — Es wird gute Verteilung der Mörtelmischung unter geringem Arbeitsaufwand erzielt. (D. R. P. 554 455 Kl. 80b vom 31/7. 1927, ausg. 8/7. 1932. Zus. zu D. R. P. 553 395; C. 1932. II. 1955.) KÜHLING.

Pražská Úvěrní Banka, Prag, Bindemittel für Zement nach Tschechosl. P. 11 390 u. 24 968, gek. durch Zusatz von zermahlenem Glas (ausgenommen Wasserglas) im Gemisch mit gebranntem Ton u. gegebenenfalls von l. Kieselsäure enthaltenden Stoffen. (Tschechosl. P. 35 198 vom 18/1. 1929, ausg. 25/2. 1931. Zus. zu Tschechosl. P. 11 390.) SCHÖNFELD.

Silica Products Co., Kansas City, übert. von: Roy Cross, Kansas City, Herstellung eines bentonitartigen Produktes. Naturton wird mit ca. 5% seines Gewichts Na-Silicat u. mit ca. 3% seines Gewichts wenigstens eines anorgan. Salzes aus der Gruppe der Chloride des NH₄, Ca u. Ba vermischt. Das Prod. dient als Plastifizierungsmittel für Zemente o. dgl. (A. P. 1 873 296 vom 23/9. 1929, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

Mécanique Moderne & Anker Réunion, Nancy, Verfahren zur Behandlung von sintergebranntem und gemahlenem Zement oder ähnlichen Bindemitteln aus zusammengesetzten oder natürlichen Rohstoffen, dad. gek., daß man das aus einer Heißaufbereitung mit oder ohne Dämpfung kommende Gut in beheizten Reifesilos längere Zeit lagert. 3 weitere Ansprüche auf Einzelheiten der Bauweise des Silos. — Durch das Verf. nach der Erfindung soll die Reifezeit der eingelagerten Stoffe vermindert u. die Qualität der Stoffe verbessert werden. (D. R. P. 556 785 Kl. 80b vom 26/4. 1929, ausg. 15/8. 1932. F. Prior. 12/7. u. 11/9. 1928.) HEINRICHS.

S. A. Kanderkies Thoune, Schweiz, Imprägnieren von Gegenständen aus Zement oder Beton, z. B. von Baupfeilern etc., zum Zwecke, dieselben dauerhaft u. gegen Grundwasser unangreifbar zu machen, nach dem Trocknen durch Einbringen in eine Vakuumkammer, wo nach event. Erwärmen Steinkohlenteer oder Pech auf die Oberfläche gebracht werden, die unter dem Einfluß des Vakuums möglichst tief eindringen. Schließlich wird unter Erwärmen getrocknet. Dazu eine Abb. (F. P. 729 899 vom 18/1. 1932, ausg. 2/8. 1932. Schwz. Prior. 27/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

Hermann Salmang und Benno Wentz, Aachen, Verfahren zur Herstellung von Silicasteinen durch Formen u. Brennen von Gemischen aus kalkhaltigen Silicamassen u. Mineralisatoren, wie Alkaliverbb., MgO, Fe₂O₃ o. dgl., dad. gek., daß den Silicamassen neben etwa 2% Kalk noch tonerdefreie Alkaliverbb. u. Oxyde, wie Fe₂O₃, MgO u. dgl., oder diese Verbb. enthaltende Stoffe zugesetzt werden. — Bei Anwendung dieses Verf. wird es ermöglicht, die Umwandlung des Quarzes so weit zu vollziehen, daß der Silicastein ganz oder vorwiegend aus raumbeständigem Tridymit besteht, u. daß der Quarz überhaupt nicht, Cristobalit nur noch in geringer Menge enthält u. als Tridymitstein gelten kann. Die für die Haltbarkeit des Erzeugnisses schädlichen späteren Umwandlungen des Quarzes im Industrieofen fallen daher weg. (Vgl. F. P. 714 804; C. 1932. I. 1141). (D. R. P. 555 767 Kl. 80b vom 15/5. 1930, ausg. 27/7. 1932.) HEINR.

Hermann Salmang und Benno Wentz, Aachen, Verfahren zur Herstellung von Silicasteinen nach D. R. P. 555 767, dad. gek., daß das Brennen des verformten Gemisches bei Temp. unter 1250°, mindestens aber bei 1050°, erfolgt. — Bei derartig niederen Temp. geht die umwandelnde Wrkg. der alkalihaltigen Flußmittelschmelze nicht so weit, daß aller Quarz umgewandelt wird. Die Silicasteine enthalten also noch Quarz u. Cristobalit, was für viele Zwecke genügt. (D. R. P. 556 861 Kl. 80b vom 22/7. 1931, ausg. 15/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 555 767; vgl. vorst. Ref.) HEINRICHS.

Hermann Salmang und Benno Wentz, Aachen, Verfahren zur Herstellung von Silicasteinen, die vorwiegend aus Tridymit bestehen, nach D. R. P. 555 767, dad. gek., daß das Brennen des verformten Gemisches bei Temperaturen unter 1400°, aber mindestens bei 1250°, erfolgt. — Die Erfinder geben an, durch Vers. nachgewiesen zu haben, daß das Verf. gemäß dem Hauptpatent nur die vorstehend angegebenen Temp. anstatt 1400—1440°, wie sonst üblich, erfordert, um Silicasteine aus Tridymit herzustellen, die also Quarz u. Cristobalit gar nicht oder nur in geringen Mengen enthalten.

(D. R. P. 557 286 Kl. 80b vom 23/7. 1931, ausg. 20/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 555 767; vgl. vorvorst. Ref.)

HEINRICHS.

Burt, Boulton & Haywood Ltd., Balmain b. Sydney (Erfinder: **Thomas Ashurst**, New South Wales), *Herstellung von Straßenbaumaterial*, bestehend aus Stein- schlag, Sand oder Kies oder einem anderen Füllmittel u. aus bituminösem Material, in Form einer bituminösen Emulsion in einer Menge von 6 bis 9⁰/₁₀. Vgl. hierzu F. P. 701 934; C. 1931. II. 1337. Die festen Stoffe werden gemischt, worauf die Emulsion unter Umrühren aufgespritzt wird. Evtl. wird noch gleichzeitig W. aus einer Gieß- kanne beigegeben. Als Füllmittel sind weiterhin genannt Basalt, Kalkstein u. anderes zerkleinertes hartes Steinmaterial. (Aust. P. 2574/1931 vom 12/6. 1931, ausg. 3/3. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Frederick Oscar Warren Loomis und **Daniel Mackay Loomis**, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung eines Überzuges für Straßen auf bituminöser Grundlage* durch Aufbringen von so viel Öl, daß der Straßenbelag wasserfest wird. Darauf wird eine Asphalt- emulsion aufgebracht, die dann durch Rühren etc. in Bitumen u. W. ge- trennt wird, wobei sich eine gleichmäßige Schicht von Bitumen bildet; schließlich wird ein Füllmittel unter Anwendung von Dampf aufgespritzt. (Can. P. 291 632 vom 10/11. 1928, ausg. 30/7. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Soc. Electro-Cable, Frankreich, *Überzugsmittel für Straßen etc.*, bestehend aus 10—20⁰/₁₀ „Mexphalte“, 2—10⁰/₁₀ Guttaharz oder Abfalle von Gutta, die in Form einer wss. Emulsion angewandt werden, 1—5⁰/₁₀ Mineralöl, 3—15⁰/₁₀ Goudron, 10—30⁰/₁₀ Ton u. 30—60⁰/₁₀ W. (F. P. 729 941 vom 26/3. 1931, ausg. 3/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Donald Mc Knight Hepburn, Philadelphia, *Straßenüberzug*. Die Steine werden mit einem Bitumenüberzug versehen, wobei die Fugen frei bleiben. (Vgl. Can. P. 276 194; C. 1932. I. 1944.) (Can. P. 294 426 vom 25/10. 1927, ausg. 5/11. 1929.) M. F. M. „Kolloidchemie“ Studiengesellschaft m. b. H., Hamburg, **Johannes Benedict Carpzow**, Börnsen b. Hamburg-Bergedorf, **Martin Marck** und **Robert Lenzmann**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung bituminöser Massen, insbesondere für Straßenbau- zwecke*, dad. gek., daß Gemische aus Salz- oder Süßwasserschlick u. den Metallen Al, Ca, Si, Mn, Fe, Pb, Ti oder Mg, den Metalloiden C, S oder P oder deren Verb. mit bituminösen Stoffen vermergt werden. — Die so erhaltenen Massen wirken wasser- abstoßend, u. sie lassen sich entsprechend der Fließtemp. der bituminösen Stoffe gegebenenfalls im Gemisch mit Flugasche, Müllverbrennungs- oder Schlackenresten h. oder k. durch Gießen, Stampfen oder Walzen verarbeiten. Die Schlickstoffe ver- binden sich mit den Metallen, Metallverb. oder Metalloiden chemisorptiv, wirken so gesteinerkittend u. beeinflussen die bituminösen Kolloidstoffe insofern günstig, als sie deren Kondensation unter möglicher Erhaltung der Elastizität des bituminösen Kolloidstoffteilchens bewirken u. die Zusammenhangskraft begünstigen. Die Kiesel- verb. des Schlicks durchdringen in feinkristalliner Form die ganze M., u. wirken so verfestigend. (D. R. P. 557 374 Kl. 80b vom 21/8. 1928, ausg. 22/8. 1932.) HEINR.

Walo Bertschinger, Zürich, *Verfahren zur Herstellung eines Asphaltbelages mit einer gegenüber der Farbe des gewöhnlichen Asphaltes helleren Färbung*, dad. gek., daß ein pulveriges Aufhellungsmaterial verwendet wird, z. B. ein Metall- oder Glaspulver. Das Pulver, z. B. Aluminiumpulver, wird zweckmäßig auf den noch h. Asphalt vor oder nach dem Feststreichen oder Walzen desselben aufgestreut oder in denselben ein- gerieben. (Schwz. P. 153 742 vom 27/3. 1931, ausg. 16/6. 1932.) M. F. MÜLLER.

Richfield Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Wirt D. Rial**, Watson, V. St. A., *Gefärbte Überzugsmasse für zusammenhängende Oberflächen*, insbesondere *Straßenpflaster*, um dasselbe wasserdicht zu machen. Eine Mischung von W. mit Saur- schlamm, erhalten durch Behandlung eines auf Asphaltbasis gewonnenen Schmieröls mit H₂SO₄, wird mit verd. NaOH versetzt, bis ein Teil der Säure neutralisiert ist. Das sich bildende Na₂SO₄ wird entfernt u. erneut NaOH zugegeben, um den restlichen Säureanteil zu neutralisieren. Nach dem Dekantieren der Na₂SO₄-haltigen Fl. erhält man einen neutralisierten Schlamm, der zwecks Bldg. des Farbüberzuges mit verd. NaOH emulgiert wird. (A. P. 1 864 942 vom 5/7. 1928, ausg. 28/6. 1932.) ENGEROFF.

De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Befestigen von Ufer- böschungen*. Man bringt eine Asphaltmasse auf die aus Lehm u. dgl. bestehenden Böschungen auf. (Belg. P. 356 614 vom 14/12. 1928, ausg. 25/6. 1929.) ALTPEETER.

Poiron, Chaux, ciments, plâtre, bitumes et asphaltés. Paris: E. Malfère 1932. (312 S.) Br.: 20 fr.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Lenglen und Milhiet, *Die hygroskopischen Eigenschaften der Düngesalze und ihrer Gemische*. Deckt sich inhaltlich mit der C. 1932. II. 108 ref. Arbeit. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 826—35. März 1932.) L. WOLF.

A. Ssokolow, *Über das Studium der Wirkung von Düngemittelarten*. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 237—43.) SCHÖNFELD.

S. I. Wolfkowitzsch und A. P. Metalnikow, *Die Gewinnung von Thermophosphaten aus ischwaschischen Phosphoriten*. Es wurde der Einfluß des Verhältnisses Phosphorit: Soda u. der Abbrandtemp. auf den Übergang des Phosphorit- P_2O_5 in assimilierbare Form untersucht (der Phosphorit enthielt 22,44% P_2O_5 , 39,6% CaO). Ergebnisse: Günstigste Glühtemp. 1000—1100°, günstigste Beschickung 25 Teile Soda: 100 Teile Phosphorit. Es wurden Prodd. mit 10—21% citratlöslicher P_2O_5 erhalten. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 61—64.) SCHÖNFELD.

A. W. Wladimirow und D. W. Drushinin, *Über die Bedeutung der Mahlfeinheit von Kalksteinen*. Erörterungen über den Einfluß der Mahlfeinheit von Kalksteinen bei der Bodenkalkung. Je härter das Gestein, desto feiner muß die Vermahlung sein; Teile mit über 1 mm Durchmesser sind zu vermeiden. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 230—37.) SCHÖNFELD.

W. H. Mac Intire und G. A. Shuey, *Chemische Umsetzungen in Mischungen von Superphosphat mit Dolomit und Kalkstein*. Die Intensität u. der Verlauf der Umsetzung kann durch Best. der jeweils entwickelten CO_2 -Menge kontrolliert werden. Von Mischungen mit verschiedener Zus. wird nach feuchter u. trockener Lagerung der citronensäurel., citratl. u. wasserl. Anteil bestimmt. (Ind. engin. Chem. 24. 933 bis 941. Aug. 1932. Univ. of Tennessee Agricultural Experiment Station Knoxville.) SCHULTZE.

S. I. Aronowa, *Über das Mischen von Präzipitat mit Ammonnitrat*. Beim Lagern eines Gemisches von NH_4NO_3 u. techn. Präzipitat ($CaHPO_4 \cdot 2 aq$) findet nach Einw. von trockener oder feuchter Luft bei 20—60° ein prakt. zu vernachlässigender NH_3 -Verlust statt. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 252—55.) SCHÖNF.

S. S. Dragunow, *Zur Frage der Technologie der organischen Düngemittel*. Ein Torf (78,34% H_2O , 38,72% Zellstoff, 6,38% Bitumen, 12,28% Asche, 2,75% Gesamt-N) wurde nach Trocknen bei 50° auf 27,09% H_2O mit NaOH oder NH_3 extrahiert u. mit HCl gefällt. Die weitgehendste Extraktion der Huminsäure bewirkt 2%ig. NaOH; 2%ig. NH_3 extrahiert kaum die Hälfte der Huminsäure. Mit Zunahme der NH_3 -Konz. von 2—10% nimmt der N-Geh. der extrahierten Huminsäure zu. Die höchste Ausbeute an Huminsäure (31% N-Geh. = 6,3%) erhält man bei Extraktion des nicht getrockneten Rohstoffes. Bei Fällung der mit 10%ig. NH_3 extrahierten Huminsäure mit H_3PO_4 u. mit einem P_2O_5 -Auszug aus Wjatkaposphorit (13%) wurden Humate mit 26—23% l. P_2O_5 erhalten. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 158—62.) SCHÖNFELD.

F. T. Periturin, *Die Verwertung von Abgängen der Fischerei- und Tierfangindustrie für Düngezwecke*. Die Abfälle der Fischerei u. Abdeckerei (Fischmehl u. dgl.) sind wertvolle N- u. P-Dünger. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 134 bis 140.) SCHÖNFELD.

P. T. Reschetnikow, *Verwertung der Phosphatrückstände der Zundholzindustrie als Düngemittel*. Die Phosphatrückstände enthielten 11,45 (6,7%) P_2O_5 , davon 7,27 (2,24) citratl., 6,63 (1,30) in W. l.; Verss. an Hafer zeigten große Düngewirkg., ähnlich der von Superphosphat. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 1076—77.) SCHÖNFELD.

M. P. Schewelew, *Über den Zeitpunkt der Einführung von Mineraldüngern*. (Mitbearbeitet von O. I. Igumnowa.) Unters. über die Änderung der Minima in bezug auf N, P u. K während der Vegetationsperiode. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 1018—34.) SCHÖNFELD.

S. S. Jarussow, *Düngemittel auf gekalkten Böden*. Die Kalkung von Podsolböden ändert die Wirksamkeit von Mineraldüngern; unter den Bedingungen des Vegetationsverss. nimmt die Wirksamkeit von N-Düngern auf altgekalkten Böden im Vergleich zu nichtgekalkten Böden zu; diejenige der P-Dünger nimmt ab. Kalkung erhöht die Wirksamkeit von K-Düngern auf Podsolböden. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschai] 1931. 44—53.) SCHÖNFELD.

M. Popp, *Wird die Wirkung einer Kalidüngung durch die Anwesenheit von Humus gesteigert?* (Vgl. C. 1932. II. 1822.) Vegetationsverss. in Mitscherlichgefäßen mit einem schwach sauren, humusarmen Sandboden. Auf je 6 kg Boden! eines Gefäßes kamen 34,1 g, 72,5 g u. 145,0 g Natronhumat (hergestellt nach GERDES) mit u. ohne 2,0 g Kali (als K_2SO_4). An Hafer wurde im Mittel geerntet: ohne Humat 65,0 g, bei Humat ohne Kali 61,4 g, bei Humat mit Kali 73,0 g. Die Wrkg. des Kalis ließ sich durch Bödungung mit Natronhumat sehr deutlich steigern. (Ernährung d. Pflanze 28. 308 bis 311. 1/9. 1932. Versuchs- u. Kontrollstation der Oldenburg. Landwirtschaftskammer.)

SCHULTZE.

N. D. Smirnow, *Über die Möglichkeit einer Phosphoriteinwirkung auf Salzböden.* Es wurde festgestellt, daß Phosphorit die günstige Wrkg. auf den Ertrag auch in Ggw. von für die Pflanze schädlichen Konz. an l. Salzen beibehält u. die schädliche Wrkg. der Salze vermindert. (Düngung u. Ernte [russ.: $\text{Udobrenie i uroshai}$] 1931. 152 bis 158.)

SCHÖNFELD.

H. L. Richardson, *Die Wegführung von zugefügtem Stickstoffdünger aus Graslandböden.* Ammonsulfatgaben, die im ersten Frühling oder späten Herbst zu Wiesenböden gegeben wurden, waren nach 3 Wochen verschwunden. Die gleichen Gaben brauchten einige Wochen später nur noch 7 Tage u. im Spätfrühling nur 2 Tage bis zur völligen Assimilation. Eine N-Vorratsdüngung mit Ammonsulfat war auf dem untersuchten Boden nicht ratsam. (Nature 130. 96—97. 16/7. 1932. Rothamsted, Exper. Stat., Harpenden, Herts.)

SCHULTZE.

A. S. Tschernawin, *Versuche über die Düngung neuer technischer Kulturen.* Ergebnisse der Düngungsverss. an Tee, Reis, Soja, Ricinus usw. (Düngung u. Ernte [russ.: $\text{Udobrenie i uroshai}$] 1931. 167—74.)

SCHÖNFELD.

O. Nolte, *Die Düngung des Roggens und Hafers.* (Nach Düngeversuchen der DLG. von 1919—1931.) (Vgl. C. 1932. II. 592.) Statist. Zusammenstellung der durchschnittlich verabfolgten Menge an N-, K_2O -, P_2O_5 - u. CaO -Düngern sowie Stallung u. Jauche innerhalb der einzelnen Länder des Deutschen Reiches. Eine n. mineral. Volldüngung soll für Roggen 30—50 kg N, 30—40 kg P_2O_5 , 60—80 kg K_2O u. für Hafer 40—60 kg N, 20—30 kg P_2O_5 , 40—60 kg K_2O pro ha betragen. Die Nährstoffmengen ändern sich etwas je nach Stellung der Fruchtfolge u. mit Rücksicht auf die jeweilige Bodenart. (Fortschr. d. Landwirtsch. 7. 416—20. 15/8. 1932.)

SCHULTZE.

J. Edgar Walker, *Düngung von Kaffee und Tee im südlichen Indien.* Es werden verschiedene Düngergemische aus Natronsalpeter, Ammonsulfat, Ammonphosphat, Chlorkali, Knochenmehl, Guano, Superphosphat u. Erdnußkuchen in Vorschlag gebracht. Kaffee erfordert zur Erzielung eines hohen Bohnenertrages u. geringer Blattentw. ein Nährstoffverhältnis N: P_2O_5 : K_2O = 2: 3: 4; umgekehrt ist zur Förderung der Blattentw. beim Tee ein Nährstoffverhältnis N: P_2O_5 : K_2O = 1,75: 1: 1 erforderlich. (Fertiliser 17. 349—50. 31/8. 1932.)

SCHULTZE.

Nolč, *Zur Düngung von Ziersträuchern mit Handelsdünger.* Düngungsverss. (ungedüngt, Volldüngung, Düngung ohne Kali) zu wildem Wein, Jasmin u. Goldregen zeigten schon nach 2 Jahren sichtbare Erfolge. (Ernährung d. Pflanze 28. 256—58. 15/7. 1932. Staatl. Versuchsanstalten Prag.)

W. SCHULTZE.

I. de V. Malherbe, *Zweck und Aufgaben der Bodenkunde.* Zusammenfassende Darst. über die Entw. u. den augenblicklichen Stand der Bodenkunde, u. deren Forschungsstätten in den einzelnen Ländern. (South African Journ. Science 28. 23—31. 1931. Univ. of Stellenbosch.)

SCHULTZE.

H. Kuron, *Versuche zur Feststellung der Gesamtoberfläche an Erdböden, Tonen und verwandten Stoffen. V. Einige Bemerkungen zur Hysteresis der Wasseradsorption.* (IV. vgl. C. 1932. II. 1062.) Von den früher untersuchten Böden wird die Entwässerungskurve, die Rückentwässerungskurve u. die Wiederentwässerungskurve nach VAN BEMMELN aufgenommen, Berechnung der Hysteresis (d. i. der Adsorptionsrückgang durch Alterung u. die Adsorptionsbehinderung durch adsorbierte Luft). VI. unterscheidet zwischen umkehrbarer u. nicht umkehrbarer Hysteresis. Die untersuchten Bodenprofile zeigen deutliche Unterschiede bei der Best. dieser Werte. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde. Abt. A. 25. 179—87. 1932. Breslau, Agrikulturchem. u. Bakteriolog. Inst. d. Univ.)

W. SCHULTZE.

H. Kuron, *Adsorption von Dämpfen und Gasen an Böden und Tonen und ihre Verwendung zur Oberflächenermittlung dieser Stoffe.* (Vgl. vorst. Ref.) Von verschiedenen Böden u. Tonen wird mit einem volumetr. Meßverf. die CO_2 -Adsorption bestimmt. Es besteht Übereinstimmung zwischen CO_2 -Adsorption u. H_2O -Adsorption,

so daß angenommen werden kann, daß bei der H₂O-Adsorption keine Verwicklungen durch Quellung oder Capillarität auftreten u. die adsorbierte H₂O-Menge nur oberflächlich adsorbiert wird. Die verschiedene chem. Zus. der Proben drückt sich im Adsorptionsverlauf aus, wobei zwischen CO₂- u. H₂O-Adsorption immer weitgehende Übereinstimmung besteht. Durch Austausch mit Na-, K-, NH₄-, H-, Mg-, Ca- u. Ba-Salzen dargestellte Tone liefern verschiedene W.-Adsorptionskurven, die durch die Art der in austauschbarer Form vorliegenden Ionen beeinflusst werden. Der Verlauf der Adsorptionskurven wird auch durch den Geh. an organ. Substanz beeinflusst. Besprechung der bisher vorhandenen Formeln zur Oberflächenberechnung. Die aus der H₂O-Adsorption berechneten Oberflächenwerte stimmen in der Größenordnung mit den aus den Korngrößen errechneten Werten überein. (Kolloid-Beih. 36. 178—256. 25/8. 1932. Breslau, Agrikulturchem. u. Bakteriolog. Inst. d. Univ.)

SCHULTZE.

F. Sekera, *Neues über die Bodenfeuchtigkeit*. Schemat. Abbildungen von Bodencapillaren der 3 wichtigsten Bodentypen: Tschernosem, Podsol u. Solonetz. Der verschiedene Kationenbelag (Ca, H, Na) der Adsorptionskomplexe bedingt eine verschiedene Hydratisierung, durch die ein Teil des capillaren W. in seiner Beweglichkeit gehemmt wird, so daß zwischen freiströmendem Capillarwasser u. schwer beweglichem „Schwammwasser“ unterschieden werden muß, durch deren wechselndes Verhältnis zueinander die Wasserbelieferung der Pflanze oder die „Wasserergiebigkeit“ des Bodens bedingt wird. Verdunstungsverss. zur Best. der Wasserergiebigkeit. Der Wendepunkt der Verdunstungskurven bringt den Unterschied zwischen Capillarwasser u. Schwammwasser zum Ausdruck. Lockernde Bodenbearbeitung u. koagulierend wirkende Düngemittel (Kalk, Gips, Kalksalpeter) begünstigen die Wasserergiebigkeit, verdichtende Bodenbearbeitung, Humusanreicherung u. peptisierend wirkende Düngemittel (Kainit, Natronsalpeter) drosseln die Wasserergiebigkeit. Die Wasserergiebigkeit, welche zur Nährstoffbelieferung der Pflanze in enger Beziehung steht, ist bislang bei allen Nährstoffunters. nach NEUBAUER u. MITSCHERLICH wenig berücksichtigt worden. (Fortschr. d. Landwirtsch. 7. 366—70. 15/7. 1932. Wien, Inst. f. Biochemie, Techn. Hochschule.)

W. SCHULTZE.

F. Sekera, *Die Nutzbarkeit des Bodenwassers für die Pflanze. I. Fragestellung und Methodik*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wasserergiebigkeit verschiedener Bodentypen wird mit Hilfe eines Gipssaugers bestimmt, der aus CaSO₄-Semihydrat dargestellt wird. Die poröse Saugfläche wird 15—30 Min. mit dem zu untersuchenden Boden in Berührung gebracht u. die aufgenommene u. auf 1 qcm u. 1 Stde. umgerechnete W.-Menge als Wasserergiebigkeit bezeichnet. Bezeichnet man den Punkt, bei welchem die Wasserbelieferung der Pflanze durch den Boden aufhört, als den „krit. Wassergeh.“ des Bodens (*k*), so hat nur die Wasserergiebigkeit *E* oberhalb von *k* für die Wasserbelieferung Bedeutung, während die Wasserergiebigkeit *e* unterhalb von *k* als charakterist. Bodenkonstante gelten kann, die mit zunehmendem Tongeh. ansteigt u. durch Düngung, Irrigation usw. beeinflusst werden kann. Vergleichende Bestst. nach der „Schollenmethode“ von GRADMANN u. der „Filterstreifenmethode“. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde Abt. A. 26. 57—125. 1932. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. Biochemie.)

SCHULTZE.

Gabriel Bertrand und L. Silberstein, *Die Anwesenheit von mineralischen Schwefelverbindungen im Ackerland*. Ein n. Ackerboden, auf dem alle Pflanzen bei Topfverss. eingingen, lieferte, mit HCl versetzt, ein Gas, welches H₂S enthielt, woraus auf die Anwesenheit von Sulfiden geschlossen wird. (Compt. rend. Acad. Agriculture France 18. 769—72; Compt. rend. Acad. Sciences 194. 2097—2101. 29/7. 1932. Ann. Science agronom. Française 2. 454—58. Juli/Aug. 1932.)

W. SCHULTZE.

P. A. Kurtschatow, *Beiträge zur Kenntnis der Mineralphosphate des Bodens. I*. Im Boden ist keine an absorbiertes Ca gebundene H₂PO₄ enthalten. Entfernung des absorbierten Ca aus dem Boden ist ohne Einfluß auf die P₂O₅-Absorption. Bei stufenweiser Aciditätserhöhung des Bodens nimmt die Löslichkeit der Bodenphosphate ständig zu. Ein Unterschied der P₂O₅-Löslichkeitskurven von absorbiertes Ca u. Mg enthaltenden Böden u. von Böden, die kein Ca u. Mg enthalten, besteht nicht. Bei Anwendung der Methode der sukzessiven Behandlung mit 0,05 n. HCl wird die größte P₂O₅-Menge durch den ersten Extrakt ausgezogen. 0,05-n. HCl entzieht Tschernosem kein organ. P₂O₅. Die Löslichkeit der Bodenphosphate in Salzlsgg. ist äußerst gering. Ein mit l. Phosphat bearbeiteter Boden gibt an verd. HCl P₂O₅ u. R₂O₃ in Mengen ab, die genau einem RPO₄ entsprechen. Das Kation, das die Beweglichkeit des mineral. P₂O₅ im untersuchten Tschernosem bedingt, ist Al u. teilweise Fe. Ggw. von Ca₃(PO₄)₂

im Boden ist wenig wahrscheinlich. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroshai] 1931. 1058—67.) SCHÖNFELD.

I. de V. Malherbe, *Die freie Säure des Bodens und ihre praktische Bedeutung*. Besprochen werden die Best. der Bodenrk., Ursachen des Sauerwerdens, titrierbare Säure, Säureaustausch, hydrolyt. Säurebdg., Best. des Kalkbedarfs. Besondere Verhältnisse in den südafrikan. Böden (Tabellen). (South African Journ. Science 27. 253 bis 269. 1930. Stellenbosch, Univ.) GROSZFELD.

D. N. Prjanischnikow, *Über den Einfluß der Bodenreaktion auf das Wachstum von Pflanzen*. Die Beeinflussung des Pflanzenwachstums durch das pH des Bodens wechselt mit der Bodenart. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroshai] 1931. 53—61.) SCHÖNFELD.

P. Verchère, *Samenbehandlung vor der Aussaat*. Empfohlen werden nasse Beizung mit CuSO₄-Lsg. oder Formalin, sowie Trockenbeize mit Cu-Salzen. (Journ. Agricult. prat. 96. 205—06. 3/9. 1932.) GRIMME.

L. I. Kolzow, *Die Verwendung von Natriumbisulfid in der Unkrautbekämpfung*. Günstige Ergebnisse bei der Unkrautbekämpfung durch NaHSO₃-Lsgg. oder trockenes NaHSO₃. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroshai] 1931. 74.) SCHÖNFELD.

D. O. Wolfenbarger, *Spritzversuche zu Kartoffeln auf Stalldüngland*. Spritzvers. mit einer Bordeauxmischung, Calciumarsenat + Bordeauxmischung u. Bleiarsenat + Bordeauxmischung. Die höchsten Erträge lieferte Bleiarsenat + Bordeauxmischung. Die Beschädigungen, welche die Pflanzung beim Bespritzen durch Pferd u. Tankwagen erleidet, werden durch die erzielten Mehrerträge erheblich übertroffen. (Journ. econ. Entomology 25. 647—49. Juni 1932. Ithaca.) SCHULTZE.

L. Ravaz, *Kalkbrühen. Verbrennungen*. Winke für die Herst. einwandfreier Brühen. Vorteile u. Nachteile bei ihrer Verwendung, Angaben über das Auftreten von Rebkrankheiten u. ihre Bekämpfung. (Progrès agricole viticole 97 (49). 569—76. 12/6. 1932.) GRIMME.

D. E. Bullis, *Vergleich des Oxydationsverlaufes von flüssigem Kalkschwefel und Lösungen von trockenem Kalkschwefel*. (Vgl. C. 1932. II. 592.) Die Oxydation hängt ausschließlich ab vom Geh. an Calciumpolysulfid. Aktivschlamm begünstigt kaum den Oxydationsverlauf. (Journ. econ. Entomology 25. 922—28. Aug. 1932. Corvallis [Oregon].) GRIMME.

R. H. Carter, *Ein Calciumfluorsilicatgemisch ist kein Calciumfluorsilicat*. Vf. beschreibt die Darst. von CaSiF₆·2H₂O in 98%ig. Reinheit. Die Calciumfluorsilicatgemische, welche zumeist für die Schädlingsbekämpfung benutzt werden, sind Abfallprodd. aus der Phosphorsäurefabrikation u. weisen im Durchschnitt folgende Zus. auf: 16,4% Ca, 11,6% F, 27,3% P₂O₅, 18,2% F₂O₃ + Al₂O₃. (Journ. econ. Entomology 25. 707—09. Juni 1932. Washington, Insecticide Division, Bureau of Chemistry and Soils.) SCHULTZE.

R. E. Barrett, *Relative Giftigkeit einiger Bestäubungsmittel für Carpopapsa pomonella*. Ba-Fluorsilicat u. synthet. Kryolith erwiesen sich als sehr wirksam zur Bekämpfung der Walnußmotte. (Journ. econ. Entomology 25. 859—63. Aug. 1932.) GRI.

André Meyer, *Verwendung von Farbstoffen und verschiedenen organischen Substanzen bei der Bekämpfung von parasitären Krankheiten*. (Chim. et Ind. 28. 263—66. Aug. 1932. — C. 1932. II. 915.) GRIMME.

André Meyer, *Untersuchungen über die Verwendung von Farbstoffen und 8-Oxychinolin im Kampfe gegen Pilzkrankheiten der Rebe*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über neuere Ergebnisse mit der Verwendung von Farbstoffen. Die Unters. wurden auch auf Oxychinolinsulfat (Chinosol) ausgedehnt, welches in Konz. von 1:6000 sehr wirksam war. (Rev. Viticulture 77 (39). 117—20. 25/8. 1932.) GRIMME.

F. L. Campbell, *Vorversuche über die Giftigkeit gewisser Teerfarben für die Seidenraupe*. Malachitgrün, Safranin, Brillantgrün u. Krystallviolett erwiesen sich als sehr giftig sowohl als Fraßgift, als auch bei Injektion. Man verwendet sie am besten in Mischung mit Pb- u. Ca-arseniat in starker Verd. mit Tonsubstanz, z. B. Bentonit. (Journ. econ. Entomology 25. 905—13. Aug. 1932. Takoma Park [Ma.J.]) GRIMME.

C. B. Gnadinger und **C. S. Corl**, *Einfluß der Lagerung auf Pyrethrumblumen*. Frisch gemahlene Pyrethrumblumen verloren im ersten Jahr 30—43,6% ihres Pyrethringeh. Mit diesem Schwund ging die Abnahme der Giftwrkg. gegenüber Fliegen (*Musca domestica*) einher. Auch in verlöteten u. evakuierten Zinnbüchsen traten bei längerer Lagerung noch beträchtliche Verluste auf. (Ind. engin. Chem. 24. 901—03. Aug. 1932.) SCHULTZE.

Joseph M. Ginsburg und J. B. Schmitt, Vergleich zwischen Rotenon und Pyrethrin als Kontaktinsektizide. Derrisextrakt u. Reinrotenon waren in starker Verd. entschieden giftiger gegenüber Blattläusen als gegenüber Honigbienen. Bei Pyrethrumextrakt liegen die Verhältnisse umgekehrt. (Journ. econ. Entomology 25. 918—22. Aug. 1932.) GRIMME.

Henry H. Richardson, Vorläufige Untersuchung über die insekten-schädliche Wirkung von Pyrethrin, Nicotin und Rotenon bei der Bekämpfung der roten Spinnmilbe des Gewächshauses. Pyrethrin wurde dargestellt aus Chrysanthemum cinerariacolorum, Rotenon aus Derris elliptica. Die Bekämpfung der Spinnmilbe (Tetranychus telarius) mit diesen Extrakten hatte wenig Erfolg, wenn keine Benetzungsfüssigkeiten benutzt wurden. Bei Verwendung einer Lsg. von 0,25% ig. ölsaurem Kali genügten zur Erreichung der Giftwrkg. Zusätze von 0,02% Rotenon oder Pyrethrin u. 0,66% Nicotin. Durch Benützung von sulfuriertem Ricinusöl als Benetzungsfüssl. wurden ähnliche Erfolge erzielt. (Journ. econ. Entomology 25. 592—99. Juni 1932.) SCHULTZE.

Charles H. Richardson und Louise E. Haas, Die relative Giftigkeit von Pyridin und Nicotin in Gasform gegenüber Tribolium confusum Duval. Bei 25° ist Nicotin ungefähr 31-mal so giftig wie Pyridin. Im Original Beschreibung eines prakt. App. zur Herst. eines Gasstromes mit bestimmter Konz. (Iowa State College Journ. Science 6. 287—98. April 1932.) GRIMME.

H. Zillig, Ein Zusatz von Nicotin und Schmierseife zu Kupferkalkbrühe in den üblichen Mengen wirkt nicht reifeverzögernd. Sämtliche Verss. haben gezeigt, daß ein Zusatz von 1,5% Tabakextrakt oder 0,15% Rohnicotin u. 0,15% Cotton- oder Leinölschmierseife zu 1- bzw. 1,5% ig. Kupferkalkbrühe bei einmaliger Bespitzung gegen den Heuwurm u. 1—2-maliger Bespitzung gegen den Sauerwurm nicht reifeverzögernd auf die Trauben wirkt. (Weinbau u. Kellerwirtschaft 11. 59—64. 7/4. 1932. Berncastel-Cues.) GRIMME.

F. Z. Hartzell, P. J. Parrott und L. R. Streeter, Untersuchungen mit Spritzflüssigkeiten aus Teerdestillaten. Verss. mit 10% ig. Emulsionen, die aus verschiedenen im Handel befindlichen Teerderivaten hergestellt wurden, lieferten bei der Bekämpfung von Anuraphis roseus, Aspidiotus perniciosus, Psylla pyricola u. Lepidosaphes ulmi gute Erfolge. (Journ. econ. Entomology 25. 607—13. Juni 1932. Geneva, New York Agricultural Experiment Station.) SCHULTZE.

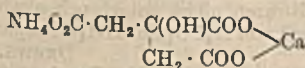
W. S. Hough, Die Wirksamkeit von Spritzflüssigkeiten aus Teerdestillaten bei der Bekämpfung von Aspidiotus perniciosus und Chionaspis furfura Fitch. 1—15% ig. Emulsionen von mehreren Handelssorten zeigen verschiedene Giftwrkg., die mit der Giftwrkg. einer 3% ig. Petroleumemulsion verglichen wird. (Journ. econ. Entomology 25. 613—17. Juni 1932. Virginia Agricultural Experiment Station.) SCHULTZE.

Jesse R. Green, Chemische und physikalische Eigenschaften von Petroleumspritzölen. Best. von Viscosität, Flammpunkt, Brennpunkt, Emulgierbarkeit, Oberflächen-spannung, sulfonierbarem Anteil, Geh. an Schwefel u. Stickstoff, Bromabsorption u. pr-Konz. Die schädliche Wrkg. der verschiedenen Sorten wird an Gerstenpflänzchen, Bohnen u. Apfelblättern geprüft. Die schädlichen Wrkg. sind nicht einheitlich. Sie nehmen allgemein zu mit dem Anwachsen des sulfonierbaren Anteils, des Schwefelgeh., der Bromabsorption u. der Emulgierbarkeit. (Journ. agricult. Res. 44. 773—87. 15/5. 1932. Montana, Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

C. A. Browne, Spezielle Anwendungen agrikulturchemischer Analysemethoden. (Journ. Assoc. official agricult. Chemists 15. 112—18. 15/2. 1932.) LINSER.

M. D. Bachulin, Die Bestimmung der Düngemittelart durch qualitative Reaktionen. Übersichtliche u. tabellar. Darst. der qualitativen Analyse der Düngemittel. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschaj] 1931. 255—62.) SCHÖNFELD.

S. S. Dragunow, Die Löslichkeit von phosphorsauren Salzen in Ammoncitrat. Beitrag zur Best. der citratlöslichen P₂O₅ in Boden. Die Lsg. von CaHPO₄ · 2H₂O in NH₄-Citrat (PETERMANN-Reagens) enthält auf 1 Mol. CaO 14 Moll. Citronensäure. Der Nd. scheint laut Analyse aus Ca₃(PO₄)₂ zu bestehen. Volle Lsg. von Ca(OH)₂ im Reagens tritt beim Verhältnis CaO: Citrat = 1:4 ein. Aus der Lsg. wurde das Komplexsalz durch Zusatz von A. ausgefällt. Das Salz enthielt 20,8% CaO, 5,26% N u. 25,0% C u. dürfte der nebenst. Formel entsprechen. Ggw. von größeren Mengen PO₄ verursacht die Ausfällung des gebundenen Ca als Ca₃(PO₄)₂. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschaj] 1931. 269—73.) SCHÖNFELD.



M. L. Tschepelzewski und S. I. Posdnjakowa, *Acidimetrische Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaten*. (Vgl. C. 1932. II. 254.) Die Oxalalmethode von KOLTHOFF ist als eine Schnellmethode anzusehen, ihre Genauigkeit ist nicht groß. Sie eignet sich zur orientierenden Analyse von Superphosphaten u. Apatiten u. von Prodd. mit kleinem P₂O₅-Geh. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschaj] 1931. 262—69.) SCHÖNFELD.

N. N. Ssolowjewa, *Elektrometrische Bestimmung von Mangan in Phosphoriten*. Die Methode von ERICH MÜLLER wurde mit Erfolg zur Mn-Best. in Phosphoriten angewandt. In der Genauigkeit entspricht sie der colorimetr. Methode von WALTERS. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroschaj] 1931. 1092—93.) SCHÖNFELD.

Th. Arnd, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs nitrathaltiger Düngemittel*. Vf. greift auf sein in Ztschr. angew. Chem. 30 [1917] 169 mitgeteiltes Verf. zur Best. des N salpeter- u. salpetrigsaurer Salze zurück, das auf der Red.-Kraft einer Legierung von Cu u. Mg in MgCl₂-Lsg. beruht. Es wird beschrieben, wie man statt der Cu-Mg-Legierung verkupferten Zn-Staub benutzen kann. Die Verkupferung des Zn-Staubes erfolgt entweder in der zu untersuchenden Lsg. selbst; in diesem Falle wird der Lsg. vor dem Zusatz des Zn-Staubes CuCl₂ zugegeben. Oder es wird durch Zugabe von Zn-Staub in CuCl₂-Lsg. verkupfelter Zn-Staub hergestellt, der, durch Abfiltrieren u. Trocknen gebrauchsfertig gemacht, der zu untersuchenden Salpeterlsg. zugefügt wird. (Angew. Chem. 45. 22—23. 2/1. 1932. Bremen, Preuß. Moor-Vers.-Stat., Lab. II.) DÜSING.

C. S. Piper, *Die Bestimmung von Natrium durch Fällung des Tripelsalzes Natrium-uranilmagnesiumacetat*. Na-Bestst. nach KAHANE, BARBER u. KOLTHOFF als Na₂(UO₂)₂Mg(CH₃COO)₆·8 H₂O in Ggw. verschiedener Mengen Ca-, Ba-, K- u. NH₄-Chlorid u. MgSO₄. Gute Übereinstimmung bei niedriger Konz. Die Methode eignet sich auch zur Best. von austauschfähigem Na. (Journ. agricult. Science 22. 676—87. Juli 1932. Waite Agricultural Research Inst. Univ. of Adelaide.) SCHULTZE.

G. Barbier, *Über die Mikrobestimmung des Kaliums in Bodenextrakten*. Vf. empfiehlt K₂O als Kaliumkobaltinitrit zu bestimmen. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 836—40. März 1932.) L. WOLF.

J. R. Stear, *Schaumethode zum Vergleich der Giftigkeit von Kontaktgiften*. Der App. ist leicht aus einem Glaszylinder, einer Petrischale u. einem Gebläse herstellbar. Näheres aus der Figur des Originals. (Journ. econ. Entomology 25. 929—30. Aug. 1932. Ligonier [Pa.]) GRIMME.

Hoesch-Köln Neuessen A.-G. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Deutschland. *Verarbeiten von Thomasschlacke o. dgl.* Die Schlacken werden mit einer zuvor durch Vers. bestimmten Menge Säure oder sauren Salzlauge behandelt, wobei ein großer Teil des Ca-Geh., sowie der anderen bas. Bestandteile gel. wird, ohne daß die SiO₂ bzw. die metall. oder P-Bestandteile angegriffen werden. Zweckmäßig verwendet man HNO₃ u. leitet in die erhaltene Lauge von Ca(NO₃)₂NH₃ u. CO₂ bzw. (NH₄)₂CO₃ oder NH₄HCO₃ ein. Gegebenenfalls wird die Ca(NO₃)₂-Lauge mit (NH₄)₂SO₄ versetzt. (F. P. 726 186 vom 12/11. 1931, ausg. 24/5. 1932. D. Prior. 12/11. 1930.) DREWS.

International Agricultural Corp., New York, übert. von: **Harry R. Bates**, Atlanta, *Düngemittel*. Superphosphate oder andere saure Phosphate werden in zerkleinertem Zustand mit fl. oder wss. NH₃ in Berührung gebracht. Das NH₃ wird hierbei den durch einen Raum fallenden Phosphatteilchen entgegen geführt. (A. P. 1 872 024 vom 5/4. 1929, ausg. 16/8. 1932.) DREWS.

Oberphos Co., Baltimore, übert. von: **Beverly Ober und Edward Hyatt Wight**, Baltimore, *Phosphathaltige Düngemittel*. Gemahlene Rohphosphate werden bei regelbaren Überdrucken u. Temp. mit ansäuernd wirkenden Stoffen, wie einer starken Mineralsäure u. ihrem NH₄-Salz, unter Rühren behandelt, bis die Hauptmenge des P-Geh. des Phosphates in nutzbarer Form vorliegt. Alsdann wird nach der Aufhebung des Druckes kristallisiert u. getrocknet, wobei das Rühren nicht unterbrochen wird. Zweckmäßig verwendet man zum Aufschluß ein Gemisch von H₂PO₄ mit NH₄-Phosphat. (A. P. 1 871 195 vom 19/9. 1929, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Mack D. Broadfield, Valdosta, *Gewinnung von Superphosphaten*. In einer mit Rührarmen versehenen Mischtrommel werden abgemessene Mengen von gepulvertem Rohphosphat mit abgemessenen Mengen von Säure versetzt. Aus diesem App. gelangen die Rk.-Prodd. mittels eines endlosen Transportbandes zu einer Zerkleinerungs-

anlage u. von hier zum Lagerraum. Die kontinuierlich arbeitende Anlage wird in konstruktiven Einzelheiten näher beschrieben. (A. P. 1870 278 vom 4/1. 1930, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Mack Dean Broadfield, Valdosta, *Herstellung von Superphosphat*. Die durch die Einw. von H_2SO_4 auf Phosphatgestein erhaltene, noch w. Rk.-Masse wird durchgeknetet, so daß die in der M. vorhandenen Gase ausgetrieben werden. Das Endprod. wird auf diese Weise verbessert. (A. P. 1871 416 vom 27/1. 1931, ausg. 9/8. 1932.) DREWS.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Hermann Oehme, Deutschland, *Herstellung eines Phosphor und Stickstoff enthaltenden Düngemittels*. Die sauren Zersetzungsp. von Ca-Phosphaten werden fortlaufend mit NH_3 behandelt. Man erhält auf diese Weise unmittelbar ein feinkörniges, trocknes Prod. (F. P. 726 984 vom 27/11. 1931, ausg. 10/6. 1932. D. Prior. 28/11. 1930.) DREWS.

Edouard Urbain, Frankreich, *Herstellung von Düngemitteln*. Das im F. P. 714227 beschriebene Verf. wird dahin abgeändert, daß als Ausgangsstoff ein Gemisch von $(NH_4)H_2PO_4$ mit anderen Salzen dient; ein derartiges Gemisch erhält man z. B., wenn man zu Monocalciumphosphat die theoret. Menge $(NH_4)_2SO_4$, sowie MgO hinzugebt. Man gelangt so zu $CaSO_4$ u. $(NH_4)H_2PO_4$, welches mit dem MgO die entsprechende Mg-haltige Verb. ergibt. Führt man das Verf. nur mit der unbedingt nötigen Menge von W. durch, so erhält man unmittelbar ein trocknes u. leicht pulverisierbares Düngemittel. (F. P. 40 209 vom 15/11. 1930, ausg. 7/6. 1932. Zus. zu F. P. 714 227; C. 1932. I. 1145.) DREWS.

Edouard Urbain, Frankreich, *Herstellung eines Düngemittels*. Man läßt H_2SO_4 auf Tricalciumphosphat unter den in der Superphosphatfabrikation üblichen Bedingungen einwirken. Bevor die Rk.-Masse anfängt zu gerinnen, gibt man $(NH_4)H_2PO_4$ u. MgO hinzu, so daß man unmittelbar ein trocknes u. pulverförmiges Prod. erhält. (F. P. 40284 vom 4/11. 1930, ausg. 8/6. 1932. Zus. zu F. P. 709225; C. 1931. II. 2501.) DREWS.

Georges Pirlet, Belgien, *Herstellung eines kiesel säurehaltigen Düngemittels*. Das Rk.-Prod. zwischen Hochofenschlacke o. dgl. u. einer oder mehreren Säuren, wie HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 , wird mit $(NH_4)_2CO_3$ behandelt. Statt des letzteren können auch NH_3 u. CO_2 benutzt werden. (F. P. 727 919 vom 7/12. 1931, ausg. 27/6. 1932. Belg. Prior. 3/12. 1931.) DREWS.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

W. S. Gulin, *Zur Frage der Verarbeitung von zusammengesetzten, mehrere Metalle enthaltenden uralschen Erzen*. Es wird vorgeschlagen, die Erze nicht einer Flotation zu unterwerfen, sondern nach Zerkleinerung in pulverförmigem Zustande zu schmelzen. Die wirtschaftlichen Vorteile eines solchen Verf. werden besprochen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 1931. 1628—32.) KLEVER.

S. M. Jassjukewitsch, *Flotiermittel*. Übersicht der amerikanischen Flotationsverf. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 1931. 719—38.) SCHÖNFELD.

Gyula Svehla, *Die Bedeutung der heutigen Erzröstungsverfahren vom Standpunkt des Hochofenbetriebes*. Es wird gezeigt, daß die prakt. Erfahrung, wonach die Fe_2O_3 -führenden Erze im Hochofen leichter reduzierbar sind als die FeO- oder Fe_3O_4 -führenden, im Zusammenhang mit der indirekten Red. eine thermochem. Grundlage hat. (Bányászati és Kohászati Lapok 65. 280—87. 4/7. 1932. Ózd [Ungarn].) SAILER.

E. C. Wentz, „*Hypernik*“-*Anwendungsmöglichkeiten und deren Grenzen*. Es wird untersucht, welchem magnet. Material der Vorzug zu geben ist, Si-Stahl oder Hypernik. Spielen die Kosten einer Anlage eine untergeordnete, Gewicht u. Raum dagegen eine wichtige Rolle, so ist mit Vorteil Hypernik zu wählen, das gegenüber dem Si-Stahl den einzigen Nachteil des höheren Preises hat, aber weniger Raum braucht u. weniger wiegt. Andere Vorteile besitzt es gegenüber Si-Stahl nicht. (Electric Journ. 29. 227—29. Mai 1932.) DÜSING.

C. W. Mac Gregor und F. R. Hensel, *Der Einfluß von Stickstoff im Flußstahl auf die Möglichkeit zur Entdeckung von Kraftwirkungsfiguren*. Es werden einige mechan. Bedingungen erwähnt, deren Einhaltung notwendig ist zum erfolgreichen Sichtbarmachen von Kraftwirkungsfiguren durch Ätzung. Ätzprüfungen an Materialien mit verschiedenen N-Gehh. zeigen, daß die Materialien mit höheren N-Gehh. die Kraftwirkungsfiguren nach dem Ätzen besser erkennen lassen. Zwei Methoden werden beschrieben zur künstlichen Einführung von N in die Oberflächenschichten zwecks

besserer Sichtbarmachung der Ätzfiguren. (Journ. Rheology 3. 37—52. Jan. 1932. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Lab.) DÜSING.

D. Faggiari, *Innere Spannungen in gehärteten und vergüteten Stahldrähten*. Vf. verfolgt röntgenograph. die Vergütung gehärteter Stähle bei verschiedenen Temp. Die Red. der inneren Spannungen erreicht binnen 30 Min. bei 250° 19%, bei 325° 37%, bei 400° 63%, bei 500° 82%, bei 650° 100%. Die Dauer der Vergütung ist von Einfluß auf den erreichten Vergütungsgrad, z. B. wird innerhalb von 10 Min. bei 250° noch keine Vergütung erzielt, die über die Fehlergrenzen der Unters. hinausgeht. (Metallurgia Italiana 24. 637—42. Aug. 1932. Sesto S. Giovanni u. Mailand, Techn. Hochsch., Inst. f. Elektroch. u. physik. Chemie.) R. K. MÜLLER.

A. Orefice, *Über die Brüche von Spiralfedern*. Die Haltbarkeit von Spiralfedern ist nahezu proportional der Zugfestigkeit, dem Torsionsmodul u. der Zahl der Windungen. Vf. untersucht den Einfluß der krit. Synchronisierungsgeschwindigkeit u. die maximale Arbeitsleistung unter besonderer Berücksichtigung der Ventilfedern in Motoren. (Metallurgia Italiana 24. 643—45. Aug. 1932.) R. K. MÜLLER.

G. A. Smart, *Über Fehler in großen Schmiedestücken*. Zusammenfassende Übersicht über das Auftreten von Lunker u. Gasblasen, ferner über die Rotbrüchigkeit, endlich über die Erscheinung von Fehlstellen (ghosts) in großen Schmiedestücken. Die Ursachen u. Vermeidung der letzteren Erscheinung werden eingehend erörtert. Weiterhin werden dann der Schmiedevorgang u. die hierbei auftretenden Fehler im einzelnen besprochen. Außerdem wird auf die Wärmebehandlung der geschmiedeten Stähle eingegangen. (Heat Treating Forging 17. 759—62. 775. 872—75. 1038—41. 1048. 1107 bis 1110. 1117. 1931.) EDENS.

N. P. Assejew, K. F. Beloglasow und H. S. Greiwer, *Über die Ammoniak-hydrometallurgie der Permschen Kupfersandsteine*. Es wurde versucht, das Cu aus Cu-Sandstein mit 1,88 u. 1,33% Cu mittels wss. NH₃ auszulaugen, nach dem von SCHOTT (Metall u. Erz 1922. 115) beschriebenen Verf. Je nach den Eigg. des Erzes u. den Auslaugbedingungen schwankte das Ergebnis in weiten Grenzen. Das im Kalkzement fein zerstreute Cu läßt sich nur schwer mit NH₃-Lsgg. aufarbeiten. Die Auslaugung ist viel geringer als beim H₂SO₄-Verf. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 703—12.) SCHÖNFELD.

Georg Eger, *Die heutige Praxis der Kupferelektrolyse*. I. Vf. schildert die histor. Entw. des Cu-Raffinationsverf. u. den techn. Aufbau moderner Raffinationsbetriebe. (Chem.-Ztg. 56. 449—51. 8/6. 1932. Berlin-Charlottenburg.) DÜSING.

Georg Eger, *Die heutige Praxis der Kupferelektrolyse*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. teilt an Hand von Photographien u. schemat. Skizzen weitgehende Einzelheiten der modernen Cu-Raffinationsanlage der Zinnwerke Wilhelmsburg mit. (Chem.-Ztg. 56. 470—72. 15/6. 1932. Berlin-Charlottenburg.) DÜSING.

Georg Eger, *Die heutige Praxis der Kupferelektrolyse*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt an Hand von Photographien die verschiedenen Arbeitsweisen bei der elektrolyt. Gewinnung des Cu mit Hilfe unl. Anoden. (Chem.-Ztg. 56. 490—91. 22/6. 1932. Berlin-Charlottenburg.) DÜSING.

S. N. Baraboschkin, *Temperaturregime der Magnesitfutter von Konvertern*. Es werden die Gründe der frühzeitigen Zerstörung von Magnesitfuttern von Cu-Konvertern untersucht, als Ursache wird ein mangelhaftes Temp.-Regime gefunden. Als günstigste Arbeitstemp. erwies sich die Temp. von 1150 bis 1200°. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 1605—27.) KLEVER.

S. L. Danilow und F. A. Abramow, *Die Nikitowka-Quecksilberlagerstätten*. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 763—76.) SCHÖNFELD.

A. W. Ssibilew, *Die Anwendung von Aluminium und seinen Legierungen*. Zusammenstellung der Anwendbarkeit des Al u. seiner Legierungen in der Technik. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 1672—98.) KLEVER.

L. E. Miller, *Über „Ferran“*. Schilderung der Eigg. des „Ferran“ benannten Ferroaluminium-Bimetalls u. Verss. zu seiner Darst. mit russ. Rohstoffen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1932. 360—69.) SCHÖNFELD.

Max Widemann, *Die Durchlässigkeit von Kupfer, Aluminium und Blei für gefilterte heterogene Röntgenstrahlen*, ermittelt unter Benutzung der photographischen Indication. Nach kurzer Anführung der die Durchlässigkeit der Metalle für gefilterte heterogene Röntgenstrahlen bedingenden Faktoren werden die durch prakt. Verss. mit photograph. Indication ermittelten b-Werte für Cu, Al u. Pb in graph. Darst. (als Funktion

der Dicke in cm) gegeben. b = Bestrahlungswerte in $m A \times \text{sek}$, die zur Erzielung eine bestimmten photograph. Schwärzung S erforderlich sind. Die Nutzenwendung der Diagramme wird in einigen Beispielen veranschaulicht. (Metall-Wirtschaft 11. 383 bis 386. 8/7. 1932. Berlin, Eisenhüttenmann. Inst. d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

H. Hencky, *Ein einfaches Modell zur Erklärung der Verfestigung von polykristallinen Metallen*. Die bei polykristallinen Metallen beobachtete mechan. Verfestigung ist auch im elast. Zustand vorhanden, aber sie wird hier verdeckt durch den verhältnismäßig hohen Wert des Schermoduls. Ein einfaches Mikrostrukturmodell wird beschrieben u. statist. behandelt. An diesem Modell lassen sich alle Erscheinungen, die man nach Zug- u. Druckbeanspruchungen beobachten kann, veranschaulichen. Es erklärt den BAUSCHINGER-Effekt u. die nach einer plast. Verformung beobachtbare Härte. (Journ. Rheology 3. 30—36. Jan. 1932. Mass. Inst. of Technology.) DÜSING.

W. H. Bassett und **C. J. Snyder**, *Die Vorbereitung von Kabelschutzblei und -bleilegerungen zur mikroskopischen Untersuchung*. Bei der Vorbereitung von Proben von Pb u. Pb-Legierungen ist vor allem darauf zu achten, daß nicht durch mechan. Einw. Strukturveränderungen hervorgerufen werden. Man kann durch Schneiden mit einem Mikrotom oder auch durch vorsichtiges Feilen u. Polieren die Oberfläche vorbereiten. Darauf folgt Ätzen mit je nach der Zus. des Kabelschutzmantels verschiedenen Ätzmitteln, wie Salpeter-Essigsäurelsg. oder elektrolyt. Ätzung mit $HClO_4$ für Handels-Pb u. Pb-Sn-Legierungen mit etwa 3% Sn, Salpeter-Essigsäurelsg. mit Glycerin für Pb, Pb-Sn- u. Pb-Sb-Legierungen, 50%ig. $CH_3COOH + H_2O_2$ für Pb-Sb- u. Pb-Ca-Legierungen usw. Die notwendigen Vergrößerungen betragen das 5—500-fache, je nachdem größere Flächen oder Einzelheiten untersucht werden sollen. Aufnahmen können bei schwacher Vergrößerung ohne Filter, bei starker Vergrößerung mit Farbfilter u. panchromat. Platten gemacht werden. Die eigentliche Unters. erstreckt sich auf Blasen, oxyd. Einschlüsse, Ablätterungen, auf die Qualität der Schweißnahte u. die Korngröße. (Metal Ind. [London] 41. 271—74. 16/9. 1932.) WORCKEL.

Norman F. Hindle, *Korrosionsbeständige Nichteisenmetallgußstücke*. Beschreibung der Einrichtung einer Metallgießerei für korrosionsbeständigen Guß. Die früher verwendete Legierung: 88% Cu, 10% Sn u. 2% Zn wurde durch eine geeignete Legierung: 94,5% Cu, 4,5% Si u. 1% Mn ersetzt. (Foundry Trade Journ. 60. Nr. 9. 14—15. Juli 1932.) NIKLAS.

Wilmer E. Stine, *Warum einige Schweißungen besser als andere sind*. (Vgl. C. 1932. II. 284.) Vf. zeigt an Hand von Verss., daß bei der elektr. Lichtbogenschweißung von Stählen bestimmte chem. Gleichgewichtsverhältnisse zwischen O, C u. den verschiedenen desoxydierenden Bestandteilen des Stahls eingehalten werden müssen, damit die mechan. Eig. der Schweiße Höchstwerte annehmen. Die zu den verschiedenen C-Gehh. gehörigen günstigsten Prozentsätze Mn u. Si sind in einem Schaubild zusammengestellt. (Welding Engineer 17. Nr. 8. 37—38. Aug. 1932. Cleveland, Ohio.) LÜDER.

H. Münter, *Die praktische Anwendung des Arcogen-Schweißverfahrens unter besonderer Berücksichtigung seiner Geeignetheit für das Schweißen der technisch wichtigen Werkstoffe*. (Apparatebau 44. 87—92. 99—102. 111—16. — C. 1932. I. 2378.) LÜDER.

Hans A. Horn und **Karl Tewes**, *Das Schweißen von Everdur*. Die Legierung Everdur (Cu mit 3% Si u. 1% Mn) läßt sich autogen gut schweißen. Der Fluß wird am besten, wenn die Flamme einen geringen O_2 -Überschuß aufweist. Als Flußmittel dienen die üblichen Cu-Schweißpasten. Die mechan. Eig. der Schweißnaht werden am günstigsten, wenn man sie durch Warmhämmern vergütet. (Schmelzschweißung 11. 196—200. Sept. 1932. Berlin.) LÜDER.

D. A. Mc Lean, **R. L. Peek jr.** und **E. E. Schumacher**, *Einige physikalische Eigenschaften von Kontaktloten*. Vff. untersuchen die Plastizität einer Anzahl von Loten bei Temp. von 148 bis 210° durch Kompressionsverss. zwischen parallelen Platten. Zur Unters. gelangen Lote aus Pb-Sn, Pb-Sn-Cd, Pb-Bi, Pb-Cd-Bi-Zn u. Pb-Sn-Bi. Die Bestst. zeigen, daß die Kompression folgender Gleichung gehorcht: $d/h/dt = k hb$, worin $d/h/dt$ der Grad der Kompression, h die Höhe des Musters u. k u. b Konstanten sind. Ein Lot ist gut verarbeitbar, wenn mit Temp.-Wechseln nur geringe Änderungen der Plastizität verbunden sind. Dieses Erfordernis scheint erfüllt zu sein bei Loten, deren Widerstand gegenüber einer Deformation merklich anderen Charakter besitzt als der einer viscosen Fl. Für viscose Materialien ist die Konstante b der oben genannten Gleichung ungefähr = 5. Für gut brauchbare Lote nimmt dagegen b den Wert von 15 bis 25 an. (Journ. Rheology 3. 53—74. Jan. 1932.) DÜSING.

N. A. Isgaryschew und **N. P. Jegorowa**, *Standardisierung der Untersuchungsmethoden der Eigenschaften metallischer Überzüge*. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 1931. 713—19.) SCHÖNFELD.

Wallace G. Imhoff, *Einfluß der Einhängedauer von Eisenblech in Waschwasser nach dem Beizen auf die Menge niedergeschlagenen Zinks*. Je länger Eisenbleche nach dem Beizen in Waschbädern wässern, um so schwerer, spröder, unansehnlicher u. schwieriger polierbar wird der Zinküberzug bei der Feuerverzinkung. (Brass World 28. 142—43. Juli 1932.) SILLIE.

A. Thum und **H. Ochs**, *Die Bekämpfung der Korrosionsermüdung durch Druckvorspannung*. Es wurde festgestellt, daß durch die Erzeugung von Druckvorspannungen, etwa durch Kaltwalzen, die Korrosionsdauerfestigkeit von Stahl bei allen Stabformen stark erhöht werden konnte. Bei ungekerbten Stäben konnte eine Steigerung der Korrosionsdauerfestigkeit um 50% erreicht werden; bei gekerbten Stäben gelang es, durch geeignete Erzeugung des Druckvorspannungssystems zu erreichen, daß die Stäbe im vollen Querschnitt brachen, obwohl dieser das 1,33-fache u. 1,96-fache Widerstandsmoment des Kerbquerschnittes hatte. Die Korrosion erfolgte durch aufstufendes Leitungswasser. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76. 915—16. 17/9. 1932. Darmstadt, Techn. Hochsch., Materialprüfungsanst.) WOECKEL.

John M. Tippett, Victor, Colorado, *Aufarbeitung eines durch Tischkonzentration oder durch Flotation gewonnenen Goldkonzentrats durch Zerreiben u. Aufschwemmen in Ggw. von metall. Eisenoberflächen mit einer Cyanidlg. u. einem Erdalkali oder einer anderen geeigneten Substanz mit alkal., saurer oder neutraler Rk.* (Can. P. 294 464 vom 16/5. 1927, ausg. 5/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Swain Joseph Swainson**, Westfield, und **Arvid Emil Anderson**, Elizabeth, New Jersey, *Vorbereitung von manganhaltigen Silber- und Goldzeren für die Cyanidierung*. Die Erze werden nach Zusatz eines festen Red.-Mittels, z. B. Kohle, während 25 Min. bis 1 Stde. auf 500—700°, vorzugsweise in einem Drehofen, erhitzt. Nach der Abkühlung des Gutes wird die Kohle durch Flotieren entfernt. Der Rückstand ist fertig für die Cyanidierung. Das Metallausbringen soll durch die Vorbehandlung erhöht werden. (A. P. 1 864 222 vom 13/6. 1931, ausg. 21/6. 1932.) GEISLER.

John Allingham, Los Angeles, Californien, *Gewinnung von Gold, Silber, Kupfer oder Quecksilber aus Erzen*, die diese Metalle z. T. in Form von organ. Verbb., besonders mit Humussäure, enthalten. Aus den feingemahlten Ausgangsstoffen wird eine Trübe hergestellt, in die, nachdem sie, z. B. durch Zugabe von CaO, alkal. gemacht wurde, Luft eingeleitet wird, um die organ. Verbb. zu oxydieren. Dann führt man SO₂ in die Aufschlammung ein u. setzt, um die Metalle in Lsg. zu bringen, Alkali- oder Erdalkalithiosulfate zu u. gewinnt die Metalle aus dem vom unl. Rückstand abgetrennten Filtrat. (A. P. 1 870 703 vom 17/4. 1931, ausg. 9/8. 1932.) GEISLER.

Siemens-Reiniger-Verfa. *Ges. für medizinische Technik m. b. H.*, Berlin, *Silber als Lagermetall für Lager im Vakuum*. — Es wird ruhiges Laufen der im Hochvakuum schnell bewegten Teile, wie rotierenden Blenden, Antikathoden u. dgl. erzielt. (D. R. P. 558 407 Kl. 47b vom 15/9. 1931, ausg. 7/9. 1932.) KÜHLING.

Emil Abel, Wien, *Herstellung von Lagermetall durch Zusammenschmelzen von Cu, Sb u. Pb u. durch Zusatz von in der Schmelze l. zusätzlichen Metallen oder Metalloiden*. (Can. P. 294 071 vom 25/6. 1928, ausg. 22/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Verfahren, um Alkalimetalllegierungen, besonders Legierungen des Caesiums unempfindlich gegen die Einwirkung von Luft zu machen*. CsCl₂ wird mit Ca im Vakuum zu Cs u. CaCl₂ umgesetzt. Das metall. Cs wird in einem Glasgefäß unter einem KW-stofföl oder einer anderen organ. Fl., die frei von Hydroxylgruppen ist, gesammelt. Zur Herst. der Caesiumlegierung setzt man die Legierungskomponente, z. B. Pb, Sn, Zn, Cd, Ag, Sr, Mg oder Be, bei einer Temp. von 50—60° zu. Die organ. Fl. wird dann mit einem Lösungsm., wie Petroläther, abgewaschen. Die Legierung ist fertig zum Gebrauch, z. B. zum Einbringen in eine Photozelle. (F. P. 721 131 vom 7/8. 1931, ausg. 29/2. 1932. A. Prior. 26/8. 1930.) GEISLER.

American Chemical Paint Co., Ambler, Pen., übert. von: **James H. Gravell**, Elkins Park, Pen., *Beizflüssigkeit für Metalle*. Um einen Angriff der Beizlg. (H₂SO₄ oder HCl) auf das Metall zu vermeiden, setzt man ihr einen den Angriff verhindernden, feinverteilten unl. Stoff, wie Diorthotolythioharnstoff, zu, der durch ein Koll. in

Suspension erhalten wird. Geeignete Kolloide sind z. B. Eindampfrückstände von Celluloseabwässern, Stärke, Mehl oder Ton. (A. P. 1 852 648 vom 2/10. 1928, ausg. 5/4. 1932.) GEISZLER.

Thomas Watts Coslett, Birmingham, *Verfahren zum Abbeizen und Reinigen von Eisen- oder Stahlflächen* unter Verwendung der sonst üblichen Säuren für sich oder in Mischung, wie HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl u. a., zusammen mit H_2O_2 u. mit W. verd. durch Eintauchen in die Lsg. etwa 15 bis 30 Min. lang, worauf mit W. abgewaschen u. getrocknet wird. (E. P. 3 75 599 vom 15/8. 1931, ausg. 21/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Waldo L. Semon**, Cuyahoga Falls, Ohio, *Beizflüssigkeit für Gegenstände aus Eisen oder Stahl*, bestehend aus einer starken, nicht oxydierenden Saure (HCl , H_2SO_4), der geringe Mengen einer heterocycl. Verb. zugesetzt sind, die mindestens 3 Atome im Ring enthält, von denen 2 Atome C u. N sind, während das 3. ein Element der Sauerstoffgruppe (O, S oder Se) ist. Ein geeigneter Zusatz ist z. B. 2-Phenylimino-3-phenyltetrahydrothiazol. Ein Angriff der Säure auf das Metall soll verhindert werden. (A. P. 1 852 194 vom 19/4. 1929, ausg. 5/4. 1932.) GEISZLER.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin (Erfinder: **Hans Schuhmann**, Berlin), *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf harzartigen Körpern*, dad. gek., daß als elast. bleibende Zwischenschicht mit einer guten Haftfähigkeit für Metall polymerisierte Vinylharzverbb. Verwendung finden. — Außerdem kann dem Material der Zwischenschicht noch ein Füllstoff, wie Lithopone oder Kreide, zugesetzt werden. (D. R. P. 556 684 Kl. 48b vom 18/12. 1930, ausg. 13/8. 1932.) GEISZLER.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, übert. von: **James C. McFarland**, Fort Thomas, V. St. A., *Verzierte od. dgl. Metallflächen*. Die Metallflächen werden mit einer elektr. nicht leitenden, z. B. einer lichtempfindlichen Schicht bedeckt, auf bzw. mit dieser das aufzubringende Muster od. dgl. erzeugt, die nicht zum Muster od. dgl. gehörenden Teile der Schicht entfernt u. die Platte galvan. chromiert, wobei die gemusterten Teile der Platte chromfrei bleiben. Nun wird das Muster entfernt u. es werden die freigelegten Teile mit Au, Ag, Pt od. dgl. bedeckt. (A. P. 1 862 231 vom 22/6. 1928, ausg. 7/6. 1932.) KÜHLING.

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., *Verfahren zum Färben von Gegenständen aus Al oder Al-Legierungen*. Die Gegenstände werden in ein elektrolyt. Bad getaucht u. mit einem Wechselstrom von 50 Perioden oxydiert, sowie anschließend in bekannter Weise gefärbt. Das Verf. ist geeignet zur Herst. von wetterbeständigen Motorhauben für Automobile. (F. P. 723 490 vom 30/9. 1931, ausg. 9/4. 1932. D. Prior. 2/2. 1931.) BRAUNS.

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges., Lautawerk i. Lausitz, *Herstellung von Farbanstrichen auf Aluminium oder dessen Legierungen*. Um dem Anstrich ein besonderes Haftvermögen zu verleihen, wird die Oberfläche des Metalls mit einer dünnen Schicht eines durch elektr. Wechselstrom erzeugten Aluminiumoxyds überzogen. (E. P. 3 77 385 vom 18/6. 1931, ausg. 18/8. 1932. D. Prior. 2/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

Aluminium Colors Inc., Indianapolis, V. St. A., übert. von: **Charles Hugh Roberts Gower**, London, *Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium oder seinen Legierungen*. Der Überzug besteht aus bas. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, der dadurch gebildet wird, daß man das Metall in einer H_2SO_4 enthaltenden Lsg. als Anode schaltet. Die Konz. der H_2SO_4 soll 15—35 Gewichts-% betragen. Der Überzug kann in bekannter Weise poliert oder gefärbt werden (vgl. F. P. 718144; C. 1932. I. 2768). (A. P. 1 869 058 vom 29/10. 1931, ausg. 26/7. 1932.) GEISZLER.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt, *Herstellung von Überzügen aus metallischem Beryllium auf Metallen oder Legierungen* gemäß D. R. P. 485103, dad. gek., daß bei Metallen oder Legierungen, deren F. wesentlich höher liegt als der des Be, zunächst mittels wss. Elektrolyse eine unterhalb 1285° schm. metall. Schicht, z. B. aus Cu, Fe, Ni, niedergeschlagen wird, welche einerseits fest an dem Grundmetall haftet u. andererseits die Eig. hat, etwas Be in sich aufzunehmen u. daß auf dieser Schicht gemäß dem Verf. des D. R. P. 485 103 Be abgeschieden wird. (D. R. P. 487 278 Kl. 48a vom 9/10. 1926, ausg. 11/12. 1930. Zus. zu D. R. P. 485 103; C. 1931. II. 1054.) DREWS.

Madsenell Corp., übert. von: **Charles P. Madsen**, New York, *Metallüberzüge*, insbesondere auf Eisen, Stahl u. dgl. Die zu überziehenden Metallgegenstände werden anod. in ein Bad getaucht, das eine H_2SO_4 von wenigstens 86% enthält, bei ca. 40°

Badtemp. (Vgl. A. P. 1793936; C. 1931. I. 2802.) (Can. P. 294032 vom 23/5. 1924, ausg. 15/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

General Motors Research Corp., übert. von: **Ralph J. Wirshing** und **Henry R. Faas**, Detroit, Michigan, *Schutzüberzug für eiserne Gegenstände*, erhalten durch Aufbringen einer Zinnschicht auf elektrolyt. Wege, die mit einer härtbaren Asphaltmasse, bestehend z. B. aus 100 Pfd. Asphalt, 20 Gallonen Leinöl u. 0,25 Pfd. Bleioxyd, überzogen wird. Das Härten geschieht durch Backen bei ca. 450° F. (A. P. 1872 614 vom 1/8. 1929, ausg. 16/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Joseph William Pritchard**, Widnes, Lancaster, *Überziehen von Eisen oder Stahl mit Blei* durch Auftragen von Blei in geschmolzener Form auf das erhitzte Metall unter Zuleiten von Cl₂ u./oder HCl-Gas. Das Verf. eignet sich insbesondere zur Herst. verbleiteter Eisenrohre. Die Rohre werden z. B. auf 500 bis 700° erhitzt u. dann verbleit. (E. P. 375 361 vom 24/3. 1931, ausg. 21/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

Max Schlötter, Berlin, *Verfahren zur Herstellung galvanischer Zinn-Bleiniederschläge* aus einem gemeinsamen Bad, dad. gek., daß zur Erzielung verlötbarer Ndd. die Lsg. der Sn- u. Pb-Salze in sulfosauren Bädern mit einem solchen Verhältnis von Sn u. Pb verwendet wird, daß die Menge des Sn in dem Sn-Salz erheblich größer ist als die Menge des Pb in dem Pb-Salz, etwa 2:1 oder noch mehr. Zur Ausföhrung des Verf. kann man z. B. ein Bad folgender Zus. verwenden: 150 g phenolsulfonsaures Sn mit 38 g Sn, 50 g phenolsulfonsaures Pb mit 18,5 g Pb, 50 g Phenolsulfonsäure, 3 g Gelatine u. 5 g Phenol. (Vgl. F. P. 671386; C. 1930. I. 1861 u. F. P. 674490; C. 1930. II. 616.) (D. R. P. 557 481 Kl. 48a vom 7/12. 1927, ausg. 24/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Shenango-Penn Mold Co., Pittsburgh, Pen., übert. von: **Harry S. Ream jr.** und **Frank J. Hein**, Dover, Ohio, *Zusatzlegierung für Feuerverzinkungsbäder*, bestehend aus 26% Ni, 13% Cu, 1% Fe, 30% Sn u. 30% Zn. Ein Teil der Legierung wird zu etwa 100 Teilen Zn zugesetzt. Es läßt sich ein dünnerer Überzug erzielen, der die gleiche Schutzwirkg. besitzt wie ein dicker. (A. P. 1 859 169 vom 5/5. 1931, ausg. 17/5. 1932.) GEISLER.

Aladar Pacz, V. St. A., *Korrosionsschutz-, insbesondere Rostschutzüberzug für Eisen und Stahl*, bestehend aus unl. Schwermetallphosphaten, insbesondere tertiären Fe- u. Mn-Phosphaten, u. Molybdänoxyd. Die Eisen- u. Stahlgegenstände werden z. B. kurze Zeit in eine evtl. verd. Lsg. von H₃PO₄, prim. Phosphaten u. l. Molybdänsäureverb. eingetaucht. Evtl. fügt man der Lsg. Fluoride zu. — Man löst u. erwärmt 10 g eines Gemisches von gleichen Teilen NH₄-Molybdat, Na₂CO₃ u. Na-Silicofluorid in einem Liter W. Zu der w. Lsg. fügt man 20 g eines Gemisches von Fe- u. Mn-Phosphat mit ungefähr 5% freier H₃PO₄. In die erhaltene Lsg. wird das Eisen etwa 15 Min. bei 97° eingetaucht. (F. P. 728 364 vom 17/12. 1931, ausg. 5/7. 1932. D. Prior. 22/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

Aladar Pacz, V. St. A., *Korrosionsschutz-, insbesondere Rostschutzüberzug für Eisen und Stahl* (vgl. vorst. Ref.), erhalten durch Einw. von Lsgg. eines Gemisches von Metallphosphaten u. l. Zinksalzen, ausschließlich Zn-Phosphaten, wie ZnSO₄ u./oder Cadmiumsalzen. In dem Beispiel wird eine Lsg. von Fe- u. Mn-Phosphat in ZnSO₄-Lsg. oder ZnCl₂ oder ZnF₂ benutzt. Die Gegenstände werden etwa 5 bis 10 Min. in die Lsg. getaucht. (F. P. 728 411 vom 18/12. 1931, ausg. 5/7. 1932. A. Prior. 24/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Carl L. J. Meyer und **Frieda Meyer**, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf der Innenseite von Heizrohren unter Verwendung von kaliumbichromathaltigen Lösungen*, dad. gek., daß die Behandlung bei Temp. u. Drucken vorgenommen wird, die gleich oder höher sind als die Temp. u. Drucken vorgenommen wird, die gleich oder höher sind als die Temp. u. Drucke bei der betriebsmäßigen Verwendung der Heizrohre. Bei Anwendung von geschlossenen Heizrohren wird vor dem Einbau der Rohre der Dampfraum bildende Teil der Rohrwandung mit der Lsg. behandelt. Vor der Herst. der Schutzschicht wird die Innenseite der Rohre von der in den Hohlräumen der Oxydschicht befindlichen Feuchtigkeit durch Erhitzen befreit, falls die Druckprüfung des Rohres nicht mit einem bichromathaltigen W. durchgeführt ist. (D. R. P. 556 116 Kl. 48 d vom 13/11. 1928, ausg. 5/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Mirko Ros, Ergebnisse der an der Eidg. Materialprüfungsanstalt in den Jahren 1930/31 durchgeführten Versuche mit autogen und elektrisch geschweißten Stäben. Zürich: Technische Hochschule. 1932. (IV, 39 S.)

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Ozalkylverbindungen durch Einw. von Äthylenoxyden auf Hydroxyl- oder Amino-verb. hochmolekularer polymerer aliph. Körper*, dad. gek., daß man das Äthylenoxyd in wss. Lsg. auf die genannten Körper unter Aufrechterhaltung alkal. Rk. einwirken läßt. — 1 Teil *Polyvinylalkohol* wird mit 2 Tln. 50%ig. NaOH verrührt u. etwa 12 Stdn. stehen gelassen. Hierzu gibt man 2 Teile 50%ig. Äthylenoxydwasser u. rührt dann 4 Stdn. bei 20°. Dann wird neutralisiert, dialysiert u. zur Trockne eingedampft, oder man kühlt das Prod. ab u. wäscht das in der Kälte unl. Prod. mit W. von 5 bis 10° salzfrei. — In einem anderen Beispiel wird *Stärke* oder *Wolle* mit *Propylenoxyd* oder *Zellstoff* oder *Hornmehl* mit Äthylenoxyd oder *Casein* mit Äthylenoxyd umgesetzt. (Schwz. P. 153 482 vom 6/3. 1931, ausg. 1/6. 1932. D. Prior. 18/3. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Paul Johnson Carlisle**, Niagara Falls, N. Y., *Chlorieren von Chlormethyl*. Ein Gemisch von CH₃Cl u. Cl₂ mit weniger als 46 Vol.-% Cl₂ wird zunächst auf 400 bis 650° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf die Ausgangsreaktionstemp. wird dem Rk.-Prod. weiteres Cl₂ zugeführt. (Can. P. 294 171 vom 10/10. 1928, ausg. 22/10. 1929.)

M. F. MÜLLER.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von polymerisiertem, in Toluol löslichem Vinylchlorid*. Man leitet ein Gemisch von 1500 Teilen *Vinylchlorid*, 1000 Teilen *Toluol* u. 45 Teilen *Benzoylsuperoxyd* mit einem Druck von 45 at durch ein verbleites Rohr bei 115–120° u. erhält 1770 Teile einer leicht braunen Fl., die 42,6% feste Bestandteile enthält, die aus polymerem Vinylchlorid bestehen. (E. P. 377 653 vom 20/1. 1931, ausg. 25/8. 1932. A. Prior. 20/1. 1930.)

DEBSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **O. Nicodemus**), *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Acetylen*, dad. gek., daß man eine Mischung von C₂H₂ u. einem NH₃-Sulfid bei erhöhter Temp., zweckmäßig zwischen 300 u. 400°, über einen Kontaktstoff leitet, welcher aus Metallsulfiden oder Metallen bzw. deren Verb. besteht, welche unter den Arbeitsbedingungen in Sulfide übergehen. — An Stelle von fertigem NH₃-Sulfid kann eine Mischung von NH₃ mit H₂S bzw. S-Dampf benutzt werden. Geeignete Kontakte sind die Oxyde, Hydrate, Carbonate, Chloride oder Sulfide von Cu, Zn, Al, Ag, Hg, Cr, Ni, Sb, Mn, Mo, Fe o. dgl. Es wird die Herst. eines zur *Flotation* geeigneten Stoffes beschrieben. (Schwed. P. 70 302 vom 7/1. 1929, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 27/7. 1928.)

DREWS.

Anglo-Persian Oil Co. Ltd., London, **Ferdinand Bernard Thole**, **Stanley Francis Birch** und **William Dallas Scott**, Sunburyon-Thames, England, *Herstellung von Äthylenoxyd*. Wss. Lsgg. von Äthylenchlorhydrin u. Alkali werden bei Raumtemp., vorteilhaft unter 15°, gemischt, worauf das gebildete Äthylenoxyd durch Dest. unter vermindertem Druck bei verhältnismäßig niedriger Temp. etwa zwischen 30 bis 60° abgetrennt wird. Zweckmäßig werden eine ca. 16%ig. Lsg. des Äthylenchlorhydrins u. eine ca. 30%ig. Natronlauge angewendet. Nach dem Verf. werden Ausbeuten an Äthylenoxyd von 95% erzielt. (E. P. 374 864 vom 10/2. 1931, ausg. 14/7. 1932.) R. H.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Alkalialkoholaten*. Eine alkoh. Alkalilsg. wird in einer Kolonne mit entgegengesetzt strömendem Dampf des Alkohols in Wechselwrkg., gegebenenfalls in Ggw. von Hilfsfl., die mit W. oder mit W. u. dem Alkohol ein azotropes Gemisch bilden, gebracht, u. zwar wird dabei die alkoh. Alkalilsg. am oberen Ende in die Kolonne eingeführt, sodaß an ihrem unteren Teile ätzalkalifreie Alkoholat-lsg. kontinuierlich abgezogen wird; am oberen Kolonnenende treten die Dämpfe von W., Alkohol u. gegebenenfalls der Hilfsfl. aus. Die Beispiele beschreiben die Herst. von *Na-Athylat*, *Na-Butylat* u. *K-Butylat*. (E. P. 377 631 vom 25/4. 1932, ausg. 18/3. 1932. D. Prior. 24/6. 1931. F. P. 728 183 vom 12/12. 1931, ausg. 30/6. 1932. D. Prior. 24/6. 1931.)

R. HERBST.

Hans Tropsch und **Robert Kassler**, Prag, *Herstellung von Chlorhydrinen*. Chlor wird bei vermindertem, gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit überschüssigem Olefin in Ggw. von reinem W. zur Rk. gebracht, wobei man die Chlorhydrinkonz. so hoch anwachsen läßt, als sich die Bldg. von Olefinchlorid in mäßigen Grenzen hält. Das nicht umgesetzte Olefin wird im Kreislauf in den Prozeß zurückgeführt u. nach Anhäufung inerte Gase nach bekannten Methoden in dem Umlaufgas angereichert. Z. B. werden in 10 l W. 97%ig. Äthylen u. Cl₂ im Volumenverhältnis 8:1 bei 20° ein-

geleitet, u. zwar stündlich 100 l Cl₂. Die Rk.-Wärme wird gegebenenfalls durch Kühlen abgeführt. Bei einer Chlorhydrinkonz. von 12% wird die Rk. unterbrochen; es haben sich dann 90% Äthylenchlorhydrin u. 10% Äthylenchlorid gebildet. In entsprechender Weise wird bei Anwendung von Propylen Propylenchlorhydrin erzeugt. (E. P. 377 595 vom 18/2. 1932, ausg. 18/8. 1932. Tschechoslovak. Prior. 18/2. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Brodersen und Matthias Quaedvlieg, Dessau), Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureestern von Alkoholen, dad. gek., daß man diese mit Salzen der Imidodisulfonsäure erhitzt. — 15 Teile Butanol, 55 Teile imidodisulfonsaures NH₄ der Zus. $\text{NH} < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{NH}_4 \\ \text{SO}_2\text{NH}_4 \end{matrix} \cdot 0,4 \text{ NH}_4$, u. 200 Teile Pyridin werden etwa 8 Stdn. am Rückflußkühler unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Pyridins im Vakuum erhält man als Rückstand butylschwefelsaures NH₄. An Stelle der NH₄-Salze kann man mit dem gleichen Erfolge andere Salze, z. B. die der Alkalien oder organ. Basen, anwenden. (D. R. P. 557 428 Kl. 12 o vom 20/12. 1930, ausg. 1/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Marx, Karl Brodersen und Matthias Quaedvlieg, Dessau), Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureestern höherer Alkohole mit mehr als 10 C-Atomen, dad. gek., daß man die Alkohole mit Amidosulfonsäure behandelt. — 150 Teile Stearylalkohol werden mit 60 Tln. Amidosulfonsäure 20 Stdn. unter Rühren auf 110—120° erhitzt. Es werden 210 Teile des NH₄-Salzes des sauren Octadecylschwefelsäureesters als farbloses Pulver erhalten, das mit W. klare, stark schäumende Lsgg. gibt. — In einem weiteren Beispiel werden die durch Oxydation von Paraffin erhaltenen Alkohole in die entsprechenden H₂SO₄-Ester übergeführt. (D. R. P. 558 296 Kl. 12 o vom 22/8. 1930, ausg. 10/9. 1932.) M.F.M.

Soc. Chimique de la Grande-Paroisse Azote & Produits Chimiques, Paris, Herstellung von Formaldehyd auf katalyt. Wege aus CO, 1. dad. gek., daß prakt. von H₂ befreites CO mit W. in fl. oder dampfförmigem Zustand in Ggw. von Katalysatoren u. bei Temp. über 200°, vorzugsweise bei 320—360°, zur Rk. gebracht wird. — 2. dad. gek., daß als Katalysatoren Oxyde u. Salze der Metalle der Gruppen Mg-Zn, Mn, Sn oder Sb verwendet werden. — 3. dad. gek., daß die Rk. vorzugsweise unter Temp.- u. Druckbedingungen vorgenommen wird, die den Kreislauf eines fl. Wasserstromes u. eines CO-Stromes in einander entgegengesetzter Richtung in Berührung mit dem Katalysator ermöglichen. — Die Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung: $2 \text{ CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{HCHO}$. Z. B. wird ein auf Bimsstein aufgetragenes Gemisch von 2 MgO + Sb₂O₃ in ein Rk.-Rohr eingeführt. Unter einem Druck von 450 at drückt man ca. 800 l CO pro Stde. u. durch eine andere Zuleitung bei 200° W. ein u. hält durch geeignete Heizung die Temp. auf 340°. Man erhält eine Lsg. mit ca. 10% CH₂O, während das gebildete CO₂ gasförmig entweicht. (Hierzu vgl. F. P. 630 483; C. 1928. I. 1229.) (D. R. P. 557 650 Kl. 12 o vom 28/5. 1927, ausg. 26/8. 1932. F. Prior. 3/6. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Herstellung von leichtlöslichem Paraformaldehyd, dad. gek., daß wss. Formaldehydlsgg. das W. durch Dest. mit organ. Fll., die mit dem W. niedrigsd. azeotrope Gemische ergeben, bei möglichst tiefen Temp. möglichst schnell u. vollständig entzogen wird. — Als geeignete Hilfsfl. zur Bldg. azeotroper Gemische kommen hierbei in Betracht: Toluol, Äthylacetat, Methyläthylketon, Äthylenchlorid, Mesityloxyd u. a. Z. B. wird in einem mit einer Raschigkolonne versehenen Kolben 1 kg Essigester zum Sieden erhitzt. In $\frac{2}{3}$ Kolonnenhöhe wird 40 Vol.-%ig. Formaldehydlsgg. mit geeigneter Geschwindigkeit eingeführt. Das bei 60—70° abziehende azeotrope Gemisch besteht aus 91,4% Essigester u. 8,6% einer ca. 11%ig. wss. Formaldehydlsgg. Der Essigester wird nach der Kondensation u. Abtrennung von W. in den Kolben zurückgeführt, in dem sich allmählich polymerer Formaldehyd ansammelt, der durch Filtration, Abpressen u. Trocknen bei 100° in ein gut lagerbeständiges u. ll. Prod. übergeführt wird. Aus 1000 g 35,5 gewichtsprozentiger Formaldehydlsgg. werden so 245 g eines schneeweißen feinkörnigen Prod. mit einem Formaldehydgeh. von 98,5% erhalten. (D. R. P. 558 470 Kl. 12 o vom 22/3. 1931, ausg. 7/9. 1932. E. P. 375 744 vom 21/3. 1932, ausg. 21/7. 1932. D. Prior. 21/3. 1931.) R. HERBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Harry Lister Riley**, London, Oxydation von Olefinen. Olefine der allgemeinen Formel R·CH:CH·R', worin R u. R' H oder eine Alkylgruppe darstellen, werden unterhalb 350° mit SeO₂ oder Selen-säure behandelt. Z. B. wird trockenes Äthylen über SeO₂ bei Temp. bis ca. 250°

bei denen das sich bildende Selen geschmolzen verbleibt, geleitet. Es wird so *Glyoxal* gebildet, das als solches oder in polymerer Form erhalten wird. Propylen wird nach dem Verf. zu *Methylglyoxal* oxydiert. (E. P. 370 306 vom 8/4. 1931, ausg. 4/8. 1932.) R. HERBST.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung von Ketonen*. Sekundäre Alkohole werden durch Überleiten in Dampfform über Messing bei unterhalb 480° liegender Temp., namentlich zwischen 346 u. 480°, zu Ketonen dehydriert. Sekundärer Butylalkohol wird so bei Temp. von 370 bis 430° in *Methylathyketon* übergeführt. (F. P. 729 742 vom 13/1. 1932, ausg. 30/7. 1932. A. Prior. 17/1. 1931.) R. HER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Christoph Beck und Heinrich Diekmann, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Fettsäuren in freier oder verseiften Form aus Oxydationsprodd.* von Paraffinkohlenwasserstoffen, insbesondere festen Paraffinen, durch Verseifung der rohen Oxydationsprodd., wobei das unmittelbar abgeschiedene Unverseifbare gegebenenfalls mechan. abgetrennt wird, Extraktion weiterer unverseifbarer Anteile aus der Seifenlg. u. gegebenenfalls Isolierung der Fettsäuren aus dem Extraktionsrückstand durch Umsetzung mit Mineralsäure, dad. gek., daß die Extraktion der Seifenlg. oder des aus ihr erhältlichen Trockenrückstandes mit solchen höher molekularen KW-stoffen vorgenommen wird, die selbst als Ausgangsstoffe für eine Oxydation zu Fettsäuren in Betracht kommen. — Z. B. werden 100 kg Paraffinoxydationsprod. mit 80% verseifbaren Fettsäuren u. 20% unverseifbaren Bestandteilen mit 20%ig. Sodalslg. behandelt. Nach dem Abtrennen des Unverseifbaren wird die Seifenlg. bei 100° 3-mal mit je 20 kg Paraffin jedesmal 1 Stde. innig verrührt. Das abgesetzte Paraffin mit dem extrahierten Unverseifbaren wird abgetrennt u. der Oxydation unterworfen. Die aus der Seifenlg. beim Ansäuern ausfallenden Fettsäuren enthalten nur noch ca. 2% Unverseifbares. (D. R. P. 556 732 Kl. 12 o vom 24/7. 1930, ausg. 20/8. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Carbonsäureestern* durch Veresterung von höhermolekularen gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren mit 2- oder 3-wertigen aliphat. Alkoholen unter Zusatz von fein verteiltem Zn als Katalysator, dad. gek., daß man Zn in großoberflächiger Form verwendet, das mit der Lsg. von Salzen eines oder mehrerer solcher Metalle behandelt worden ist, die durch Zn-Staub aus ihren Salzlsgg. abgeschieden werden. — Z. B. werden in einem versilberten Cu-Gefaß 100 kg Erdnussfettsäure von der SZ. 195 mit der stöchiometr. Menge von 80%ig. Glycerin u. 0,5 kg Zn-Staub, auf den 10% des Gewichtes an Cu durch Behandeln mit einer 10%ig. CuSO₄-Lsg. bei 40° niedergeschlagen worden sind, in 3 Stdn. von 170 auf 210° erhitzt. Die Wandungen der Apparatur weisen keine Korrosion danach auf. Die Wrkg. eines solchen Katalysators ist intensiver als die eines gleich zusammengesetzten Gemisches aus Zn-Staub u. Cu-Pulver oder einer entsprechenden Cu-Zn-Legierung. Ferner zeigen die Veresterungsprodd. eine helle Farbe. (D. R. P. 556 658 Kl. 12 o vom 20/12. 1930, ausg. 17/8. 1932.) R. HERBST.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Walter, Mainz-Mombach), *Herstellung von Athylidendiäcetat bzw. Essigsäureanhydrid* durch Umsetzung von Acetylen mit Eg. bzw. hochprozentiger Essigsäure in Ggw. von Hg-Katalysatoren u. Oxydationsmitteln, 1. dad. gek., daß relativ geringe Mengen solcher Oxydationsmittel verwendet werden, die wie K-Bichromat, NH₄-Persulfat oder Acetpersäure u. dgl. eine Verharzung des bei der Rk. entstehenden Aldehyds durch Oxydation desselben vermeiden. — 2. Herst. von Essigsäureanhydrid nach 1, dad. gek., daß man die Rk. bei Ggw. größerer Mengen von Oxydationsmitteln durchführt. — Z. B. leitet man trocknes u. reines Acetylen unter Rühren in 20 cm mit ca. 4 g Hg-Sulfat, 5 g Na-Bichromat oder NH₄-Persulfat u. der entsprechenden Menge H₂SO₄ versetzten Eg. Nach Beendigung der Gasabsorption wird der feste Katalysator abgetrennt u. das gebildete *Athylidendiäcetat* aus der Rk.-Fl. durch Vakuumdest. gewonnen. Ausbeute 88% der Theorie, bezogen auf umgesetzte Essigsäure. Außerdem fällt *Essigsäureanhydrid* in einer Ausbeute von 4% der Theorie an. — Oder Acetylen wird in 200 cm mit 4 g Hg-Sulfat versetzten Eg. geleitet, wobei laufend soviel Chromsäure, zweckmäßig in Eg. gel., zugegeben wird, daß in der Rk.-Fl. ein Überschuß an dieser erhalten bleibt. Nachdem genügend Acetylen eingeführt ist, wird das erzeugte *Essigsäureanhydrid* abdest. Ausbeute 75%, daneben außerdem 10% an *Athylidendiäcetat*, bezogen auf in Rk. getretene Essigsäure. (D. R. P. 556 775 Kl. 12 o vom 7/7. 1927, ausg. 13/8. 1932.) R. HERBST.

Canadian Electro Products Co., Ltd., Montreal, abert. von: **Howard W. Matheson,** Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Äthylendiacetat.* Dampfförmiges Äthylendiacetat wird während einer nicht über 6 Sekunden dauernden Zeit zwischen 300 u. 450° betragenden Temp., vorzugsweise einer solchen von 400°, ausgesetzt, indem dasselbe durch ein entsprechend hoch erhitztes Rohr mit geeigneter Geschwindigkeit geleitet wird. Wird z. B. ein zu 94,4% aus Äthylendiacetat, zu 4% aus Essigsäure u. zu 1,6% aus Essigsäureanhydrid bestehendes Ausgangsprod. 1,1 Sekunden einer Temp. von 410° ausgesetzt, so wird ein Rk.-Prod. kondensiert, das sich aus 63,5% *Essigsäureanhydrid*, 23% *Acetaldehyd*, 6,7% *Essigsäure*, 1,8% *Vinylacetat* u. 5% unverändertem Äthylendiacetat zusammensetzt. (A. P. 1 872 479 vom 12/12. 1929, ausg. 16/8. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Herbst,** Mannheim-Rheinau, und **Walter Flemming,** Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Acetamid (I),* dad. gek., daß man Mineralsäureverb. des I bei Temp. unterhalb 100° mit NH₃ oder solchen gasförmigen oder fl. Aminen, die zur Salzbdg. mit Mineralsäure befähigt sind, in Abwesenheit von W., gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm. oder Suspensionsmittels, behandelt. — Man leitet z. B. NH₃-Gas im Drehofen dem *Hydrochlorid* von I entgegen u. trennt das entstandene Gemisch von I u. NH₄Cl durch Vakuumdest. — Man kann auch die Rk. in 45—50° w. Chlf. durchführen, wobei das I in Lsg. geht. Als säurebindende Mittel sind weiter geeignet: *Cyclohexylamin*, als Salze das *Sulfat* oder *Nitrat*. (D. R. P. 553 914 Kl. 12o vom 19/4. 1931, ausg. 2/7. 1932.) ALTP.

Soc. Franco-Belge d'Ougrée, Ougrée, Belgien, *Herstellung von Oxalsäure* durch Behandlung von Oxalaten mit starken, nicht oxydierenden Mineralsäuren in Ggw. von W., 1. dad. gek., daß man ein Oxalat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls mit einer solchen Mineralsäure behandelt, u. zwar in Ggw. von W. u. eines Lösungsm., welches flüchtiger ist als das W., in welchem das aus der Vereinigung der einwirkenden Mineralsäure mit dem Alkali- oder Erdalkalimetall entstehende Salz wl. ist u. in welchem Oxalsäure im Gegensatz löslicher ist als in W., daß man ferner das gebildete wl. Salz ausscheidet u. die Mutterlauge von dieser Trennung konz., wobei das flüchtige Lösungsm. abgetrieben wird u. Oxalsäure auskristallisiert. — 2. dad. gek., daß man als Ausgangsoxalat ein Oxalat eines Erdalkalimetalls, wie oxalsaures Ca, verwendet u. zum Aufschluß eine Säure, wie H₂SO₄, nimmt, deren Vereinigung mit dem Erdalkalimetall zur Bldg. eines in W. wl. Salzes, wie Ca-Sulfat, führt, daß man ferner Alkohol, insbesondere Methanol, als zusätzliches Lösungsm. verwendet, u. zwar in einer Menge, die so groß ist, daß die Menge des W. u. der Aufschlußsäure beträchtlich herabgemindert werden kann, die bei Abwesenheit von Alkohol erforderlich ist, jedoch nicht überaus groß ist, damit sich keine wesentlichen Mengen von Estersäuren, wie Methyloxalate, bilden. — 3. dad. gek., daß man als Ausgangsoxalat ein Oxalat eines Alkalimetalls, wie oxalsaures Na, verwendet u. als zusätzliches Lösungsm. einen Alkohol, wie Methanol, nimmt, daß man die Dest. der Lsg., von welcher man das gebildete Salz abgetrennt hat, unterbricht, bevor Estersäuren der Oxalsäure, wie Methyloxalate, dest., daß man W. zu der nicht dest. Lsg. gibt, um die Estersäuren zu hydrolysieren, daß man die Dest. dann fortsetzt, um auf diese Weise den noch nicht abdest. Alkohol überzutreiben, u. die in der Lsg. enthaltene Oxalsäure kristallisieren läßt. (D. R. P. 556 323 Kl. 12o vom 8/2. 1931, ausg. 13/8. 1932.) R. HERBST.

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., und **Emil Aeckerle,** Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung reiner Weinsäure und Citronensäure aus ihren wässrigen Rohlösungen*, 1. dad. gek., daß man dieselben mit n-Butylalkohol extrahiert u. alsdann die Weinsäure bzw. Citronensäure aus dem weinsäure- bzw. citronensäurehaltigen Butylalkohol mit W. in einem 2. Extraktionsgang wieder auszieht. — 2. dad. gek., daß man zur Erzielung techn. brauchbarer Konz. auf eine Totalextraktion in einem Zuge verzichtet, vielmehr durch Anwendung von Extraktionsstufen das notwendige Konzentrationsgefälle erzielt. — 3. dad. gek., daß man bei Phase I (Extraktion der Rohlsgg. mit Butanol) die stufenweise Extraktion der Rohlsg. mit Butanol nur soweit vornimmt, als man die Restlauge anstandslos für Neuansätze von Rohlsgg. oder für den Verschnitt höher konz. Ausgangslaugen unterbringen kann u. dadurch gleichzeitig zu einem weinsäurehaltigen Butanol von genügend hoher Grädigkeit für die folgende Extraktion mit W. gelangt. Das in Phase II (Extraktion des Butanols mit W.) erhaltene Restbutanol wird in seiner Hauptmenge ohne weiteres wieder Phase I zugeleitet. (D. R. P. 555 810 Kl. 12o vom 5/12. 1930, ausg. 4/8. 1932.) R. HERBST.

Irene Neuberg, Berlin-Dahlem, und **Herbert Collatz**, Berlin, *Verfahren zur Reindarstellung von Zuckern und Zuckertlösungen* aus den Hydrazonen der Zucker mittels Aldehyden, dad. gek., daß die Hydrazone der Zucker mit Acetaldehyd u. W. zerlegt werden. — Z. B. wird aus einer Glycerinaldehydls. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das entsprechende Hydrazon bereitet. 1 Teil des Glycerinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazons wird mit ca. 40 Teilen 50%ig. Acetaldehyd im geschlossenen Gefäß bei $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 70—80° erhitzt. Nach dem Erkalten wird von ausgeschiedenem Acetaldehyddinitrophenylhydrazon abfiltriert u. das Filtrat im Vakuum konz., worauf von weiteren Mengen abgeschiedenen Hydrazons erneut abfiltriert wird. Die Fl. wird dann durch Ausschütteln mit Essigester u. gegebenenfalls Behandeln mit Knochenkohle entfärbt. Durch Eindampfen der Fl. wird alsdann reiner *Glycerinaldehyd* in prakt. quantitativer Ausbeute gewonnen. Weitere Beispiele betreffen die Reinigung gemäß dem Verf. von *Dioxyaceton* u. *Arabinose*. (D. R. P. 557 564 Kl. 12o vom 8/8. 1931, ausg. 25/8. 1932.) R. HERBST.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, V. St. A., *Verfahren zur Oxydation von Aldosen*. Zu dem Ref. nach E. P. 365414 u. F. P. 715176; C. 1932. I. 2996 ist folgendes nachzutragen: In analoger Weise wie Glykose lassen sich auch andere Aldosen elektrolyt. oxydieren. Beispiele für die Oxydation von *Lactose* zu *Ca-Lactobional* u. von *Galactose* zu *Ca-Galactonal* sind angegeben. — Die *Trennung* von Aldosen u. Ketosen erläutert folgendes Beispiel: Zu einer wss. Lsg. von *Rohrzucker* wird verd. H_2SO_4 zugegeben u. dann $\frac{1}{2}$ Stde auf 70° erhitzt, hierauf mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert, filtriert u. gewaschen. Das Filtrat enthält nach der Analyse *Invertzucker*. Man gibt zum Filtrat KJ u. $CaCO_3$, bringt in ein als Kathode dienendes Fe -Gefäß, in dessen Mitte eine rotierende Graphitanode angeordnet ist u. elektrolysiert bei 10° u. einer Stromdichte von 1,7 Amp. pro 0,1 gm. Nach 7,9 Amp.-Stdn. unterbricht man die Elektrolyse, neutralisiert das überschüssige $CaCO_3$ mit H_2SO_4 , verdampft den Elektrolyten auf 100 ccm u. läßt 48 Stdn. stehen. Es bildet sich ein dichter Nd. von *Ca-Gluconat*, der zentrifugiert u. gewaschen wird. Das Filtrat u. die Washwässer werden auf 60 ccm konz. u. langsam bei 2° zu einer Lsg. von $Ca(OH)_2$ in W. gegeben. Es kristallisiert dann das swl. *Ca-Fructosat* aus. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, in W. suspendiert, mit CO_2 zers., das $CaCO_3$ abfiltriert, das Filtrat konz. u. die *Fructose* mit A. gefällt. (D. R. P. 558 379 Kl. 12o vom 1/4. 1931, ausg. 7/9. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

Koppers Co. of Delaware, übert. von **Robert R. Fulton**, Pittsburgh, *Gewinnung von Cyanwasserstoffsäure*. NH_3 wird durch einen fl. KW-stoff, z. B. Bzl. oder Toluol, geleitet, wobei man solche Temp. u. Drucke einhält, daß das entstandene Gasgemisch die für die HCN -Bldg. erforderliche Zus. aufweist. Verwendet man Bzl., so ist bei atmosphär. Druck eine Temp. von 28—30° u. bei Toluol eine solche von 50—55° notwendig. Das Gasgemisch wird sodann über auf ca. 1100° erhitzte Kontakte geleitet. Ein geeigneter Kontakt besteht aus einem Gemisch von körnigem Al_2O_3 u. körnigem geschm. Quarz. Ebenso können mit Al_2O_3 überzogener Bimsstein oder Koks benutzt werden. (A. P. 1 872 923 vom 28/6. 1929, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

Emil Hene, Deutschland, *Herstellung von Natriumcyanid*. Man läßt HCN durch Na_2CO_3 absorbieren, welches durch Calcinierung von $NaHCO_3$ bei unterhalb 500° liegenden Temp. erhalten wurde. Die Absorption der HCN erfolgt bei Temp. oberhalb 250°, vorzugsweise bei 360°. Zweckmäßig verwendet man die HCN im Gemisch mit indifferenten Gasen, wobei der Geh. der Gase an HCN zwischen 85 u. 15%₀ liegen kann. (F. P. 728 719 vom 22/12. 1931, ausg. 11/7. 1932. D. Prior. 20/3. 1931.) DREWS.

Adolf Vogelsang, Deutschland, *Gewinnung von Kaliumcyanid*. Das Absetzen der Cyanide an den k. Stellen der Hochofen wird durch zusätzliche Erhitzung verhindert, so daß die Cyanide in fl. Form aus dem Hochofen abgeleitet werden können. (F. P. 726 955 vom 27/11. 1931, ausg. 10/6. 1932. D. Prior. 22/5. 1931.) DREWS.

Armand de Mesmacker, Frankreich, *Gleichzeitige Herstellung von Kalium- und Natriumferrocyanid*. Die zunächst in üblicher Weise hergestellte sd. Lsg. von Ca-Ferrocyanid wird mit einem ca. 20—25% KCl u. ca. 55—60% $NaCl$ enthaltendem Rohsalz, z. B. Sylvinit, behandelt. Es entsteht das Doppelsalz $CaK_2Fe(CN)_6$, welches mit K_2CO_3 in $K_4Fe(CN)_6$ übergeführt wird. Die vom $CaK_2Fe(CN)_6$ abgetrennte Lsg. enthält neben dem $NaCl$ des Sylvinit noch 50% des Ca-Ferrocyanides; sie wird eingengt. Hierbei scheidet sich $Na_4Fe(CN)_6$ fortlaufend ab. (F. P. 726 425 vom 13/10. 1931, ausg. 28/5. 1932.) DREWS.

Wilhelm Gluud und **Konrad Keller**, Dortmund-Eving, *Herstellung von Ferri-cyaniden*. Durch eine Lsg. von Ferrocyaniden wird ein freies O_2 enthaltendes Gas

bei erhöhten Drucken in Ggw. von Säure hindurchgeleitet. Geeignete Säuren sind Essig- oder Oxalsäure. (A. P. 1 872 929 vom 5/6. 1928, ausg. 23/8. 1932. D. Prior. 15/6. 1927.)

DREWS.

Emil Hene, Berlin-Grünwald, *Herstellung von Rhodanverbindungen* gemäß D. R. P. 555 540, 1. dad. gek., daß der Ausgangsmischung Stoffe zugesetzt werden, die mit Kalkverbb. schwer l. Salze bilden, insbesondere Carbonate, Sulfate, Hydroxyde. — 2. gek. durch den gleichzeitigen allmählichen Zusatz von Saure im Lauf der Erhitzung. Beispiel: 3 kg Kalkstickstoff werden mit 1,2 kg NaOH, die in 2 l W. gel. sind, u. mit 3 kg S vermischt u. etwa 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Nach dem Auslaugen erhält man eine Lsg., die 83% der theoret. Rhodanmenge enthält. (D. R. P. 556 457 Kl. 12k vom 16/7. 1930, ausg. 29/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 555 540; C. 1932. 11. 1692.)

DREWS.

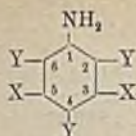
Great Western Electro-Chemical Co., San Francisco, übert. von: **Wilhelm Hirschkind**, Pittsburg, Californien, *Herstellung von Alkalimetallxanthogenaten*. Ein Alkalihydroxyd wird in fester Form mit äquimolekularen Mengen Alkohol auf Druck erhitzt, bis sich das Alkoholat gebildet hat. Nach dem Abkühlen wird die theoret. Menge CS₂ zugesetzt. — 63,6 Teile KOH (88%ig) werden mit 51 Tln. denaturiertem A. bis zur Lsg. bei 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 25° werden 77 Teile CS₂ langsam zugesetzt u. die Temp. wird dabei unterhalb 35° gehalten. Das K-Xanthogenat wird in 90% Ausbeute erhalten. (A. P. 1 872 452 vom 19/3. 1925, ausg. 16/8. 1932.) M. F. Mf.

Thilo Kroeber, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Monochlorbenzol* aus Cl₂ u. dampfförmigem Bzl. im Überschuß in Ggw. eines Katalysators, dad. gek., daß die Rk. bei Temp. unter 150° u. unter ständiger Entfernung des gebildeten Monochlorbenzols durchgeführt wird. — Z. B. wird gut getrocknetes Bzl. in einem zweihalsigen Claisenkolben zum kräftigen Sieden erhitzt u. der Dampf durch eine mit kleinen Raschigringen zu ca. $\frac{1}{5}$ der Länge gefüllte Fraktionskolonne nach oben getrieben. Auf den Raschigringen wird zunächst eine dünne Schicht Glaswolle u. darauf der zur Anwendung gelangende Katalysator, feiner Fe-Draht, in einer losen Schicht von ca. 5 cm Höhe gelagert. Oberhalb der Kolonne befindet sich der Ausgang für die Bzl.- u. HCl-Dämpfe nach dem aufwärts gerichteten Kühler, der die Bzl.-Dämpfe kondensiert u. das fl. Bzl. wieder in die Kolonne zurückfließen läßt, während die HCl-Dämpfe durch den Kühler freien Austritt haben. Den Zufluß für das Bzl. kann man auch seitlich unterhalb der Katalysatorschicht vor sich gehen lassen. Es wird so unter allen Umständen verhindert, daß jemals Cl₂ mit etwa nicht genügend h. Bzl. in Berührung kommt. Das obere Ende der Kolonne hat 2 Stützen; der erste dient zur Aufnahme des reichlich lang bemessenen Zuleitungsrohres für Cl₂ u. wird in der Kolonne bis knapp unter die Katalysatorschicht geführt, der zweite ist für das Thermometer bestimmt, das bis zur Katalysatorschicht herabreicht, um die nicht unbeträchtliche Rk.-Wärme u. damit die in der Zeiteinheit zweckmäßig zufließende Chlormenge nach Wunsch regeln zu können. Der hochgetriebene Bzl.-Dampf trifft in der Katalysatorzone mit w., trockenem Cl₂ zusammen unter Bldg. von HCl u. Chlorbenzol. Die HCl wird durch die h. Dämpfe ausgetrieben u. kann keinerlei schädigende Wrkg. (Kondensationen) ausüben, der Bzl.-Dampf kondensiert sich u. fließt wieder der Fraktionskolonne zu, um in Dampfform von neuem in den Kreislauf der Rk. übergeführt zu werden. Das erst bei 133° sd. Chlorbenzol aber fließt in der Kolonne nach unten u. sammelt sich in dem Claisenkolben an. Die Temp. des Dampfes in diesem Kolben wird durch ein eingesetztes Thermometer gemessen. Innerhalb einer Chlorierungszeit von ca. 7—9 Stdn. steigt dieses Thermometer bis auf etwa 130°, wonach die Chlorierung als beendet angesehen werden kann. Will man die höheren Halogenverbb. so gut wie ganz ausschließen, so unterbricht man den Arbeitsgang bei einer etwas niedrigeren Temp., wobei man etwas mehr Bzl. zurückgewinnt. Um kontinuierlich zu arbeiten, kann man bei obiger Temp. den Inhalt des Heizkolbens ganz oder teilweise abziehen u. durch entsprechende Mengen Bzl. ergänzen. Das so erhaltene Rohchlorbenzol wird dest. Die Fraktionierung ergibt 85—90% Chlorbenzol; der Rest besteht aus unverändertem Bzl. neben einigen Prozenten von o- u. p-Dichlorbenzol. Bezogen auf das verbrauchte Bzl. ist demnach die Ausbeute an Monochlorbenzol ausgezeichnet. Das Verf. gestattet ein kontinuierliches Arbeiten u. entfernt auch restlos sämtliche HCl während des Vorganges ohne Anwendung HCl-bindender Mittel. (D. R. P. 558 068 Kl. 12o vom 22/2. 1929, ausg. 1/9. 1932.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von einheitlichen Amino-o-, Amino-p-sulfonsäuren und Amino-o,p-disulfonsäuren der Benzolreihe*. Sub-

stituierte arom. Amine der nebenst. allgemeinen Formel ($X = \text{Alkyl}, \text{O-Alkyl}, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}, \text{CO}_2\text{H}$ oder Halogen, mindestens ein $Y = \text{H}$, die beiden anderen $Y = \text{H}$ oder einer der X-Substituenten) werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit, zweckmäßig in Ggw. organ. Verdünnungsmittel, mit $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{F}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ behandelt. — Z. B. wird *1-Amino-2,6-dimethyl-3,5-dichlorbenzol* in der im E. P. 341612 beschriebenen Weise mit $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ behandelt. Die entstandene



Na-Salz ll. in Na_2CO_3 -Lsg., wird abgesaugt u. getrocknet. — Analog werden erhalten aus: *3,5-Dimethyl-1-aminobenzol* die entsprechende *4-Sulfonsäure*, aus W., in dem sie ll. ist, Nadeln, in Na_2CO_3 sl., — *1-Amino-3,5-dichlor-4-methylbenzol* die *2-Sulfonsäure*, wl. in W., *Na-Salz* Krystalle, — *1-Amino-3,4,6-trimethyl-5-chlorbenzol* die *2-Sulfonsäure*, wird durch Ansäuern der h. wss. Lsg. ihres *Na-Salzes* in Krystallen gefällt, wl. in W., — *1-Amino-3,5-dimethyl-6-brombenzol* die *4-Sulfonsäure*, wl. in W., *Na-Salz* aus W. Nadeln, leichter l., — *3,4,5-Trichlor-1-aminobenzol* die *2-Sulfonsäure*, — *2,4-Dimethyl-3,5-dichlor-1-aminobenzol* die *6-Sulfonsäure*, — *3,5-Dichlor-1-aminobenzol* die *4-Sulfonsäure*, — *3-Methoxy-5-chlor-1-aminobenzol* die *4-Sulfonsäure*, — *2-Methoxy-3,5-dichlor-1-aminobenzol* die *4-Sulfonsäure*, — *3,4-Dimethyl-5-nitro-1-aminobenzol* die *2-Sulfonsäure*, — *3,5-Dichlor-1-aminobenzol-4-sulfonsäure* die *2,4-Disulfonsäure*, — sowie aus der *3,5-Dichlor-1-aminobenzol-4-carbonsäure* die *3,5-Dichlor-4-carboxy-1-aminobenzol-2-sulfonsäure*. (E. P. 365 421 vom 7/4. 1931, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 4/4. 1930. Zus. zu E. P. 341 612; C. 1931. II. 2057. F. P. 714 722 vom 2/4. 1931, ausg. 19/11. 1931. D. Prior. 4/4. 1930.)

SCHOTTLÄNDER.

Kenzo Tamura, Yasuhiko Asahina, Gyokujo Kihara und Morizo Ishidate, Japan, *Herstellung von p-Oxocampher*. Hierzu vgl. Aust. P. 1774/1931; C. 1932. II. 1694. Nachzutragen ist folgendes: Aus *p-Oxycampher* vom F. 217—218° läßt sich bei der Oxydation mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 oder Eg. (stark saure Lsg.) der *p-Oxocampher*, F. 208—210° erhalten, spezif. Drehung $+103$ — 104° . — Arbeitet man in verd. H_2SO_4 mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, so läßt sich ein *Allo-p-oxocampher* abtrennen, der bei 198 — 202° schm., spezif. Drehung $+70$ — 85° . (F. P. 727 430 vom 17/4. 1931, ausg. 17/6. 1932. Japan. Prior. 7/8. 1930.)

ALTPETER.

Swann Research, Inc., Alabama, übert. von: **Ernest H. Huntress**, Cambridge, *Darstellung von Tetranitrodiphenyl*. Diphenyl wird mit Salpeterschwefelsäure, die keine rauchende H_2SO_4 enthalten darf, behandelt. — Diese Arbeitsweise liefert höhere Ausbeuten u. eine von Oxydationsprodd. freie Tetranitroverb. Z. B. wird *Diphenyl* bei Temp. unterhalb 20° mit HNO_3 , D. 1,5, verrührt, dann konz. H_2SO_4 , D. 1,84, ca 96% ig. dazu gegeben, $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90 — 100° erhitzt, auf Eiswasser gegossen, der Nd. abfiltriert, mit 1% ig. NaOH -Lsg. gewaschen u. getrocknet. Oder man erhitzt ein Gemisch von HNO_3 u. H_2SO_4 der angegebenen D.D. auf 100° , trägt allmählich gepulvertes *Diphenyl* ein, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. auf 120° , gießt in k. W., filtert u. trocknet. Die Ausbeute an roher Nitroverb. beträgt 90 — 100% der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohprod. in Bzl. gel., die Lsg. h. filtriert u. abkühlen gelassen. Das reine *2,2',4,4'-Tetranitrodiphenyl* wird so in einer Ausbeute von 50 — 60% erhalten. Man kann auch von Mononitroderiv. des Diphenyls, wie *4-Nitro-* oder *2-Nitrodiphenyl* ausgehen. (A. P. 1 870 627 vom 27/1. 1930, ausg. 9/8. 1932.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von stickstoffhaltigen Verbindungen*. Zu den Ref. nach F. P. 704634; C. 1931. II. 3267 u. E. P. 359 201; C. 1932. II. 1514 ist nachzutragen, daß man durch Kondensation von *Acenaphthen* mit *Methylmalonstäuredinitril* bei Ggw. von AlCl_3 in Chlorbenzol erst ohne äußere Wärmezufuhr u. dann bei 80 — 110° durch Erhitzen zum Kp. das *Diketimid* des *Methylhomologen* des *peri-Acenaphthindandions* nebenst. Zus., *Hydrochlorid* gelbe Krystalle, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. stark gelbgrüner Fluoreszenz l., in w. W. ll., wird aus der wss. Lsg. durch NaCl wieder vollständig ausgeschieden, erhält. (Schwz. PP. 153 383, 153 384, 153 385, 153 386 vom 15/10. 1930, ausg. 1/6. 1932. D. Prior. 17/10. 1929. Zuss. zu Schwz. P. 151 324; C. 1932. II. 1514.)

SCHOTTLÄNDER.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, Pennsylvanien, V. St. A., *Herstellung von Arylketonen*. Benzoylbenzoesäure oder ihre Homologen werden in Ggw. einer kleinen Menge einer Verb. der Metalle Zn, Cd, Ag,

Al, Ti, Zr, Pb, Th, V, Cr, Mo, W oder Mn auf Temp. zwischen 200—350° erhitzt, bis die CO₂-Entw. aufhört. Z. B. wird Benzoylbenzoesäure mit 1/3—6% ZnO unter Rühren auf 250—270° erhitzt. Nach beendigter CO₂-Entw. wird die Temp. erhöht u. das gebildete *Benzophenon* zweckmäßig unter Zuhilfenahme von W.-Dampf abdest. Als Katalysator kann zweckmäßig ein Salz der Benzoylbenzoesäure von den obigen Metallen angewendet werden. Nach dem Verf. wird weiterhin aus Toluylbenzoesäure *Toluphenon* u. aus Xyloylbenzoesäure *Dimethylbenzophenon* erzeugt. (A. P. 1 868 532 vom 31/7. 1931, ausg. 26/7. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Filip Kaber**, Mannheim, und **Arthur Krause**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Naphthalin-1-carbonsäuren*, die in 4-Stellung substituiert sind, dad. gek., daß man 1-Methylnaphthaline, die in 4-Stellung einen niedrigmolekularen Acylrest enthalten, so lange bei erhöhter Temp. mit oxydierend wirkenden Mitteln behandelt, bis entweder die CH₃- oder die Acylgruppe oder beide zu CO₂H-Gruppen oxydiert sind. — (Hierzu vgl. E. P. 333667; C. 1930. II. 3196 u. F. P. 692716; C. 1931. I. 1360.) Nachzutragen ist folgendes: Als Oxydationsmittel lassen sich außer HNO₃ u. Hypochloriten auch CrO₃ oder H₂SeO₃ verwenden. Z. B. wird *1-Methylnaphthyl-4-phenylketon* (I) mit Eg. u. K₂Cr₂O₇ ca. 5 Stdn. gekocht, dann mit W. verd., das Rk.-Prod. abgesaugt, gewaschen, in verd. NaOH gel. u. mit HCl aus der filtrierten Lsg. die *4-Benzoylnaphthalin-1-carbonsäure* (II) ausgefällt. — Kocht man I mit H₂SeO₃ u. Nitrobenzol 4—5 Stdn. oder rührt das Gemisch bei 150—160° bis zur Beendigung der Oxydation, entfernt das Nitrobenzol durch Wasserdampfdest. bis zur alkal. Rk., filtriert die zurückbleibende wss. Lsg. u. fällt mit HCl, so besteht der Nd. ebenfalls aus II. — *1-Methylnaphthyl-4-äthyl-1-Methylnaphthyl-4-propyl-* bzw. *1-Methylnaphthyl-4-butylketon* gehen bei der Oxydation mit NaOCl in alkal. Lsg. in die *1-Methylnaphthalin-1-carbonsäure* über. (D. R. P. 558 471 Kl. 12o vom 13/4. 1929, ausg. 7/9. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

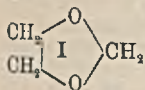
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert**, **Heinrich Sieber**, **Heinrich Greune**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Gerhard Langbein**, Hofheim i. Taunus), *Herstellung von Ringketonen der Acenaphthenreihe* in weiterer Ausbildung des Verf. gemäß D. R. P. 547643 (s. u.), dad. gek., daß man hier die Darst. der Kondensationsprodd. von Cyanacetylchlorid mit Acenaphthen oder dessen Derivv. u. die Überführung dieser Kondensationsprodd. in die entsprechenden Ringketone in indifferenten Lösungsmm. in einem Arbeitsgang ausführt. — Z. B. werden 43 Gewichtsteile Cyanessigsäure, gel. in 100 Vol.-Teilen Tetrachloräthan, mit 120 Gewichtsteilen PCl₅ in das Säurechlorid übergeführt. Alsdann werden bei 30° 180 Gewichtsteile AlCl₃ hinzugegeben u. bei 40° 55 Gewichtsteile Acenaphthen allmählich eingetragen; danach wird noch 1 Stde. auf 45—50° erwärmt. Nach Beendigung der HCl-Entw. wird auf 130° erhitzt, worauf noch 100 Gewichtsteile AlCl₃ eingetragen werden u. weiterhin 1/4—1/2 Stde. erwärmt wird. Das Rk.-Gemisch wird nun mit Eiswasser behandelt u. das Tetrachloräthan mit W.-Dampf abdest. Das gebildete Ringketon wird in verd. H₂SO₄ umgel. Es wird in einer Ausbeute von 50% das schwefelsaure Salz des *Ketimids des Acenaphthperiindandions* erhalten. (D. R. P. 557 621 Kl. 12o vom 2/11. 1929, ausg. 25/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 547 643; C. 1932. I. 3894.) R. HERBST.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Paul E. Thomaschewski**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Darstellung von Monobenzoyldiaminoanthrachinonen*. Diaminoanthrachinone werden in Ggw. von organ. Lösungsmm. mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid unter Zusatz von Chloriden der Alkali- oder Erdalkalimetalle bei erhöhten Temp. behandelt. — Diese Arbeitsweise macht den Zusatz säurebindender Mittel entbehrlich, ermöglicht eine schnelle Filtration des Rk.-Prod. u. liefert in der Hauptsache N-Monoarolylderivv. Als Chloride eignen sich NaCl, KCl, NH₄Cl, CaCl₂ u. BaCl₂. Z. B. wird *1,5-Diaminoanthrachinon* mit NaCl u. Nitrobenzol unter Rühren auf 200° erhitzt u. im Verlauf 1 Stde. *Benzoylchlorid* dazu gegeben. Die auf 120° abgekühlte M. wird h. abgesaugt u. mit w. Nitrobenzol nachgewaschen. Das *Dibenzoylderiv.* bleibt auf dem Filter zurück, wird mit W. vom NaCl befreit u. getrocknet. Aus dem völlig erkalteten Filtrat kristallisiert das *Monobenzoyl-1,5-diaminoanthrachinon* (I) aus, das abfiltriert u. mit A. gewaschen wird. Zur Reinigung wird es bei 10° in konz. H₂SO₄ gel. u. langsam unter Kühlung Eiswasser zugegeben, wobei die Temp. unterhalb 15° gehalten wird. Das *Sulfat* von I kristallisiert hierbei in farblosen Nadeln aus, man filtriert u. wäscht mit H₂SO₄ derselben Konz. aus. Der Filterkuchen wird in W. eingetragen, wobei Hydrolyse eintritt, das orangefarbene Monobenzoyldiaminoanthrachinon abfiltriert u. säurefrei gewaschen; ist in konz. H₂SO₄

fast farblos l., die Lsg. nimmt auf Zusatz von CH₂O eine kräftig violette Färbung an. — Erhitzt man 1,4-Diaminoanthrachinon mit NH₄Cl u. Benzoylchlorid in o-Dichlorbenzol auf 165°, so erhält man vom Dibenzoylderiv. freies Monobenzoyl-1,4-diaminoanthrachinon, das über das Sulfat, gelbe Krystalle, gereinigt, violette Nadeln bildet. (A. P. 1 868 124 vom 16/6. 1928, ausg. 19/7. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Abspaltung von Sulfogruppen aus 1,4,5,8-Diaminodioxyanthrachinondisulfonsäuren durch Behandlung mit Red.-Mitteln in wss. Lsg. dad. gek., daß die Rk. in Ggw. von H₃BO₃ durchgeführt wird. — Die Red. verläuft so besonders glatt. Arbeitet man ohne Zusatz von H₃BO₃, so erhält man keine in W. unl. Prodd., Z. B. wird 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon-3,7- oder 3,6-disulfonsäure in W. mit kristallisierten H₃BO₃ auf 95—100° erwärmt, hierauf gibt man eine wss. Lsg. von Na₂S₂O₄ hinzu u. erwärmt kurze Zeit weiter auf 95—100°. Man filtriert h. u. wäscht h. aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Beim Trocknen des Rückstandes erhält man 1,5-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon. — Erwärmt man 1,8-Diamino-4,8-dioxyanthrachinon-3,7-disulfonsaures Na in W. unter Luftabschluß mit Na₂S₂O₄ auf 50°, gibt dann kristallisierte H₃BO₃ hinzu, erhitzt ca. 1 Stde. auf 95—100°, filtriert h., wäscht h. aus, bis das Filtrat farblos abläuft, u. trocknet unter Luftabschluß, so gewinnt man das Leuko-1,5-diamino-4,8-dioxyanthrachinon. (Hierzu vgl. I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., E. P. 274558 usw.; C. 1928. II. 1623.) (Schwz. P. 150 615 vom 7/11. 1930, ausg. 16/1. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

Henry Dreyfus, London, Herstellung von cyclischen Äthern. Di- oder polyhalogensubstituierte Äther, die wenigstens ein Halogenatom in jedem der beiden den Äthersauerstoff flankierenden Radikale enthalten, wie β,β'-Dichlordiäthyläther, β,β'-Dichlorpropyläther, werden der Einw. von Metalloxyden, wie Cu-, Ag-, Pb- oder Ag-Oxyd, unterworfen. Die Rk. kann in fl. Medium, gegebenenfalls unter Anwendung von geeigneten Lösungsm., oder in der Dampfphase, beispielsweise durch Überleiten des Dampfes des Ausgangsstoffes über gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgetragene Metalloxyde der genannten Art, durchgeführt werden. Druck u. Temp. bei der Rk. hängen sowohl von den Eigg. des angewandten halogenierten Äthers, wie auch des Endprod. ab. Z. B. werden 100 Teile β,β'-Dichlordiäthyläther am Rückflußkühler nach Zusatz von 60—70 Teilen feingepulverten Cu-Oxyds unter Röhren gekocht. Es wird hierbei Dioxan gebildet. In ähnlicher Weise wird Chlormethyl-β-chloräthyläther in Methyläthylendioxyd (I) übergeführt. (E. P. 374 134 vom 5/3. 1931, ausg. 30/6. 1932. F. P. 729 416 vom 9/1. 1932, ausg. 23/7. 1932. E. Prior. 5/3. 1931.) R. HERBST.



X. Farben; Färberei; Druckerei.

Gustaf Hammar, Über Echtheit und Echtheitsbestrebungen in der Textilindustrie. Besprechung der Echtheitsforderungen in bezug auf den Verwendungszweck der Stoffe. (Färgertechnik 8. 175—77. Aug. 1932.) E. MAYER.

Hans Lederer, Neuere Verfahren zur Herstellung von Effektfasern. An Hand der Patent- u. Zeitschriftenliteratur wird die Herst. von Effektfäden aus Cellulose beschrieben, die sich nach geeigneter Behandlung nicht mehr mit Baumwollfarbstoffen, wohl aber mit sauren Wollfarbstoffen, bas. oder Acetatseidenfarbstoffen anfärben lassen. Es wird im besonderen die Herst. solcher Garne durch Esterbdg., die Bldg. diazotierbarer Amingarne über Cellulose-Sulfosäureester, die Darst. von Cellulosealkyläthern u. die von Derivaten der Cyanursäure geschildert. (Chem.-Ztg. 56. 709—12. 7/9. 1932.) FRIEDEMANN.

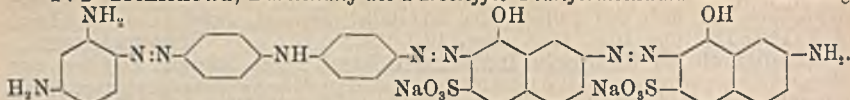
—, Neue Färbefeffekte auf Cellulosematerial. — Einfluß des gebundenen Stickstoffs. Übersicht über die Verff. zur Herst. stickstoffhaltiger Cellulosegarne, die sich färber. wie Wolle u. Seide verhalten u. teilweise auch diazotiert u. gekuppelt werden können. (Rayon Record 6. 409—11. 2/9. 1932.) FRIEDEMANN.

—, Das Färben gemischter, Acetatseide enthaltender Gewebe. Das Färben von Mischgeweben mit Viscose u. Baumwolle, mit Seide oder Wolle oder mit Baumwolle oder Viscose u. Seide sowie mit Halbwole u. die Erzielung von Effekten ist beschrieben. Mischungen mit Acetatseide machen beim Färben keine größeren Schwierigkeiten als andere Fasergemische. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 7. 725—29. Juli 1932.) SÜV.

Gustaf Hammar, Herstellung von Herrenstoffen in echten Farben. Angaben der prakt. besten Methoden für die Färbung insbesondere mit Palatinecht-, Chromierungs- u. Helindonfarbstoffen. (Färgertechnik 8. 132—33. 156—57. Juli 1932.) E. MAYER.

Georg Rudolph, Siroislichfarben. (Vgl. C. 1932. II. 1239.) Angaben über das Färben verschiedener Fasern. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 407. 24/8. 1932.) SÜVERN.

P. S. Tschlenowa, Darstellung des Farbstoffes Plutoformschwarz BL. Schilderung



der Einzelstadien der Herst. des Farbstoffes nebenstehender Formel. (Anilinfarbenind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] 1932. Nr. 3. 34—39.) SCHÖNFELD.

—, *Neue Farbstoffe.* I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.: Ein neuer Küpenfarbstoff für die Druckerei ist *Indanthrendruckbraun 5R Suprafix*, nach dem K_2CO_3 -Rongalidtdämpfverf. gedruckt, liefert es auf Baumwolle u. Kunstseide klare Kupferbraun- u. Blau- u. Licht- u. hervorragender Wasch- u. Cl-Echtheit. Es ist nicht weiß ätzbar, eignet sich aber für Bunttätzen u. Buntreserven unter Indigoklotzfärbungen u. Anilinschwarz. Ein neuer Wollfarbstoff ist *Palatinechtmarineblau BDN*, seiner guten Ätzbarkeit wegen für den Wollartikel besonders geeignet. Der Farbstoff liefert ein blumiges, rotstichiges Marineblau von sehr guter Wasch- u. guter bis sehr guter Licht- u. W.-Echtheit, auch für direkten Druck auf Wolle u. Seide kommt er in Betracht. Die ersten Küpenfarbstoffe der Algolreihe in der Suprafixform sind *Algolorange RF Suprafix*, -scharlach *GGN Suprafix* u. -scharlach *RB Suprafix*. Sie sind haltbar in Teigform u. sehr leicht fixierbar auch bei schwankenden Dampfverhältnissen. Besser als die ältere GN-Marke egalisiert *Palatinechtorange GEN*. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 434—35. 470. 11/9. 1932.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.: Der neue Wollfarbstoff *Metachrombraun BR* ist wegen seiner guten Löslichkeit u. wegen guter Egalisierens besonders für die Apparatefärberei geeignet. Seine günstige Abendfarbe ist für Herrenstuckware wichtig. *Cellitonviolett R Pulver* kommt für den Druck- u. Atzartikel auf Acetatside in Betracht. Neu für die Naphtholfärberei ist *Echtgranatsatz BGC*. *Brillantindigo BR Pulver* eignet sich durch gute Löslichkeit u. gutes Egalisieren für Schürzenstoffe u. ähnliche Artikel. *Indanthrenbrillantgrün GG* kommt in geänderter Konz. in den Handel. *Palatinechtgelb 5GN* kommt seiner guten Löslichkeit wegen für die Apparatefärberei in Betracht. Vorteilhaft für die Färberei von Palatinechtfarbstoffen ist *Palatinechtsalz 0* in Lsg. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 433. 7/9. 1932.) SÜVERN.

P. W. Sserb-Sserbin, E. N. Koldajewa und M. S. Sabolotski, Physiko-chemische Eigenschaften und Zusammensetzung der Antikorrosions- und Anwuchs verhütenden Farben. (Vgl. C. 1932. II. 2112.) Die Unters. einer Reihe von Antikorrosionsfarben (Navy Brand Nr. 1 u. 2 u. a.) hat folgendes ergeben: Die Lackbasis besteht aus Kolophoniumresinaten o. dgl. Harzen. Für die erste Schicht werden auch Asphaltpechlacke verwendet. Die mineral. Zus. der Pigmente für die erste Schicht besteht aus Erdfarben; Eisenrot mit wenig ZnO , bas. Pb -Carbonat, Cr_2O_3 , Kreide usw. Die Zus. der Anwuchs verhütenden Farben der zweiten Schicht ist komplizierter; sie enthalten als Giftstoffe Cu_2O u. HgO , mitunter As_2O_3 , vielleicht auch Cr , Ba u. Sb . (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] 1932. Nr. 4. 7—10.) SCHÖNFELD.

A. W. Bortnik, Verteilung von Eisenoxydfarben in Anwesenheit von Wasser. Gibt man zu in W. suspendiertem $CaCO_3$ etwas Ölsäure u. dann Bzl., so wird nach Schütteln das Bzl. vom zu Boden sinkenden Pulver mitgerissen. Auf Zusatz von HCl oder überschüssiger Ölsäure schwimmt das Bzl. wieder auf. Es wurde festgestellt, daß bei Zusatz von $Pb(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ zu gewissen natürlichen Farben, wie Eisenrot, Ocker, diese die Fähigkeit erlangen, Ölfirnis beim Schütteln an ihrer Oberfläche festzuhalten. Das Pulver wurde mit 5%ig. $FeCl_3$ -Lsg., dann mit gesätt. $Ca(OH)_2$ -Lsg. bzw. mit $Ca(OH)_2 + NaOH$ bis zur alkal. Rk. versetzt; dabei findet eine plötzliche Koagulation der Suspension statt. Der Filtrationsrückstand wurde mit ca. 10% naphthensulfosaures Fe oder Mg enthaltendem Firnis vermischt; es scheidet sich aus der Paste W. aus, während der Teig das Öl zurückhält. Das gleiche Ergebnis erzielt man bei Behandeln der Eisenfarbe mit $CaCl_2$ -Lsg. u. $NaOH$. Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Oberfläche der Mineralfarbe hydrophob wird u. durch Öl besser benetzt wird als durch W. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] 1932. Nr. 4. 27—30.) SCHÖNFELD.

William J. Miskella, Perlessenzüberzüge. Herst. der neuen Perlessenz „Kristall-

guanin“ aus Fischschuppen, ihre Anwendung u. Bedeutung für zahlreiche, besonders metall. Prodd. (Metal Clean. Finish. 4. 407—10. Juli 1932.) KÖNIG.

Richard Beuerle, *Zur Analyse von Druckfarben*. Polemik gegen die Arbeit von HAMBURGER (vgl. C. 1932. I. 3501) betr. Unters. von schwarzen Druckfarben. (Chem.-Ztg. 56. 669—70. 24/8. 1932.) HAMBURGER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Richard Patrick Mc Glynn und Denis Ward, Blackley, Manchester, *Herstellung von Netzmitteln durch Behandlung von Wollfett oder Wollfettalkoholen oder anderen höhermolekularen Alkoholen mit 6 u. mehr C-Atomen mit acylierenden Mitteln, z. B. mit Essigsäureanhydrid, u. durch nachfolgende Sulfonierung mit starken Sulfonierungsmitteln, z. B. mit Oleum oder ClSO₃H*. — 500 Teile *Wollfettalkohole* werden mit 1000 Tln. Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Anhydrid u. die Nebenprodd. werden abdest. 500 Teile des erhaltenen Öls werden mit 180 Tln. Oleum (20%ig) sulfoniert. (E. P. 377 721 vom 23/3. 1931, ausg. 25/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netzmitteln durch Sulfonierung der Oxyäther von Glykolen u. aliphat. einwertigen Alkoholen*. Die Äther besitzen 4 bis 7 C-Atome. — 900 Teile *Äthylenglykolmonoäthyläther* werden bei 5 bis 15° mit 1150 Tln. ClSO₃H gemischt, wobei die frei werdende HCl unter Durchleiten eines indifferenten Gases, z. B. Luft, N₂ oder CO₂, entfernt wird. In weiteren Beispielen ist die Sulfonierung des *Äthylenglykolmonoisobutyläthers*, *-mono-n-butyläthers*, des *Diäthylenglykolmonomethyl-* u. *-monoäthyläthers* mit ClSO₃H beschrieben. Dabei entstehen die entsprechenden Schwefelsäureester, die insbesondere als Zusätze zu Mercerisierlaugen dienen. (E. P. 377 678 vom 18/4. 1931, ausg. 25/8. 1932.) M. F. M.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines als Netz-, Reinigungs-, Emulgierungsmittel etc. geeigneten Produktes, dad. gek.*, daß man *Oleinalkohol mit Sulfoessigsäure* in der COOH-Gruppe verestert. — 325 Teile *Mononatriumsalz der Sulfoessigsäure* werden mit 500 Tln. *Oleinalkohol* 15 Stdn. lang unter Rühren auf 180° erhitzt, wobei das während der Veresterung gebildete W. durch Einleiten eines N₂-Stromes entfernt wird. Nach dem Entfernen des nicht umgesetzten *Oleinalkohols* erhält man ein in W. l. Prod. von hoher Wasch- u. Netzwrkg. (Schwz. P. 154 507 vom 21/5. 1931, ausg. 16/7. 1932. D. Prior. 23/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines als Netz-, Reinigungs-, Emulgierungsmittel etc. geeigneten Produktes, dad. gek.*, daß man *Oleinalkohol mit Monohalogenessigsäure* verestert u. den erhaltenen Ester mit einem Salz der schwefligen Säure umsetzt. — 270 Teile *Oleinalkohol* werden mit 100 Tln. *Monochloressigsäure* 1 Stde. lang auf 180° erhitzt, wobei etwa 18 Teile W. abdestillieren. Der so erhaltene Ester wird mit einer 30%ig. alkoh. Lsg. von 150 Tln. Na₂SO₃ mehrere Stdn. am Rückflußkühler unter Rühren erhitzt. Nach dem Verdampfen des A. erhält man eine wss. Lsg., die als Waschmittel etc. dient. (Vgl. F. P. 716 605; C. 1932. II. 446.) (Schwz. P. 154 508 vom 21/5. 1931, ausg. 16/7. 1932. D. Prior. 23/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln*, dad. gek., daß man die *Ölsäureester des Monoäthylglykols*, des *Butyläthylglykols* u. des *Dimethylglycerins* sulfoniert, oder daß man den *Ricinsäurebutylglykolester* mit einem Sulfonierungsmittel behandelt. — In 53 Teile *Ölsäuremonoäthylglykol* rührt man bei —5 bis +8° 30 Teile konz. H₂SO₄ ein. Wenn die Sulfonierungsmasse wasserlöslich geworden ist, gießt man in eiskaltes W. u. führt nach der Schichtenrennung die Sulfonsäure in das Na-Salz über. — In 300 Teile H₂SO₄ 66° Bé werden innerhalb 1 Stde. unter Rühren bei —15 bis —5° 100 Teile *Ricinusölsäurebutylglykolester* eingetragen. Auf Eis gegossen u. mit Na₂SO₄-Lsg. gewaschen wird eine ölige Schicht gewonnen, die nach dem Waschen neutralisiert wird. (Vgl. F. P. 721 340; C. 1932. II. 292.) (Schwz. PP. 154 401, 154 402, 154 403 u. 154 404 vom 5/12. 1930, ausg. 16/7. 1932. Zus. zu Schwz. P. 151 958; C. 1932. II. 621.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines als Netz- und Waschmittel verwendbaren Kondensationsproduktes*, dad. gek., daß man *α,β-Oxäthansulfonsäure* auf ein Alkoholgemisch, das durch Hydrierung von Cocosöl erhältlich ist, einwirken läßt. Das Endprod. ist in h. W. löslich. — Zu 175 Teilen des Alkoholgemisches läßt man 126 Teile *α,β-Oxäthansulfonsäure* laufen u. rührt

5 Stdn. bei 170—180°. (Vgl. F. P. 715 585; C. 1932. II. 446.) (Schwz. P. 154170 vom 15/4. 1931, ausg. 1/7. 1932. D. Priorr. 17/4., 12/5. 1930 u. 2/3. 1931.) M. F. M.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasch- und Reinigungsmittel für Textilstoffe*, bestehend aus aliphat. oder aliphat.-hydroaromat. Ammoniakderiv., die eine oder mehrere Oxalkyl- oder Oxycycloalkylgruppen enthalten, oder deren Salzen mit höheren Fettsäuren, Sulfonsäuren oder Schwefelsäure, allein oder in Verb. mit Seifen, Türkischrotöl, aliphat. bzw. alkylierten aromat. Sulfonsäuren oder deren Salzen. Genannt sind *Mono-, Di- u. Triäthanolamin, Butanol- oder Athylbutanolamine, Octodecyläthanolamin, Cyclohexylmono- oder -diäthanolamin u. Äthylcyclohexanolamin.* (Holl. P. 25 418 vom 3/5. 1928, ausg. 15/12. 1931.) SCHMALZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, Amerika, übert. von: **Frank L. Remlein**, New York, *Verfahren zum Färben und Bedrucken von pflanzlichen Fasern mit Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß den Küpen oder Druckpasten, welche die Leukoverb. des Küpenfarbstoffs enthalten, oxydierbare Substanzen zugesetzt werden, welche die Oxydation des Küpenfarbstoffs so lange verhindern, bis die Faser mit der Leukoverb. durchtränkt ist. Das Verf. ist besonders zur Herst. heller Töne geeignet. — Beispiel: Ein Gemisch aus 4,53 kg „Ponsol blue G D double paste“ (Schultz Nr. 842), 3,63 kg NaOH, 3,63 kg Natriumhydrosulfit, 3,63 kg tier. Leim wird mit so viel W. gel., daß 606 l Küpe entstehen. Zu dieser Küpe wird eine Lsg. von 1 Teil Anthrachinon, $\frac{1}{8}$ Teil NaOH u. $\frac{1}{4}$ Teil Natriumhydrosulfit in 3 Teilen W. hinzugefügt. Mit dieser Anthranol enthaltenden Lsg. wird das Färbegut getränkt u. durch Quetschwalzen hindurchgeführt, welche die Lsg. in das Gewebe hineinpresse. Dann wird durch Dämpfen entwickelt u. kochend geseift. An Stelle des Anthranols können auch substituierte Anthranole, z. B. *Anthranolsulfonsäuren* oder *Aminoanthranolsulfonsäuren*, verwendet werden. (A. P. 1 832 425 vom 21/9. 1927, ausg. 17/11. 1931.) SCHMEDES.

Josef Hoffmann, Oerlinghausen, Bielefeld, *Verfahren zum Bedrucken von Stoffbahnen, Papierbahnen oder Linoleum*, dad. gek., daß mustergemäß bewegbare u. gegeneinander einstellbare Farbgeber in unmittelbarer Berührung mit der zu bedruckenden Fläche oder einem zwischengeschalteten Musterelement (Schablone o. dgl.) über die Stoffbahnen geführt werden, so daß dem Zeug- oder Handdruck äquivalente Musterwrkkg. auf der ruhenden oder bewegten Stoffbahn entstehen. Das Verf. ist durch Zeichnungen erläutert. (D. R. P. 551 089 Kl. 8c vom 10/3. 1929, ausg. 26/5. 1932.) SCHMEDES.

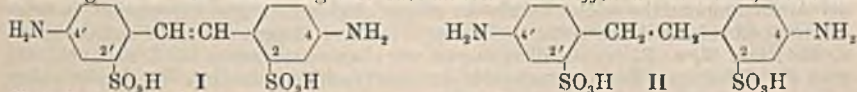
Carl Mocker, Plauen i. V., *Verfahren zum mustergemäßen Durchdrucken im direkten Druckverfahren*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die als Verdickungsmittel lediglich ein emulgierfähiges *Mineralöl* enthalten, das in der Weise hergestellt ist, daß man 130 g eines Mineralöls von einer Viscosität 11—12/50° unter kräftigem Rühren tropfenweise in eine Lsg. von 10 g eines Emulgierungsmittels, wie *isopropyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium*, in 30 g W. bei 70° einlaufen läßt, u. dann noch 100 g W. von 70° zugibt. (D. R. P. 550 637 Kl. 8n vom 27/6. 1928, ausg. 14/5. 1932.) SCHMEDES.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntreserven unter Anilinschwarz*, dad. gek., daß man auf die mit einer Anilinschwarzlsg. vorbehandelte Ware Reserven aufdruckt, die schwer flüchtige, stark bas. organ. Abkömmlinge des Ammoniaks, wie *Piperazin, Diäthylendiamin, Triäthanolamin* allein oder in Verb. mit geeigneten Küpenfarbstoffen u. Alkalicarbonaten nebst den im letzteren Falle zur Fixierung des Küpenfarbstoffs erforderlichen Reduktionsmitteln enthalten. Man erhält hoffreie Druckeffekte. (D. R. P. 555 305 Kl. 8n vom 16/1. 1931, ausg. 25/7. 1932. Schwz. Prior. 14/1. 1931. E. P. 373 558 vom 7/12. 1931, ausg. 16/6. 1932. Schwz. Prior. 14/1. 1931.) SCHMEDES.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von echten Buntreserven unter Anilinschwarz mit Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die Estersalze mit den üblichen Reserven für Anilinschwarz auf den weißen Stoff aufdruckt, gegebenenfalls dämpft, dann die Bldg. der Anilinschwarzgrundfärbung in bekannter Weise vornimmt u. schließlich die Reserveeffekte durch eine die Grundfärbung nicht schädigende, jedoch eine volle Entw. der Estersalzfärbungen erlaubende, ganz kurze Passage in saurem Bichromatbade mit daran anschließender Luftpassage erzeugt. Man erhält hoffreie Bunteffekte. (D. R. P. 551 508 Kl. 8n vom 28/12. 1930, ausg. 7/6. 1932.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von als Reservierungsmittel verwendbaren Kondensationsprodukten*. Ersetzt man bei den Verf. des Hauptpatents, Schwz. P. 150292, u. des F. P. 692890 bzw. des Schwz. P. 153194

(C. 1932. II. 1523) die Benzidin-m,m'-disulfonsäure durch die 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (I) bzw. die 4,4'-Diaminodibenzyl-2,2'-disulfonsäure (II), so gelangt man ebenfalls zu hochmolekularen Polyarylsulfonylaminodisulfonsäuren, die sich in ihrer Zus. von den bereits beschriebenen Verb. lediglich dadurch unterscheiden, daß in den Ausgangsstoffen die beiden Benzolkerne miteinander nicht unmittelbar durch 2 Ring-C-Atome, sondern durch die Atomgruppierungen: —CH:CH— bzw. —CH₂·CH₂— verbunden sind, u. deren Na- u. NH₄-Salze ebenfalls in w. W. II. sind. Die Kondensationsprod. besitzen ebenfalls in hohem Maße die Eig., Wolle oder Seide in Mischgeweben vor Anfärbung mit *substantiven Farbstoffen* zu schützen, d. h. als



Reservierungsmittel dienen zu können. Folgende Beispiele sind angegeben: Aus I u. 2 Moll. m-Nitrobenzolsulfochlorid erhält man durch Kondensation u. nachfolgende Red. der beiden NO₂-Gruppen die Bis-3-aminobenzol-1-sulfonyl-4',4''-diaminostilben-2',2''-disulfonsäure (III) u. aus dieser durch weitere Kondensation u. Red. mit 2 Moll. m-Nitrobenzolsulfochlorid die Bis-3-aminobenzol-1-sulfonyl-3'-aminobenzol-1'-sulfonyl-4'',4'''-diaminostilben-2'',2'''-disulfonsäure (IV). Die beiden Säuren bilden beim Diazotieren gelblich gefärbte, in k. W. wl. Tetrazoverbb. Kondensiert man IV weiter mit 2 Moll. 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfochlorid, so erhält man schließlich die Bis-1,2-dichlorbenzol-4-sulfonyl-3'-aminobenzol-1'-sulfonyl-4''',4''''-diaminostilben-2''',2''''-disulfonsäure, — aus IV u. 2 Moll. 1,2,3-Trichlorbenzol-4-sulfochlorid die Bis-1,2,3-trichlorbenzol-4-sulfonylverb., — sowie aus IV u. 2 Moll. 1,2,4-Trichlorbenzol-5-sulfochlorid die Bis-1,2,4-trichlorbenzol-5-sulfonylverb. von IV. — Durch Kondensation u. nachfolgende Red. der NO₂-Gruppen mit Fe u. HCl entstehen analog aus II u. m-Nitrobenzolsulfochlorid nacheinander die Bis-3-aminobenzol-1-sulfonyl-4',4''-diaminodibenzyl-2',2''-disulfonsäure u. die Bis-3-aminobenzol-1-sulfonyl-3'-aminobenzol-1'-sulfonyl-4''',4''''-diaminodibenzyl-2''',2''''-disulfonsäure (V), deren Tetrazoverbb. ebenfalls in k. W. wl. sind. — Aus V u. 2 Moll. 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfochlorid bzw. 1,2,3-Trichlorbenzol-4-sulfochlorid bzw. 1,2,4-Trichlorbenzol-5-sulfochlorid lassen sich in derselben Weise die entsprechenden Bis-Di- u. Trichlorbenzolsulfonylverb. von V gewinnen. (Schwz. PP. 153 372, 153 373, 153 374, 153 375, 153 376, 153 377 vom 29/3. 1930, ausg. 1/6. 1932. D. Prior. 30/3. 1929. Zuss. zu Schwz. P. 150 292; C. 1932. II. 292.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung eines Gemisches von Dichlor-2-methylantrachinonen. 2-Methylantrachinon (I) wird in schwefelsaurer Lsg. mit den zum Eintritt von 2 Atomen Cl theoret. erforderlichen Mengen eines Chlorierungsmittels behandelt. — Man kann auch 2-Methylantrachinon mit Hilfe eines Chlorierungsmittels zunächst in 1-Chlor-2-methylantrachinon (II) überführen u. dieses mit einem zweiten Chlorierungsmittel, vorzugsweise Cl₂ in schwefelsaurer Lsg., weiterbehandeln. — Die Chlorierung wird besonders vorteilhaft bei Temp. von ca. 70 bis über 100° durchgeführt, wobei die schwefelsaure Lsg. von I anhydridhaltig oder auch durch W., CH₂CO₂H usw. verd. sein kann. Man erhält so ein Gemisch von isomeren Dichlor-2-methylantrachinonen, in dem anscheinend das 1,5- u. das 1,8-Dichlorderiv. überwiegen. Durch Behandlung mit organ. Lösungsm. oder auch durch fraktionierte Fällung der schwefelsauren Lsg. kann das Gemisch in seine Bestandteile zerlegt werden. Durch Zusatz von Cl-Überträgern, wie J, SbCl₅, sowie auch durch Änderung der H₂SO₄-Konz. kann das Mischungsverhältnis zugunsten der einen oder anderen Komponente verschoben werden. Für techn. Zwecke ist eine Trennung nicht erforderlich, vielmehr kann das Gemisch unmittelbar zur Herst. von Farbstoffen verwendet werden. Z. B. wird I u. etwas J in Monohydrat u. 65%ig. Oleum gel. u. bei ca. 100° unter kräftigem Rühren so lange Cl₂ eingeleitet, bis der Cl-Geh. einer Probe 24,3 bis 24,8% Cl beträgt. Das in theoret. Ausbeute erhaltene Reaktionsprod. wird durch Eindrücken in W. ausgefällt, abfiltriert u. säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen sintert es bei 130° u. schm. bei 135—140°. Durch allmählichen Zusatz von W. kann es fraktioniert aus der schwefelsauren Lsg. ausgefällt werden. — II, erhalten durch Einw. von SO₂Cl₂ auf I in indifferenten Verdünnungsmitteln, wird mit etwas J in 3%ig. Oleum gel. u. bei 70° so lange Cl₂ eingeleitet, bis 1 Atom Cl aufgenommen ist. — Ein weiteres Beispiel betrifft die Chlorierung von in 85%ig. H₂SO₄ gel. I mit Cl₂ bei 100° unter starker Oberflächenvergrößerung bis zur Aufnahme von 2 Atomen Cl. (Schwz. P. 153 821 vom 16/2. 1931, ausg. 1/7. 1932. D. Prior. 22/2. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

roter Farbe u. roter Fluorescenz l. Es dient als *Ausgangsstoff* für wertvolle *Farbstoffe*. — Die beim Erhitzen von *Anthronbenzalmalonsäuredimethylester* mit 20%_{ig}. Oleum während 10 Min. erhaltliche *Sulfonsäure* des *Bz.-1-Oxy-Bz.-3-phenylbenzanthrons* bildet ein gelbes *Ca-Salz*. (Hierzu vgl. F. P. 631995; C. 1928. I. 2210 u. Schwz. P. 128126—129; C. 1929. I. 1150.) (D. R. P. 552 269 Kl. 12q vom 10/3. 1927, ausg. 26/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 488 608; c. 1930. II. 3860.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., **Berthold Stein**, Mannheim, und **Anton Vilsmeier**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Derivaten des 1,1'-Dianthrachinonyls*, dad. gek., daß man solche 1-Halogen-2-aminoanthrachinone, bei denen die beiden H-Atome der NH₂-Gruppe durch die CO-Gruppen von o-Dicarbonsäuren ersetzt sind, oder deren Substitutionsprodd. mit Metallen erhitzt. — Man arbeitet bei Ggw. oder Abwesenheit von saurebindenden Mitteln oder bzw. u. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Als Metall eignet sich vorzugsweise Cu. Die als solche Verwendung findenden u. vor allem als Ausgangsstoffe für *Farbstoffe* dienenden 1,1'-Dianthrachinonylderivv. werden so in glatter Rk. u. in sehr guter Ausbeute in nahezu chem. reiner, für eine techn. brauchbare Herst. von *Flavanthron* geeigneter Form erhalten. Sie sind im allgemeinen in organ. Lösungsmm. wl. u. mehr oder weniger gefärbt. Folgende Beispiele sind angegeben: *1-Chlor-2-phthaloylaminoanthrachinon* nebenst. Zus. wird mit Cu-Pulver in Naphthalin so lange zum Kp. erhitzt, bis keine Vermehrung des entstandenen *Kondensationsprod.* mehr nachweisbar ist. Man befreit dann dieses in üblicher Weise vom Lösungsm. u. Cu. Die erhaltene, Cl-freie Verb. ist ein kräftig gelb gefärbtes, krystallin. Pulver, in k. H₂SO₄ mit blaßgelber, beim Erwärmen nach kräftig Blaurot umschlagender Farbe l., auch in hochsd. organ. Lösungsmm. swl. u. weit oberhalb 300° schm. — *1-Chlor-2-phthaloylamino-3-methylanthrachinon*, dargestellt durch *Chlorieren* von *2-Amino-3-methylanthrachinon* mit SO₂Cl₂ in Nitrobenzol u. nachheriges Erhitzen mit *Phthalsäureanhydrid* wird in Trichlorbenzol gel. u. mit Cu-Pulver zum Kp. erhitzt, bis kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist. Man saugt bei 100° ab u. entfernt aus dem Rückstand die anorgan. Bestandteile wie üblich. Das *Kondensationsprod.*, aus Nitrobenzol grünlichgelbe flache Prismen, F. über 300°, ist in H₂SO₄ mit gelber, beim Erhitzen nach Blaurot übergelender Farbe l., die blaurote Lsg. zeigt ein scharfes Spektrum u. ändert im Sonnenlicht ihre Farbe sehr rasch. — In Trichlorbenzol wird *1,3-Dibrom-2-phthaloylaminoanthrachinon*, dargestellt aus *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* durch Erhitzen mit *Phthalsäureanhydrid*, mit Cu-Pulver mehrere Stunden zum Kp. erhitzt; alsdann wird von dem anorgan. Nd. h. abgesaugt u. erkalten gelassen. Aus dem Filtrat scheiden sich blaßgelbe Prismen des *Kondensationsprod.* ab, in H₂SO₄ mit gelber, beim Erhitzen auf 100° nach Blaurot umschlagender Farbe l., F. über 300°. — Die durch Kochen von *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* mit *Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* in Nitrobenzol erhaltliche *Acylverb.*, blaßgelbe Nadelchen, F. über 300°, liefert in analoger Weise wie das *1-Chlor-2-phthaloylaminoanthrachinon* das entsprechende *1,1'-Dianthrachinonylderivv.*, gelbe Nadeln, über 300° schm., in konz. H₂SO₄ mit gelber, beim Erhitzen nach Blaurot umschlagender Farbe l. Das Prod. ist Cl-frei. (D. R. P. 558 474 Kl. 12q vom 12/12. 1930, ausg. 7/9. 1932.)

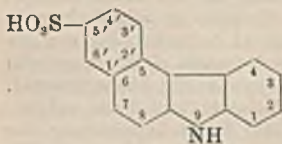
SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Max Schubert**, Fechenheim a. M.), *Darstellung von Indophenolen bzw. Leukoindophenolen der Naphthocarbazolreihe*, dad. gek., daß man Naphthocarbazole bzw. ihre Substitutionsprodd. mit Chinonchlorimid bzw. seinen Kernsubstitutionsprodd. kondensiert u. die erhaltenen Indophenole gegebenenfalls in üblicher Weise reduziert. — Diese Arbeitsweise liefert gute Ausbeuten, während die Kondensation mit p-Nitrosophenol bei den Naphthocarbazolen im Gegensatz zum Carbazol u. dessen N-Alkylderivv., nicht einheitlich verläuft u. im wesentlichen Oxydationsprodd. entstehen. Das Verf. ist anwendbar auf die isomeren *Naphthocarbazole*, ihre *N-Alkylderivv.* u. auf Substitutionsprodd. dieser Verb. mit mindestens einer freien p-Stellung zum Carbazol-N. Die neuen Verb. bilden wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von *Schwefel-farbstoffen* bzw. *S-haltigen Küpenfarbstoffen*. Z. B. wird *1,2-Benzocarbazol* (α -Naphthocarbazol) (I), F. 225°, in H₂SO₄ 66° B \acute{e} bei 0° gel. In die zweckmäßig auf Tieftemp. gekühlte Lsg. rührt man eine auf gleiche Temp. gekühlte Lsg. von *Chinonchlorimid* (II) in H₂SO₄ 66° B \acute{e} ein u. beendet die Kondensation durch kurzes Rühren,

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Max Schubert**, Fechenheim a. M.), *Darstellung von Indophenolen bzw. Leukoindophenolen der Naphthocarbazolreihe*, dad. gek., daß man Naphthocarbazole bzw. ihre Substitutionsprodd. mit Chinonchlorimid bzw. seinen Kernsubstitutionsprodd. kondensiert u. die erhaltenen Indophenole gegebenenfalls in üblicher Weise reduziert. — Diese Arbeitsweise liefert gute Ausbeuten, während die Kondensation mit p-Nitrosophenol bei den Naphthocarbazolen im Gegensatz zum Carbazol u. dessen N-Alkylderivv., nicht einheitlich verläuft u. im wesentlichen Oxydationsprodd. entstehen. Das Verf. ist anwendbar auf die isomeren *Naphthocarbazole*, ihre *N-Alkylderivv.* u. auf Substitutionsprodd. dieser Verb. mit mindestens einer freien p-Stellung zum Carbazol-N. Die neuen Verb. bilden wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von *Schwefel-farbstoffen* bzw. *S-haltigen Küpenfarbstoffen*. Z. B. wird *1,2-Benzocarbazol* (α -Naphthocarbazol) (I), F. 225°, in H₂SO₄ 66° B \acute{e} bei 0° gel. In die zweckmäßig auf Tieftemp. gekühlte Lsg. rührt man eine auf gleiche Temp. gekühlte Lsg. von *Chinonchlorimid* (II) in H₂SO₄ 66° B \acute{e} ein u. beendet die Kondensation durch kurzes Rühren,

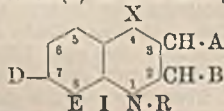
wobei die Temp. bis 0° ansteigen kann. Man gießt die tiefblaue Lsg. auf Eis, saugt das ausgeschiedene *Indophenol* ab, wäscht aus u. neutralisiert zweckmäßig die abgesaugte Paste. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man das *Indophenol* als tiefblau gefärbtes, in Aceton u. Ä. mit blauvioletter, in A. mit rotvioletter Farbe l. Pulver in reiner Form. Durch Red. nach üblichen Methoden, wie mit Na₂S₂O₄, erhält man das entsprechende *Leukoindophenol*, aus CH₃OH farblose, silberschimmernde Blättchen, aus Bzl. Nadeln, F. 238—240°. — Aus dem *N-Äthylderiv.* von I erhält man analog das *N-Äthyl-naphthocarbazyliminochinon*, blaues, in H₂SO₄, Aceton u. Ä. mit blauer Farbe l. Pulver. Die *Leukoverb.* krystallisiert aus CS₂ in gelblichen Nadeln, F. 208—210°. — *4'-Oxy-8-methyl-1,2-benzocarbazol* u. II geben, in alkal.-methylalkoh. Lsg. bei 0° kondensiert, ein rotes, in Ä. u. Chlf. mit roter Farbe l. *Indophenol*. Läßt man in dessen alkal. Lsg. eine wss. Na₂S₂O₄-Lsg. bis zur Entfärbung einfließen u. scheidet das Reaktionsprod. durch Eingießen in wss. NaHSO₃, Absaugen u. Trocknen im Vakuum ab, so geht es in das *Leukoindophenol*, aus Bzl. Nadelchen, F. 223—225°, über. — Das *Indophenol* aus 6-Methoxy-1,2-benzocarbazol u. II ist ein blaues, in H₂SO₄, Aceton u. Ä. mit blauer Farbe l. Pulver, das entsprechende *Leukoindophenol* krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, F. 209 bis 210°. — Aus der 5,6-Benzocarbazol-Bz.-5'-sulfonsäure (β -Naphthocarbazolsulfonsäure) nebenst. Zus. u. II erhält man eine als solche u. in Form ihrer Salze sl. *Indophenolsulfonsäure*, die zweckmäßig als *Leukoindophenol* abgeschieden wird. Die *Leukoindophenolsulfonsäure* ist ein farbloses, bei 300° noch nicht schm. Pulver,



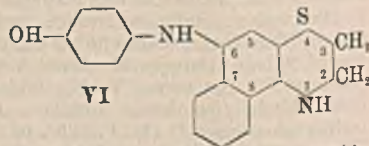
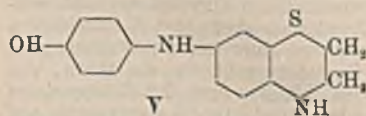
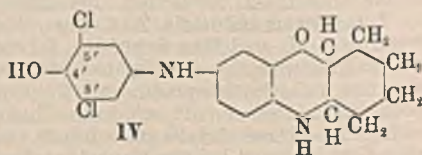
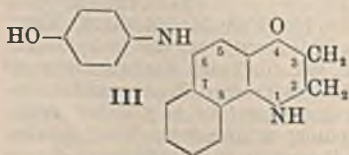
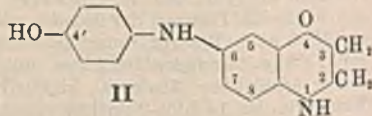
II. in wss. Alkalien, wl. in W., Ä. u. CH₃OH. — Das *Indophenol* aus 3,4,7,8-Dibenzocarbazol (α,β -Dinaphthocarbazol) u. II ist ein tiefblau gefärbtes, in H₂SO₄, Aceton, Ä. u. Ä. mit rotstichig blauer Farbe l. Pulver. Das entsprechende *Leukoindophenol* krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, F. 288—290°. (D. R. P. 558 472 Kl. 12p vom 24/3. 1931, ausg. 7/9. 1932.)

SCHOTTLÄNDER.

General Aniline Works, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Friedrich Muth,** Elberfeld, *Darstellung von Indophenolen.* Benzo- oder Naphthooxazine bzw. -thiazine mit einem hydrierten Heterogring der nachst. Zus. I werden mit *p*-Aminophenolen oder deren Derivv. zusammenoxydiert oder mit Chinonhalogenimiden bzw. Nitrosophenolen kondensiert u. gegebenenfalls die entstandenen Indophenole in üblicher Weise zu den entsprechenden Leukoverbb. reduziert. — Z. B. wird *Phenmorpholin* (a) u. *p*-Aminophenol (b) in wss. HCl gel., die Lsg. gut mit Eis gekühlt u. eine Lsg. von



A u. B = H, CH₃, ringförmig gebundener Tri-, Tetra- oder Pentamethylenrest, D u. E = H oder die Gruppen CH:CH:CH bzw. CH₂·CH₂·CH₂·CH₂, B = H oder Methyl, X = O oder S.



Na₂Cr₂O₇ einlaufen gelassen. Sofort nach beendeter Oxydation wird eine wss. 30%ig. NaOH-Lsg. zugegeben u. das gebildete *Indophenol* mit Na₂S reduziert, bis die tiefrote

Farbe der Lsg. in die hellgelbe der Leukoverb. umgewandelt ist. Dann wird mit verd. HCl deutlich kongosauer gemacht, auf 60° erwärmt u. nach Zugabe von NaCl abkühlen gelassen. Das *Leukindophenol* der Zus. II scheidet sich dabei als hellgelbes sandiges Pulver aus, das abgesaugt u. mit NaCl-Lsg. gewaschen wird. Es ist in NaOH zunächst farblos l., die Lsg. oxydiert sich jedoch an der Luft u. nimmt eine kräftig violettrote Farbe an, die alkoh. Alkalipolysulfidschmelze liefert Baumwolle in blauen Tönen färbende *Schwefelfarbstoffe*. — In analoger Weise werden die *Leukindophenole* aus 1-Methylphenmorpholin u. b, — 2-Methylphenmorpholin, bzw. 1,3-Dimethylphenmorpholin u. b, — 7,8-Benzobenzdihydroisooxazin u. b der Zus. III, — a u. 2,6-Dichlor-1-oxyl-4-aminobenzol (c), — c u. Hexahydrodibenzo-p-oxazin der Zus. IV, — 2,3-Dihydrobenzo-p-thiazin u. b der Zus. V, — sowie 7,8-Benzobenzdihydro-p-thiazin u. b der Zus. VI erhalten. Diese Leukindophenole liefern ebenfalls wertvolle *Schwefelfarbstoffe*. Sämtliche Leukoverbb. bilden hellgraue kristalline Pulver, l. in w. W., A. u. H₂SO₄, wl. in Salzlsgg. (Hierzu vgl. D. R. P. 490013; C. 1930. I. 3357.) (A. P. 1 867 863 vom 23/12. 1930, ausg. 19/7. 1932. D. Prior. 13/2. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Norbert Steiger und Eduard Albrecht), Frankfurt a. M., Herstellung von *Oxythionaphthenen der Naphthalinreihe*. Zu dem Ref. nach E. P. 373601; C. 1932. II. 1373 ist folgendes Beispiel nachzutragen: 2,8-Diathoxynaphthalin-6-thioglykolsäure, F. 125°, hergestellt durch Einw. von PCl₅ auf 2,8-diathoxynaphthalin-6-sulfonsaurem Na, Red. des entstandenen 6-Sulfochlorids u. Einw. v. Chloressigsäure auf das Mercaptan, wird in Chlorbenzol mit PCl₅ während 1 Stde. auf ca. 90° erwärmt. Zu der *Thioglykolsäurechloridlsg.* gibt man unter Kühlung allmählich AlCl₃ u. erwärmt dann 1/2 Stde. auf 45–50°. Diese Lsg. wird auf Eis gegossen u. das ausgefallene 4,6-Diathoxynaphthalin-2,1-oxythionaphthen, aus 50%_{ig}. CH₂CO₂H lange Nadelchen, F. 196°, abgesaugt. (D. R. P. 558 237 Kl. 12o vom 11/12. 1930, ausg. 5/9. 1932.)

SCHOTTLÄNDER.

[russ.] Michail Danilowitsch Makower, Fabrikation von Mineralfarben in der Kleinindustrie. Moskau-Leningrad: Kois 1932. (102 S.) Rbl. 1.50.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Marcelle Barraud, *Die Verwendung der Harzprodukte*. Geschichtlicher Überblick über die Gewinnung u. Verwertung von Harzprodd., besonders in Frankreich vom Altertum bis zur neuesten Zeit. Verwendung des Terpentins in der Pharmazie, als Lösungsm. u. in der chem. Industrie, des Kolophoniums in der Lack- u. Seifenindustrie, der Pech- u. Isolierstoffindustrie, seine Aufarbeitung auf Harzole u. Ruß. (Bull. Inst. Pin [2] 1932. 155–59. 169–71. 15/8.)

WILBORN.

M.-H. Barraud, *Dampfdruck der Mischungen von Terpentinöl und Kolophonium*. Das Ausgangsmaterial zur Terpentingewinnung (70% Kolophonium, 30% Terpentinöl) muß wegen der Zersetzlichkeit des Kolophoniums bei ca. 150°, also unter dem Kp. des Terpentins dest. werden. Vf. dest. wie in der Praxis mit W.-Dampf ein synthet. Gemisch von der Zus. des Ausgangsmaterials bei verschiedenen Temp. Die Resultate werden graph. u. tabellar. wiedergegeben; es werden aus den Daten prakt. Ratschläge abgeleitet. (Bull. Inst. Pin [2] 1932. 133–37. Juni Bordeaux, Lab. de l'Inst. du Pin.)

W. A. ROTH.

Emil Nierman, *Beitrag zur Kenntnis der künstlichen Harze (Albertole)*. Einleitend befaßt sich Vf. unter Berücksichtigung von Natur- u. Kunstharzen sowie der fetten Öle mit dem Wesen des harzigen Zustandes u. gibt einen Überblick über die geschichtliche Entw. der Kunstharze. (Peintures-Pigments-Vernis 9. 146–49. Aug. 1932. Bern, Univ.)

W. WOLFF.

G. S. Petrow und J. A. Schmidt, *Über Akrolitharze*. Es wurde die Kondensation von Phenol u. Kresol mit Glycerin zu Akrolitharzen in Ggw. verschiedener Katalysatoren (Kontaktspalter, H₂SO₄, NaHSO₄) untersucht. In Rk. tritt das Phenol mit Glycerin in ganz bestimmten Verhältnissen (34,3–41,1% Glycerin vom Gewicht des zur Bldg. des Akrolits erforderlichen Phenols). Die mit kristallisiertem Phenol hergestellten Akrolitharze sind frei von Phenolgeruch. Hellere Harze erhält man in Ggw. von NaHSO₄, beständigere gegen W. in Ggw. von Mineralölsulfosäuren. Die Harze können bei der Herst. von Celluloseätherlacken u. von plast. Massen Anwendung finden. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskije Massy] 1931. Nr. 1/2. 27–30.)

SCHÖNFELD.

G. S. Brodski, *Schieferbakelit*. Verss. zur Herst. von Bakeliten aus den Phenolen

des Schieferteers. Unter Anwendung der Fraktion 170—320° gelang es, mit CH₂O Harze befriedigender Eig. herzustellen. (Plast. Massen [russ.: Plasticheskije Massy] 1931. Nr. 1—2. 46.)

W. Huth, *Nitrolacke aus Lackwolle-mischungen verschiedener Viscosität*. Mischen von Nitrowollen verschiedener Viscosität — besonders, wenn die Unterschiede groß sind — ist stets bedenklich, da die so hergestellten Lacke geringere Festigkeit u. Haltbarkeit besitzen. (Farbe u. Lack 1932. 417. 17/8.)

Otto Merz, *Nitrocelluloselacke für die Papierindustrie*. Angaben über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten u. die Anforderungen, die an die Lacke gestellt werden. Geeignete Zuss. werden mitgeteilt. (Nitrocellulose 3. 104—05. Juni 1932.)

H. Nolte, *Hauchfreie Lacke*. Die Hauchbildg. ist abhängig von den atmosphär. Bedingungen (Feuchtigkeit u. chem. Einflüsse begünstigen sie), von der Art des Auftrages (ein einmaliger dicker Auftrag ist ungünstiger als mehrere dünne) von dem Untergrunde (Feuchtigkeit im Holz u. im Mauerwerk wirkt schädlich) u. von der Zus. des Lackes. Holzöl verleiht den Lacken starke Neigung zur Hauchbildg.; die Verkohungstemp. spielt dabei keine ausschlaggebende Rolle. Die Art des Trockenstoffes ist nicht ausschlaggebend, doch ist ein Übermaß zu vermeiden. Für die Herst. hauchfreier Außenlacke haben sich Albertole, Kaurikopal, Sierra-Leone-Kopal u. Pontianak als einwandfrei erwiesen. (Farbe u. Lack 1932. 413—14. 425—26. 439—40. 31/8.)

A. I. Kogan und N. N. Makarenko, *Über die Anwendung von Erdölgoudron in der Lackindustrie*. Auf der Basis Erdölgoudron-Harz-Glycerinester-polymerisiertes Öl hergestellte Lacke mit geringem Siccativgeh. ergeben Filme, die volle Härte nach 2-std. Trocknen bei 180° erreichen. Die Filme sind aber brüchig u. können nur für billige Lacke verwendet werden. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djele] 1932. Nr. 4. 33 bis 38.)

S. Werthan, *Weißmaiten mit neuen synthetischen Harzen*. (Paint Manufacture 2. 59—61. 68. 87—88. April 1932. — C. 1932. I. 591.)

W. Vaubel, *Die Veränderungen des Leinöls bei der Firnisherstellung*. Unters. der Veränderungen bei Erhitzen u. geblasenen Leinölen mit Hilfe der Bromzahlen. (Farben-Ztg. 37. 1482—83. 23/7. 1932.)

A. A. Sinowjew, *Über die Anwendung von oxydiertem Öl in der Ölfirnisproduktion*. Erörterungen über die Rolle des chines. Holzöles u. die Möglichkeit seines Ersatzes durch oxydiertes Leinöl in der Fabrikation von hochwertigen Öllacken. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djele] 1932. Nr. 4. 15—18.)

I. Kolotuchin, *Über Firnisurrogate für Anstrich*. Bericht über die Unters. russ. Firnisersatzmittel. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djele] 1932. Nr. 3. 26—39.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Trockenstoffen*, die aus mindestens 7 C-Atome enthaltenden organ. Säuren oder deren wasserlöslichen Salzen u. Salzen, Oxyden, Hydroxyden u. dgl. von Schwermetallen in Ggw. von Aminen gewonnen werden. 100 Teile *Naphthensäure* werden in bekannter Weise mit 20,5 Tln. NaOH bei 100° verseift u. der Seifenslg. 40 Teile handelsübliches *Triäthanolamin* zugegeben. Alsdann wird mit einer wss., 90 Teile Co-Sulfat enthaltenden Lsg. bei Siedtemp. gefällt, ausgewaschen u. getrocknet. (E. P. 370 550 vom 6/2. 1931, ausg. 5/5. 1932.)

Hercules Powder Co., Delaware, übert. von: **Joseph N. Borglin**, Kenvil, V. St. A., *Verfahren zum Reinigen von Harz*, das mit 0,3—1% H₃BO₃, B₂O₃ oder Na₂B₄O₇ vermischt, unter niedrigem Druck, vorzugsweise 1—2 cm Hg bei 250—290° dest. wird. Will man eine Harzlg. in Paö. verfahrensgemäß reinigen, so empfiehlt sich eine Vorbehandlung mit einer Borazlg. (A. P. 1 849 537 vom 14/12. 1929, ausg. 15/3. 1932.)

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wharton, V. St. A., *Herstellung von Harzöl*. Gummi- oder Baumharz wird unter Zusatz von 2% Bleicherde auf etwa 300° erhitzt u. nach Verminderung des Druckes ein Öl mit niedrigerer SZ., das gegebenenfalls noch fraktioniert wird, überdest. (A. P. 1 852 244 vom 19/5. 1927, ausg. 5/4. 1932.)

Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wharton, V. St. A., *Raffinieren von Harz*. Behandelt man Harz mit einem mehrbas. Alkohol, z. B. *Glykol*, bei 75—150°, so tritt Entfärbung ein. Verwendet man statt dessen *Glycerin*, so wird das Harz zweckmäßig erst in einem mit diesem unvermisch-

baren Lösungsm., z. B. PAe., Pinen oder Terpentinöl, gel. (A. P. 1 852 245 vom 14/11. 1929, ausg. 5/4. 1932.) ENGEROFF.

Newport Industries, Inc., Delaware, übert. von: **Ivan Gubelmann** und **Henry R. Lee**, South Milwaukee, V. St. A., *Vakuumdestillation von Baumharz*. Man erhitzt das Harz in Form eines dünnen Films auf großer Oberfläche bei 1—10 mm Druck auf 200—260° u. dest. fortlaufend eine der zulaufenden entsprechende Menge ab, während der unzersetzte Rückstand unter Vermeidung von Zers. abgeführt wird. (A. P. 1 846 681 vom 2/9. 1927, ausg. 23/2. 1932.) ENGEROFF.

Newport Industries, Inc., Delaware, übert. von: **Ivan Gubelmann** und **Clyde O. Henke**, South Milwaukee, V. St. A., *Raffinierung von Baumharz*, gek. durch eine ununterbrochene Vakuumdest., bis das Verhältnis von Destillat zu Rückstand 85:15 beträgt. Das Destillat wird einer erneuten fraktionierten Vakuumdest. (3 mm Hg) unterworfen, deren Destillat so lange aufgefangen wird, bis es in gepulverter Form keinen gelben Farbton mehr besitzt. (A. P. 1 846 721 vom 2/7. 1928, ausg. 23/2. 1932.) ENGEROFF.

A. Stiel, *Herstellung von plastischen Massen*. Man behandelt natürliche Harze mit O₂ oder O₂ abgebenden Gasen. (Belg. P. 358 065 vom 11/2. 1929, Auszug veröff. 19/8. 1929.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Umwandlungsprodukte des Kolophoniums*. 500 Teile Kolophonium (SZ. 171) werden mit 25 Tln. *Fullerde* (Bleicherde, genannt „Tonsil“) unter Entw. von gasförmigen Rk.-Prodd. 1½ Stdn. auf etwa 250° erhitzt. Die Bleicherde wird abfiltriert u. das verbleibende Öl im Vakuum überdest. Man erhält ein klares gelbstichiges Öl, das zwischen 79—390° sd. Nach wiederholter Dest. besitzt das von 90—220° übergehende Öl eine SZ. von 0,8 u. eine VZ. von 0,3. (E. P. 372 402 vom 7/5. 1931, ausg. 2/6. 1932.) ENGEROFF.

Kemikal, Inc., Delaware, übert. von: **Isadore Sidney Mellanoff**, Philadelphia, V. St. A., *Schellackersatz*. 100 Teile *Casein* werden in 400—800 Tln. W., das 16 Teile *Borax* u. 10 Teile 26%ig. NH₄OH enthält, gel. 4 Teile dieser Lsg. werden mit 5 Tln. eines bei gewöhnlicher Temp. dickfl., nicht vollkommen kondensierten Prod. aus Phenol-Formaldehyd gemischt, dem man zuvor je 1 Teil sulfoniertes Ricinusöl u. 10%ig. NH₄OH zugegeben hat. Die M. wird als wasserfester Überzug für Papier, Textilstoffe u. zur Herst. von *Kunstleder* verwendet. (A. P. 1 857 691 vom 20/5. 1929, ausg. 10/5. 1932.) ENGEROFF.

Carl Lieb, Nürnberg, *Preßvorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus Kunstharz oder ähnlichen wärmeplastischen Massen*, dad. gek., daß die Matrize, in der die M. gepreßt wird, aus Glas oder ähnlichem besteht. (D. R. P. 556 903 Kl. 39a vom 10/10. 1930, ausg. 16/8. 1932.) SARRE.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, V. St. A., *Kunstharz*, bestehend aus einem Gemisch gleicher Teile eines Harzes aus *mehrwertigem Alkohol* u. organ. Säure, wobei letztere z. T. durch ein Phthalid oder dessen Deriv. ersetzt ist u. einem kein Phthalid enthaltenden Kunstharz z. B. aus Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd. Die Kondensation des mehrwertigen Alkohols kann mit ein- oder mehrbas., aliphat. oder aromat. Säuren erfolgen, von denen eine große Zahl angeführt wird. An Zusätzen kommen Weichmachungsmittel u. Füllstoffe, sowie Kunstharze polymerisierter, ungesätt. organ. Verbb. (Vinyl-, Styrol- oder Itaconsäureharze), ferner aus Holzöl, Toluidin, Aminoketonen u. dgl. in Betracht. (A. P. 1 860 098 vom 20/7. 1931, ausg. 24/5. 1932.) ENGEROFF.

Glidden Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Charles G. Moore**, Lakewood und **Milton Zucker**, Cleveland, *Herstellung von Kunstharzen auf Glyptalbasis* aus mehrbas. Säuren, mehrwertigen Alkoholen u. einer trocknenden Fettsäure, z. B. *Leinölsäure*, in Ggw. eines l. Phenolharzes, z. B. aus *Kresol* u. *Paraldehyd*. — Z. B. werden äquimolekulare Teile *Kresol* u. *Paraldehyd* vorkondensiert u. 10 Teile des primären Kondensationsprod. werden nach Entfernung des überschüssigen *Kresols* zusammen mit dem Rk.-Gemisch aus 45 Teilen *Phthalsäureanhydrid*, 22 Teilen *Glycerin* u. 23 Teilen *Leinölsäure* bei 250° in einer inerten Atmosphäre erhitzt. Nach beendeter Harzbildung wird das Rk.-Prod. rasch abgekühlt oder in geschm. Zustände mit einem Lösungsm. verd. Die Prodd. dienen insbesondere zur Herst. von *Lacken*. Das Phenolharz kann auch während der Glyptalharzbidg. aus den Komponenten entstehen, indem alle Teile gleichzeitig zusammengegeben u. kondensiert werden. In dem Beispiel werden z. B. benutzt 7,7 Teile *Kresol*, 2,3 Teile *Paraldehyd*, 45 Teile *Phthalsäureanhydrid*, 22 Teile *Glycerin* u. 23 Teile *Leinölsäure*. (Vgl. A. P. 1 812 639; C. 1931. II. 1935.) (A. P.

1 867 583 vom 10/6. 1929, ausg. 19/7. 1932. A. P. 1 867 584 vom 12/6. 1929, ausg. 19/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, *Herstellung von oxydierten Glyptalharzprodukten* mit erhöhtem Schmelzpunkt durch Behandlung von Glyptalharzpulver, z. B. aus 81 Teilen Kolophonium, 21 Teilen Glycerin u. 18 Teilen Phthalsäureanhydrid erhalten, in dünner Schicht mit einem O₂-haltigen Gas, z. B. Luft, bei erhöhter Temp., aber unterhalb des Schmelzpunktes. (Vgl. E. P. 327 095; C. 1930. II. 826 u. F. P. 698 598; C. 1931. I. 3066.) (A. P. 1 872 568 vom 6/12. 1927, ausg. 16/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Winter** und **Nikolaus Roh**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man 1 Mol eines teilweise hydrierten arom. KW-stoffes oder seiner Derivv. mit mindestens 4 Mol eines Aralkylhalogenides, welches eine oder mehrere aliph. bzw. hydroaromat. Seitenketten enthält, in Ggw. von Kondensationsmitteln auf Temp. von etwa 100 bis 300° erhitzt. — 44 Teile *Dihydronaphthalin* werden mit 310 Teilen *Dimethylbenzylchlorid* (Gemisch der Isomeren) unter Zusatz von 0,1 Teilen Zn am Rückflüßkühler erhitzt. Die Rk. beginnt bei etwa 120° u. ist bei etwa 200° beendet. Das Rk.-Prod. erstarrt zu einem klaren, hellgelben, chlorfreien springharten Harz, das in Leinöl, Terpentinöl, Sangajol, nicht aber in A. l. ist. — 190 Teile *ω-Chlormethyl-α-methylnaphthalin*, 75 Teile *Kolophonium* u. 75 Teile *p*-Dichlorbenzol werden unter Zusatz von 0,1 Teilen ZnCl₂ unter Rühren verharzt. Nach Beendeter HCl-Entw. bei etwa 230° wird das Dichlorbenzol abdest. u. mit N₂ ausgeblasen. Man erhält ein klares, hellgelbes Harz. (Vgl. D. R. P. 551 169; C. 1932. II. 627.) (D. R. P. 555 083 Kl. 12 o vom 21/6. 1930, ausg. 27/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Kunstharz*. Man bringt *Harnstoff* oder seine Derivv., z. B. *Dimethylharnstoff*, *Carbamid* u. dgl., in Ggw. von wss. Alkalilsg. mit 37—40%_{ig}. *Formalin* zur Rk. Die sich erwärmende u. trüb werdende Mischung wird durch Zugabe von CH₃, COOH oder *Phthalsäure* wieder klar u. durch Hinzufügen von konz. HCl, H₃PO₄, (COOH)₂ u. dgl. in eine gieß- u. preßfähige M. umgewandelt. — Je 100 g Harnstoff, Paraformaldehyd u. W. werden vermischt, 5 ccm 40%_{ig}. NaOH zugegeben u. das Ganze nach einigem Schütteln in Lsg. gebracht. Das Alkali wird mit 10 ccm 10%_{ig}. HCl abgeschwächt, die Lsg. filtriert u. weitere 20 ccm verd. HCl zugegeben u. während nun die Lsg. dickflüssig bzw. fest wird, die Säure neutralisiert. An Stelle der anorgan. Säuren können auch organ., z. B. Phthal-, Oxal-, Milch-, Bernstein-, Wein-, Benzoe-, Salicyl-, Gallussäure u. dgl. treten, jedoch mit dem Unterschied, daß man dieselben gleich gemeinsam mit dem Harnstoff u. Formaldehyd zur Rk. bringt. Ähnlich wertvolle Prodd., insbesondere solche, die sich h. verpressen lassen, erhält man durch Vermischen u. Erhitzen von einem Teil *Dimethylolharnstoff* mit 5 Tln. eines durch Kondensation von Phenol oder seinen Homologen mit wss. Formaldehyd unter Druck u. Wärme erhaltenen Harzes, ferner durch eine Mischung von dem durch Kondensation von *Furfurol* u. *Phenol* oder *Anilinchlorhydrat* in Ggw. von HCl gewonnenen Harzes mit *Dimethylolharnstoff* u. gegebenenfalls *Hexamethylenetetramin*. Durch mannigfaltige Zusätze, z. B. *Glycerin*, *Casein*, *Gelatine*, *Irish Moos*, die während des Kondensationsprozesses zugefügt werden, oder *Pigmente*, *Füllstoffe* (*Holzmehl*, *Baumwoll-* u. *Seidenfasern*, *Zellstoff*, *Kork*, *Leder*) leuchtendes ZnS oder phosphoreszierende Verbb., natürliche Harze, Asphalt u. dgl., die in das noch fl. Endprod. eingerührt werden, erhält man Prodd., die sich auf die verschiedensten Gegenstände, unter anderem Behälter, Knöpfe, Zigarrenspitzen u. ähnliche Galanteriewaren, künstliches Elfenbein, Billardbälle, Schallplatten verarbeiten lassen oder als Überzüge bzw. zum Verkleben von Papier, Textilien oder zur Herst. von Verbundglas Verwendung finden können. (A. P. 1 846 853 vom 28/1. 1924, ausg. 23/2. 1932.) ENGEROFF.

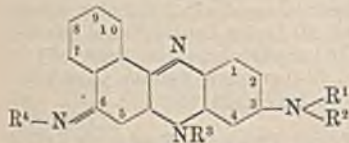
Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung von Harzlösungen*. Die Kondensationsprodd. aus *Aminen* u. *Formaldehyd*, hergestellt in Ggw. von äquivalenten Säuremengen (HCl) werden gemeinsam mit Aldehyden (*Furfurol*, *Crotonaldehyd*) oder solche bildenden Stoffen in bekannten Lösungsm., gegebenenfalls unter Zusatz von Härtings-, Weichmachungsmitteln, Katalysatoren u. dgl. gel. Die Aldehyde können auch allein als Lösungsm. angewendet werden, oder der Harzlg. kurz vor Gebrauch zugegeben werden. Man erhält unl., hitzebeständige, chem. u. physikal. Einflüssen widerstehende *Lacke*. (F. P. 719 929 vom 10/7. 1931, ausg. 12/2. 1932. Schwz. Prior. 11/7. 1930. E. P. 373 358 vom 20/4. 1931, ausg. 16/6. 1932. Schwz. Prior. 11/7. 1930.) ENGEROFF.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Lacken, Firnissen u. dgl.* Man löst härtbare Harze (Resole) oder Novolake in Fll., wie z. B. hydrierten Phenolen, cycl. Ketonen, Furfurol u. dgl. oder in Mischungen mit Tetralin oder Brombenzol u. führt sie, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen härtbaren oder nicht härtbaren, natürlichen oder künstlichen Harzen, Weichmachungs-, Härtings- oder Flammenschutzmitteln, während oder nach der Behandlung durch Erhitzen bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck in B-Harze (Resitole) über. Man kann auch von den Ausgangsprodd. der Kondensationsprodd. ausgehend in Ggw. von Lösungsm. für Resitole die Kondensation in einem Zuge vornehmen, oder auch die Ausgangsmaterialien dem Reaktionsgemisch während der Kondensation in Portionen zugeben. Das bei der Bldg. der Resitole entstehende W. wird gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum abdest., oder durch entwässernd wirkende Verbb. entfernt. — Man löst z. B. 30 Teile Resol in 20 Teilen Cyclohexanol u. erwärmt $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Stde. auf 110° , bis eine heftige Gasentw. eintritt. (Oe. P. 128 324 vom 17/12. 1929, ausg. 25/5. 1932. D. Prior. 29/1. 1929 u. 4/12. 1929. Zus. zu Oe. P. 123 836; C. 1931. II. 4117. E. P. 368 807 vom 3/12. 1930, ausg. 7/4. 1932. D. Prior. 4/12. 1929. Zus. zu E. P. 295 335; C. 1930. I. 3833.)
ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Holzach und Fritz Lange, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von gefärbten Lacken oder Massen aus Nitrocellulosen* nach D. R. PP. 515057 u. 518018, dad. gek., daß man die Lacke oder Massen mit den Farbstoffen, die aus salzsauren, dialkylierten Nitrosoanilinen einerseits u. dialkylierten m-Aminophenolen andererseits erhältlich sind, gemeinsam mit den Salzen aus hydroaromat. Basen u. der 2,6-Dinitrodiphenylamin-4,3-disulfosäure oder ihren Substitutionsprodd. färbt. (D. R. P. 555 968 Kl. 22h vom 9/1. 1931, ausg. 4/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 515057; C. 1931. I. 862.)
ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Holzach und Fritz Lange, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von gefärbten Lacken oder Massen aus Nitrocellulosen* nach D. R. PP. 515057 u. 518018, dad. gek., daß man die Lacke oder Massen mit den Farbstoffen, die aus salzsauren, dialkylierten Nitrosoanilinen einerseits u. dialkylierten m-Aminophenolen andererseits erhältlich sind, gemeinsam mit den Salzen aus hydroaromat. Basen u. 2-Nitranilin-4-sulfosäure oder ihren Substitutionsprodd. färbt. (D. R. P. 555 969 Kl. 22h vom 9/1. 1931, ausg. 5/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 515057; C. 1931. I. 862.)
ENGEROFF.

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung von dauerhaft gefärbten Lacken und plastischen Massen.* Als Farbstoff verwendet man Verbb. der allgemeinen Formel (s. nebenstehend). ($R_1 = H$, Alkyl oder Aryl, $R_2 = H$, Alkyl, Aryl oder Aralkyl, $R_3 = Alkyl$ oder Aryl, $R_4 = Aryl$)
Z. B.: Das Na- oder K-Salz der 3,6-Diphenyl-naphthophenosafralin-2,7-disulfosäure, der 3-Diäthyl-6-(3'-sulfo-4'-amino)-phenylnaphthophenosafralin-1-sulfosäure. (F. P. 726 682 vom 24/11. 1931, ausg. 1/6. 1932. Schwz. Prior. 25/11. 1930.)
ENGEROFF.



N. V. Teerproductenindustrie Touwen & Co., Holland, *Herstellung von Lacken, die eine rissige Oberfläche geben.* Als Grundierung benutzt man eine Mischung, die durch Verreiben von farblosen Harzlack, Standöl u. Sikkativ im Verhältnis von 10:2:1 oder von Harzlack, Terpentin, Standöl, Zinkweiß oder Lithopone (6,5:2,5:3:9) erhalten wird. Die Deckschicht besteht aus Tonerde, H₂O, Sikkativ u. Harzlack (3:5:2:1) u. gegebenenfalls noch Zinkweiß u. H₂O. Der Lack wird mittels Bürste oder Pinsel auf Papier, Stein oder Holz aufgetragen. (F. P. 725 376 vom 28/10. 1931, ausg. 11/5. 1932. Holl. Prior. 1/11. 1930.)
ENGEROFF.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Lacke und Preßmassen aus Gemischen von Ölen und hochpolymerisierten Verbindungen.* Man verwendet ein Gemisch, das aus der Lsg. von Verbb., die durch Polymerisation von Vinylestern oder deren Analogen mit fetten Ölen (Lein-, Mohnöl) oder Standölen erhalten werden u. Cellulosederivatssg. besteht. — 6 kg einer Verb. aus 44 Teilen Leinöl u. 56 Teilen Polycylnylacetat, gel. in 14 kg Butylacetat wird mit einer Lsg. von 1,8 kg Nitrocellulose in 8,2 kg Solactol gemischt. Die Lacke bzw. Prodd. eignen sich für die Herst. von Wachstuch, Kunstleder, Linoleum, Hutappreturen, Filmen, Schirmgriffen,

Schallplatten, als Zwischenschicht für *Verbundglas* u. dgl. (F. P. 718 689 vom 15/6. 1931, ausg. 27/1. 1932. D. Prior. 21/6. 1930.) ENGEROFF.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

—, *Das Aluminium in der Kautschukindustrie*. (Rev. gén. Caoutchouc 9. Nr. 83. 21—22. Juli-Aug. 1932.) FROMANDI.

M. N. Ujednow, *Kautschukvulkanisationsbeschleuniger*. Übersicht. (Anilinfarben-ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyslennost] 1932. Nr. 3. 21—32.) SCHÖNF.

J. Rinse, *Chlorierter Kautschuk*. Anschließend an FOL u. BIJL (C. 1932. II. 1845) Bericht über eigene Verss., nach denen *Tornesit* nur wenige % CCl₄ enthält; bis zu 100% wird keine Spur HCl abgespalten, selbst nicht in Ggw. von NaOH. Blankes Fe, mit *Tornesit* bestrichen u. atmosphär. Einflüssen ausgesetzt, wird nicht im geringsten angegriffen. (Chem. Weekbl. 29. 521—22. 10/9. 1932. Zaandam, N. V. Pieter Schoen en Zoan.) GROSZFELD.

Nelson H. Norris, *Kautschuk und seine Verwendung in der Plattierungsindustrie*. (Rubber Age [New York] 31. 357—58. 10/8. 1932.) FROMANDI.

G. Génin, *Die Verwendung von Latex in der Schuhindustrie*. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1932. 233—36. 21/8. 1932.) FROMANDI.

Dewey and Almy Chemical Co., übert. von: William B. Wescott, Massachusetts, *Koagulieren von Kautschukmilch*. Man vermischt die Kautschukmilch mit einem Schutzmittel u. einem Koagulierungsmittel, u. verändert die Bedingungen des Systems derart, daß das Koagulierungsmittel wirksam wird. Als Schutzmittel verwendet man Ei-, Serumalbumin oder Hämoglobin, als Koagulierungsmittel Essigsäure, ZnO, Zn(OH)₂, Ruß, Vulkanisat, faserhaltige Kautschukmassen, Asbest. Durch Erhitzen oder Einwirken von HCHO zerstört man die Wrkg. der Schutzkolloide. Man kann verd. oder konz. Kautschukmilch verwenden u. erhält je nach den Bedingungen zusammenhängende oder körnige Koagulate. Zugleich mit den Koagulierungsmitteln kann man auch Baumwollfasern u. dgl. zusetzen. (A. P. 1 873 913 vom 10/6. 1930, ausg. 23/8. 1932.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Wilhelm Lommel, Wiesdorf a. Rh., Theodor Goost, Leverkusen a. Rh., und Hermann Friedrich, Wiesdorf a. Rh., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus Verb. der wahrscheinlichen Formel (R₁R₂:N·CS·S)₂:CH·C₆H₅, worin R₁ eine Cyclohexylgruppe oder deren Homologe, u. R₂ einen KW-stoffrest bedeutet, wobei R₁ u. R₂ auch ringförmig miteinander verbunden sein können. — 306 Teile Dekahydrochinaldin in 500 Teilen Alkohol werden unter Kühlen mit 76 Teilen CS₂ u. danach mit 80 Teilen Benzalchlorid gemischt u. einige Stdn. am Rückfluß gekocht. — Statt des Dekahydrochinaldins kann man das Hexahydromethylanilin, Hexahydroäthyl-o-toluidin, Di-(cyclohexyl)-amin, Cyclohexylanilin oder Cyclohexylbenzylamin verwenden. (A. P. 1 873 934 vom 5/9. 1930, ausg. 23/8. 1932. D. Prior. 8/11. 1927.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, Douglas Frank Twiss und Frederick Arthur Jones, Birmingham, *Verarbeiten von Kautschukharzen*. Auf Kautschuk-, Guttapercha-, Balata- oder Guayuleharze läßt man HCHO, seine Polymeren oder Deriv. wie Methyl-, Trioxymethylen, Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin in Ggw. eines Kondensierungsmittels wie H₂SO₄, HCl, AlCl₃, CCl₃CO₂H, ZnCl₂, Oxalsäure einwirken, evtl. unter Zusatz geringer Mengen einer polymerisierten oder unpolymerisierten ungesätt. Substanz wie Kautschuk, Regenerat, Terpentin, Isopren oder anderer Butadien-KW-stoffe. Das erhaltene Prod. wird zweckmäßig 80—100 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Man verwendet die M. als Lack, für Klebplaster, als bindende Zwischenschicht für Kautschuk auf Metall, Glas oder Hartkautschuk, evtl. unter Zusatz von Kautschuk oder Regenerat, wobei es als Lsg. oder was. Dispersion angewendet werden kann; im letzteren Fall kann sowohl die Zwischenschicht wie auch die Kautschukschicht elektrophoret. auf dem Metall niedergeschlagen werden. Guttapercha, Balata, Schellack, Mineralkautschuk, Faktis, Abfall, Regenerat, Öl, Viscose, Casein können vor oder nach der Behandlung mit HCHO zugesetzt werden. Füll-, Farbstoffe, Weichmacher, Vulkanisierungsmittel, Alterungsschutz, Mg-, Zn-Stearat, MnO₂ oder Diphenylguanidin können eingemischt werden. — Eine Mischung von 100 g Balataharz, 10 cem Terpentin, 500 cem Petroleumnaphtha u. 100 g Paraformaldehyd werden zu 100 cem konz. HCl gegeben u. das Gemisch 24 Stdn. gerührt, worauf man die Naphtha abdest. u. das Harz mit W. u. Alkali wäscht. (E. P. 371 339 vom 13/1. 1931, ausg. 19/5. 1932.)

F. P. 726 236 vom 13/11. 1931, ausg. 25/5. 1932. E. Priorr. 13/1. 1931 u. 19/3. 1932.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, Anode Rubber Co., Ltd., Guernsey (Erfinder: Frederick Henry Lane, England), *Gesprenkelte Kautschukoberfläche*. Gefärbte Kautschuklsgg. werden unter Zusatz von etwas Ammonoleat unter Rühren in W. grob dispergiert. Man überzieht nun zunächst Unterlagen mit wss. Kautschukdispersionen, koaguliert u. taucht das noch feuchte oder trockene Koagulat in die grobe gefärbte Kautschukdispersion, die in Form von Tropfen auf der Oberfläche verteilt ist. (Aust. P. 1086/1931 vom 9/3. 1931, ausg. 31/3. 1932. E. Prior. 26/4. 1930.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., V. St. A., *Überzüge aus Kautschuk oder kautschukartigen Massen auf starren Unterlagen*. Man verwendet eine Zwischenschicht, welche eine Mischung aus Kautschuk (event. Kautschukmilch) o. dgl. u. einem Stoff enthält, der ihn nicht löst, auch nicht in ihm l. ist, der aber beim Erhitzen erweicht, so daß man unter Druck in der Wärme eine feste Verb. erhält. Als kautschukartige Massen kann man anwenden: Die mit Diarylaminen oder aromat. Nitroderivv. plast. gemachten *Polyvinylchlorid*-massen, *Polymethylenpolysulfide*, die mit Glycerin oder Phenol plastizierten *Gummilacke*, plastizierte gehärtete *Gelatine*, plastizierte *Nitrocellulose* oder *Celluloseester*. Als klebende Substanz für die Zwischenschicht verwendet man in der Wärme erweichende Harze aus Phenol, Kresol, Xylenol, Naphthol u. dgl. mit HCHO, Butyraldehyd, Furfural usw., Phenolsulfoaldehyd-, Phenolhexamethylentetramin-, Uroformin-, Cyclohexanolaldehydharze, die Glycerinphthalsäureanhydridharze, die alle bei Vulkanisationstemp. härtbar sind. Ferner solche, die ohne zu härten, beim Erwärmen nur erweichen, wie l. Polyvinylchlorid, Gilsonit (Bitumen), Kopal, Kaurigummi, Glycerinester von Harz. — Man reinigt die Unterlage, bringt eine Zwischenschicht auf aus einem Gemisch von vulkanisierbarer Kautschukmischung u. Phenol-HCHO-Harz, u. hierauf die Deckschicht aus der Kautschukplatte. Unter Pressen wird vulkanisiert. — Man kann auf die Unterlage zunächst eine Lsg. des Harzes aufbringen, trocknen lassen, dann eine Kautschuklsg. u. schließlich die Kautschukplatte. Das Lösungsm. muß Harz u. Kautschuk lösen. (F. P. 723 088 vom 21/8. 1931, ausg. 2/4. 1932. A. Prior. 18/9. 1930.) PANKOW.

Ungarische Gummiwarenfabriks-Akt.-Ges., Budapest, *Herstellung von Kautschukgeweben mit Faserüberzug*. Man überzieht das kautschukierte Gewebe mit einer Lsg. oder Dispersion eines Zersetzungsprod. von Kautschuk, Guttapercha, Balata o. dgl., verdampt den größten Teil des Lösungsm. u. sprüht die Fasern auf die klebrige Oberfläche. Vor dem Vulkanisieren kann man den Stoff noch mittels eines w. Kalenders glätten. Ein geeignetes Zersetzungsprod. erhält man durch Erhitzen von Kautschuk mit Mercaptobenzothiazol; 30—60 Teile davon werden in 40—70 Teile Bzl. gelöst. (E. P. 377 749 vom 4/5. 1931, ausg. 25/8. 1932. D. Prior. 26/2. 1931.) BEIERSDORF.

Arthur W. Schisler, Webster Groves, V. St. A., *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Man unterwirft Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk, gegebenenfalls unter Zusatz von *Celluloseabfällen*, Fe oder hornartigen Stoffen u. bas. Oxyden der trockenen Dest. bei Temp. bis 450°. Man erhält gasförmige u. fl. ungesätt. KW-stoffe. (A. P. 1846 363 vom 7/11. 1928, ausg. 23/2. 1932.) DERSIN.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

P. Boisot, *Studie über die Wurzelfäule des Jasmins*. Es werden die äußeren Zeichen der Krankheit, die Morphologie u. Biologie der Pilze *Rosellinia necatrix* u. *Rosellinia aquila* u. deren Bekämpfung beschrieben. Verss. haben gezeigt, daß bei den in der Praxis angewandten Mengen die pilztötende Wrkg. des FeSO₄ auf die Wurzelfäule des Jasmins gleich null ist, daß die Wrkg. des FeSO₄ als Mobilisator von K₂O oder P₂O₅ gleich null oder äußerst schwach ist, daß es auf die Assimilation des Düngers keinen nennenswerten Einfluß ausübt u. daß die in einzelnen Fällen bei der Anwendung von FeSO₄ erzielte günstige Wrkg. der Zufuhr von S u. vielleicht der kalklösenden Wrkg. zugeschrieben werden kann. (Parfums de France 9. 274—79. 351—54. 1931.) ELLMER.

B. Rothstein, *Geruch und Konstitution. Einige Alkozydsäuren und ihre Ester*. II. (I. vgl. C. 1932. H. 1157.) Vf. hat untersucht, wie sich der Geruch der Ester RO·CH₂·CO₂R' ändert, wenn man R u. R' vertauscht. Die Gesamtergebnisse der bisherigen Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Vergleich der homologen Ester RO·

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}'$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9$ u. $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, Geranyl u. Citronellyl. a) Allgemeine pfeffrige Nuance. b) Bei $\text{R} = \text{CH}_3$ Geruch herber u. stechender als bei $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, hier lieblicher. c) Von $\text{R} = \text{CH}_3$ bis $i\text{-C}_4\text{H}_9$ verliert der Geruch viel an Intensität. d) Der Geschmack variiert ebenso. — 2. Vergleich der isomeren Ester $\text{RO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}'$ u. $\text{R}'\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ u. $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ u. Geranyl. a) R' erzeugt immer den gleichen Grundgeruch. b) Die pfeffrige Nuance ist stärker bei R' in der Ätherfunktion als in der Esterfunktion. c) Die Geruchsindividualität eines Radikals tritt in der Esterfunktion stärker hervor als in der Ätherfunktion.

Versuche. *Methoxyessigsäure*. 106 g Na in 850 ccm CH_3OH lösen, allmählich 188 g Chloressigsäure in 200 ccm CH_3OH eintragen, 5—6 Stdn. kochen, CH_3OH abdest., mit konz. HCl eben ansäuern, W. im Vakuum verdampfen, mit Bzl. aufnehmen usw. Kp.₁₅ 99—100°, völlig Cl-frei, äußerst hygroskop. — *Chlorid*. Mit ca. 0,9 Mol. SOCl_2 , schließlich bei 50—60°. Kp. 99°. — Darst. aller Ester aus den Chloriden (geringer Überschuß), dem betreffenden Alkohol u. Pyridin in Chlf. — *Methoxyessigsäurebenzylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 136°, D_4^{18} 1,1018, $n_D^{18} = 1,5031$, $M_D = 48,30$ (ber. 48,08), bitter. — *β -Phenyläthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 148,5—149°, D_4^{17} 1,0806, $n_D^{17} = 1,5000$, $M_D = 52,80$ (ber. 52,69), bitter u. brennend, rosenartig riechend. — *Geranylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 151—152°, D_4^{19} 0,9656, $n_D^{19} = 1,4650$, $M_D = 64,69$ (ber. 64,60), geschmacklos, rosen- u. moschusartig riechend. — *Citronellylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Kp._{16,5} 149—150°, D_4^{19} 0,9409, $n_D^{19} = 1,4507$, $M_D = 65,21$ (ber. 65,06), dem vorigen ähnlich. — *Äthoxyessigsäure*. Aus 77 g Na in 1 l A. u. 141 g Chloressigsäure in 150 ccm A. wie oben. Kp.₁₆ 104,5—105°. *Chlorid*, Kp. 123—124°. — *Benzylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 143°, D_4^{18} 1,0716, $n_D^{18} = 1,4962$, $M_D = 52,90$ (ber. 52,69), nach Jasmin riechend. — *β -Phenyläthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Kp.₁₇ 156°, D_4^{22} 1,0487, $n_D^{22} = 1,4912$, $M_D = 57,46$ (ber. 57,31), stechend u. schwach bitter, rosen- u. heuartig riechend. — *γ -Phenylpropylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 167°, D_4^{19} 1,0374, $n_D^{19} = 1,4912$, $M_D = 62,00$ (ber. 61,93), bitter. — *Cinnamylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₁₅ 179°, D_4^{20} 1,0575, $n_D^{20} = 1,5051$, $M_D = 61,71$ (ber. 61,46), schwach stechend u. bitter, nach Ahornblättern riechend, an Zimt erinnernd. — *Terpenylester*, Kp.₂₀ 157°, D_4^{18} 0,9832, $n_D^{18,5} = 1,4660$, $M_D = 67,60$ (ber. 67,48), äußerst bitter u. brennend, nach Eucalyptus riechend. — *Citronellylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Kp._{16,5} 157—158°, D_4^{22} 0,9272, $n_D^{22} = 1,4475$, $M_D = 69,80$ (ber. 69,68), geschmacklos, rosenartig riechend. — *Geranylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Kp.₁₇ 163°, D_4^{22} 0,9499, $n_D^{22} = 1,4612$, $M_D = 69,35$ (ber. 69,21), dem vorigen ähnlich. — [*Isopropoxy*]-essigsäure. Darst. analog. Kp.₂₁ 113°. *Chlorid*, Kp. 127°. — *Benzylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Kp.₁₇ 149°, $D_4^{17,5}$ 1,0474, $n_D^{17,5} = 1,4909$, $M_D = 57,50$ (ber. 57,31), sehr bitter u. brennend, sehr schwach riechend. — *β -Phenyläthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 158°, $D_4^{17,5}$ 1,0314, $n_D^{16,5} = 1,4886$, $M_D = 62,08$ (ber. 61,93), rosenartig riechend. — *γ -Phenylpropylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 169°, $D_4^{17,5}$ 1,0231, $n_D^{17,5} = 1,4882$, $M_D = 66,65$ (ber. 66,55), brennend u. bitter, herber riechend. — *Geranylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Kp.₁₅ 164—165°, D_4^{20} 0,9407, $n_D^{20} = 1,4595$, $M_D = 73,90$ (ber. 73,83), sehr schwach schmeckend u. riechend. — *Citronellylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Kp.₁₅ 161—162°, D_4^{21} 0,9136, $n_D^{21} = 1,4441$, $M_D = 74,45$ (ber. 74,30). — [*Isobutyloxy*]-essigsäure. Hier das gekochte Gemisch in W. gießen, dekantieren, Isobutylalkohol mit W., wss. Lsg. mit A. waschen, im Vakuum verdampfen, mit konz. HCl ansäuern, in Bzl. aufnehmen usw. Kp.₁₈ 118°. *Chlorid*, Kp.₂₂ 59°. — *Benzylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₁₇ 154°, D_4^{23} 1,0261, $n_D^{23} = 1,4854$, $M_D = 62,05$ (ber. 61,93). — *β -Phenyläthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Kp.₁₅ 166°, D_4^{20} 1,0142, $n_D^{20} = 1,4851$, $M_D = 66,70$ (ber. 66,55). — *Cinnamylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Kp.₁₅ 191°, $D_4^{22,5}$ 1,0375, $n_D^{22} = 1,5092$, $M_D = 71,37$ (ber. 70,70). — *Geranylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$, Kp.₁₇ 175°, D_4^{21} 0,9318, $n_D^{21} = 1,4592$, $M_D = 78,65$ (ber. 78,45). — *Citronellylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$, Kp.₁₆ 170°, $D_4^{21,5}$ 0,9127, $n_D^{21,5} = 1,4471$, $M_D = 79,05$ (ber. 78,92). — Diese Ester sind fast geruch- u. geschmacklos. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 838—45. Juni 1932.)

LINDENBAUM.

L. Hoejenbos und A. Coppens, *Hyazinth und seine Konstitution*. (Vgl. C. 1932. I. 148.) Der Bzn.-Extraktionsrückstand der Hyazinthenblüten (*Hyacinthus Orientalis* L., aus Amersfoort, Holland) war ein festes, Paraffin u. Wachs enthaltendes Prod. Das äther. Öl hatte folgende Kennzahlen: D_4^{15} 1,0423; $n_D^{20} = 1,4981$; SZ. 3; EZ. 143; EZ. nach Acetylierung 272. Nachgewiesen wurden folgende Bestandteile: *Phenyläthylalkohol*, *Eugenol*, *Methyleugenol*, *Benzoessäure*, *Benzylacetat*, *Benzylbenzoat*, *Benzylalkohol*, *Zimtaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Benzaldehyd*, *Methyl-* u. *Äthyl-o-methoxybenzoat*, *Methylanthranilsäuremethylester* (F. der Säure 178—179°), *n-Heptanol* (?), *Dimethyl-*

hydrochinon. Bezeichnend ist der vorwiegend arom. Charakter der Ölbestandteile. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 27. 210—12. Juni 1932.) SCHÖNFELD.

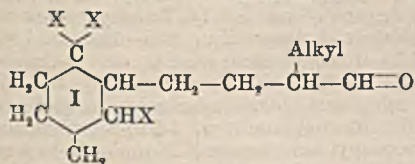
R. C. Stillman und R. M. Reed, *Die Hydroxylaminmethode zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen*. Die Nachprüfung der auf der Rk. mit NH₂·OH beruhenden Methoden zur Best. von Ketonen oder Aldehyden führte zu folgender Methodik: 40 g reines NH₂OH·HCl in 80 ccm W. werden mit A. zu 800 ccm verd., unter Rühren 600 ccm 1/2-n. alkoh. KOH u. 10 ccm Bromphenolblausg. (0,1 g Tetra-bromphenolsulfophthalein werden mit 3 ccm 1/20-n. NaOH verrieben u. zu 25 ccm mit W. verd.) zugesetzt u. schnell filtriert. 2 g Öl werden im Soxhletkolben mit 75 ccm NH₂OH-Lsg. versetzt u. 1 Stde. auf dem W.-Bade gekocht u. nach Abkühlen mit 1/2-n. HCl auf Grüngelb titriert (Blindversuch). Die „*Carbonylzahl*“ ist die Anzahl mg KOH, welche mit der NH₂OH-Menge äquivalent ist, die zur Oximierung der Aldehyde oder Ketone in 1 g Substanz erforderlich ist. (Perfumery essent. Oil Record 23. 278—86. 25/8. 1932. Ivorydale, Ohio.) SCHÖNFELD.

Felipe Saldana, Frankreich, *Gewinnung ätherischer Öle aus Blüten und Pflanzen*. Mittels einer Pumpe wird im Kreislauf durch in einer „Absorptionskammer“ sich befindliche Pflanzenteile ein inertes, gegebenenfalls erwärmtes Gas, vorzugsweise N gesaugt u. dann in einer „Kondensationskammer“ gegebenenfalls unter Abkühlen komprimiert, so daß es einen Teil der mitgeführten äth. Öle abgibt. (F. P. 726 527 vom 21/1. 1931, ausg. 30/5. 1932.) VAN DER WERTH.

J. D. Riedel-E. de Haen, Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: Ludwig Hess, Berlin-Britz), *Spritzparfume*. Unter eigenem Druck verspritzbare Riechstoffzubereitungen, gek. durch Mischungen von Riechstoffen, organ. zweckmäßig unter 100° sd. Lösungsm. u. unter -5° sd. Stoffen. — Beispiel: 5 g Terpincol werden in 80 g Methylchlorid gel., worauf man bei niedriger Temp. 20 g Chlormethyl setzt u. die Lsg. in Ampullen füllt. (D. R. P. 557 259 Kl. 23a vom 1/2. 1931, ausg. 20/8. 1932.) ENGEROFF.

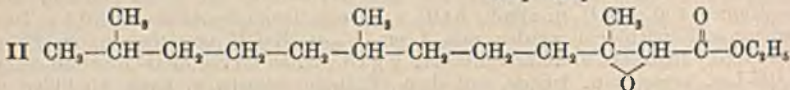
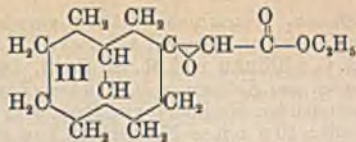
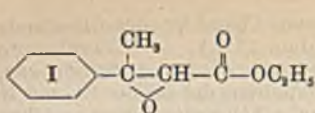
Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: Angelo Knorr, Berlin, und Albert Weissenborn, Potsdam, Deutschland, *Aldehyde der Cyclohexanreihe*. Zu den Ref. nach Schwz. PP. 147451 u. 149611; C. 1932. II. 1238

wird folgendes hinzugefügt: Nach dem Verf. können Verb. der allgemeinen Formel I, in der X = Wasserstoff oder Methyl, hergestellt werden. Sie stellen Riechstoffe dar u. können zur Zubereitung von



Blüten- wie Phantasiekompositionen mit Vorteil benutzt werden. (A. P. 1 873 430 vom 5/6. 1930, ausg. 23/8. 1932. D. Prior. 18/6. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Aldehyden*. Halogenessigsäureester wird in Ggw. alkal. Kondensationsmittel, wie Na, NaNH₂, C₂H₅·ONa, in einem Medium, in welchem während der Kondensation eine Abscheidung von NaCl auf dem Kondensationsmittel nicht erfolgt, wie fl. KW-stoffen oder ihren Halogenderiv., auf cycl. Aldehyde oder auf Ketone, in denen das C-Atom der Carbonylgruppe an ein Alkyl u. einen beliebigen organ. Rest gebunden ist, oder auf gesätt. Ringketone zur Einw. gebracht u. der als Zwischenprod. gebildete Glycidssäureester verseift, die Lsg. der glycid-sauren Salze angesäuert u. der Wasserdampfdest. unterworfen, wobei unter CO₂-Abspaltung der Aldehyd gebildet wird. Zweckmäßig wird das Kondensationsmittel vor der Rk. durch eine kleine Menge A. aktiviert u. das Gemisch von Aldehyd bzw. Keton u. Halogenessigsäureester in molekularem Verhältnis oder mit der einen Komponente im Überschuß zu dem mit dem indifferenten Lösungsm. bedeckten Kondensationsmittel gegeben. Z. B. gibt man innerhalb 2 Stdn. bei 8° eine Mischung von 106 Teilen Benzaldehyd mit 122,5 Teilen Chloressigsäureäthylester zu 375 Teilen Xylol, in dem zuvor 25 Teile feinverteiltes Na unter Rühren u. gutem Kühlen mit 1 Teil absol. A. behandelt wurden. Das Na wird verbraucht. Darauf wird mit W. gewaschen u. das Xylol entfernt. Durch Vakuumdest. erhält man 150 Teile Phenylglycidssäureäthylester (Kp. 4-5 128—130°, apfelartiger Geruch). Der rohe Ester kann aber auch, ohne ihn zu dest., direkt mit NaOH unter Durchleiten von W.-Dampf verseift u. dann unter Zusatz von Säure, wie Oxalsäure oder H₂SO₄, in Phenylacetaldehyd, der sich unter CO₂-Abspaltung aus der freigemachten Glycidssäure bildet u. mit dem W.-Dampf übergeht, umgewandelt werden. Es werden 62—75 Teile Phenylacetaldehyd



vom Kp.₁₀ 80—82° gewonnen. In ähnlicher Weise erhält man: aus 4-Chlorbenzaldehyd *Chlorphenylglycidssäureäthylester*, Kp.₄ 155—160°, apfelartiger Geruch) u. *4-Chlorphenylacetaldehyd* (F. 39—40°, Hyazinthengeruch), aus Acetophenon *β-Phenyl-β-methylglycidssäureäthylester* I (Kp.₃ 132—134°, Erdbeergeruch) u. *Hydratropaaldehyd*, aus 2-Oxo-6,10-dimethylundecan den *Glycidssäureester* II (Kp.₄₋₅ 160—165°) u. *1-Oxo-2,6,10-trimethylundecan* (Kp.₃ 106—110°), aus *β-Dekalon* den *Glycidssäureester* III (Kp.₅ 152—157°) u. *Dekahydro-2-naphthaldehyd* (Kp.₄ 100—102°, Ambrageruch), aus 4-Methylbenzaldehyd *4-Methylphenylglycidssäureäthylester* (Kp.₃₋₄ 145—147°, Himbeergeruch) u. *4-Methylphenylacetaldehyd* (Kp.₃ 80—82°, Fliedergeruch), aus 4-Äthylbenzaldehyd *4-Äthylphenylglycidssäureäthylester* (Kp.₃ 155—160°, Himbeergeruch) u. *4-Äthylphenylacetaldehyd* (Kp.₃₋₄ 98—100°, Fliedergeruch), aus 2,4-Dimethylbenzaldehyd *2,4-Dimethylphenylglycidssäureäthylester* (Kp.₃ 150—155°, Himbeergeruch) u. *2,4-Dimethylphenylacetaldehyd* (Kp.₂₋₃ 95—98°, Fliedergeruch), aus 4-Isopropylbenzaldehyd *4-Isopropylphenylglycidssäureäthylester* (Kp.₄₋₅ 165—170°) u. *4-Isopropylphenylacetaldehyd* (Kp.₅ 105°, Mimosengeruch), aus 4-(1'-Methopropyl)-benzaldehyd *4-(1'-Methopropyl)-phenylglycidssäureäthylester* (Kp.₅ 170—175°) u. *4-(1'-Methopropyl)-phenylacetaldehyd* (Kp.₂₋₃ 105°), aus 2,4-Diisopropylbenzaldehyd *2,4-Diisopropylphenylglycidssäureäthylester* (Kp.₃₋₄ 175—185°, Ambrageruch) u. *2,4-Diisopropylphenylacetaldehyd* (Kp.₅₋₆ 129—130°), aus 4-Methoxybenzaldehyd *4-Methoxyphenylglycidssäureäthylester* u. *4-Methoxyphenylacetaldehyd* (Kp.₁₁₋₁₃ 120°, Heugeruch), aus 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthaldehyd *5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthylglycidssäureäthylester* (Kp.₁₀ 185—190°) u. *5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthylacetaldehyd* (Kp.₅ 135—140°, Ambrageruch), aus 2-Oxodecan *β-Methyl-β-octylglycidssäureäthylester* (Kp.₄ 150—155°, Fruchtstergeruch) u. *1-Oxo-2-methyldecan* (Kp.₃ 85—88°, Blumengeruch), aus 2-Oxoundecan *β-Methyl-β-nonylglycidssäureäthylester* (Kp.₃₋₄ 155—160°, Fruchtstergeruch) u. *1-Oxo-2-methylundecan* (Kp.₃ 100—103°, Blumengeruch), aus *p-Isopropylacetophenon* *β-Methyl-β-(p-isopropylphenyl)-glycidssäureäthylester* (Kp.₁₃ 170—175°) u. *1-Oxo-2-methyl-2-(p-isopropylphenyl)-äthan* (Kp.₁₃ 115—120°, Mimosengeruch), aus Methyl-*p*-methoxyphenylketon *β-Methyl-β-(p-methoxyphenyl)-glycidssäureäthylester* (Kp.₁₀ 165—169°, Anisgeruch) u. *1-Oxo-2-methyl-2-(p-methoxyphenyl)-äthan* (Kp.₁₁ 125°, Geruch nach Anisaldehyd u. Heu), aus 2-Oxo-4-phenylbutan *β-Methyl-β-(phenyläthyl)-glycidssäureäthylester* (Kp.₉ 160—165°) u. *1-Oxo-2-methyl-4-phenylbutan* (Kp.₁₀ 105—107°, blumiger Geruch), aus 2-Oxo-4-(*p*-isopropylphenyl)-butan *β-Methyl-β-(p-isopropylphenyl)-glycidssäureäthylester* (Kp.₃ 175 bis 180°) u. *1-Oxo-2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)-butan* (Kp.₅₋₆ 135—140°, blumiger Geruch). (Vgl. auch vorst. Ref. nach A. P. 1873430.) (F. P. 715 657 vom 10/3. 1931, ausg. 7/12. 1931. D. Priorr. 10/3. u. 1/7. 1930. E. P. 372 013 vom 3/3. 1931, ausg. 26/5. 1932.)

R. HERBST.

[russ.] S. B. Shilinski, Fabrikation der ätherischen Öle. Moskau-Leningrad: Kois 1932. (76 S.) Rbl. 0.65.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

S. W. Lebedew und N. F. Iwanow, *Zuckerverluste in der Rübenschwemme geringerer Rüben, die lange Zeit unter den Bedingungen des sibirischen Winters eingefroren sind.* Die Zuckerverluste traten bereits nach kurzem Einfrieren der Rüben in der Schwemme ein; in stehendem W. sind die Verluste geringer als in fließendem. (Journ. Zuckerind. [russ.: Sturnal ssacharnoi Promyshlennosti] 5. 485—89.) SCHÖNFELD.

A. A. Schumilow und P. K. Groschew, *Trocknen der Rübe nach Zentrifugieren und Verarbeiten der erhaltenen Produkte.* Verss. über das sog. kombinierte Verf. der Verarbeitung von Zuckerrüben, darin bestehend, daß die Rübenschnitzel in der Wärme

zentrifugiert u. der Rückstand zwecks Konservierung u. vor Weiterverarbeitung getrocknet wird, ergaben Vorteile vor der Diffusionsarbeit. (Journ. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlennosti] 5. 473—79.) SCHÖNFELD.

S. S. Afanassenko, *Quellen „unbestimmter“ Zuckerverluste in der Diffusion, Ursachen ihrer Entstehung und Verfahren zu ihrer Bekämpfung.* (Journ. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlennosti] 5. 490—94.) SCHÖNFELD.

A. W. Dumanski und S. E. Charin, *Einfluß der Temperatur der Diffusionsafts-gewinnung auf dessen Kolloidgehalt.* Der Kolloidgeh. des Diffusionsaftes ist von dessen Herst.-Temp. abhängig. Die geringste Menge Kolloide enthalten aus frischen Schnitzeln bei 60° hergestellte Säfte. Oberhalb dieser Temp. nimmt der Kolloidgeh. stark zu; diese Zunahme erfolgt auf Kosten der N-freien Stoffe, anscheinend der Pektine. Der Diffusionsaft aus getrockneten Schnitzeln enthält die geringste Kolloidmenge bei einer Temp. von 70°; Temp.-Erhöhung hat Zunahme der Kolloide zur Folge, jedoch keine so erhebliche wie bei frischen Rübenschnitzeln. Die Kolloide aus dem Diffusionsaft frischer Schnitzel enthalten 1,4—2,4 mal mehr N als die Säfte aus getrockneten Schnitzeln. (Journ. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlennosti] 5. 494 bis 497.) SCHÖNFELD.

W. Möhring, *Etwas über die Blankesche Rohrsaturation.* Mitteilungen des Vf. über Abänderungen u. Verbesserung des BLANKESchen Rohrsaturationsverf. Die Meßstelle zur Feststellung der Endalkalität des saturierten Saftes wurde so verbessert, daß die Neueinstellung zur Luftverdünnung der CO₂ nur noch wenige Sekunden dauert. Durch den Einbau einer Zentrifugalpumpe konnte das sonst verwendete lange schlangenförmige Saturationsrohr (34 m lang u. 200 mm Durchmesser) durch ein senkrecht nach oben steigendes ersetzt werden, wodurch besonders die Krustenbildg. vermindert wurde. Eine am oberen Ende des Rohres eingebaute Erweiterung wirkt durch Verringerung der Durchflußgeschwindigkeit am Ende des Saturationsprozesses bedeutend auf die bessere Ausnutzung der CO₂ u. verhindert ein Übersaturieren. Vers., dem Rohrsaft weniger Kalk zuzusetzen, haben ergeben, daß bei einer Schlammabnahme von 10% ein konstanter Zusatz von 1,75% Kalkmilch von 20° Bé genügt. Besonders gute Erfolge zeigten sich bei der Schlammpressenarbeit; grobkörniger, leicht auswaschbarer Schlamm, gut filtrierbare, feurige Säfte u. minimaler Filtertücherverbrauch (Rückgang von 5,0 auf 0,4 qm Filterfläche auf 1000 dz Rüben). (Ztrbl. Zuckerind. 40. 578—79. 23/7. 1932.) TAEGENER.

U. Stark, *Betriebsverfahren bei der CO₂-Kontrolle an der Saturation.* (Dtsch. Zuckerind. 57. 663—64. 689—90. 30/7. 1932.) TAEGENER.

J. Zamaron, *Über den Überschuß an Zucker, der erhalten wird bei der Krystallisationsarbeit der Füllmassen durch den Reinigungsprozeß Zamaron bei Rüben- und Rohrsäften mittels Aluminiumgel.* (Vgl. C. 1932. II. 1849.) Durch die Anwendung von Al-Gel werden die Reinheitsquotienten der Diffusionsäfte um 1—2 Punkte erhöht. 6,45 Teile organ. Nichtzuckers (bezogen auf 100 Teile Trockensubstanz) werden bei dem neuen Verf. entfernt, gegenüber nur 4,89 bei dem gewöhnlichen. Auf 100 kg Rüben erhält man 0,393 kg Zucker mehr als sonst. — Schaubilder lassen die Beziehung zwischen Reinheiten u. Geh. an Nichtzuckerstoffen erkennen. Sie stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 49. 212—15. Juni 1932.) TAEG.

Josef Eisner, *Ursache und Wirkung des Feuchtwerdens von Zucker.* (Dtsch. Zuckerind. 57. 239—40. 12/3. 1932.) TAEGENER.

D. Sidersky, *Mineralstoffe und organischer Nichtzucker.* Auf Grund der Unters. einer Reihe von Melassen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die tatsächlich vorhandenen Mineralstoffe annäherungsweise $\frac{9}{10}$ der Asche u. das Verhältnis organ. Stoffe: Mineralstoffe ungefähr das Doppelte der Beziehung organ. Stoffe: Asche ausmachen. (Sucrierie Belge 51. 452—55. 1/8. 1932.) TAEGENER.

Gerald J. Cox und John Metschl, *Industrielle Verwendung von Rohrzucker.* Nach Aufzählung der bisher bekannt gewordenen Verwendungsmöglichkeiten der Saccharose berichten Vf. über eigene diesbezügliche Vers., die sich auf die Darst. von Zuckerestern, von Lävulinsäure u. ihren Estern u. die Zusatzmöglichkeiten von Zucker zum Kalkmörtel beziehen. (Ind. engin. Chem. News Edition 10. 149—50; Chem. Age 27. 29. 9/7. 1932.) TAEGENER.

H. C. S. de Whalley, *Unraffiniertes Zucker.* Stellungnahme gegen Bevorzugung des Rohrzuckers gegenüber Reinzucker durch Ernährungsreformer. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 739—40. 2/9. 1932.) GROSZFELD.

Wm. L. Owen und R. L. Mobley, *Thermophile Bakterien in raffiniertem Zucker.*

Untersuchungsbefunde über Reinheitsgrad u. Keimgeh., Ursprung der Thermophilen in Kornzucker, Lokalisation beim Zuckerkorn, Abhängigkeit der Infektion von der Tageszeit u. Schwierigkeit der Herst. keimfreier Prodd. (Ind. engin. Chem. 24. 1042—44. Sept. 1932. Baton Rouge, La.) GROSZFIELD.

Josef Ebel, *Filtration über Knochenkohle in der Stärkesirupindustrie*. Bemerkungen zu HINZE (vgl. C. 1932. II. 2251.) Die Einrichtungen mit Knochenkohle werden n.ehr u. mehr durch Aktivkohle verdrängt. (Ztschr. Spiritusind. 55. 189. 8/9. 1932. Troppau.) GROSZFIELD.

S. F. Rall und T. W. Ssemenowa, *Raffinierte Glucose (Maiszucker)*. Unters. über die Verzuckerung der Maisstärke u. die Glucosegewinnung, insbesondere der mit der Krystallisation der Glucose zusammenhängenden Fragen. (Journ. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlennosti] 5. 280—301.) SCHÖNFELD.

A. Schulerud, *Eine Methode zur Darstellung der Roggenstärke*. Protein u. Stärke aus Roggenmehl quellen verschieden, so daß sich nach der Quellung das voluminöse Protein über der Stärke abscheidet. Zur Ermittlung desjenigen Quellungszustandes, in dem sich beide Substanzen durch Zentrifugieren trennen lassen, untersuchte Vf. verschiedene Mengenverhältnisse von Mehl:W. bzw. Mehl:A. bei verschiedenen Quellungszeiten. Die reinste Roggenstärke erhält man danach durch 1—2-stdg. Quellung des Mehles in 40%ig. A. u. Reinigung der auszentrifugierten Stärke mit W., 70% u. 96%ig. A. Die resultierende Stärke enthält 0,12% Asche u. 0,73% Protein. Die Viscosität einer 2%ig. wss. Lsg. nach 24 Stdn. beträgt 1,26 (W. = 1). (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen 19. 140—41. Juli 1932. Oslo, Norwegen, Christiania - Brotfabrik A.-G.) HAEVECKER.

S. A. Strelkow, *Vereinfachter Apparat zur pH-Kontrollbestimmung nach der Chinchinhydrone methode*. Der für die pH-Kontrolle in Zuckerfabriken geeignete App. ist auf folgendem Prinzip konstruiert: 3 Gefäße werden mit Pufferlsgg. von pH = 5, 6 u. 7 gefüllt, Chinchinhydrone zugesetzt u. Pt-Elektroden eingetaucht. Die zu untersuchende Lsg. wird in ein ebensolches Gefäß mit Elektrode gegeben. Mittels eines Umschalters kann dieses Gefäß mit einem der drei Gefäße zur Chinchinhydrone verbunden werden u. so das pH der Lsg. bis zur Grenze pH = 7 bestimmt werden. (Journ. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlennosti] 5. 519—21.) SCHÖNFELD.

G. Bruhns, *Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker mit Methylenblau*. Vf. beschäftigt sich mit dem von LANE u. EYNON angegebenen u. von HUGH MAIN (vgl. C. 1932. II. 1538) abgeänderten Verf. der Best. von Invertzucker unter Zuhilfenahme von Methylenblau. (Ztrbl. Zuckerind. 40. 510—11. 25/6. 1932.) TAEGENER.

D. Sidersky, *Bestimmung von Invertzucker nach der Methode Bruhns*. (Vgl. BRUHNS, C. 1930. II. 323.) (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 49. 5—8. Jan. 1932.) TAEGENER.

Arca-Regler Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: Friedbert Bruckner, Klein-Wanzleben, und Karl Schiebl, Magdeburg), *Verfahren zum selbsttätigen Regeln von chemischen oder physikalischen Prozessen*, die unter Schaumbldg. vor sich gehen, z. B. der Saturation des Zuckersaftes, unter Benutzung des hierbei auftretenden Schaumdruckes nach Patent 550 228, dad. gek., daß das Niveau des zulaufenden Stoffes in einem solchen Verhältnis zur Größe des sich entwickelnden Schaumdruckes an der Zuführungsstelle zugeführt wird, daß immer nur die Menge an Stoff zufließen kann, die für den ordnungsmäßigen Ablauf des von der Schaumentw. begleiteten Prozesses nötig ist. (D. R. P. 558 548 Kl. 89 c vom 11/7. 1931, ausg. 8/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 550 238; C. 1932. II. 305.) M. F. MÜLLER.

Manufacture de Produits Chimiques de Jouy-en-Josas (Anciens Établissements Louis Descamps), Frankreich, *Reinigen von Zuckersaft*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin erweitert, daß nach dem Filtrieren des Saftes bei 85 bis 90° dieser von neuem mit SO₂ behandelt wird, um die Alkalität bis auf 15 bis 20 g CaO im Hektoliter zu senken, worauf nach dem Wiedererwärmen auf 85—90° nochmals filtriert wird. Das Verf. wird evtl. mehrmals wiederholt, bis der Saft klar u. fast farblos abläuft. (F. P. 39813 vom 27/2. 1931, ausg. 18/3. 1932. Zus. zu F. P. 709 264; C. 1931. II. 2797.) M. F. MÜLLER.

Fritz Höppler, Dresden, *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke* unter Verwendung von Alkalien u. Chlorgas, dad. gek., daß man Stärke oder stärkeartige Stoffe mit Alkalien oder anderen Metallhydroxyden, -carbonaten, -boraten usw., die mit Cl₂ Hypochlorite bilden, trocken oder in Ggw. so geringer Mengen W., daß die Rk.-M.

nach pulverförmig bleibt, vermischt u. das Gemisch mit Cl₂ behandelt. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man das Rk.-Gemisch mit gasförmigen Säuren oder diese enthaltender Luft behandelt. — 100 kg Kartoffelstärke werden mit 2 kg feinst gepulvertem Ätznatron innig vermischt, worauf man über die Mischung 1200 l Cl₂-Gas leitet. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 40—50°. Nach beendeter Rk. behandelt man die erhaltene lösliche Stärke mit CO₂-haltiger Luft bis zum Verschwinden des Hypochloritgeruches. (D. R. P. 558 145 Kl. 89 k vom 1/8. 1929, ausg. 3/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Karl Myrbäck, *Neuere Ansichten über die Chemie der alkoholischen Gärung*. Zusammenfassender Vortrag. (Svensk Kem. Tidskr. 44. 207—22. Aug. 1932.) WILST.

Staiger und Glaubitz, *Flockige und körnige Preßhefen*. Beschreibung der verschiedenen Arten von Flockigkeit u. Entstehung der Körnigkeit an Hand von Photogrammen. (Brennerei-Ztg. 49. 146—47. 14/9. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

N. J. M. Brelaz, *Alkoholdestillation*. Beschreibung einer Dreikolonnenrektifizierungsanlage, ihrer Betriebsweise u. ihrer Ergebnisse mit Beispielen. (Chem. Engin. Mining Rev. 24. 394—400. 5/8. 1932. Howey Court, Melbourne.) R. K. MÜLLER.

A. Beythien, *Über Kornbranntwein*. Zusammenhängende Darst. der Zus. u. Beurteilung. (Brennerei-Ztg. 49. 141—42. 7/9. 1932. Dresden.) GROSZFELD.

Curt Luckow, *Über die Herstellung von Zuckerlösungen*. (Vgl. C. 1931. I. 1029.) Bericht über das Verderben einer 65,4%ig. Zuckerslg. durch Schimmel u. ihre Reinigung durch Aktivkohle. (Destillateur u. Likörfabrikant 45. 431—32. 8/9. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

W. Kilp, *Einwirkung von Asche und Glutose auf die Alkoholausbeute von Rohrzuckermelassen*. Die Ausbeute an A. war bei solchen Melassen mit hohem Geh. an Asche u. unvergärbarem Zucker (Glutose) deutlich erniedrigt. Schon frischer Rohsaft enthält etwas Glutose, weitere Mengen entstehen durch Einw. von Alkali auf Fructose. (Ztschr. Spiritusind. 55. 188—89. 8/9. 1932.) GROSZFELD.

J. L. Merz, *Über das Vorkommen von Chlornatrium im Wein*. (Vgl. C. 1929. II. 2270.) Nachtrag: Hinweis auf das unter anderem im dalmat. Küstengebiet übliche Reinigen der Fässer mit NaCl-haltigem Seewasser. (Wein u. Rebe 14. 144—45. Sept. 1932. Wien.) GROSZFELD.

H. Wüstenfeld, *Zur Frage der neuen Begriffsbestimmungen über Essig und Essigsäure*. (Dtsch. Essigind. 36. 289—91. 9/9. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GD.

Fred W. Freise, *Gärungssäure als Bekämpfer von Schädlingen in Haus und Hof*. (Dtsch. Essigind. 36. 297—98. 16/9. 1932. Rio de Janeiro.) GROSZFELD.

L. Semichon und M. Flanzly, *Untersuchung über die organischen Säuren der Weine, Traubenmoste und natürlichen oder vergorenen Fruchtsäfte*. II. Die flüchtigen Fettsäuren. (I. vgl. C. 1932. II. 457.) Zur Abscheidung der freien flüchtigen Fettsäuren verläuft die einfache Dest. oder Verdampfung unvollständig, die Dest. im Dampfstrom nach BLAREZ-DENIGÈS liefert nach genügend langer Dest. bei Erhitzung im W.-Bade die gesamte freie flüchtige Säure, wobei aber Einengen des Vol. der Fl., das Entstehung pyrogenen Säuren u. Dest. von Milchsäure zur Folge hat, vermieden werden muß. Nach gleichem Verf. werden die als Salze gebundenen Säuren durch Zusatz von Weinsäure erhalten. Die Kolloide des Weines können aber schwankende kleine Mengen dieser Säuren durch Adsorption zurückhalten. Die Gesamtmenge derselben liefert eine Dampfdest. nach vorheriger Verseifung mit Ca(OH)₂ gemäß näheren Angaben im Original. — Für Best. der einzelnen flüchtigen Säuren empfiehlt sich Oxydation mit CrO₃ unter verschiedenen Bedingungen nach folgenden neuen Verff. (vgl. auch C. 1932. II. 1000): **Ameisensäure**: Zu 5 ccm der CrO₃-Lsg. (100 g/l) + 5 ccm H₂SO₄ (60° Bè), auf 15—20° abgekühlt, gibt man 5 ccm der mit CuCO₃ eingedampften u. geklärten Lsg. u. titriert nach Einw. von 15—20 Min. den CrO₃-Überschuß mit MOHR'schem Salz (98 g/l; 60 ccm = 5 ccm CrO₃-Lsg.). Bei Ggw. von Spuren Milchsäure, die durch Oxydation zu Essigsäure Ameisensäure vortauscht, wird erneut dest. u. bei Abwesenheit letzterer die entsprechende Säuremenge im Destillat gefunden. — **Buttersäure** u. höhere Homologe: Man bringt 5 ccm der höchstens 0,1%ig. Lsg. des Ca-Salzes im Oxydationskölbchen zur Trockne, fügt zum Rückstand 2 ccm abgekochtes W., 5 ccm der CrO₃-Lsg., dann tropfenweise unter Kühlung in W. 5 ccm der H₂SO₄, hält 1 Stde. im W.-Bad bei 55—60°, wobei Buttersäure u. höhere Homologe in Essigsäure

(ebenso Milchsäure) übergehen, Ameisensäure völlig zu CO₂ oxydiert wird u. Propionsäure, sowie Essigsäure unverändert bleiben. — Propionsäure: Zu dem wie vorhin bereiteten Trockenrückstand gib 5 ccm der CrO₃-Lsg., tropfenweise unter Kühlung 5 ccm der H₂SO₄ u. halte 1 Stde. im sd. W.-Bad. Die Propionsäure wird dann ebenso wie ihre höheren Homologen u. Milchsäure zu Essigsäure oxydiert. — Essigsäure wird aus der Differenz berechnet. (Ann. Science agronom. Française 2. 504 bis 528. Juli/Aug. 1932. Narbonne, Station Centrale d'Oenologie.) GROSZFELD.

L. Semichon und M. Flanzy, *Bestimmung der Milchsäure in Wein und Fruchtsäften*. (Vgl. C. 1932. II. 457 u. vorst. Ref.) 50 ccm Wein werden zunächst mit Überschuß an Ca(OH)₂ am Rückfluß zur Verseifung der Ester gekocht, dann auf 1/2 Vol. eingedampft, k. mit Weinsäure angesäuert, filtriert u. nachgewaschen. Aus dem Filtrat (höchstens 50 ccm!) werden im Dampfstrom A., Aldehyde u. flüchtige Säuren abgetrieben, bis 50 ccm Destillat Lackmus nicht mehr blau färben. Zum Rückstand gibt man k. 1,50 g CrO₃ u. 2 ccm H₂SO₄ (D. 1,710), erhitzt 1 Stde. auf dem sd. W.-Bad u. dest. die Essigsäure ab. 1 Mol. derselben entspricht 1 Mol. Milchsäure. Färbt sich bei der Oxydation die Mischung bläulich (Ggw. von über 0,5% Zucker), so ist die Menge CrO₃ entsprechend zu erhöhen, aber immer nur nach Erkalten zuzugeben. (Ann. Falsifications Fraudes 25. 414—16. Juli/Aug. 1932. Narbonne, Station Oenologique.) GROSZFELD.

L. Semichon und M. Flanzy, *Die Bestimmung der Bernsteinsäure in Wein und gereinigten Flüssigkeiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Dest. der Milchsäure durch Oxydation mit CrO₃ wird Bernsteinsäure nicht angegriffen, alle anderen organ. Säuren werden oxydiert. Nach Abkühlen wird der Chromatüberschuß mit (NH₄)₂S reduziert, das Cr(OH)₃ mit NH₃ gefällt, filtriert. Das Filtrat engt man auf unter 1 ccm ein u. fügt 50 ccm 95%ig. A. zu, wodurch (NH₄)₂SO₄ restlos ausfällt. Das Filtrat davon bringt man zur Trockne u. wägt das NH₄-Succinat. Angabe eines Schemas zur Best. der flüchtigen Säuren, der Milchsäure u. der Bernsteinsäure in einer Probe. (Ann. Falsifications Fraudes 25. 416—19. Juli/Aug. 1932. Narbonne, Station Oenologique.) Gd.

Karl S. Felix, Großharthau b. Dresden, *Herstellung von Stambier*. (D. R. P. 555 462 Kl. 6 b vom 6/6. 1930, ausg. 25/7. 1932. — C. 1932. I. 1169 [F. P. 714 506].) M. F. MÜLLER.

Karl S. Felix, Großharthau, Sa., *Verfahren zur Überführung eines insbesondere für Exportzwecke gemäß Hauptpatent 555 462 hergestellten Stambieres in eine trinkfertige Form*, dad. gek., daß der zum Trinkfertigmachen erforderliche CO₂-Geh. in dem Stambier selbst, dem Verdünnungsmittel oder der trinkfertig konz. Fl. durch aus Chemikalien gebildete CO₂ erzeugt wird. Das zur CO₂-Entw. dienende kohlen saure Salz, z. B. NaHCO₃, wird mit den sauren Bestandteilen des Stambieres zur Umsetzung gebracht. Die Acidität des mit dem kohlen sauren Salz in Umsetzung zu bringenden Stambieres wird durch künstliche Säuerung, z. B. durch Zugabe von H₃PO₄ oder Milchsäure, erhöht, u. zwar zweckmäßig so viel, daß nach erfolgter Umsetzung mit dem kohlen sauren Salz die ursprüngliche Acidität wieder hergestellt ist. Sowohl das kohlen saure Salz als auch die zur Umsetzung erforderliche Säuremenge, z. B. Weinsäure, werden unmittelbar vor dem Konsum in dem Stambier, dem Verdünnungsmittel oder in der trinkfertig konz. Fl. zur Umsetzung gebracht. (D. R. P. 557 967 Kl. 6 b vom 19/2. 1931, ausg. 30/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 555 462; vgl. vorst. Ref.) M. F. MÜLLER.

Anton J. H. Philipsky, Berlin, *Verfahren zum Altern von Spirituosen* nach dem Hauptpat. 549 524, dad. gek., daß die Alterung der abgesonderten Extraktstoffe mit Hilfe von gelbem bis orangegelbem Licht vorgenommen wird. (D. R. P. 557 806 Kl. 6d vom 15/7. 1930, ausg. 27/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 549 524; C. 1932. II. 139.) M. F. MÜLLER.

Achille Denis François Gayraud, Frankreich, *Filter*. Das in konstruktiven Einzelheiten näher beschriebene Filter eignet sich besonders zur Behandlung von Weinen u. Likören. Wesentlich ist die eigenartige Anordnung der Filtermasse, die durch verschieden starkes Zusammendrücken in mehr oder weniger großer Schichtdicke verwendet werden kann. (F. P. 728 598 vom 7/2. 1931, ausg. 7/7. 1932.) DREWS.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

N. W. Ssaburow und A. W. Wassiljew, *Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von frischen Pilzen*. Best. des Aschen-, Protein-, Fett-, Mannit-, Trehalose- u.

Glucosegeh. einer größeren Pilzreihe. (Schrift. zentral. biochem. Forsch.-Inst. Nahr.-Genußmittelind. [russ.: Trudy zentralnogo nauchno-issledowatelskogo biochimitscheskogo Instituta pischtschewoi i wkussowoi Promyslennosti] 1. 77—91. 1931.) SCHÖNF.

N. W. Ssaburov und A. W. Konohow, *Verfahren zur Pilzverarbeitung*. Ausarbeitung einer Methodik zur Verarbeitung von Pilzen, Herst. von Pilzkonserven u. Pilzpulver. (Schrift. zentral. biochem. Forsch.-Inst. Nahr.-Genußmittelind. [russ.: Trudy zentralnogo nauchno-issledowatelskogo biochimitscheskogo Instituta pischtschewoi i wkussowoi Promyslennosti] 1. 92—106. 1931.) SCHÖNFELD.

R. H. Harris, *Die Wirkung von gekochten Kartoffeln und gärfähigem Zucker auf den Backprozeß*. Untersucht wurden 11 Mehle. Mehle mit geringer diastat. Kraft werden durch Zusatz von gekochten Kartoffeln allein verschlechtert, diastasereichere Mehle verbessert. Zusatz von Zucker im Verein mit Malz wirkte sich stets backverbessernd aus. Gekochte Kartoffeln können also die Rolle der vergärbaren Zucker im Backprozeß nicht ersetzen. Durch $KBrO_3$ ohne gleichzeitigen Zuckersatz wird ein besseres Gebäck erzielt, mit Ausnahme bei den Mehlen mit geringer diastat. Kraft. (Canadian Journ. Res. 6. 548—59. Mai 1932. Saskatoon, Quaker Oats Comp.) HAEVECKER.

Gerum, *Der Substanzverlust beim Brotbacken (Entgegung)*. Entgegen der Bemerkung von SEIDEL (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen 19. 65), daß in der Arbeit des Vf. (vgl. C. 1932. I. 1963) unrichtige W.-Werte des Brotes zugrunde gelegt wurden, weist Vf. darauf hin, daß der W.-Geh. des Brotes in 3 Stellen des Brotes an zylinderförmigen Stücken, die Kruste der Ober- u. Unterseite u. Krume umfaßten, bestimmt wurde. Hiernach ist zweifellos bei den Backvers. von NEUMANN u. WEINMANN im Mittel ein Verlust von 17% Mehl eingetreten. (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen 19. 135. Juli 1932.) HAEVECKER.

K. Seidel, *Die Substanzverluste beim Brotbacken*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. teilt W.-Best. an Broten mit, die an Brotausschnitten u. ganzen Broten ausgeführt wurden. Die aus Ausschnitten erhaltenen Werte werden stets zu hoch. Daher kann die von GERUM angewandte Methode nicht als Grundlage zur Berechnung des Substanzverlustes beim Brotbacken dienen. Vf. führt 3 Backvers. mit Sauergärung an, in denen sich Verluste von 1,95%, 3,26% u. 2,69% ergaben, die sich nach Wiederbeziehung der bei der W.-Best. flüchtigen Säuren auf 1,87%, 3,13% u. 2,58% ermäßigen. Der größte Verlust ergab sich bei über Nacht geführtem Vollsauer. Die Ergebnisse der von NEUMANN, WEINMANN u. SEIDEL durchgeführten Vers. bestätigen die Erfahrung, daß der Substanzverlust beim Brotbacken 1—2% der angewandten Mehlmenge beträgt, bei längerer Gärführung 3%. Die von GERUM angegebenen Gärverluste können nur durch Fehlschlüsse infolge Anwendung erhöhter W.-Zahlen bei der Umrechnung auf Trockensubstanz erklärt werden. (Ztschr. ges. Getreide-Mühlenwesen 19. 136—39. Juli 1932. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) HAEVECKER.

R. I. Katz, *Über die Verkleisterung der Stärke*. Es wird eine Methode angegeben, die Verkleisterung von Stärke u. von Brot zu bestimmen. Das Altbackenwerden von Brot ist prinzipiell dieselbe Erscheinung wie die Verkleisterung. Es werden Methoden angegeben, das Altbackenwerden zu verhindern. Die röntgenograph. Unters. ergab, daß die Diagramme von frischem Brot von denen der Stärke verschieden sind. Beim Altbackenwerden tritt jedoch das Stärkediagramm auf (retrogradieren). Röntgenograph. kann man mehrere Stärkemodifikationen unterscheiden. Mkr. erscheint die Verkleisterung als ein recht komplizierter Vorgang. (Mühle 69. Nr. 32. Mühlenlaboratorium. 53—55. 11/8. 1932.) KARL WOLF.

—, *Roggenbrote*. Angabe von Backvorschriften nach CRYNS. (Food Manufacture 7. 262. 263. Sept. 1932.) GROSZFELD.

O. S. Rask, *Eine Einführungsvorlesung über Backpulver*. Histor. Darst. u. Grundlagen der Brotlockerung, Rohstoffe, Herst., Vorschriften, Eig. usw. verschiedener Backpulver. (Journ. chem. Education 9. 1340—57. Aug. 1932. Baltimore, JOHN HOPKINS Univ.) GROSZFELD.

P. R. v. D. R. Copeman, *Das Verhältnis Zucker : Säure in Orangen*. Für das Verhältnis wurde während der Periode der Säureabnahme (nicht vorher!) die Funktion $x/y = m x - C$ gefunden, worin im Einzelfalle m zwischen 1,045—1,622, C zwischen 3,04—6,67 schwankten (graph. Darst. im Original). m hängt von inneren Wachstumsfaktoren ab, wogegen C durch das Nährstoffniveau der Sprosse bei Beginn der Reifeperiode bedingt ist. Als Beurteilungskennzahl für die Güte der Orangen bzw. der Ernte ist das Verhältnis x/y zwar geeignet, wird aber bei n. Frucht hinsichtlich Schnelligkeit der Änderung bei der Reife u. leichter analyt. Feststellbarkeit von dem Säuregeh.

allein (höchstens 2,0%) übertroffen. (South African Journ. Science 28. 152—57. 1931. Cape Town.)

GROSZFELD.

H. K. Archbold, *Chemische Untersuchungen über die Physiologie der Äpfel*. XII. Reifungsvorgänge im Apfel und die Beziehung der Pflückzeit zu den chemischen Änderungen bei der Kühlhausaufbewahrung. (Vgl. C. 1930. II. 2589. 1932. I. 1932.) In den ersten 3 Wachstumswochen war keine Stärke im Apfel vorhanden, u. 53% der Trockenmasse wurden in dieser Zeit als unl. Material u. Säure gespeichert. Die mehr saure Sorte (Bramley's Seedling, I) speicherte weniger Unl. u. mehr Saure, die andere (Worcester Pearmain, II) wenig Säure u. mehr Unl. 15% der Trockenmasse wurden als Zucker, Fructose u. Saccharose in etwa gleichen Mengen, Glucose etwas mehr als die anderen beiden abgelagert. Die Stärkesynthese begann nach 22 Tagen u. dauerte bei I 30, bei II 60 Tage; dabei stieg der Anteil der Trockenmasse an Zucker auf 55%, davon waren 25—33% Fructose. Während der Endreifstufe, bei der Stärkehydrolyse vor sich ging, wurden 80% der Trockenmasse als Zucker, nur 14% als Säure u. unl. gespeichert. Die N-Aufnahme erreichte nach 2 Wochen ein Maximum u. nahm dann ständig ab. — Bei der Einlagerung bei 1° zeigt Frucht mit 5% oder mehr Stärke gerntet, eine Abnahme des Verlustes an Trockenmasse, bis nahezu alle Stärke verschwunden ist, dann wieder eine Zunahme, zunächst langsam, dann stärker. Während der Stärkehydrolyse stieg der Zuckergeh. bis zu einem Maximum, das gerade vor dem Verschwinden der Stärke lag. Etwa bei diesem Punkt beginnen auch Saccharose u. Gesamtzucker langsam zu fallen. Die Saccharoseinversion geht in abnehmendem Grade während der ganzen Lagerungszeit weiter; dabei übersteigt zunächst die Inversion den Zuckerverbrauch, später tritt Abnahme des reduzierenden Zuckers ein. Bei dem Ansteigen des letzteren wird Fructose angesammelt, beim Fallen verbraucht. Die Erhöhung des Zuckerverbrauchs geht mit einer Zunahme des Fructoseanteiles im Zuckerverlust zusammen. Der Glucosegeh. bleibt während der Lagerung ziemlich konstant. Säure geht stetig verloren, ebenso in A. unl. Stoffe. Nur ein Teil der Hydrolysenprodd. des Unl. wird oxydiert, der Rest scheint sich in Form von l. Nichtzucker anzusammeln. Späte Ernte ist von niedrigem Verlust an Gesamtzucker, hohem Grad von Saccharoseinversion u. hohem Konzentrationsbetrage, bei dem die Saccharoseinversion nahezu aufhört, begleitet. Die Änderungen im reduzierenden Zucker sind ferner in spät gepflückter Frucht größer, u. die Anfangssäurekonz. niedrig. Der Grad der Säureabnahme war bei I u. II nahezu gleich, trotz der großen Konzentrationsunterschiede. Da bei keinem der Pflückäpfel ein Verderben (Breakdown) eintrat, scheint die Natur des oxydierten Kohlehydrats nicht der Hauptfaktor der Empfanglichkeit hierfür zu sein, aber vielleicht die Zeit des Ausbruches in empfänglichen Früchten zu beeinflussen. (Ann. Botany 46. 407—59. Juli 1932. London, Imp. College of Science and Technol.) Gd.

Elsie May Widdowson, *Chemische Untersuchungen über die Physiologie der Äpfel*. XIII. Der Stärke- und Hemicellulosegehalt von Äpfeln bei der Entwicklung. (XII. vgl. vorst. Ref.) Die nach einem besonderen Verf. (nach Ausziehen des Pektins mit K-Oxalat, Hydrolyse der Stärke mit Takadiastase, Best. der Glucose u. Maltose im Hydrolysen-gemisch mit alkal. Ferricyanid- u. Jodlsg.) ermittelte Stärke beginnt Mitte Juni aufzutreten, steigt zu einem Maximum von 1,5—2% der frischen Frucht (bei I Ende August, bei II Ende Juli), fällt dann wieder u. verschwindet bei beiden Sorten Ende Oktober völlig. Beim Ausziehen mit 1/75-n. HCl wurde außer Stärke u. Pektin ein weiteres leicht hydrolysierbares Polysaccharid ausgezogen. Von zwei aus dem Apfelmückstand isolierten, nicht von Takadiastase hydrolysierten u. von CaCl₂ nicht gefällten Stoffen war eine ein Polyuronid, die andere ein Polysaccharid. Beide enthielten Arabinose u. gehören zu den Hemicellulosen. Hemicellulose u. Pektin steigen stetig im sich entwickelnden Apfel zu einem konstanten Betrage, der bei der Lagerung nicht merklich sinkt. Dies bedeutet im Zusammenhange mit den Hydrolysenprodd. der *Hemicellulosen*, daß diese *keinen Reservestoff* für die Frucht bilden, sondern in Struktur u. Funktion eng mit dem Pektin verbunden sind. Über Einzelheiten, Zahlenwerte für die Bestandteile u. a. vgl. die Tabellen u. Kurven im Original. (Ann. Botany 46. 597—631. Juli 1932. London, Imp. Coll. of Science and Technol.)

GROSZFELD.

A. Gauducheau, *Die Verbesserung des Fleisches auf arteriellem Wege*. Beschreibung der Technik u. Vorteile der künstlichen Einführung von Gewürzlgg. (Intrasaucen) u. Fett von den Blutgefäßen aus. (Bull. Soc. scient. Hygiène alimentaire 20. 242—48. 1932.)

GROSZFELD.

Gulbrand Lunde, *Chemische Forschung in der Konservindustrie*. Vortrag. Angaben über Rohstoffe, Sterilisierung, Reifung, Mißfärbungen, Verpackung, Fehl-

fabrikate u. einige Untersuchungsmethoden der Fischkonservenindustrie. (Teknisk Ukeblad 79. 311—13. 322—23. 18/8. 1932. Stavanger, Lab. d. Konservenind.) E. MAY.

H. Yanagisawa, Z. Horii und S. Nishiura, Über die Herkunft des Formaldehyds, der beim Destillieren des eingemachten Krabbenfleisches entsteht. Als beim Dest. mit H_3PO_4 Formaldehyd abgebender Stoff ist das im Krabbenfleisch enthaltene *Histidin* anzusehen, das im Hydrolysenprod., das die PAULYSche Rk. gibt, durch die PAULOWSche Kanälchenrk. beim Hunde nachgewiesen wurde. (Journ. pharmac. Soc. Japan 52. 74. Juli 1932.) GROSZFELD.

Louis Gershenfeld, Nützliche Milcherzeugnisse und Milchzubereitungen. Behandelt werden in Wesen, Wert u. Eigg.: Kondensmilch, Trockenmilchpulver, Malzmilch, Eiskrem, Milchgetränke, Buttermilch, Kefir, Kumiss, Yoghurt, Acidophilusmilch, Casein, Milchezucker, Rahm, Butter, Käse u. Kunstmilch. (Amer. Journ. Pharmac. 104. 540—74. Aug. 1932. Philadelphia, College of Pharm. and Science.) GROSZFELD.

Karl Dopf, Zur Entwicklung der Kondensmilchindustrie und ihre Bedeutung im Rahmen der Milchwirtschaft. Histor. Rückblick auf die Entstehung (APPERT 1829) der Industrie usw. Statist. Angaben. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 61. 228—30. Sept. 1932.) GROSZFELD.

S. P. Gould, Die optische Aktivität von Handelscaseinen. Die mittlere Drehung von 8 Proben HCl-Casein war $[\alpha]_D^{20} = -81,5$, von 2 H_2SO_4 -Casein $-66,9$, von 5 Milchsäurcasein $-80,3$, von 1 HAMMARSTEN-Casein $-81,7^\circ$. Außer im Falle des H_2SO_4 -Caseins sind also bei der Darst. der Handelscaseine Zers. nicht anzunehmen. Zwischen Klebkraft u. $[\alpha]_D$ bestand keine Korrelation. Mit Säureüberschuß gefällte Caseine zeigen deutliche Drehungsabnahme, überhitzte (4 Stdn. bei 90°) nicht. — Zur Best. der Drehung eignete sich besonders k. Quellung u. h. Lsg. in 10%ig. Na-Acetat u. Klärung mittels Filtration durch Asbest + Kieselgur (Filter-Cel) im Goochtiegel nach näherer Vorschrift. (Ind. engin. Chem. 24. 1077—79. Sept. 1932. Washington, Dep. of Agricult.) GROSZFELD.

E. O. Whittier und S. P. Gould, Die Wirkung von erhöhten Temperaturen und der Trocknungszeit auf die Löslichkeit von Casein. Sehr lange Trocknung bei $51-55^\circ$, der üblichen Trocknungstemp., beeinflusst nicht die Löslichkeit. Trocknung bei 100 bis 110° u. anschließende Lsg. des Caseins liefert Leime von erhöhter Viscosität u. guter Klebkraft (strength), bei 130° beginnt das Casein unl. zu werden. (Ind. engin. Chem. 24. 1081—82. Sept. 1932. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

André Arthus, Verkäufung verschiedener Sorten „Trockenmilch“. Vergleichende Verss. mit aus Sprüh- u. Walzentrockenmilch regenerierten Prodd. sowie n. Milch ergaben starke Verzögerung der Labwrkg., bedingt durch die Abnahme des l. Ca beim Trocknen, nicht durch Umwandlung des Caseins. Zusatz von $CaCl_2$ bewirkt ebenso schnelle Labgerinnung wie bei frischer Milch. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 534—36. 1931. Lausanne, Inst. de physiol.) GROSZFELD.

Ferenc Gruzl, Die chemischen Beziehungen der Qualitätsprüfung von Weizenmehl. Vortrag. Bewertung des Mehles mit Hilfe des HANTHOCZYschen Farinographen. Das Nachlassen des Teiges soll ausschließlich auf das Lösen der vorhandenen l. Eiweißstoffe (ohne proteolyt. Enzymwrkg.) zurückgeführt werden. Zwischen dem Nachlassen u. der Gashaltbarkeit des Teiges besteht ein umgekehrtes Verhältnis. (Mezőgazdasági Kutatósz. 5. 215—28. Juni 1932. Budapest, Kgl. ungar. Getreide- u. Mehlversuchsstation.) SAILER.

Henry C. Messman, Metallisches Selen als Katalysator beim Kjeldahlschlus. Bei Anwendung von 20 cem H_2SO_4 u. 8 g eines Gemisches von 90% Na_2SO_4 , 7% $HgSO_4$, 1,5% $CuSO_4$ u. 1,5% Selenstaub gelang Vf. die Kjeldahlers. von Mehl in 15—20 Min. (Cereal Chemistry 9. 357. Juli 1932. Enid, Oklahoma, Enid Terminal Elevator Company.) HAEVECKER.

Adorján, Der Ergometer von Dr. Issoglio. Der App. besteht aus 2 MARIOTTEschen Flaschen, von denen die unbewegliche einen in ihrer oberen Öffnung sitzenden Gummistopfen mit einem Messingtrichter trägt, der als Druckzelle für die zwischen 2 Flanschen sitzende Teigscheibe dient. Die Zeit u. die Ausdehnung der Teigscheibe sollen als Maß für die Qualität des Mehles dienen. (Mühle 69. Nr. 34. Mühlenlaboratorium 57. 25/8. 1932.) HAEVECKER.

A. Bonis, Beitrag zur Prüfung der analytischen Kennzeichen des Safrans. Der Geh. der reinen Safranarben an Extrakt beträgt konstant etwa 60% der Trockenmasse. Die Best. erfolgt nach besonderer Vorschrift durch erschöpfende Extraktion mit je 10 cem W., bis das Filtrat 100 cem ist. Ebenso wie nach PIERLOT (vgl. C. 1916. II. 847)

der N-Geh. 2,4%, ist auch der Geh. an reduzierendem Zucker nahezu konstant, nämlich 24%. Eine Beschwerung des Safrans mit Honig u. Zucker ist daher, wie gezeigt wird, leicht nachzuweisen. (Ann. Falsifications Fraudes 25. 268—71. Mai 1932. Paris, Lab. du Min. de l'Agricult.)
GROSZFELD.

E. de Berredo Carneiro, *Vergleichende Untersuchung über Coffeinbestimmung*. (Vgl. C. 1932. II. 1191.) Vergleichende Nachprüfung der Coffeinbest. nach GOBERT, UGLOW u. SCHAPIRO, BERTRAND sowie LENDRICH u. NOTTBOHM an Guaranapaste ergab fast gleiche Ausbeuten an Coffein, aber bei dem Verf. von BERTRAND (1902) die kürzeste Arbeitsdauer von 3½ Stdn. (Ann. Falsifications Fraudes 25. 419—22. Juli-August 1932.)
GROSZFELD.

A. Heiduschka und **E. Post**, *Über die Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch*. (Vgl. C. 1930. II. 2456 u. früher.) Es wird folgendes Verf. angegeben: 8—12 Zigaretten oder 4 Zigarren werden unter Zugrundelegung der Bedingungen eines n. Rauchvorganges am PFYLSchen App., dem zwei SCHOTTsche Absorptionsflaschen mit je 30 ccm 1/10-n. H₂SO₄ u. 30 ccm Chlf. vorgelegt sind, verrauchet. Der Inhalt der ersten Flasche wird unter Nachspülen mit 20 ccm Chlf. u. 20 ccm W. u. der der zweiten ohne Nachspülen in einen Rundkolben auf 45—50 ccm eingedampft, mit NaCl gesätt., mit n. NaOH alkal. gemacht (Phenolphthalein) u. das Nicotin (neben anderen Basen) mit W.-Dampf in 1/10-n. H₂SO₄ übergetrieben. Es wird neutralisiert (Methylrot) u. das Nicotin als Dipikrat gefällt, u. nach PFYL u. SCHMITT (C. 1927. II. 2634) durch Titration mit 1/10-n. Lauge bestimmt. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 529—30. 25/8. 1932. Dresden, Techn. Hochschule.)
DEGNER.

G. Gaggermeier, *Versuche zur Frischebestimmung von Hühnereiern*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1931. II. 1647.) Unter der Ultralampe leuchtend rot lumineszierende Eier mit deutlich samtartigem Ton sind nicht älter als 10 Tage. Auch intensiv rotviolett bis blau lumineszierende Eier von weniger als 10 Tagen werden beobachtet. Beim Altern verblasen diese Färbungen allmählich. Für die Altersbeobachtung ist weniger der Farbton als die Farbstärke maßgebend. Auch bei künstlicher Reinigung der Eischale geht die Luminescenz zurück. Schmutzige, für Handelszwecke gereinigte Eier zeigen unter der Ultralampe ein eigenartig gesprenkeltes Aussehen. (Arbb. Reichsgesundh.-Amt. 65. 221—25. Aug. 1932. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) GD.

W. Mohr und **J. Moos**, *Zur Wahl des Bezugspunktes bei der Berechnung von Phosphatidanalysen an Milch und Milchprodukten*. Aus zahlreichen Literaturangaben werden folgende Phosphatidgeh. als die richtigsten angenommen: Für Magermilch 0,0041—0,0186, Vollmilch 0,0057—0,0189, Rahm 0,0102—0,0205% P. (Milchwirtschaftl. Forsch. 13. 442—47. 22/8. 1932. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.)
GROSZFELD.

L. Davies, *Die Bestimmung von Chloriden in Molkereiprodukten und biologischem Material*. Vf. vergleicht trocken u. nasse Methoden, mit dem Ergebnis, daß der nassen Methode der Vorzug zu geben ist, weil bei dem Veraschen von biol. Material leicht Chloride verflüchtigt werden. Für Milch u. andere biol. Fl. schlägt Vf. folgende Arbeitsweise zur Chloridbest. vor: 10 ccm Milch werden mit 10 ccm 0,05-n. AgNO₃-Lsg. gemischt. Dann werden 2 ccm ca. 6%ig. KMnO₄-Lsg. u. 10 ccm reine konz. HNO₃ zugefügt u. das Ganze gekocht, bis die Fl. fast klar ist. Ca. 0,25 g Harnstoff werden der Fl. zugesetzt, dann wird auf ca. 100 ccm aufgefüllt. 6 ccm Aceton u. 1 ccm einer gesätt. Lsg. von Fe-Alaun in 10%ig. HNO₃ werden zugefügt u. der Überschuß an AgNO₃ wird mit 0,05-n. KSCN-Lsg. zurücktitriert. (Der Zusatz von Harnstoff u. Aceton läßt den Endpunkt der Titration schärfer hervortreten.) Ist viel AgCl entstanden, so wird empfohlen, vor der Titration das AgCl abzufiltrieren. Für feste Materialien wird eine ähnliche Arbeitsweise angegeben. Im Anschluß hieran teilt Vf. Resultate u. weitere Erfahrungen mit, wie sie bei Analysen von Milch, Trockenmilch, Käse, Butter, Brot, Zwieback, Fleischpaste u. Fisch gewonnen wurden. (Analyst 57. 79—85. Febr. 1932.)
DÜSING.

Edmund Geyer, *Emulsion als Unterscheidungsmittel zwischen Kuhmilch und Ziegenmilch*. 5 ccm Milch werden im Reagensrohr mit 2 ccm eines nach besonderer Vorschrift aus alkal. Alizarinlsg. u. Brennspirit (mit mindestens 0,1% Pyridin u. Homologen) bereiteten Reagens gemischt u. stehen gelassen. Bei Ziegenmilch bildet sich nach 3—30 Min. ein deutlicher dunkelblauer Ring u. nach 5—6 Stdn. ein farbigter Bodensatz, bei Kuhmilch nur diffuse Rötung der Oberfläche, kein Bodensatz. Saure Milch ändert nur die Farbe des Ringes. Unter 2% entrahmte Kuhmilch gibt ähnliche

Rk. Für Mischungen ist die Rk. weniger geeignet. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 42. 480—81. 15/9. 1932. Karlsbad, Lab. des städt. Marktamtes.) GROSZFIELD.

Julius Schwaibold, *Zum Nachweis der Benzoesäure und der Parachlorbenzoesäure in Käse*. Beschreibung eines einfach ausführbaren Untersuchungsganges auf der von GROSZFIELD (C. 1927. II. 1770) angegebenen Grundlage; über Einzelheiten vgl. Original. Die Ausbeute an Benzoesäure betrug etwa 50—80%, Verluste vermutlich durch die große Masse der ausgefallten Eiweiß- u. Fettstoffe. Bei der Nitrier-Hydroxylaminprobe entstehen mit p-Chlorbenzoesäure bei unter 3 mg charakterist. grün gefärbte, bei höheren Konz. immer dunklere, schließlich orange Färbungen, Empfindlichkeit ähnlich wie bei Benzoesäure. (Pharmaz. Zentrallhalle 73. 513—16. 18/8. 1932. München, Staatl. Unters.-Anstalt f. Nahrungs- u. Genußmittel.) GROSZFIELD.

Emil Hohberger, Leipzig-Gautzsch, *Herstellung eines hochwertigen Nahrungs- und Genußmittels* nach D. R. P. 545046, dad. gek., daß außer dem *Naturhonig* noch bei der *Malzextraktbehandlung* bekannte *Katalysatoren*, z. B. Na_2HPO_4 oder konz. HCl , Verwendung finden. (D. R. P. 558 196 Kl. 53i vom 31/3. 1931, ausg. 2/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 545 046; C. 1932. I. 3893.) SCHÜTZ.

Béla Mandl, Budapest, *Verfahren zum Dauerhaftmachen des Strudelteiges*, dad. gek., daß der in bekannter Weise durch Kneten u. Ziehen hergestellte Teig mit lauwarm, z. B. bei 30—50°, getrockneten Geweblättern wechselweise gelagert wird. Dem Teig werden das Trocken verzögernde Mittel beigemischt, z. B. Fett, Butter, Holzöl oder Cocosfett. (D. R. P. 557 960 Kl. 2c vom 12/3. 1931, ausg. 30/8. 1932. Ung. Prior. 14/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Leonard Elion und Eduard Elion, Haag, Holland, *Erhöhung der Gärwirkung von Hefe beim Brotbacken*. Dem Mehl u./oder dem Teig oder den Zusatzstoffen für die Teigbereitung werden Hefenährstoffe, wie NH_4Cl , $CaSO_4$ u. $KBrO_3$, u. außerdem Persulfate, z. B. NH_4 -Persulfat, zugesetzt. (E. P. 377 533 vom 12/11. 1931, ausg. 18/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Alfred Kraus, Prag, und **Joh. Paul Schönthan**, Berlin, *Herstellung von nicht sauren, den Zähnen unschädlichen Zuckerwaren*, 1. dad. gek., daß denselben die *Milchsäuregärung* in der Mundhöhle hemmende Mittel, z. B. im wesentlichen nicht dissoziierte *Milchsture* enthaltende, ganz oder fast neutral reagierende *Puffergemische* von *Milchsäure* u. *Alkaliacetat* zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß die Einzelbestandteile der gärungshemmenden Gemische gesonderten Teilmengen der Grundstoffe für die Zuckerwaren zugesetzt u. hiernach die Teilmengen zu einer genußfähigen Zuckerware verarbeitet werden. (D. R. P. 558 519 Kl. 53f vom 4/7. 1931, ausg. 8/9. 1932.) SCHÜTZ.

Richard Neufeld, Berlin, *Herstellung von Überzügen aus Karamel (gebranntem Zucker) auf empfindliche Einlagen, wie Puffmais*, dad. gek., daß man die Einlagen zuerst dragiert u. dann außerhalb des Dragierkessels karamelisiert. (D. R. P. 558 520 Kl. 53f vom 7/11. 1929, ausg. 8/9. 1932.) SCHÜTZ.

Seitz-Werke G. m. b. H., Kreuznach, *Halbarmachung frischer Obst- und Traubensäfte* nach D. R. P. 502291, dad. gek., daß man die Entschleimung durch an sich bekannte Tiefkühlung, beispielsweise auf etwa 0 bis +2° begünstigt u. gegebenenfalls die Trennung der abgeschiedenen Trübs von der Fl. an Stelle der Filtration mittels scharf filtrierender Filter durch Zentrifugieren bewirkt. (D. R. P. 558 199 Kl. 53k vom 13/11. 1930, ausg. 3/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 502 291; C. 1930. II. 1626.) SCHÜTZ.

Rudolf Kühles, München, *Halbbare, mit Kohlensäure versetzte Getränke aus natürlichen Fruchtsäften*, dad. gek., daß das zur Verwendung kommende W. vor der Zugabe zu dem Fruchtsaft zwecks Halbarmachung des Getränkes für sich allein, u. zwar durch Kochen u. Abkühlen unter Luftabschluß, vollkommen entlüftet wird. (D. R. P. 558 232 Kl. 53k vom 8/3. 1930, ausg. 6/9. 1932.) SCHÜTZ.

Pennsylvania State College, übert. von: **Eugene J. Lorand**, Pennsylvania, V. St. A., *Konzentriertes Kaffeepreparat*. Man extrahiert geröstete *Kaffeebohnen* mit einer Lsg. von *Mono- u. Disaccharose* bei 70—90°, wobei die Lsg. gerade soviel W. enthält, wie zur Lsg. des Zuckers erforderlich ist. Der Zucker verbleibt dann im Extrakt. (A. P. 1 866 415 vom 13/6. 1928, ausg. 5/7. 1932.) SCHÜTZ.

Adelia Elizabeth Jones, Adelaide, Austr., *Herstellung von Fruchtbutter*. Man verarbeitet das Mark der *Passionsblume*, *Eier*, *Zucker*, *Butter* u. *Citronensaft* miteinander. (Aust. P. 799/1931 vom 18/2. 1931, ausg. 5/5. 1932.) SCHÜTZ.

Ervin W. McCullough, Indianapolis, *Herstellung von Futtermitteln aus gekochten tierischen Eingeweiden*. Man kocht die Eingeweide u. dampft die möglichst fettfreie

Brühe bis zur Sirupkonsistenz ein, worauf das Prod. auf erhitzten Flächen entwässert wird. Die M. wird dann getrocknet, zerkleinert u. mit den üblichen Futtermitteln vermischt. (A. P. 1 868 669 vom 25/3. 1929, ausg. 26/7. 1932.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Yoshio Tanaka und Ryonosuke Kobayashi, *Hochdruckhydrierung von fetten Ölen. I. Wirkung von japanischem saurem Ton im Reaktionsmedium.* Wird die Hydrierung von Fetten (Sojabohnenöl) unter hohem Druck (über 30 at) in Ggw. von 0,2 bis 0,5% Ni u. gesondert zugesetzten 5—10% japan. saurem Ton vorgenommen, so verläuft sie mit größerer Geschwindigkeit, als wenn das Ni auf dem japan. Ton als Träger niedergeschlagen wird. Es wird angenommen, daß der Ton die ungesätt. Fettkomponenten an den Stellen der Lückenbindungen anzieht, wodurch die Lückenbindungen aktiviert wird. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 29 B—30 B. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

D. R. Dhingra, T. P. Hilditch und A. J. Rhead, *Einige Beobachtungen über die Hydrierung der Fette. I. Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die selektive Hydrierung von Baumwollsaatöl.* Es wurde der Einfluß der Katalysatormenge (Ni-Kieselgur) u. der Temp. auf die selektive Hydrierung von Cottonöl untersucht. Die Hydrierung der Linolsäureglyceride verlief bei sämtlichen Rk.-Bedingungen selektiv. Es wurde bestätigt, daß die selektive Hydrierung durch höhere Temp. begünstigt wird, eine natürliche Folge der Tatsache, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit der Ölsäure bei 170° ein Maximum erreicht, während die der Linolsäure mindestens bis 250° ständig zunimmt. Die Selektivität der Hydrierung nahm zu mit der Katalysatorkonz.; diese Beziehung bleibt bei allen Temp. zwischen 130 u. 200° bestehen, ist aber am deutlichsten bei 130°. Die Menge der gebildeten Isoölsäuren hängt hauptsächlich von der Temp., weniger von der Katalysatormenge ab; sie steigt mit der Temp. u. unterhalb 170° auch mit der Konz. des Katalysators. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 195—198. 24/6. 1932. Liverpool.) SCHÖNFELD.

T. P. Hilditch und A. J. Rhead, *Einige Beobachtungen über die Hydrierung der Fette. II. Der Verlauf der Hydrierung von Baumwollsaatöl bei dem kontinuierlichen Hydrierungsverfahren von Bolton-Lush (Berieselungsmethode).* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Hydrierungsverlauf von Cottonöl beim BOLTON-LUSH-Verf. unter Ausführung der l. c. beschriebenen „Berieselungs“-Methode untersucht. Das Verf. besteht darin, daß das Öl als relativ dünner Film an dem festgelagerten Ni-Katalysator in H₂-at. herabfließt. Bei diesem Verf. verläuft die Hydrierung weniger selektiv als bei Anwendung des pulverigen Katalysators oder bei Ausführung des kontinuierlichen Verf. nach der „Überlauf“-Methode, die Menge der gesätt. Fettsäuren nimmt zu gleich zu Beginn der Härtung, u. dementsprechend verschwindet die Linolsäure nicht in einem ebenso frühen Härtungsstadium wie im Falle des pulverigen Katalysators. Die Ölsäuremenge verändert sich wenig in den frühen Härtungsstadien. Charakterist. ist ferner für das kontinuierliche „Berieselungs“-Verf. die relativ große Menge an voll gesätt. Glyceriden im Vergleich zu Prodd. gleicher JZ., die im diskontinuierlichen Verf. mit pulverigem Ni erhalten wurden. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 198—202. 24/6. 1932.) SCHÖNFELD.

T. P. Hilditch und E. C. Jones, *Einige Beobachtungen über die Hydrierung der Fette. III. Über die relativen Mengen fester und flüssiger Ölsäuren in den verschiedenen Stadien der Hydrierung von Olivenöl und Baumwollsaatöl.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die selektive Hydrierung von mehrfach ungesätt. Glyceriden (Cottonöl) führt im allgemeinen zur Bldg. von größeren Mengen Isoölsäuren als Ölsäure. Die Hydrierung von einfach ungesätt. Glyceriden (Olivenöl), gleichgültig, ob es sich um Ölsäure oder Isoölsäure oder deren Gemisch handelt, ist gewöhnlich begleitet von einer Änderung, meist Erhöhung des Verhältnisses feste : fl. Ölsäuren, dann von einer Periode, in der dieses Verhältnis ein Maximum erreicht, innerhalb welcher die Änderung dieses Verhältnisses relativ gering ist; schließlich nimmt dieses Verhältnis wieder ab. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 202—203. 24/6. 1932.) SCHÖNFELD.

R. L. Datta, *Die Raffination von Cocosöl.* Mit K₂Cr₂O₇ gelang es nicht, Cocosöl befriedigend zu entfärben u. desodorieren. Mit Soda + NaCl gelang nur die Entsäuerung. Na-Silicat ergab ein geruch- u. farbloses Raffinat; jedoch wird das so raffinierte Öl schon nach Wochen ranzig. Mit Knochenkohle gelang ebenfalls Entfärbung u. Desodorierung des Öles, aber die Haltbarkeit war gering. Die besten Ergebnisse wurden

erzielt bei Filtration des Öles über gepulverte, mit Säure gewaschene Knochenkohle; jedoch darf die Entfärbung nicht zu weit getrieben werden. Das absol. entfärbte Öl wird schnell ranzig u. hält sich weniger gut als das nach der Filtration noch eine schwachgelbe Färbung aufweisende. (Tropical Agriculturist 78. 345—47. Juni 1932.) SCHÖNF.

A. W. R. Joachim und S. Kandiah, *Analyse einiger Nebenprodukte der Cocosnuß-industrie*. Unters. der Nebenprod. der Cocosnußverarbeitung auf Futterwert u. Ölgeh. (Tropical Agriculturist 78. 15—17. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

B. Schmidt, *Die Kopra und ihre Gewinnung*. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29. 435—37. Aug. 1932.) SCHÖNFELD.

A. D. Emmett, O. D. Bird, C. Nielsen und H. J. Cannon, *Eine Untersuchung über Heilbuttleberöl*. I. *Vitamingehalt, physikalische Konstanten und Verträglichkeit*. Bei Unters. in verschiedenen Laboratorien durch Tierverss. u. nach CARR u. PRICE betrug für 30 Proben dieses soweit bekannt vitaminreichsten Tranes der Vitamin-A-Geh. je g 37 500—62 500, im Mittel 49 583 Einheiten, also 75—125 mal mehr als bei Dorschlebertran, der Vitamin-D-Geh. 2000—3333 im Mittel 2479 Einheiten. Die Kennzahlen betragen im Mittel von 5 Proben: D.²⁵ 0,928, VZ. 186, JZ. 121, Unverseifbares 7,67%. Die Verträglichkeit für junge Ratten war in Perioden von 50—100 Tagen bei 10 000-facher täglicher Vitamin-A- u. 400-facher Vitamin-D-Fütterung über den Bedarf hinaus ohne Anzeichen von Erkrankungen. Der P-Spiegel des Blutes u. der Ca-Geh. des Serums blieben normal. Der Vitamin-A-Überschuß wurde größtenteils in der Leber abgelagert. (Ind. engin. Chem. 24. 1073—77. Sept. 1932. Detroit, Mich., Parke, Davis and Co.) GD.

Yasota Kawakami, *Studien über den Seifensiedeprozess*. IV. *Kühlen der Kernseifen*. (III. vgl. C. 1932. I. 1458.) Best. des E. einer größeren Reihe von Kernseifen u. Unters. der Beziehung zwischen dem E. der Seife u. der JZ. u. dem F. der Fettsäuren. Reine *Cocosölseife* hat den E. 59,6° (JZ. u. F. der Fettsäuren 8,5 u. 24,8°). *Palmölseife* hat den E. 45,8° (JZ. u. F. 42,1, 43,5°), *Cottonölseife*: E. 32,5°; *Sojabohnenölseife*, E. 27°; *chines. Talgseife*, E. 62°; *Talgseife* (JZ. 42,6, F. der Fettsäuren 43°), E. 48,9°; *Erdnußölseife*, E. 27°; *Na-Palmitat*, E. 77°; *Na-Laurat* (F. der Fettsäure 43,6°), E. 72,5°. Abgesehen von den niedere Fettsäuren enthaltenden Seifen (wie Cocos-, Cocos-Talgseifen) besteht zwischen dem E. der Seife (T_s) u. dem F. der Fettsäure (T) oder Fettsäuregemische folgende lineare Beziehung: $T_s = 1,34 T - 8,5$. Diese Beziehung ist für cocohaltige Seifen eine andere, aber ebenfalls linear. Zwischen JZ. der Fettsäuren u. E. der Seifen besteht folgende Beziehung: $T_s = 70 - 0,606 JZ. + 0,0062 JZ^2$. Es wurden die Kühlzeiten bestimmt bei der Kühlung einer Toilettegrundseife an der Luft oder in Kühlplatten verschiedener Größe u. Breite. Die Temp.-Kurven folgen der modifizierten u. vereinfachten LEDERERSchen (vgl. C. 1931. II. 1947) Gleichung: $\log(T - T_e) = \log(T_A - T_e) - a(t - b)$. Darin bedeutet T die Temp. der Seife in der Mitte des Rahmens im Moment t , T_A die Anfangstemp. der Seife, T_e die Außen- oder Kühlwassertemp., a eine mit den Außenmassen der Rahmen wechselnde Konstante, b Zeit in Stdn. seit Kühlbeginn bis zur beginnenden Abkühlung (Erstarrung) der Plattenmitte, t Kühldauer in Stdn. Die zur Durchkühlung der Plattenmitte erforderliche Zeit errechnet man nach: $t = \frac{1}{a} \log \frac{T - T_e}{T_A - T_e} + b$. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 31 B—35 B. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Nebenprodukte der Seifenfabrikation*. Besprechung der *Glyceringewinnung* aus den Unterlaugen. (Öliën Vetten Oliczaden 17. 166—67. 10/9. 1932.) GROSZELD.

Karl Braun, *Neue Kennzahlen*. Literaturübersicht über neue Kennzahlen der Fette u. Öle. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 337—38. 10/9. 1932.) SCHÖNFELD.

Raymond Delaby und Yvonne Breugnot, *Über die Schnellbestimmung der Acetylzahl von Fetten*. Die Best. der AZ. von Ölen wird am besten durch Kochen mit Acetanhydrid u. Pyridin ausgeführt. Ggw. von Acetylchlorid (vgl. VERLEY, C. 1929. II. 2352) ist nicht notwendig; es genügt Anwendung eines Gemisches von 1 Teil Acetanhydrid (Kp. 135—140°) u. 2 Teilen Pyridin (Kp. 115—116°, über P₂O₅ getrocknet). Die Acetylierung wird mit 1—3 g Fett u. 10 ccm Reagens vorgenommen; bei Ricinusöl genügt einstd. Kochen. (Bull. Sciences pharmacol. 39. (34). 354—61. Juni 1932.) SCHÖN.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: **Eilef F. Heyerdahl**, Oslo, Norwegen, *Gewinnung von Fetten oder Ölen* aus den bei der Ölextraktion von pflanzlichen oder tier. Stoffen anfallenden wss. Lsgg., die Protein- oder Leimsbstanzen enthalten, durch Erhitzen auf Temp. oberhalb 80° u. Abschleudern der koagulierten u. aus-

gefallenen Stoffe aus der h. Lsg. Nachher wird das Öl oder Fett von dem W. getrennt. (Can. P. 294 146 vom 27/8. 1928, ausg. 22/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Darling u. Co., Chicago, *Feltausschmelzverfahren*. Das zerkleinerte tier. Gut wird im Kreislauf durch ein erhitztes Bündel enger Rohre gepumpt u. dabei entweder gleichzeitig durch einen Vakuumaufsatz auf dieser Heizkammer oder beim Durchlaufen einer unmittelbar angeschlossenen Vakuumkammer entwässert. (E. P. 374 438 vom 4/3. 1931, ausg. 7/7. 1932. A. Prior. 17/3. 1930.) VAN DER WERTH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt, *Reinigen fetter Öle*. Die bekannte Entschleimung durch Hydratation wird mit einigen Prozenten einer verdünnten Phosphorsäurelg. in der Weise ausgeführt, daß die Emulgierung bei 15—45° erfolgt, worauf die Emulsion auf 55—120° unter Rühren erwärmt u. dann abstehen gelassen wird. (E. P. 377 336 vom 11/5. 1931, ausg. 18/8. 1932. Zus. zu E. P. 341 390; C. 1931. I. 2283.) VAN DER WERTH.

V. D. Anderson Co., Cleveland, *Ölgewinnung aus Kopra*. Die Entölung der Kopra soll bei einmaligem Durchgang durch eine kontinuierliche Presse von der Art der Andersonpressen bis auf 6% erzielt werden, wenn die fein gemahlene Kopra zuvor bei etwa 123° weitgehend getrocknet wird. Der verbleibende Wassergeh. darf dabei um so höher sein, je geringer der Geh. der Kopra an freien Fettsäuren ist. (Holl. P. 26 036 vom 9/9. 1929, ausg. 15/2. 1932.) VAN DER WERTH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt, *Reinigen von tierischen Wachsen*. Bleichen mit Adsorbentien in gel. Zustand, wobei als Lösungsm. einwertige aliph. Alkohole oder ihre Ester mit Monocarbonsäuren, wie Äthylalkohol oder Äthylacetat, u. als Adsorbens mit Zinkchlorid aktivierte Kohle genommen wird. (E. P. 355 857 vom 12/6. 1930, ausg. 24/9. 1931. D. Prior. 12/6. 1929.) VAN DER WERTH.

Josef Teplý, Seifenfabrik, Prag, *Seifen*. Man verarbeitet 100 kg Seife mit 10 kg eines Gemisches, bestehend aus 42,5 Teilen Ricinusöl, 7,7 Teilen KOH, 12,8 Teilen W., 21,3 Teilen Glycerin, 4,2 Teilen A., 2,3 Teilen Hexalin, 4,6 Teilen Dekalin u. 4,6 Teilen Tetralin. (Tschechosl. P. 35 160 vom 5/6. 1929, ausg. 25/2. 1931.) SCHÖNFELD.

K. Löffel, Berlin, *Herstellung von Seife*. Die durch Verseifen unter Druck hergestellte Seife wird nach Abziehen der Unterlauge in einem Autoklaven auf 8 at erhitzt u. dann in einen Strom von Trockengas eingestäubt, wobei in einem mit dem im D. R. P. 514 915 (C. 1931. I. 869) beschriebenen übereinstimmenden App. ein Teil des Trockengases mit Feuchtigkeit beladen entweicht u. ein anderer Teil die Seife transportiert. (E. P. 376 287 vom 27/3. 1931, ausg. 4/8. 1932.) VAN DER WERTH.

Siemens-Elektro-Osmose G. m. b. H., Deutschland, *Reinigen von Glycerin*. Das chem. vorgereinigte Glycerin wird in einem kontinuierlichen Verf. zunächst durch die Kathodenräume von Zweizellen- u. dann durch die Mittelräume von Dreizellenapparaten strömend der Elektroosmose unterworfen. (F. P. 727 331 vom 2/12. 1931, veröff. 16/6. 1932. D. Prior. 18/12. 1930. E. P. 374 769 vom 20/11. 1931, ausg. 7/7. 1932. D. Prior. 18/12. 1930.) VAN DER WERTH.

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

Ville Talanterä, *Das Bleichen der Baumwollfäden mit dem Zittaapparat „S. S.“*. Die im Laboratorium u. in der Fabrik ausgeführten Bleichvers. mit dem Zittaapp. zeigten, daß der gebleichte Baumwollfaden um ca. 2—10% größere Festigkeit besitzt als der rohe ungebleichte Baumwollfaden. (Suomen Kemistilehti Abt. A. 5. 45—50. 15/5. 1932. Turku, Suomi.) ROUTALA.

T. D. Ainslie und L. P. Litchfield, *Peroxydbleiche von Seiden*. Während bei echter Seide vor dem Bleichen nur mit Seife u. Na₂SiO₃ abgekocht wird, ist bei Tussah noch eine Vorbehandlung mit HCl nötig. Das Bleichen im Kier, von Strümpfen nach dem Zwei- u. Einbadverf. u. das Verstärken der gebrauchten Bäder ist behandelt. (Amer. Silk Rayon Journ. 51. 59—60. Jan. 1932.) SÜVERN.

Walter Sembritzki, *Der Olivillobaum*. Der in Chile beheimatete Baum gibt beim Kochprozeß einen vollständig aufgeschlossenen Zellstoff ohne jeden Abfall, aus dem brauchbare Papiere hergestellt werden können. (Papierfabrikant 30. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 499—500. 7/8. 1932.) HAMBURGER.

E. Valko, *Der Elastizitätsmodul der Cellulosederivate bei tiefen Temperaturen*. Die Messungen wurden ausgeführt mit dem POLANYISCHEN Dehnungsapp. in fl. N. Die Zerreißfestigkeit der Cellulosederiv. erfährt zwischen Zimmertemp. u. —190° keine

wesentliche Änderung. Die maximale Dehnung variiert bei -190° zwischen 2% (Cellophan) u. 2% (Acetyl-, Äthylcellulose). Die Dehnung ist in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen völlig reversibel. Der Wert des Elastizitätsmoduls ist von der Dehnung unabhängig, die Zugdehnungslinie ist eine Gerade. (Melliands Textilber. 13. 461—63. Sept. 1932. Ludwigshafen a. Rh.)

SÜVERN.

S. N. Uschakow und **I. M. Schnejer**, *Synthese von Äthylcellulose*. Es wurde die Abhängigkeit der Eigg. von Äthylcellulose von den relativen, zu ihrer Herst. angewandten Mengen C_2H_5Cl u. Cellulose, der Temp. u. Dauer der Rk., der Alkalikonz. beim Mercerisieren, dessen Dauer u. der Reifung der Alkalicellulose u. dem W.- u. Alkaligeh. der Alkalicellulose untersucht. Die mit 6 Moll. C_2H_5Cl erhaltenen Celluloseäther befreidigten in bezug auf Festigkeit, Löslichkeit in organ. Solvenzien u. Hitzebeständigkeit (Zers. oberhalb 200°). Sie quellen jedoch in W. bei 4° u. darunter. Die Dauer der Ätherifizierung (6 Moll. C_2H_5Cl auf 1 Mol. Cellulose) erhöht die Ausbeute u. den Ätherifizierungsgrad (Äthoxylzahl nach 18 Stdn. 39% , Ausbeute 99%). Mit kleineren Mengen C_2H_5Cl dargestellte Äther quellen u. lösen sich teilweise in W. bei Zimmertemp. Ebenso steigt die Äthoxylzahl mit Zunahme der Rk.-Temp. bis zu 130° . Nach Mercerisierung mit 40% ig. Lauge erhält man Äther niedrigen Ätherifizierungsgrades. Mercerisierung mit 40% ig. Lauge unter Zusatz fester NaOH führte zu Äthern mit höherem Äthoxylgeh.; die bei 125° mit 6 Moll. C_2H_5Cl durchgeführte Ätherifizierung ergab ein Prod. mit $32,8$ u. $33,6\%$ Äthoxyl. Die Verss. wurden mit Baumwollcellulose ausgeführt. Die Ätherifizierung von Sulfitzellstoff führte zu Prodd. gleichen Verätherungsgrades, aber bei kleinerer Ausbeute (88 gegen 95%) u. Viscosität. Die Löslichkeit u. die physikal. Eigg. waren sonst die gleichen. Mit Bzl. oder Toluol entwässerte Alkalicellulose ergab bei der Rk. mit (10,8—6 Moll.) C_2H_5Cl Prodd. um so höherer Äthoxylzahl, je geringer der W.-Geh. der Cellulose war. Die Äther mit der Äthoxylzahl 45 u. mehr verloren in Akkumulator- H_2SO_4 nach 6 Tagen bei 48° $0,3\%$ u. weniger, in 10% ig. NH_3 bis 1% , in W. bis $0,7\%$, bei 0° $2-3\%$. Äther mit einer Äthoxylzahl unter 42 werden in H_2SO_4 sehr schnell zerstört u. verlieren in W. von 0° nach 6 Tagen bis 6% . (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskije Massy] 1931. Nr. 1/2. 17—26.)

SCHÖNFELD.

Jas. Mac Gregor, *Die Erzeugung chemischer Produkte aus den Nichtcellulosebestandteilen des Espartograsses mit Wiedergewinnung der Soda*. (Paper-Maker 84. Internat. Nr. 74—81. 1932. — C. 1932. II. 1718.)

FRIEDEMANN.

J. Loiseleur und **L. Velluz**, *Herstellung und Eigenschaften einer gemischten Eiweiß-Cellulosekunstseide*. Aus einem Gemisch einer Lsg. von Casein in Ameisensäure u. einer Lsg. von Celluloseacetat in Aceton u. Methylalkohol, dem Formaldehyd in Methylalkohol zugesetzt war u. in dem das Verhältnis von Celluloseacetat zu Casein $85 : 15$ war, konnte eine Kunstseide von ausreichender Festigkeit u. günstigen farber. Eigg. erhalten werden. (Chim. et Ind. 28. 538—44. Sept. 1932.)

SÜVERN.

F. I. Ssadow und **P. W. Steblow**, *Feuerfeste Gewebe*. Zur Best. der Feuerfestigkeit von Geweben dienen folgende Methoden: Ein viermal zusammengerollter Streifen von 20 cm Länge wird derart auf ein Holzbrett gelegt, daß seine halbe Länge über das Brett hinausragt. Bei Annäherung einer Bunsenflamme an den Streifen bis auf 2—5 cm darf die Verbrennung nicht bis zum Brett übertragene werden, u. der auf dem Brett liegende Teil des Streifens darf während 5 Min. nicht verkohlen. Ein mit Fliegerbenzin getränkter Streifen darf nach Abbrennen des Bzn. nicht brennen oder glimmen. Die Feuerfestigkeit muß nach Einw. von W. unverändert bleiben. Die Verss. wurden in folgender Weise ausgeführt: 30×70 cm Segelleinen oder Persenning wurden 20 Min. mit der Lsg. von Sn-, Zn-Salzen, Wasserglas u. a. imprägniert, dann abgepreßt u. getrocknet, u. hierauf im Verfestigungsbad [bestehend aus $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl , Borax, Phosphaten usw.] belassen. Nach Auswaschen mit k. W. wird getrocknet. Verss. zur Imprägnierung der Gewebe mit Asbest mißlingen, da die hohe D. des Asbests dessen homogene Suspension im (Wasserglas-) Bad verhindert hat. Absol. Feuerfestigkeit wurde mit keiner der untersuchten Imprägnierungen erreicht. Die relativ besten Resultate wurden 1. nach Imprägnierung mit Na-Stannat u. hierauf mit NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4 -Phosphat, 2. mit Al-Alaun u. hierauf mit NH_4 -Phosphat erzielt. Das imprägnierte Gewebe zeigt eine um das 3—4-fache gesteigerte Feuerfestigkeit. Sämtliche Imprägnierungen verlieren ihre Schutz-eigg. nach längerer Einw. von W. Auftragen einer Metallschicht durch Zerstäuben schützt das Gewebe nicht vor der Wrkg. von Feuer u. hohen Temp., u. ebensowenig vor der Auswaschbarkeit der Imprägnierung. (Wiederaufbau Textilind. [russ.: Sa Rekonstrukziju textilnoi Promy-schlennosti] 11. Nr. 2. 39—51.)

SCHÖNFELD.

Albert Backman, *Die Farbe von Zellstoff in Bogen gemessen mit dem Pulfrich-photometer und dem Zusatzgerät Berauh*. Das Prinzip der Messung, die Apparatur u. das Meßvorf. werden beschrieben. Für ungebleichten u. gebleichten Zellstoff kann mit den genannten Apparaturen eine prakt. zufriedenstellende Charakterisierung der Farbeigg. erreicht werden. (Papierfabrikant 30. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 556—58. 570—71. 579—82 25/9. 1932.)
HAMBURGER.

Brissaud, *Die Silberzahl der Cellulose*. Die reduzierende Wrkg. einer Cellulose kann nach GOETZE (C. 1927. II. 1912) durch Behandlung der erwärmten Faser mit Silberacetatlg. gemessen werden. Abgeschiedenes Ag wird in HNO₃ gel. u. mit Rhodanid titriert. Die Faser wird der gleichen Behandlung nochmals unterworfen. Das dabei ermittelte Ag wird von der zuvor gefundenen Menge abgezogen; die Differenz entspricht der Silberzahl. Vf. untersucht den Einfluß, den Erhitzungsdauer, Mengo der Reagenzien u. Acidität der Lsg. auf das Ergebnis der Best. haben. Es ergibt sich, daß das Oxydationsvermögen der Ag-Lsg. durch die gebildete Säure verringert wird u. daß die Red. von AgOH wahrscheinlich nicht durch ursprünglich vorhandene reduzierende Gruppen der Cellulose stattfindet, sondern durch Substanzen, die bei der Rk. infolge einer Zers. der Cellulose entstehen. Die Charakterisierung einer Cellulose kann nur durch Oxydation bei bestimmtem pH geschehen. Es wird folgende Vorschrift empfohlen: 2,5 g trockene Cellulose werden in einem Erlenmeyerkolben auf dem W.-Bad erwärmt. Dann werden sd. 50 ccm Ag-Lsg. (AgNO₃ 10,0, Na-Acetat 7,0, H₂O 1000) zugefügt. Genau 1-std. Erwärmen auf dem W.-Bad. Nach Zugabe von k. H₂O wird abgesaugt u. gewaschen. Abgeschiedenes Ag wird in HNO₃ gel. u. mit Rhodanid (0,01—0,02 n) bestimmt. (Memorial Poudres 24. 245—54. 1930/1931. Paris.)
F. BECKER.

—, *Die Bestimmung des Tilers von Kunstseide und die Kontrolle seiner Regelmäßigkeit*. Das Arbeiten mit den App. nach VIVIANI (vgl. C. 1931. II. 2086. 2534), die eine schnelle Titerbest. ermöglichen, ist erläutert. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 7. 713—21. Juli 1932.)
SÜVERN.

Artur Schotte, *Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure in Seidenschweringen*. Die organ. Substanz wird mit konz. H₂SO₄ u. HNO₃ oxydiert, auf die gequollene, ungel. M. läßt man konz. HCl bei erhöhter Temp. einwirken. Das SnCl₄ dest. quantitativ ab, das Sn wird im Destillat mit J₂ u. Na₂S₂O₃ titriert oder mit H₂S gefällt. Die gesamte P₂O₅ geht in Lsg. u. wird im Filtrat von der SiO₂, die in prakt. reinem Zustand zurückbleibt, mit Oxinmolybdat gefällt. (Angew. Chem. 45. 598—99. 17/9. 1932. Krefeld.)
SÜVERN.

Jean Vinet, Seine, Frankreich, *Verfahren zum Bleichen von Textilien aller Art*, dad. gek., daß man die zu bleichenden Stoffe in den zum Entleimen, Entbasten, Entharzen u. Entfetten bestimmten Bädern unter Zusatz von Auszügen oder Abkochungen von Getreidearten, Hülsenfrüchten oder geeigneten Pflanzen u. den gebräuchlichen Hilfsmitteln für Reinigungszwecke einweicht, mechan. k. oder w. durcharbeitet, abquetscht u. wie üblich bleicht. Eine große Anzahl der zur Herst. der Auszüge u. Abkochungen geeigneten Pflanzen u. Pflanzenteile ist näher bezeichnet. (F. P. 728 495 vom 25/2. 1931, ausg. 6/7. 1932.)
SCHMALZ.

Barber Asphalt Comp., Philadelphia, übert. von: **Harold P. Hayden**, Woodbridge, New Jersey, *Imprägnieren von Geweben*. Man läßt das Gewebe ein Bad mit h. fl. Bitumen passieren u. setzt es, noch ehe das Bitumen erkaltet ist, der Einw. einer Flamme aus, deren Temp. hoch genug ist, um die vorstehenden Fasern des Gewebes zu verbrennen. Statt der Flamme kann man auch einen glühenden Draht, einen h. Metallschuh o. dgl. verwenden. (A. P. 1 870 564 vom 10/11. 1928, ausg. 9/8. 1932.)
BEIERSDORF.

Jean Etienne Charles Bongrand, Paris, und **Léon Sylvain Max Lejeune**, Wasqchal, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Baumwoll-, Leinen- o. dgl. Fäden*, 1. dad. gek., daß die Fäden im Wickel in einem unter Druck stehenden Celluloseesterbad vollständig mit Celluloseestern in üblicher Weise durchtränkt u. anschließend in laufender Fadenschar durch ein Celluloseesterbad geleitet werden, in dem die Tränkfl. mittels Bürsten vergleichmäßigend ein- u. aufgestrichen wird. — 2. gek. durch einen Flottentrog mit dem Deckel, in dem am Trogboden u. am Deckel mit ihren Borsten versetzt einander gegenüberliegende Bürsten angeordnet sind. (D. R. P. 557 381 Kl. 8a vom 19/11. 1929, ausg. 23/8. 1932.)
BEIERSDORF.

Rainex Ltd., Manchester und **Lazarus Kay**, Manchester, *Herstellung wasser-dichter Gewebe*. Ein Gewebe, z. B. aus Baumwolle, wird zunächst gefärbt u. mit einem Muster bedruckt. Dann wird die mit dem Muster versehene Seite mit einer transparenten Kautschukmasse u. hierauf mit einem glänzenden Lack überzogen. Die andere Seite des Gewebes wird mit einer halbtransparenten gefärbten Kautschukmasse überzogen u. hierauf mit Metall- oder Glimmerpulver eingestaubt. (E. P. 375 717 vom 6/1. 1932, ausg. 21/7. 1932.)

BEIERSDORF.

Courtaulds Ltd., London und **Walter Hamis Glover**, Leamington, *Wasserdicht-machen von Cellulosefolien*. Man behandelt die Folien mit einer wachsfreien Lsg., die *Celluloseester-* oder *äther*, hochsd. *Petroleum* u. *Harz* enthält. Auch Weichmachungsmittel können der Lsg. zugefügt werden. (E. P. 375 451 vom 1/4. 1931, ausg. 21/7. 1932.)

ENGEROFF.

Lüneburger Wachsbleiche J. Börstling Akt.-Ges., Lüneburg, *Verfahren zum Behandeln von Strümpfen mit Strümpfwachs* zwecks Erhöhung der Lebensdauer von Strümpfen, dad. gek., daß die Strümpfe, u. zwar zweckmäßig an den Druckstellen, mit einer Paste bestrichen werden, welche durch Zusammenschmelzen von wach-artigen Körpern mit Talkum u. Seife gewonnen ist. (D. R. P. 557 001 Kl. 8k vom 17/8. 1931, ausg. 17/8. 1932.)

BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hilfsmittel für die Textil-behandlung*, bestehend aus *Polymerisationsprodd.* von *Äthylen- α , β -dicarbonstären* mit ungesätt. Verb. oder deren l. Salzen. Genannt sind *Polymerisationsprodd.* aus *Malein-säureanhydrid (M.)* u. *Vinylacetat* bzw. deren *Verseifungsprodd.*, *M. u. Inden*, *M. u. Styrol*, *M. u. Vinylchlorid*, *M. u. Cumaron*, *Acrylsäurenitril* u. *Itaconsäure*. Sie dienen zum *Dispergieren*, z. B. von unl. Farbstoffen u. *Schwefel*, zum *Emulgieren* von Ölen, Fetten u. Harzen, zum *Appretieren* von Baumwolle, Wolle, Seide u. *Kunstseide*, von Hüten, auch *Stroh Hüten*, zum *Imprägnieren*, als *Verdickungsmittel für Druckpasten*, u. zwar allein, im Gemisch untereinander oder mit anderen *Polymerisationsprodd.*, wie *Polyvinylalkohol*, ferner *Tragant*, *Leim*, *Dextrin* u. dgl. (F. P. 728 712 vom 22/12. 1931, ausg. 11/7. 1932. D. Prior. 22/12. 1930.)

SCHMALZ.

Schüller & Co. Akt.-Ges., Wien, *Verfahren zum Elastischmachen von Strick-oder Wirkwaren*, bestehend in einem Bestreichen der gegen Überdehnungen zu schüt-zenden Stellen mit *Gummimilch* o. dgl. (D. R. P. 557 512 Kl. 8a vom 24/5. 1931, ausg. 24/8. 1932. Oe. Prior. 16/6. 1930.)

BEIERSDORF.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von Kreppgeweben*. Man behandelt die von stark gedrehten Fäden aus organ. Cellulosederivv. hergestellten Gewebe mit einem auf das Cellulosederiv. wasserentziehend wirkenden Mittel u. setzt sie dann der Einw. von W. oder Dampf aus. Als wasserentziehende Mittel eignen sich z. B. konz. Lsgg. von Ca-, Li- oder Zn-Chlorid, Na-Sulfat, Na-Phosphat u. dgl. Statt der Salzlsgg. kann man auch absol. A., auch Methylalkohol, verwenden. Auch kann man bereits die zur Herst. des Kreppgewebes zu verwendenden Garne vor dem Verweben mit den Salz-lsgg. behandeln. (F. P. 715 930 vom 23/4. 1931, ausg. 11/12. 1931. E. Prior. 7/5. 1930.)

BEIERSDORF.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von Kreppgeweben*. Man verwendet zur Herst. der Gewebe stark gedrehte, nicht aus Cellulose bestehende Fäden, die mit einem quellbaren Überzug aus Cellulose oder Cellulosederivv. versehen sind. Zur Herst. des Überzuges kann man z. B. Celluloseester oder -äther verwenden, bei welchen die ester- bzw. ätherbildenden Radikale Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthalten, die sie befähigen, sich in W. zu lösen oder zu dispergieren. Ferner kann man den Celluloseüberzug bei aus Celluloseestern bestehenden Fäden durch partielle Ver-seifung derselben erhalten. Die Quellung des Überzuges geschieht z. B. mit Hilfe eines Seifenbades. (F. P. 715 931 vom 23/4. 1931, ausg. 11/12. 1931. E. Prior. 16/5. 1930.)

BEIERSDORF.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburgh, N. Y., *Gewinnung von Papierstoff* unter Verwendung einer Kochfl., die NaOH u. Na₂S enthält. Die dabei anfallende Kochfl. wird eingedampft u. der Rückstand unter reduzierenden Bedingungen verbrannt, wobei neben geringen Mengen Na₂S Na₂CO₃ gebildet wird. Nach dem Aufnehmen in W. wird durch Zusatz von Kalk die Soda in NaOH umgesetzt u. die filtrierte Lsg. wird wieder zum Verkochen von Holz verwendet. Die nunmehr anfallende Kochlauge wird eingedampft u. der Rückstand wird unter oxydierenden Bedingungen verbrannt. Dabei wird Na₂CO₃ erhalten, das frei von wesentlichen Mengen Na₂S ist. Die Salze werden gel., die Lsg.

wird filtriert u. mit SO₂ behandelt, wobei eine Na₂SO₃-Lsg. erhalten wird, die wieder zum Verkochen von Holz verwendet wird. Die hierbei anfallende Kochfl. wird mit einer alkal. Fl. gemischt. Die erhaltene Lsg. wird eingedampft; der Rückstand wird unter reduzierenden Bedingungen abgebrannt u. die erhaltene Na₂S-Lsg. als Kochfl. benutzt. (Can. P. 293 968 vom 24/8. 1927, ausg. 15/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Pierre Alfred Barbou, Frankreich, *Gewinnung von SO₂ und des Na₂O-Gehalts aus den Ablaugen von der Sulfitzellstoffherstellung*. Die Ablaugen werden zunächst mit Kalk u. dann mit H₂SO₄ oder einer anderen starken Säure oder mit NaHSO₄ behandelt, wobei die organ. Stoffe ausgefällt werden. Die Fl. wird dann mit Ca(HSO₃)₂ behandelt, wobei sich NaHSO₃ bildet, das durch Zusatz von Na₂CO₃ oder NaOH oder Kalk in Na₂SO₃ übergeführt wird. (Vgl. F. P. 642 270; C. 1929. I. 326.) (F. P. 39 929 vom 4/7. 1930, ausg. 19/3. 1932. Zus. zu F. P. 628 775; C. 1927. II. 1221 [E. P. 269 909].) M. F. MÜLLER.

Soc. Barbou et Cie., Frankreich, Seine, *Wiedergewinnung der chemisch wirksamen Stoffe aus Sulfitzellstoffablaugen*, insbesondere von der Strohkochnung mit Na₂SO₃. Die Ablaugen werden zunächst mit Kalk oder einem anderen Erdalkalihydroxyd oder -oxyd behandelt, dann mit H₂SO₄ versetzt. Anschließend findet nochmals eine Behandlung mit Kalk u. später mit H₂SO₄ statt, wobei nochmals SO₂ frei wird. (Vgl. E. P. 269 909; C. 1927. II. 1221.) (F. P. 39 930 vom 4/7. 1930, ausg. 19/3. 1932. Zus. zu F. P. 642 270; C. 1929. I. 326.) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung eines Celluloseesters*, dad. gek., daß Cellulose in Abwesenheit von sauren Katalysatoren mit *Buttersäureanhydrid* vorbutyriert u. hierauf durch Behandeln mit *Ameisensäure* in Ggw. von sauren Katalysatoren in I. Zustand gebracht wird. Der neue Ester ist in Ameisensäure, Pyridin u. Aceton l., in Alkohol u. KW-stoffen unl. oder nur wl. Die Lsg. in Aceton, der etwas Pyridin zugesetzt worden ist, hinterläßt beim Verdunsten einen vollständig klaren, durchsichtigen, festen elast. Film. Der Ester kann zur Herst. von *Kunstseide*, *Filmen*, *Lacken* u. dgl. verwendet werden. (Schwz. P. 150 525 vom 14/5. 1930, ausg. 2/1. 1932. Zus. zu Schwz. P. 146 541; C. 1932. II. 2536.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung eines neuen Cellulosederivates*, dad. gek., daß Cellulose in Ggw. von *tertiären Basen* mit *Triphenylmethoxyphosphordichlorid* behandelt wird. Das neue Cellulosederivat bildet ein helles Prod. u. ist gegenüber *Direktfarbstoffen* unempfindlich, läßt sich dagegen mit bas. Farbstoffen färben. Es kann als Rohstoff zur Herst. von *Textilfasern* behandelt werden. (Schwz. P. 150 916 vom 31/5. 1930, ausg. 1/2. 1932.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung eines Cellulosebutyrats*, dad. gek., daß man Cellulose in Ggw. von *Kaliumsalzen schwacher Säuren* mit *Buttersäureanhydrid* behandelt. Das so gewonnene Cellulosebutyrat ist in organ. Lösungsm. für Acetylcellulose unl. u. kann als Ausgangsmaterial zur Herst. von *Textilien* verwendet werden. (Schwz. P. 152 766 vom 13/2. 1930, ausg. 2/5. 1932. Zus. zu Schw. P. 149 995; C. 1932. II. 474.) ENGEROFF.

Aceta G. m. b. H., Deutschland, *Verfahren zum Trockenspinnen von Kunstseide aus Celluloseestern* unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches, das als Hauptkomponente *Methylenchlorid* u. einen unter 100° sd. Alkohol oder ein Gemisch solcher mit oder ohne andere bekannte Zusätze enthält. Man verarbeitet solche Spinnlsgg., deren W.-Geh. mehr als 2,5% beträgt. (F. P. 719 569 vom 29/6. 1931, ausg. 8/2. 1932. D. Prior. 12/7. 1930.) ENGEROFF.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Deutschland, *Kunstseide aus Acetylcellulose nach dem Naßstreckspinnverfahren*. Man geht von einem Acetylierungsgemisch aus, das mit aliphat. Cl-KW-stoffen, die im Fällbad unl. sind, hydratisiert wird. Man spinnst zunächst in ein wärmeres u. dann in ein kälteres Bad. (F. P. 725 003 vom 23/10. 1931, ausg. 6/5. 1932. D. Prior. 21/11. 1930.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung elektrolytarmen, wäßriger Lösungen von Seidenfibroin* mittels fl. *Ammoniak*. Man muß dafür Sorge tragen, daß das Auftreten hoher NH₃-Konz. in dem wss., ammoniakal. Zustand vermieden wird. (Oe. P. 128 350 vom 20/4. 1931, ausg. 25/5. 1932. D. Prior. 10/6. 1930. Zus. zu Oe. P. 124 270; C. 1931. II. 3062. F. P. 40 324 vom 22/5. 1931, ausg. 9/6. 1932. D. Prior. 10/6. 1930. Zus. zu F. P. 708 208; C. 1931. II. 3062.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung künstlicher Gebilde insbesondere Fäden aus Fibroinlösungen*. Man koaguliert wss., neutrale oder schwach

alkal. Fibroinlsg., mit konz. Salzlsgg. u. unterwirft die Gebilde danach einem Streckungsprozeß. (E. P. 369 139 vom 18/8. 1931, ausg. 7/4. 1932. D. Prior. 18/8. 1930.) ENG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Fibroinsalzlösungen*. Man fügt zu den zur Dispergierung zu verwendenden Salzlsgg. vor, bei oder nach Zugabe des Fibroins *Säureamide* hinzu. (E. P. 375 242 vom 19/2. 1932, ausg. 14/7. 1932. D. Prior. 23/2. 1931.)
ENGEROFF.

Celluloid Corp., Newark, übert. von: **James F. Walsh und William Bowker**, U. S. A., *Verfahren zur Herstellung von plastischen Verbundplatten mit Reflexionseffekten*. Ein Teil transparenter u. ein Teil leicht getrübt plast. M. aus Celluloseestern werden zusammen verknetet u. dann zu einer Folie ausgewalzt. Diese Folie wird mit ZnO oder Perlessenz bemalt u. dann zwischen geriffelten Walzen hindurchgeführt, um Rißeffekte zu erzielen. Schließlich wird eine andere Folie auf die bemalte Seite aufgepreßt. (A. P. 1 845 457 vom 24/11. 1928, ausg. 16/2. 1932.)
BRAUNS.

Duratex Corp., Newark, übert. von: **David Carnegie jr.**, Springfield, V. St. A., *Kunstleder*. Als Überzug für Gewebe verwendet man ein Gemisch eines 6—11 Stdn. bei 250° geblasenen *Leinöls* mit einer Lsg. von *Nitrocellulose* in 30 Tln. Äthylacetat, 30 Tln. Bzl. u. 40 Tln. A. im Verhältnis 5:1. Die Mischung kann außerdem Pigmente u. *Sikkative* enthalten. Über den verfahrensgemäß behandelten Prodd. kann auch noch ein Decklack angebracht werden. (A. P. 1 857 805 vom 23/9. 1927, ausg. 10/5. 1932.)
ENGEROFF.

Brown Comp., Berlin, New Hampshire, übert. von: **Roger B. Hill**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von künstlichem Leder*. Gewebe, Filz oder Papier wird mit Latex imprägniert, getrocknet, hierauf mit einer wss. Lsg. eines *Gerbstoffes* imprägniert u. wieder getrocknet. Als Gerbstoffe eignen sich *Eichenrinden-*, *Kastanienrinden-* oder *Quebrachoextrakt*. Ein Teil der Gerbstofflsg. kann auch durch rohe Sulfitlauge ersetzt werden. (A. P. 1 870 567 vom 12/12. 1929, ausg. 9/8. 1932.)
BEIERSD.

Magyar Ruggyantaárugyár Reszvénytársaság, Ungarn, *Ersatz für Wachs-tuch*. Auf die glatte Seite eines Leinenstoffes bringt man unter Druck eine dünne Lage *Kautschuk* auf u. vulkanisiert mittels h. Luft, wodurch die Oberfläche des Kautschuks einen schönen Glanz annimmt. Vor dem Vulkanisieren kann man auf die Kautschukoberfläche Farbstoffe in Form von Mustern aufbringen, die dann bei dem Vulkanisationsprozeß mit dem Kautschuk verschmelzen. (F. P. 727 905 vom 5/12. 1931, ausg. 27/6. 1932. Ungar. Prior. 9/12. 1930.)
BEIERSDORF.

Emil C. Loetscher, Iowa, *Herstellung von Kunstholz*. Man entfernt einen Teil des W. durch Pressen aus dem Faserbrei, preßt ihn darauf in der Form unter Erhitzen auf den gewünschten Umfang, trocknet die M. u. preßt nochmals nach. Der Faserbrei kann zur Erhöhung der Wasserfestigkeit des Kunstholzes Harze enthalten. Die Oberfläche des Kunstholzes kann einen Bakelitüberzug erhalten. (A. P. 1 862 688 vom 12/7. 1929, ausg. 14/6. 1932.)
PANKOW.

Otto Ruckert, Deutschland, *Kunstholzplatten*. Die Kunstholzmischung wird auf gefalteten Karton, z. B. asphaltierten Karton, gegossen u. nach dem Abbinden mit der kartonbedeckten Seite an der Wand o. dgl. befestigt. Der Kartonbelag schützt vor Feuchtigkeit u. verhindert Werfen oder Ablösen des Wandbelags. (F. P. 725 724 vom 5/11. 1931, ausg. 17/5. 1932. D. Prior. 18/2. 1931.)
KÜHLING.

Sofie Kellerer, München, *Verfahren zur Herstellung von weißen Schreibtäfeln* mit abwaschbarer Schreibfläche für Graphit- u. dgl. Schrift u. Zeichnung, dad. gek., daß Gelatine, Chloralhydrat, MgSO₄ u. Mg-Fluat in W. gel. werden, der Lsg. sodann Lithopone zugesetzt u. die Mischung in bekannter Weise auf die Unterlage aufgetragen, getrocknet u. abgeschliffen wird. Im Beispiel sind folgende Mengen angegeben: 30 Teile w. W., je 10 Teile Gelatine, Chloralhydrat u. MgSO₄, 5 Teile Mg-Fluat u. 35 Teile Lithopone. (D. R. P. 550 521 Kl. 22g vom 9/8. 1930, ausg. 12/5. 1932.)
M. F. MÜLLER.

Georg Höttl, Saalfelden, Salzburg, *Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher, abwaschbarer, weißer Schreibtäfeln für Graphit- u. dgl. Schrift und Zeichnung*, dad. gek., daß Gelatine, Chloralhydrat, MgSO₄ u. MgF₂ in W. gel. u. der Lsg. sodann Lithopone zugesetzt werden, worauf die Mischung in bekannter Weise auf eine Unterlage aufgetragen, getrocknet u. abgeschliffen wird. (Oe. P. 128 880 vom 12/8. 1931, ausg. 25/6. 1932.)
M. F. MÜLLER.

Wacław Kaczkowski und Technika Gorzelnicza Spolka Akcyjna Wytworzo-Handlowa przy Związku Zawodowym Techników Gorzelniczych, Warschau, *Prüfung von Geweben, Garnen, Faserstoffen u. dgl. auf Farbechtheit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse*. Dem Material wird in der Fl., die zur Prüfung

des Materials auf dieses zur Wrkg. gebracht werden soll, eine derartige hin u. her gehende, schiebende, drehende, pendelnde oder aus diesen Bewegungen zusammengesetzte Bewegung erteilt, daß ein genau definierter Druck der Fl. auf die Prüfflächen erzielt wird. Während der Prüfung kann ein Teil des Materials zwischen zwei Flächen zusammengepreßt werden, so daß der mechan. Einfluß der Prüfl. auf diesen Teil verhindert wird u. nur der chem. Einfluß sich auswirkt. Das Material wird z. B. in dem Prüfbad zwischen Rahmen oder Ringen befestigt, denen die gewünschte Bewegung erteilt wird. Da die Art u. Zeit der Einw. auf das Material genau festzulegen ist, so läßt das Verf. eine große Genauigkeit der Prüfung zu. (D. R. P. 554 595 Kl. 42 I vom 26/1. 1930, ausg. 11/7. 1932.)

HEINRICHS.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

E. Berl, A. Schmidt und H. Koch, *Über die Entstehung der Kohlen*. Auf Grund der bei der Inkohlung von Cellulose u. Lignin in saurem u. alkal. Medium gewonnenen Erfahrungen (vgl. C. 1932. II. 1991) nehmen Vff. Stellung zu der von Franz Fischer (C. 1931. I. 3416) u. seinen Mitarbeitern aufgestellten Lignintheorie, die das Lignin als alleinige Muttersubstanz der Humuskohlen anspricht: Die Cellulose liefert bei der Inkohlung aliph. u. arom. Körper, so daß aus ihr auch die hauptsächlich arom. Steinkohle entstehen kann. Da Steinkohlen auch aliph. Verb. enthalten, diese aber aus Lignin nicht erhalten werden können, kann das Lignin als alleinige Muttersubstanz der Steinkohlen nicht in Frage kommen. Da das Methoxyl des Lignins bei der Inkohlung nur sehr schwer zu zerstören ist, Steinkohlen aber keinen Methoxylgehalt aufweisen, muß die Muttersubstanz der Steinkohlen ligninarm gewesen sein. Während FISCHER Vorgänge der Vermoderung bei Anwesenheit von Luftsauerstoff zur Stützung seiner Theorie heranzieht, stellen die Vff. fest, daß die Verforung, die die Vorstufe der Kohlebdg. darstellt, unterhalb der Wasseroberfläche bei Luftabschluß stattfindet u. mit Vermoderungserscheinungen nicht verglichen werden kann. Biolog. Zers., sowie dem Abbau durch Pilze messen die Vff. nur geringe Bedeutung bei, da die Bakterien durch die Zersetzungsprodd. bei genügender Anreicherung zerstört werden. Während bei der Inkohlung der Cellulose in alkal. Medium Kohlen erhalten werden, die den natürlichen backenden Steinkohlen hinsichtlich ihres Aussehens, ihrer Zus. u. ihres Verh. bei der Verkokung sehr ähnlich sehen, sind solche steinkohleähnliche Prodd. aus Lignin bisher nicht erhalten worden. Durch experimentelle Ergebnisse ist der Beweis erbracht worden, daß Braunkohle nicht in Steinkohle umgewandelt werden kann. Während die Steinkohle aus harz-, wachs- u. ligninarmen Pflanzen entstanden ist, die je nach dem p_H des umgebenden Mediums backende oder nicht backende Prodd. liefern, bilden für die Braunkohlen ligninreiche Pflanzen die Muttersubstanz. Vff. stellen fest, daß die Allgemeingültigkeit der Lignintheorie damit hinfällig geworden ist. (Angew. Chem. 45. 517—19. 6/8. 1932. Darmstadt, Techn. Hochsch.) WINNACKER.

Burrows Moore, *Das Verhalten von festen Brennstoffen während der Oxydation*. VIII. (VII. vgl. C. 1932. I. 162.) In einem näher beschriebenen App. werden mehrere Koksproben verschiedener Herkunft im O₂-Strom erhitzt, das relative Entzündungsbestreben (Glimmpunkt) u. die Entflammung der flüchtigen Anteile bestimmt; ferner der Verlauf der Temp.-Zeitkurve für die Vorzündungsperiode, der mittlere Verlauf der Kurve nach der Zündung bis zur Erreichung der Maximaltemp. u. die Fläche unter der Kurve. Es ergeben sich Beziehungen zwischen der relativen Entzündungstemp. u. dem Geh. an flüchtigen Anteilen; Zusammenhänge des Verbrennungsverlaufes mit dem Geh. an C, Feuchtigkeit, Asche u. S bestehen nicht. Die Zündungs- u. Verbrennungseig. des Kokes stehen im engen Zusammenhange mit der Zus. u. dem Charakter der Ausgangskohle, nicht mit den Verkokungsbedingungen u. Temp. (Fuel 11. 267—73. Juli 1932.)

SCHILDWÄCHTER.

Wa. Ostwald, *Ruß*. Vf. gibt einen Überblick über die Abhängigkeit der Rußbdg. vom disponiblen H des Brennstoffs, von der Wrkg. von W.-Dampf u. von der Art der Zuführung des Verbrennungs-O₂. Zur Vermeidung der Rußbdg. bei gegebenem kleinem Luftüberschuß ist größtmögliche Oberflächenentw. der Flamme anzustreben. Ruß ist ein wertvolles Reagens auf mangelhafte Verbrennung. (Feuerungstechnik 20. 129—30. 15/9. 1932.)

R. K. MÜLLER.

José Manuel Pertierra, *Kolloidale Lösungen von Kohle*. Koks- u. Anthracitkohle wird mit Anilin, Pyridin u. Chinolin bei verschiedenen Temp. extrahiert. Pyridin liefert in 4 aufeinanderfolgenden Extraktionen bei 200° 42% der Kohle als Extrakt. Bei der

gleichen Temp. werden mit Anilin in 5 Extraktionen mit einer Dauer von insgesamt 27 Stdn. 72,4% der Kohle in Gestalt von Extrakt gewonnen. Chinolin liefert in 15 Stdn. bei 3 Extraktionen 56,3% Extrakt (Temp. 200°). Die Lsgg. werden unter dem Ultramikroskop beobachtet. Die kolloidalen Teilchen sind von sehr verschiedener Größe u. zeigen intensive BROWNSche Bewegung. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 13—16. 1931. Oviedo, Spanien.)

WINNACKER.

A. Gillet, *Verteilung von Kohle in flüssigem Medium bei Temperaturen bis zu 350°*. Bei der Verteilung von pulverisierter Kohle in Anthracenöl, das von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit war, erhalten Vff. bei Anwendung höherer Temp. eine nahezu vollständige Auflösung der Kohle. Mit steigender Temp. u. Einw.-Dauer tritt eine schrittweise Auflösung der Kohle ein. Dabei kann die Kohle in charakterist. Fraktionen, wie KW-stoffe, humussaurartige Bestandteile, hochpolymerisierte Harze, pflanzliche Rückstände sowie Asche u. W. zerlegt werden. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 1—12. 1931. Lüttich.)

WINNACKER.

J. Ivon Graham und D. G. Skinner, *Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle*. Vff. beschreiben Verss. über Hydrierung von Kohlen verschiedener Ursprungs mit Hilfe von Katalysatoren, wie MoO₃, Fe₂O₃, NiO, NiC₂O₄, Ammonmolybdat, CrO₃, ZnO u. anderen. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 17—27. 1931. Birmingham, England.)

WINNACKER.

H. G. Grimm, *Die Verarbeitung von Kohle und Öl unter spezieller Berücksichtigung der katalytischen Hochdruckhydrierung*. Vf. gibt einen Überblick über die Verf. der Kohle- u. Ölverarbeitung, wie Extraktion, Verkokung, Tieftemp.-Verschmelzung, Hydrierung mit u. ohne Katalysator. Durch Auswahl geeigneter Katalysatoren ist es möglich, aus der großen Zahl der Nebenrkk., von denen die Hydrierung begleitet ist, diejenigen zu begünstigen, welche hauptsächlich fl. KW-stoffe liefern. Durch Anwendung von Katalysatoren kann bei 200 at die Rk.-Geschwindigkeit auf das 100-fache gesteigert werden. Da die akt. Katalysatoren durch Absorption von Polymerisationsprodd. rasch an Wirksamkeit einbüßen, wurde der Hydrierungsvorgang in zwei Teile geteilt, die Umwandlung von hochsd. Ölen zu niedriger sd. Prodd. in fl. Phase u. die Spaltung u. Hydrierung dieser Mittelöle zu leicht sd. Prodd. in der Gasphase. Die Hydrierung wird durch Anwendung hoher Drucke u. niedriger Temp. begünstigt. Bei hohen Temp. wird die Wasserstoffanlagerung zurückgedrängt. Es entstehen aromatisierte, klopffeste Benzine. Feste Prodd. werden vor der Hydrierung mit einem hochsd. Öl angeteigt u. als dickfl. Paste in die Kammern gepreßt. Die bei der Hochdruckhydrierung entstehenden gasförmigen Prodd., die bei Hydrierung von Braunkohle bis zu 55%, bei Steinkohle bis zu 65% des Ausgangsprod. ausmachen, können durch therm. Spaltung in Acetylen verwandelt werden. Wichtiger ist jedoch die katalyt. Umwandlung der gasförmigen KW-stoffe in Wasserstoff unter der Einw. von Sauerstoff oder Wasserdampf. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 49—71. 1931. Ludwigshafen.)

WINNACKER.

Hans Tropsch, *Katalysatoren zur Hochdruckhydrierung von Phenolen und Kohlenwasserstoffen*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über früher beschriebene Verss. zur Hydrierung von techn. Kresol mit verschiedenen Katalysatoren (vgl. C. 1931. I. 1205). Die hierbei günstigen Katalysatoren, insbesondere MoO₃, MoS₃, (NH₄)₂S₄, NiS, CoS werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf die crackende Hydrierung von Mineralöl untersucht. Die Oxyde der genannten Metalle sind für diesen Zweck unbrauchbar, während WS₃, MoS₃ u. CoS gute Katalysatoren darstellen. Zur crackenden Hydrierung von Paraffinwachs erweist sich MoS₃ als guter Kontakt. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 35—48. 1931. Chicago, Ill.)

WINNACKER.

André Kling und Daniel Florentin, *Über den Einfluß von Katalysatoren auf die Hydrierung und Crackung*. Es wird der Einfluß einer großen Zahl von Katalysatoren auf die Hydrierung u. Crackung von Phenol, Naphthalin u. Anthracen untersucht. Bei Temp. zwischen 460 u. 470° liefert die Hydrierung von Phenol mit MoO₃ u. Ni(OH)₂ als Katalysator 70% fl. KW-stoffe mit einem spezif. Gewicht von 0,820 bis 0,798. Unter gleichen Bedingungen liefern Al₂O₃ u. Cr₂O₃ nur 27,5 bzw. 25% Ausbeute mit einem spezif. Gewicht von 0,845 bis 0,843°. Al₂O₃ u. Cr₂O₃ liefern bei der Hydrierung hauptsächlich arom. KW-stoffe, MoO₃ u. Ni(OH)₂ hingegen wasserstoffreiche KW-stoffe (Cyclohexan u. Hexan). Allgemein tritt bei niedrigen Temp. (500°) Hydrierung zu instabilen Hydrophenolen ein, die unter H₂O-Abspaltung in Cyclohexan u. Hexan übergehen. Bei Temp. von 750° werden hauptsächlich arom. KW-stoffe erhalten. — Bei der Crackung u. Hydrierung von Naphthalin u. Anthracen

werden AlCl_3 , Mo_2O_5 , MoO_3 u. FeCl_3 als Katalysatoren angewandt. Mit AlCl_3 als Katalysator werden bei 487° 73% des Naphthalins in fl. KW-stoffe umgewandelt, davon sieden 36% unter 120°. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 28—34. 1931. Paris.)

WINNACKER.

Gustav Egloff und **E. F. Nelson**, *Was können wir vom Cracken erwarten?* Die kombinierte *Dubbs-Crackanlage* wird genau beschrieben u. Betriebszahlen der Ausgangs-, Zwischen- u. Endprodd. für pennsylvan. u. Mid-Continent-Öl gegeben. (Petroleum Times 28. 245—48. 10/9. 1932.)

K. O. MÜLLER.

George Granger Brown, **Mott Souders jr.**, **R. L. Smith**, **Charles W. Selheimer** und **H. V. Nyland**, *Grundlegende Ausführung von Hochdruckanlagen zur Verarbeitung von Paraffinkohlenwasserstoffen*. I. Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen von Paraffinkohlenwasserstoffen. II. Flüchtigkeit von Paraffinkohlenwasserstoffen. III. Gleichgewicht zwischen flüssigen und dampfförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen. IV. Grundlegende Ausführung von Adsorption und Toppkolonnen für komplexe Dampf-mischungen. V. Grundlegende Ausführung von Fraktionierkolonnen für komplexe Mischungen. Vff. geben an Hand von Gleichungen u. deren rechner. Ableitungen, sowie von Diagrammen u. Kurven einen gesamten Überblick über die grundlegenden konstruktiven Erfordernisse der Apparaturen für die Erdölbearbeitung. Die experimentellen Werte der Druck-Volumen-Temp.-Beziehung von Paraffin-KW-stoffen wurden auf eine empir. Zustandsgleichung gebracht, so daß diese Beziehungen mit genügender Genauigkeit für techn. Berechnungen verwendet werden können. Die Paraffin-KW-stoffe nähern sich idealen Lsgg., sowohl in der flüssigen, als auch in der Dampfphase u. die Flüchtigkeit, die aus der Druck-Volumen-Temp.-Beziehung berechnet wurde, kann dazu benutzt werden, um ein Gleichgewicht zwischen Dämpfen u. Fl. zu kalkulieren. Diese Gleichgewichtsbeziehungen vermeiden die großen Fehler, die durch die Anwendung des RAULTSchen Gesetzes u. der idealen Gasgesetze entstehen u. können vorteilhaft bei der Ausführung von Hochdruckabsorptionstürmen u. -Rektifikatoren verwendet werden. Diagramme, Tabellen, Arbeitsweise u. Literatur-nachweis im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 513—27. Mai 1932.)

K. O. MÜLLER.

George G. Brown und **Mott Souders jr.**, *Eigenschaften von Paraffinkohlenwasserstoffen und Ausführung von Hochdruckanlagen*. Zusammenfassung der vorst. u. C. 1932. II. 953 referierten Arbeit. (Oil Gas Journ. 31. Nr. 1. 41—46. 26/5. 1932.)

K. O. MÜ.

G. G. Brown und **Mott Souders jr.**, *Ausführung von Dampf-kondensations- und Rektifizierapparaturen für Raffinations- und Benzinanlagen*. Zusammenfassung der vorst. u. C. 1932. II. 953 ref. Arbeiten. (Oil Gas Journ. 31. Nr. 5. 34—44. 23/6. 1932.)

K. O. MÜLLER.

Geo. Granger Brown und **Mott Souders jr.**, *Berechnung für Verdichtung von Dämpfen und Rektifizieranlagen*. Inhaltlich ident. mit den C. 1932. II. 953 u. vorst. ref. Arbeiten. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 376—89. Juni 1932.)

K. O. MÜLLER.

Ed. Schmitz, *Die Neutralisation des Rohöls und seiner Derivate*. Vf. behandelt eingehend das Problem der Neutralisation des Rohöls durch Lauge vor der Behandlung mit H_2SO_4 . Er zeigt auf Grund seiner Arbeiten u. der von GURWITSCH u. PYHÄLÄ die Vorteile der neuen Arbeitsweise. Durch die Neutralisation der Öle vor der H_2SO_4 -Wäsche werden die Naphthensäuren (Azidol L u. Azidol T) aus dem Öl entfernt u. nutzbar gemacht. Dadurch wird auch die Raffination mit H_2SO_4 erleichtert u. die Emulsionsbildg. bei der nachfolgenden Neutralisation verhindert. Diese Arbeitsweise bringt besonders große Vorteile bei der Herst. von Vaseline sowie bei der evtl. folgenden Hydrierung (vgl. auch C. 1932. I. 1604). (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 629—38.)

K. O. MÜLLER.

H. H. Dronberger, *Entschweflung von Rohöl in der neuen Raffinerie der Pure Oil Co. in Midland*. An Hand eines Fabrikationsplanes wird die Arbeitsweise einer kombinierten Entschweflungs-, Dest.- u. Rektifikationsanlage, die nur mit überhitztem Dampf geheizt wird, beschrieben. (Oil Gas Journ. 31. Nr. 14. 14. 25/8. 1932.)

K. O. MÜ.

W. W. Holland, *Dampfphasenbehandlung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 1468 referierten Arbeit. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. Nr. 1. 26—27. 1932.)

K. O. MÜLLER.

Paul M. Raigorodsky und **Norman K. Rector**, *Theorie und Praxis der Dampf-Rektifizier- und Dampfverdichtungsanlage*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. II. 2400 ref. Arbeit. (National Petroleum News 24. Nr. 34. 29—39. 24/8. 1932.)

K. O. MÜLLER.

—, *Raffinationsanlage für schwere Rückstandsöle*. Es wird an Hand eines Be-

triebsplanes einer PENGU-GUREVITCH-Anlage, russ. Ausführung, die Gewinnung von Schmieröl aus Säureschlamm beschrieben, aus dem vorher 65% Schmieröl entfernt worden waren. (World Petroleum 3. 295—96. Juli 1932.) K. O. MÜLLER.

M. R. Fenske, D. Quiggle und C. O. Tongberg, Zusammensetzung von pennsylvanischem straight-run Benzin. II. Fraktionierung und Klopfneigung. (I. vgl. C. 1932. I. 3523.) Durch eine Fraktionierung wurde mit der in einem früheren Ref. beschriebenen Apparat ein pennsylvan. straight-run Benzin in Fraktionen sowohl mit hoher als auch niedriger Klopfneigung geschnitten. Vff. finden, daß die Veränderlichkeit in der Klopfneigung auf gradkettige Paraffine, arom. u. naphthenbas. KW-stoffe zurückzuführen ist, die in gewissen Fraktionen angereichert sind. Durch Refraktionierung erhielten Vff. fast reine Substanzen, was sowohl die physikal. Eigg. als auch das Klopfverh. anbetrifft. Keine der n. Paraffine sind in dem pennsylvan. straight-run Bzn. in einer größeren Menge als 2—5% enthalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die n. Paraffine, trotzdem sie keinen sehr hohen % Geh. der Bznn. darstellen, für das Klopfen verantwortlich gemacht werden müssen. Die verwendete Fraktionierovorr. konzentriert sehr wirksam diese Paraffine u. gestattet ihre Entfernung aus dem Bzn. Genaue Arbeitsweise u. Vers.-Durchführung im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 542—46. Mai 1932.) K. O. MÜLLER.

C. O. Tongberg und M. R. Fenske, Zusammensetzung von pennsylvanischem straight-run Benzin. III. Isolierung von reinen Kohlenwasserstoffen. (II. vgl. vorst. Ref.) Aus dem pennsylvan. straight-run Bzn. wurden durch einfache Fraktionierung in den vorherbeschriebenen Fraktionierkolonnen in 2 Destst. folgende Verb. erhalten: 2-Methylpentan, n-Heptan, Methylcyclohexan u. n-Octan. In ihrer Reinheit sind diese Verb. mit synthet. KW-stoffen zu vergleichen. Weiter fanden Vff., daß Methylcyclohexan u. n-Heptan kein konstant siedendes Gemisch bilden. Das konstant siedende Gemisch von Bzl. u. n-Hexan, wenn es überhaupt besteht, wurde von Vff. als wesentlich verschieden in der Zus. gefunden, als die angenommenen Werte angeben. Tabellar. Zusammenstellung im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 814—18. Juli 1932.) K. O. MÜ.

Bohnenblust, Einige Bemerkungen über Dampfturbinenöle und ihre Bewertung. Vf. beschreibt die B. B. C. - Methode zur Prüfung der Neigung der Turbinenöle zur Schlamm- u. Emulsionsbildg. Die Öle wurden gealtert durch Erhitzen in einem Pyrexglasbehälter (3 Tage auf 110°) in Ggw. eines besonders präparierten Kupferblechs. Im gealterten Öl wurden Schlamm-Menge u. SZ. bestimmt, ferner die Neigung zur Emulsionsbildg. u. die Beständigkeit der Emulsion wurde geprüft. Apparat u. genaue Beschreibung mit Zahlenwerten u. Kurven im Original. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 393—400.) K. O. MÜLLER.

Bohnenblust, Einige Bemerkungen über Öle für den Werkbetrieb. Es werden die Arbeiten der Ölkommision des SCHWEIZER VERBANDES FÜR DIE MATERIALPRÜFUNG DER TECHNIK besprochen. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 588—90.) K. O. MÜ.

T. Salomon, Beobachtungen über die Alterung von Dampfturbinenölen im Betrieb. Vf. hat die Alterungsmethode von WEISZ u. SALOMON, die ursprünglich nur für die Prüfung der Transformatorenöle bestimmt war, auch auf Dampfturbinenöle übertragen. Er bringt die gefundenen Resultate, die er mit denen aus Betriebsvers. vergleicht. Tabellar. Zusammenstellung mit Diagrammen u. Kurven im Original. Vf. zeigt, daß die Betriebswerte die Schlussfolgerungen, die sich aus der künstlichen Alterung ergeben, bestätigen. Er findet, daß enge Beziehungen zwischen der Schlamm- u. Emulsionsbildg. bei Ölen bestehen. Die Emulsionsbildg. wurde bisher im Betrieb nur bei Ölen beobachtet, die bereits Schlamm ausgefällt hatten; die vorübergehende Minderung der Neigung zur Emulsionsbildg., die man bei Dampfturbinenölen im Betrieb bisweilen beobachtet hat, führt er nach seinen Beobachtungen auf die Entfernung des im Öl gel. Schlammes durch eine früher gebildete Emulsion zurück. Den Beginn der Schlammbildg. betrachtet Vf. als das entscheidende Kriterium zur Beurteilung des Betriebswertes eines Öles. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 373—92.) K. O. MÜLLER.

De Cavel und Roegiers, Die Beziehung: Temperatur-Viscosität in Schmierölen. Um den Wert einer guten Temp.-Viscositätskurve eines Schmieröls in der Praxis zu erkennen, beurteilen Vff. ein Öl von 3 Gesichtspunkten aus: Schmierung 1. bei der Inbetriebsetzung, 2. wenn die reibenden Teile Betriebstemp. erhalten haben, 3. bei hohen Drucken u. „zufällig“ erhöhten Temp. Sie kommen zu dem Schluß, daß je flacher eine Viscosität-Temp.-Kurve ist, um so weniger Kraft bei der Inbetriebnahme einer Maschine absorbiert wird. Die Viscosität kann während des n. Betriebs geringer sein, u. ein Öl mit flacher Kurve wird weniger schnell im Falle „zufällig“ hoher Drucke

u. Temp. im Gebiet der halbtrockenen oder trockenen Reibung versagen. Auf Grund dieser Feststellungen haben Vff. ein Diagramm ausgearbeitet, das die Beziehung gibt zwischen dem Wert der absol. Viscosität bei 20° u. 50° (kinemat. Centipoise) zu dem Wert der absol. Viscosität bei 100°. Auf einem Diagramm sind im logarithm. Maßsystem alle handelsüblichen Öle nach russ. oder amerikan. Provenienz aufgetragen (zwischen 3 cp u. 50 cp = 1,22 E°—6,63 E° bei 100°). Mit Hilfe eines Lineals, auf dem die entsprechenden Werte in Grade ENGLER, REDWOOD u. SAYBOLT angegeben sind, kann man ohne weiteres die Viscositätskurve fast aller handelsüblichen Öle in jeder gewünschten Einheit bei den verschiedensten Temp. ablesen. Vff. weisen darauf hin, daß der Verlauf der Viscositätskurve bei Ölen verschiedener Herkunft ganz verschieden ist u. daß die Kenntnis der Viscositätskurve eines Öles bei 20, 50 u. 100° für die Beurteilung des Kennwertes eines Öles viel wichtiger ist, als der Viscositätswert bei einer Temp. Sie schlagen daher die Festlegung eines Höchstwertes für die Viscosität bei 20° u. eines Mindestwertes bei 100° vor. Zahlreiche Kurven, Diagramme u. Ableitungen im Original. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 238—57.) K. O. MÜLLER.

Madore, *Eine neue Methode der Schmierung*. Die SOC. ERIANNE hat eine neue Schmiervorr. erfunden unter Anwendung leichter Metallkapseln, die mit Öl gefüllt sind. Das Öl wird durch Baumwolldochte angesaugt u. auf die zu schmierenden Teile geleitet. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 607—11.) K. O. MÜLLER.

A. Laurent, *Schmiermittel auf der Grundlage von kolloidalem Graphit*. VI. berichtet über ihre Herst. u. Verwendung u. über Vergleichsverss. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 591—98.) K. O. MÜLLER.

Erich Kadmer, *Graphitschmierung von Holzstoff-, Zellstoff- und Papiermaschinen*. Beschreibung der Herst. u. Wirkungsweise von graphitierten Schmierölen u. deren Eignung in schwer belasteten Maschinen. (Papierfabrikant 30. 544—45. 4/9. 1932.) K. O. MÜLLER.

Emilé André, *Ist das Leinöl ein Schmiermittel der Zukunft?* Vf. gibt einen geschichtlichen Rückblick über die Verwendung von pflanzlichen u. tier. Fetten als Schmiermittel u. untersucht die Frage, ob das Leinöl, das ursprünglich ausschließlich zum Schmieren der Maschinen verwendet wurde, heute noch seine Bedeutung als Schmierstoff gegenüber den Mineralölen behaupten kann. Das Leinöl kann in den meisten Ländern selbst produziert werden, während Mineralöl importiert werden muß. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 566—70.) K. O. MÜLLER.

J. Woudhuysen, *Die synthetischen Schmiermittel*. Vf. berichtet über das synthet. Schmiermittel „Oilfilm“, das keine Mineralöle enthält u. sich allerorts leicht aus unerschöpflichen vegetabilen Bestandteilen herstellen läßt. Das wahrscheinlich auf Seifengrundlage aufgebaute Schmiermittel soll großen Schmierwert besitzen u. hat den kleinsten bisher bekannten Reibungskoeff. selbst unter höchsten Drucken. Das synthet. Schmiermittel brennt nicht u. hat eine große spezif. Wärme. Einzelheiten mit Vergleichszahlen im Original. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 599—606.) K. O. MÜ.

Walter Franke, *Zur Bestimmung des Kreosotgehaltes von Braunkohlenteeren*. III. *Die Einwirkung von Natrium auf Phenole bei der Anwesenheit von Wasser und die gasometrische Bestimmung des letzteren*. (II. vgl. C. 1932. II. 2269.) Unters. über das Verh. der verschiedensten Phenole gegenüber Na zur Beantwortung der Frage, ob diese Methode zur Best. des Mol.-Gew. der Kreosote in Teeren herangezogen werden kann. Zur Best. des etwa in den Kreosoten vorhandenen W. erwies sich die gasometr. Methode der Messung des aus CaC₂ entwickelten Acetylen als geeignet. (Braunkohlenarch. 1932. Nr. 36. 1—19. Freiberg i. Sa., Braunkohlenforschungsinst.) BENTHIN.

Walter Franke, *Zur Bestimmung des Kreosotgehaltes von Braunkohlenteeren*. IV. *Die Eichkurve im Diagramm Leitfähigkeit: Molekulargewicht der Kreosote und Ermittlung des letzteren*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bericht über die nicht abgeschlossenen Verss. über die Möglichkeit der Best. von Kreosoten in Teeren durch Leitfähigkeitsmessungen. (Braunkohlenarch. 1932. Nr. 36. 20—38. Freiberg i. Sa.) BENTHIN.

Walter Franke, *Ein Vergleich von Wasserbestimmungsmethoden für Kohlen und Teere*. Eine neue Methode der W.-Best. in Kohlen mit Hilfe von CaC₂, derart, daß durch sd. Toluol das W. aus der Kohle entfernt u. in Rk. mit CaC₂ gebracht wird, wird verglichen mit W.-Best.-Methoden durch Trocknung der Kohlen in Luft bei 105°, in CO₂ bei 105° für kürzere u. längere Zeit, mit der Kryomethode von DOLCH u. mit der Xylolmethode. Kryo- u. Carbidmethode ergeben prakt. gleiche Werte, die die der Xylolmethode übertreffen. Die übrigen Methoden zeigen die bekannten Fehler. (Braunkohlenarch. 1932. Nr. 36. 39—42. Freiberg i. Sa.) BENTHIN.

J. J. Shank, *Einfache Verdampfungsteste für Mineralöle*. In Ergänzung des Verdampfungs- u. Oxydationstests A.S.T.M. D 6—30 schlägt Vf. eine Schnellprüfung vor. In einem Porzellantiegel (70 mm Durchmesser, 10—12 mm Höhe u. 45 ccm Inhalt) werden 44 g trockenes, sauberes Bleischrot eingewogen u. 0,3 g zu prüfendes Öl tropfenweise darauf verteilt, um eine große Oberfläche zu erhalten. In einem auf 60° erhitzten Trockenschrank wird, wenn nach 15 Min. der Tiegel auf Temp. ist, die Probe 5 Stdn. belassen u. nach Erkalten sofort gewogen. Das auf dem Bleischrot verteilte Öl ist nur in der Stärke eines Films der Verdampfungstemp. ausgesetzt. Die Schnellmethode gibt übereinstimmende Werte, Zahlen im Original. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 335. 15/7. 1932.) K. O. MÜLLER.

Flamanc, *Beitrag zur Untersuchung des Einflusses der Raffination auf die Stabilität von Transformatorenölen*. Vf. berichtet über Resultate, die er mit der Alterungsmethode von WEISZ u. SALOMON bei den Unterss. über den Einfluß der Raffination auf die Stabilität von Isolierölen erhalten hat. Zahlreiches Zahlen- u. Kurvenmaterial im Original. Untersucht wurde ein amerikan. Destillat, das mit steigenden Mengen (3 bis 30%) Schwefelsäuremonohydrat in der gleichen Weise behandelt worden war. Die Ergebnisse beweisen, daß es keinen Optimalpunkt in der Raffination mit H₂SO₄ gibt. Die H₂SO₄ übt eine selektive Wrkg. aus, indem sie gewisse Molekülaggregate nacheinander angreift, je nach ihrer Beständigkeit. Für jede dieser Rk.-Phasen besteht ein Optimalpunkt u. diese Punkte liegen auf einer aufsteigenden Linie. Die Öle, die diesen Optimalpunkten entsprechen, haben innerhalb ihrer Gruppe die geringste Tendenz zur Veränderung ihrer Alterungsneigung, wie die Lagerungsverss. zeigen. Die Hypothese der geringen Stabilität der überaffinierten Öle wurde bei Anwendung dieser Alterungsmethode nicht bestätigt gefunden, was auch in Einklang mit den Betriebsverss. steht. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 92—116.) K. O. MÜLLER.

Maurice van Rysselberge, *Beitrag zum Studium über die Widerstandsfähigkeit von Mineralölen gegenüber der Oxydation*. Vf. erachtet es für unangebracht, Öle in Ggw. von Metallen zu altern, da die Resultate nicht in Einklang stehen mit denen der Alterung ohne Metalle. Vf. steht damit im Widerspruch zu Forschungsergebnissen anderer Autoren, es erscheint ihm nur nützlich, die künstliche Alterung eines Schmieröls in Ggw. solcher Metalle auszuführen, mit denen das Öl im Betrieb auch zusammen kommt. Er verlangt eine sehr lange Erhitzungsdauer bei der Alterung, um Rückschlüsse auf den Gebrauchswert eines Öles ziehen zu können. Zur Best. des Raffinationsgrades eines Öles schlägt er vor, die Geschwindigkeit der Absorption von O₂ durch das Öl während der Alterung zu messen, u. im gealterten Öl die Emulgierbarkeit zu bestimmen, da während der Alterung sich Prodd. bilden können, die eine große Affinität zu W. haben. Zahlreiches Kurvenmaterial im Original. (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 270—85.) K. O. MÜLLER.

Ed. Thomas, *Standardisierung der Analysenmethoden für Schmiermittel*. Von dem CHAMBRE SYNDICALE DES IMPORTATEURS D'HUILES MINÉRALES DE GRAISSAGE wurden alle physikal. u. chem. Methoden zur Prüfung der Schmier- u. Kraftstoffe zusammengestellt. Die Methoden sind nach dem Stand ihrer derzeitigen Anwendung in 3 Gruppen eingeteilt: Provisor., vorläufige u. definitive Standardmethoden (vgl. auch C. 1932. II. 1396). (Congr. Graissage, Compt. rend. 1931. 621—28.) K. O. MÜ.

P. S. Panjutin, *Vereinheitlichung der Analyse von Motorbrennstoffen*. Kritik der Vorschläge der russ. Autotraktorenkommission. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoo Chosjaistwo] 22. 102—04. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Empfehlung einer neuen Alterungsschnellmethode, um die Gumbildung in Motor-kraftstoffen vorauszubestimmen*. In einer mit einem Hg-Manometer versehenen Flasche wird die zu untersuchende Kraftstoffprobe gegeben u. während des Erhitzens im Dampfbad O₂ in die festverschlossene Flasche eingeleitet. Die O₂-Absorption des Kraftstoffes wird am Manometer abgelesen. Genaue Arbeitsweise u. Vers.-Resultate mit Auswertung im Original. (Oil Gas Journ. 31. Nr. 14. 16. 25/8. 1932.) K. O. MÜLLER.

J. L. Chaloner, *Selbstentzündungstemperatur flüssiger Brennstoffe und ihre Bestimmung*. (Deutsche Untersuchungen.) Die histor. Entw. der Bearbeitung der Diesellole in Deutschland wird kurz angeführt. Die zurzeit am meisten gebräuchlichen Versuchapp. nach KRUPP, sowie der Zündpunktprüfer nach JENTZSCH werden eingehend besprochen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 18. 548—62. Juli 1932.) CONRAD.

J. J. Broeze, *Zündungseigenschaften von Dieselkraftstoffen*. Vf. schlägt vor, die Eichung eines Zündwerkprüfers zur Best. der Zündeigg. eines Dieselkraftstoffes mit Hexadecylen (C₁₆H₃₂) als Standardkraftstoff für hohe Zündeigg. u. mit Mesitylen (C₉H₁₂)

als Standard für niedrige Zündeigg. zu benutzen u. ähnlich wie die „Octanzahl“ eine „Hexadecylenzahl“ einzuführen. Vergleichsverss. auf dem Motorprüfstand mit einem Dieselmotor mit 30 at Kompression zeigten bei einigen Hundert geprüften Kraftstoffen Hexadecylenzahlen zwischen 35 u. 70. Allein Kraftstoffe mit hohen Siedegrenzen (400—500°) machen Schwierigkeiten bei der Best. Kraftstoffmischungen von Komponenten verschiedener Hexadecylenzahlen zeigten, daß die Hexadecylenzahlen einer sehr nahen linearen Beziehung folgen, so daß Mischungen mittels der Hexadecylenzahl mit großer Genauigkeit kontrolliert werden können. Vergleichsverss. mit verschiedenen Dieselmotoren u. Dieselmotoren werden beschrieben, Zeichnungen u. Diagramme im Original. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 18. 569—76. Juli 1932.) K. O. MÜLLER.

Rudolf Tormin, Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zum Entgasen und Schwelen von Kohle, Braunkohle und Torf in abgeschlossenen Räumen*. Verf. zum Schwelen oder Entgasen von Grus- oder Feinkohle, auch Braunkohle u. Torf, gegebenenfalls unter Zuschlag von Erzen u. anderen Stoffen in allseitig geschlossenen, das Quellen des Kokes verhindernden Kammern, dad. gek., daß die Kohle o. dgl. durch schräg liegende erhitzte Kammern geleitet, in diesen entgast u. der so gebildete Koks durch das Heben der Kammerdecke u. der unteren Seitenwände selbsttätig herausgeschafft wird. — Die Kohle wird in der schrägstehenden Ofenkammer im Böschungswinkel aufgeschüttet u. durch Senken der Druckdecke, d. h. nur durch deren Eigenlast, gepreßt u. nach der Verkokung im Ganzen entleert. Darauf erfolgt eine neue Beschickung. (D. R. P. 539 878 Kl. 10a vom 13/6. 1929, ausg. 30/8. 1932.) DERSIN.

Firma Carl Still, Recklinghausen, *Verfahren zur Destillation und Verkokung fester Brennstoffe in Kammeröfen*. Verf. zur Dest. u. Verkokung fester Brennstoffe in ununterbrochen betriebenen, äußerlich beheizten Kammern oder Retorten mit Verwendung von parallel zu den Heizwandflächen angeordneten Kernen von stückigem Brennstoff im Innern der Brennstoffmasse zum Absaugen der flüchtigen Dest.-Erzeugnisse, dad. gek., daß der Kern in an sich bekannter Weise aus stückigem Koks von der Beschaffenheit des zu erzeugenden Kokes hergestellt u. ausschließlich zum Durchleiten abzusaugender Dest.-Erzeugnisse verwendet wird. — Durch Einsetzen senkrechter Rohre werden in der Kohlenfüllung zunächst Kanäle erzeugt, die unter Zurückziehung der Rohre mit stückigem Koks angefüllt werden. Aus diesen Kanälen werden die Dest.-Prodd. nach oben oder unten abgesaugt. (D. R. P. 557 616 Kl. 10a vom 23/10. 1926, ausg. 25/8. 1932.) DERSIN.

Koppers Co., Delaware, *Reinigen von Gasen und Gewinnung von Rhodanammonium*. Brennstoffdest.-Gase, welche NH_3 , H_2S u. HCN enthalten, werden mit einer NH_3 -Polysulfidlg. oder mit einer ammoniakal. S-Suspension behandelt. Der in den Gasen enthaltene HCN wird als NH_4CNS gebunden. In gewissen Zeitabständen wird ein Teil der NH_4CNS -haltigen Fl. aus dem Kreislauf abgeleitet u. konz. Letzteres geschieht durch Erhitzen der Fl. u. Behandeln derselben mit einem Gemisch von gasförmigem NH_3 u. Brennstoffgasen, die von Teer, ammoniakal. Kondensationsprodd., Cyan u. seinen Deriv. befreit sind. Gegebenenfalls kann auch das Gasgemisch erhitzt u. durch die Fl. geleitet werden. (F. P. 729 140 vom 31/12. 1931, ausg. 19/7. 1932. A. Prior. 3/1. 1931.) DREWS.

Heinrich Koppers Akt.-Ges., Essen, Ruhr, und **Christian Johannes Hansen**, Essen-Rellinghausen, *Verfahren und Einrichtung zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen mit Hilfe von thionathaltigen Lösungen*. Verf. zum Entfernen von H_2S aus Gasen, dad. gek., daß das Gas mit einer Lsg. von Eisenpolythionaten gewaschen wird, der auf je 2 Mol zu entfernenden H_2S mindestens 1 Mol schweflige Säure zugeführt wird. — Bei der Verarbeitung von NH_3 u. H_2S enthaltenden Gasen soll zunächst das gesamte NH_3 u. ein Teil des H_2S mittels einer Eisen-thionatlsg. entfernt werden u. das hierbei anfallende FeS der zur Entfernung des H_2S -Restes dienenden Eisenpolythionatlsg. zusammen mit SO_2 zugeführt werden. (D. R. P. 557 989 Kl. 26d vom 23/11. 1928, ausg. 30/8. 1932.) DERSIN.

Heinrich Koppers Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Entleerung der Niederschläge, die sich auf den Horden bei der Ammoniak- und Schwefelwäsche von Gasen mittels Thionatlösungen abscheiden*, wobei die Thionatlsgg. in einer Gruppe von Waschern mit dem zu reinigenden Gas u. in einer anderen Waschergruppe mit schwefliger Säure zwecks Regenerierung in Berührung gebracht wird, dad. gek., daß im Verlaufe des Waschverf. je ein zu reinigender Wascher der einen Gruppe mit einem solchen der

anderen Gruppe ausgetauscht wird. — Das abgesetzte FeS soll durch SO_2 in 1. Thio-sulfat übergeführt werden. Zwecks Entfernung des bei dem Thionatverf. entstehenden elementaren S setzt man der zu regenerierenden Lsg. NH_3 zu. (D. R. P. 557 990 Kl. 26d vom 25/1. 1932, ausg. 30/8. 1932.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Herstellung von Molybdänsäure als Druckhydrierungskatalysator. Man löst die MoO_3 in Ammoniak u. fällt die Säure mit HCl , daß an letzterer etwa 3% Überschuß besteht, wieder aus. Die gewaschene Säure wird dann 2—10 Stdn. auf 415—450° erhitzt u. dadurch in eine kristallin. Form übergeführt, die katalyt. besonders wirksam sein soll. (F. P. 724 764 vom 19/10. 1931, ausg. 2/5. 1932. A. Prior. 29/11. 1930.) DERSIN.

Standard-I. G. Co., übert. von: **Robert P. Russell, Baton Rouge, V. St. A., Druckhydrierung von Brennstoffen.** Das vom Rk.-Ofen kommende Gas-Dampfgemisch wird von fl. KW-stoffen durch Kühlung befreit u. dann mit dem zu behandelnden Rohöl in einem Turm unter Druck gewaschen, wobei die Hauptmenge der gasförmigen KW-stoffe herausgel. wird. Das erhaltene, an H_2 angereicherte Gas wird in die Rk.-Kammer zurückgeführt, während das Öl durch Erhitzen u. Entspannen von den flüchtigen KW-stoffen befreit wird. (A. P. 1 872 011 vom 2/7. 1928, ausg. 16/8. 1932.) DERS.

Soc. des Carburants Synthétiques, Frankreich, Druckhydrierung von Schwerölen. Bei dem Verf. des Hauptpat. sollen die Katalysatoren, z. B. die Halogenide von Al , Fe , Zn oder Sb , in den zu behandelnden Ölen selbst oder in einem zu diesem Zwecke zugesetzten KW-stoff gel. werden. (F. P. 39 983 vom 1/9. 1930, ausg. 21/3. 1932. Zus. zu F. P. 607 155; C. 1927. I. 1105.) DERSIN.

Aktis Akt.-Ges., Schweiz, Spaltung von Schwerölen. Man leitet ein Gemisch von Öl- u. überhitztem W.-Dampf durch eine Koks-schicht, die sich in einem Hochfrequenzfeld befindet. Dadurch soll H_2 in Freiheit gesetzt werden, der bei der gleichzeitig eintretenden Spaltung das Öl hydriert. Das erhaltene Gas-Dampfgemisch kann anschließend unmittelbar in Krafterzeugungsmaschinen verwendet werden. (F. P. 723 101 vom 25/8. 1931, ausg. 4/4. 1932. D. Prior. 31/12. 1930 u. 7/3. 1931.) DERSIN.

Carl Heinrich Bormann, Essen (Erfinder: Fritz Damm, Essen), Verfahren zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen, wobei die KW-stoffe unter Druck stetig auf eine Temp. erhitzt werden, welche noch unterhalb ihrer Spalttemp. liegt, so daß in dem Erhitzer noch keine Abscheidung von Koks stattfindet, u. bei welchem die so erhitzten KW-stoffe darauf in einen Behälter mit fl. Metall eintreten, welches außerhalb dieses Behälters auf eine Spalttemp. erhitzt worden ist, dad. gek., daß das Metallbad in so schnelle Rotation versetzt wird, daß die infolge der Zentrifugalkraft auftretenden Druckunterschiede genügen, um das fl. Metall durch einen besonderen Erhitzer für dieses zu treiben. — Die erhitzten KW-stoffe sollen in das fl. Metall so eingeführt werden, daß ihr Strömungsdruck die Rotation des Metallbades unterstützt. Es können verschiedene Metallbäder hintereinander verwendet werden. (D. R. P. 558 056 Kl. 23b vom 28/2. 1930, ausg. 1/9. 1932.) DERSIN.

Adolf Stoltenberg, Hamburg, und Kurd von Haken, Berlin-Charlottenburg, Verfahren und Vorrichtung zur Druckwärmebehandlung von Kohlenwasserstoffölen oder Kohle. Verf. zur Druckwärmebehandlung von KW-stoffölen oder Kohle, bei welchem das Ausgangsgut zerstäubt bzw. in Staubform mit umlaufenden u. erhitzten Spaltgasen in unmittelbare Berührung kommt, dad. gek., daß die KW-stofföle oder der Kohlenstaub in einen Raum hineinverstäubt werden, der von ineinandergesteckten Führungstrichtern gebildet wird u. in welchen gleichzeitig erhitzte Spaltgase durch die Schlitzte zwischen den Trichterflächen zugeführt werden. — Die Ölspaltung erfolgt bei etwa 490° u. unter 20 at Druck mit Gasen, die auf etwa 580—600° überhitzt sind. Die Abkühlung der Spaltprodd. erfolgt durch Einführung von k. Gasen durch die Schlitzte zwischen Trichtern, welche sich an die zur Einführung der h. Gase dienenden Führungstrichter anschließen. (D. R. P. 557 744 Kl. 23b vom 31/12. 1930, ausg. 27/8. 1932.) DERSIN.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Verfahren zur Herstellung von Asphalt. Man bläst durch die bei der Petroleumdest. erhaltenen Rückstände, deren Asphaltgeh. 5—9% beträgt, einen kräftigen Luftstrom u. unterwirft die M. anschließend einer Dampf- oder Vakuumdest. Der auf diese Weise erhaltene Asphalt von einer Penetration von 40—50 eignet sich besonders für den Straßenbau. (F. P. 719 984 vom 11/7. 1931, ausg. 13/2. 1932. Holl. Prior. 13/8. 1930. E. P. 363 972 vom 10/7. 1931, ausg. 21/1. 1932. Holl. Prior. 13/8. 1930.) ENGEROFF.

Sigmund Willy Aretz, Berlin-Lichterfelde-Ost, *Herstellung von Asphalt*. Bitumen, Steinkohlenpech oder Braunkohlenteer wird mit Kalkstein, Ton, Lehm oder Sand u. dgl. in angefeuchtetem Zustand unter Druck durch ein Knet- u. Schneidwerk gepreßt. (E. P. 373 105 vom 12/11. 1930, ausg. 16/6. 1932. D. Prior. 12/11. 1929.) ENGEROFF.

Stadtgemeinde Dresden, vertreten durch den Rat zu Dresden, Betriebsamt, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von asphaltartigen Stoffen für Straßenbau-, Anstrich-, Imprägnier- o. dgl. Zwecke aus phenolhaltigen Teeren*, dad. gek., daß Teere aus vertikalen Entgasungsöfen mit ständig wandernder Ladung, also hohem Phenolgeh., mit Oxydationsmitteln oder mit Schwefel oder mit beiden, gegebenenfalls unter Zusatz von Kontaktsubstanzen, behandelt werden. Teere mit geringerem Phenolgeh. werden durch Mischen von Teeren verschiedenen Phenolgeh. oder durch Zusatz von Phenolen oder phenolhaltigen Ölen auf den erforderlichen Phenolgeh. gebracht. — Das Prod. ist vor allem wegen seiner großen u. bleibenden Geschmeidigkeit als Straßenbaustoff u. als Anstrichmasse für Pappdächer geeignet. (D. R. P. 550 151 Kl. 80b vom 8/6. 1927, ausg. 23/8. 1932.) HEINRICHS.

Izador Jacob Novak, Bridgeport, V. St. A., *Lösliche asphaltähnliche Pech* erhält man durch Schmelzen von sog. Asphaltit („Gilsonit“) in Abwesenheit von Lösungsmm. u. durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen über den F., d. h., auf etwa 200°. Das Pech löst sich, ohne zu sedimentieren in PAc. u. kann in dieser Form zum Tränken von gewebten Asbest-Drahtmatten verwendet werden. (E. P. 369 396 vom 20/3. 1931, ausg. 14/4. 1932.) ENG.

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Fritz Kraft und Theodor Heydecke, Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Herstellung von Emulsionen aus wasserunlöslichen Stoffen bituminöser oder öligler Natur, wie Asphalt, Teer, Pech o. dgl.*, insbesondere für Straßenbauzwecke, unter Verwendung von Ölkuchen u. Alkali oder alkal. Salzen als Emulgatoren, dad. gek., daß die Ölkuchen, vorzugsweise in gemahltem Zustand, in der ganzen oder einem Teil der zur Bldg. der Emulsion erforderlichen Wassermenge, gegebenenfalls unter Erhitzen, aufgequell u. danach mit der nötigen Menge Alkali, sowie den zu dispergierenden wasserunl. Stoffen zu einer Emulsion vermischt werden. Zweckmäßig wird nicht mehr als 2% Ölkuchen u. nicht mehr als 0,5% NaOH oder die äquivalente Menge eines anderen Alkalis, alles berechnet auf die Menge der gesamten Mischung, angewendet. — Beispiel: 10 kg *Sojabohnenmehl* werden mit 488 kg W. aufgekocht u. 2 kg *Atznatron* hinzugegeben. Zu dieser Mischung gibt man 500 kg *Bitumen* in fl. Zustande. Die M. wird kräftig gerührt, bis eine Emulsion entstanden ist. Durch das Verf. soll die Erhaltung der kolloidalen Eigg. der Pflanzenstoffe u. damit die dauernde Erhaltung der emulgierenden Wrkg. des Materials in bezug auf *Bitumen* erreicht werden. (D. R. P. 557 288 Kl. 80b vom 17/8. 1930, ausg. 20/8. 1932.) HEINR.

Georg Wieland, Berlin-Zehlendorf, *Verfahren zur Verbesserung des Straßenteers mittels Erdölbitumen*, dad. gek., daß das Erdölbitumen vor dem Vermischen mit dem Straßenteer oder dem Steinkohlenteerpech durch Erhitzen auf die gleiche Viscosität u. darauf durch Zusatzmittel, wie organ. Verbb. von Elementen der vierten Gruppe des period. Systems oder amorpher, feinverteilter Mineralstoffe, auf die gleiche Oberflächenspannung wie der Straßenteer o. dgl. gebracht wird. — Als organ. Verbb. kommen z. B. wasserfreies ölsaures oder harzsaures Blei, als Mineralstoffe, z. B. kolloides Aluminiumhydroxysilicat (Traßmehl), wasserhaltiges Aluminiumoxyd (Bauxit) oder Kohlenstoff in Betracht. Die Mischung, welche vollkommen homogen ist, weist die günstigen straßenbautechn. Eigg. des Asphalts auf, u. es besteht die Möglichkeit, die Mischung auf Emulsion (Öl-W.-Emulsion) zu verarbeiten. (D. R. P. 557 375 Kl. 80b vom 26/3. 1932, ausg. 22/8. 1932.) HEINRICHS.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Verfahren zum Entharzen von Rohmontanwachs*. Abänderung des Verf. zum Entharzen von Rohmontanwachs nach D. R. P. 532 212, bei welchem das Rohmontanwachs unter anderem mit Lösungsmittelgemischen, deren einer Bestandteil aus niederen Alkoholen besteht, behandelt wird, dad. gek., daß das Rohwachs zuerst in der Wärme mit dem nicht alkoh. Lösungsm. behandelt u. dem entstehenden Gemisch ein niederer Alkohol oder ein Gemisch niederer Alkohole zugesetzt wird. — Man löst z. B. *Rohmontanwachs* in der Wärme in der gleichen Menge *Bzl.*, läßt abkühlen, bis die M. breiig wird u. setzt die 5-fache Menge *k. Alkohols* hinzu. Das ausgeschiedene Wachs wird von der Harzlg. getrennt. Das Verf. soll auch zur Behandlung von verseiftem Rohmontanwachs dienen. (D. R. P. 556 407 Kl. 23b vom 14/4. 1929, ausg. 8/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 532 212; C. 1931. II. 2545.)

DERSIN.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S. (Erfinder: Theodor Hellthaler, Granschütz, Kr. Weißenfels), *Verfahren zum Bleichen von Montanwachs*. Verf. zum Bleichen von rohem oder entharztem Montanwachs durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in neutraler oder alkal. Lsg. oder Suspension, dad. gek., daß die Behandlung in Ggw. von neutralen oder alkal. organ. Verdünnungsmitteln, gegebenenfalls unter Einleiten von Luft oder O_2 , durchgeführt wird. — Als Lösungsmm. eignen sich *Bzn.*, *Bzl.*, CCl_4 , *Aceton* oder *Pyridin*. Man löst z. B. entharztes *Montanwachs* in siedendem *Pyridin* u. versetzt mit 20% H_2O_2 in Form einer 30%ig. Lsg. Nach dem Abdest. des *Pyridins* hinterbleibt ein gelbliches Wachs. (D. R. P. 556 150 Kl. 23b vom 5/4. 1927, ausg. 9/8. 1932.) DERSIN.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvania, *Herstellung von flüssigen Emulsionen*. Mineralöle werden mit einem fl. Emulgator, bestehend aus A. u. NH_3 - oder Alkalisifen, vermischt u. die Mischung mit alkal. W. versetzt. (A. P. 1 872 617 vom 21/2. 1927, ausg. 16/8. 1932.) RICHTER.

Edward A. Nill, Cleveland, Ohio, *Schmiermittel*, bestehend aus hochviscossem Mineralöl, dem eine geringe Menge *Stearinsäureanilid* u. einer Metallsife zugesetzt wird. (Vgl. A. P. 1 844 175; C. 1932. I. 2756.) (Can. P. 294 240 vom 17/10. 1928, ausg. 29/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Carl D. Miller, Millis, Massach., *Reinigen von Schmieröl* durch Behandlung des h. Öles mit einer Seifenslg., evtl. unter Hindurchfließenlassen derselben, wodurch die Verunreinigungen als Schlamm abgeschieden werden, der dann von dem Öl getrennt wird. (Can. P. 294 444 vom 16/11. 1928, ausg. 5/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

Standard Oil Development Comp., Linden, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zum Raffinieren von Schmierölestillaten des Erdöls oder Teers* mit Entfärbungsmitteln in der Wärme, dad. gek., daß die Destillate mit den Entfärbungsmitteln behandelt werden, während sie in bekannter Weise unmittelbar nach ihrer in Fraktionierkolonnen erfolgten Kondensation in kleinen Abtreibekolonnen zwecks Entfernung der zu niedrig siedenden Anteile mit W.-Dampf behandelt werden. — Die Entfärbungsmittel, z. B. *Fullererde* oder mit Säure vorbehandelte *Bleicherde* wird zweckmäßig in Mischung mit Öl in jeweils entsprechender Höhe in die Abtreibekolonne eingeführt. Dadurch soll ein besonders inniger Kontakt mit dem Entfärbungsmittel erzielt werden. (D. R. P. 557 740 Kl. 23b vom 21/1. 1931, ausg. 29/8. 1932. A. Prior. 21/1. 1930.) DERSIN.

Jean Vergues, Frankreich, *Motortreibmittel*. Als Brennstoff für Motoren soll CH_4 dienen, das in einem App. aus *Aluminiumcarbid* u. W. oder mittels wss. A. entwickelt wird. (F. P. 724 529 vom 22/12. 1930, ausg. 28/4. 1932.) DERSIN.

Jean Hyvert de Lignac, Frankreich, *Motortreibmittel*. Man mischt z. B. 42 Teile A., 15 Teile *Bzl.* u. 43 Teile *Bzn.* u. leitet das Gemisch bei 70° durch eine aus 80% Zn u. 20% Pb mit Zusatz von 100 g $NaCl$ je 1000 l Treibmittel bestehende Kontaktmasse u. darauf durch dieselbe M. ohne Zusatz von $NaCl$. Dadurch soll die Entmischung des Treibmittels verhindert werden. (F. P. 724 227 vom 19/12. 1930, ausg. 23/4. 1932.) DERSIN.

Comp. Italiana Sviluppo Invenzioni S.-A., Milano, *Motortreibmittel, enthaltend Sprengstoffe*, dad. gek., daß man in Aceton oder Nitrobenzin gel. Sprengstoffe (Nitroprodd. der aliph. oder arom. Reihe) mit Ölen (pflanzlichen oder mineral.) mischt u. das Lösungsm. entfernt, — 2. daß man zur Herst. einer wahren Lsg. der Emulsion Sprengstoff-Öl bestimmte Mengen an A. zusetzt, — 3. daß man zur Emulsion Nitrobenzin, Aceton oder A. zumischt. — Ansprüche 4, 5 u. 6 enthalten Ausführungsbeispiele: z. B. 2 Teile Sprengstoff, 60 Teile Öl, 10 Teile A., 10 Teile Aceton, 10 Teile A., 8 Teile Nitrobenzin. (Ung. P. 103 150 vom 5/7. 1930, ausg. 1/8. 1931.) G. KÖNIG.

Quickoil G. m. b. H., Deutschland, *Zusatzmittel zu Motortreibmitteln*, bestehend aus 160—200 Tln. *Mineralölen*, 15—25 Tln. *Bzl.*, 30—45 Tln. *Benzolhomologen* u. geringen Mengen *Terpentinöl* u. gegebenenfalls Zusätzen von A. oder *Methanol*. Dadurch soll die Wrkg. der Brennstoffe verbessert u. zugleich ein Schutz der Cylinderteile bewirkt werden. (F. P. 725 015 vom 23/10. 1931, ausg. 6/5. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Stabilisieren von als Antiklopfmittel verwendetem Eisencarbonyl*. Das $Fe(CO)_5$ wird mit einem arom. Amin vermischt. Statt dessen kann auch ein am N_2 alkyliertes oder aryliertes Deriv. benutzt werden. Ferner eignen sich aliph. primäre oder sekundäre Amine, welche bis zu drei C-Atome in nicht verzweigter Kette enthalten. Beispiele: 20% $Fe(CO)_5$ mit 80% Monoäthylanilin bzw. Dimethylanilin; 10% $Fe(CO)_5$ mit 90% Xylidin bzw. Monomethyl-

o-toluidin; 45% Anilin, 45% Toluol u. 10% Fe(CO)₅; 40% Monomethylanilin, 40% Xylol u. 20% Fe(CO)₅; 50% Diäthylamin bzw. Isobutylamin mit 50% Fe(CO)₅; 40% Monomethylanilin, 40% Diäthylamin u. 20% Fe(CO)₅; 40% Fe(CO)₅ mit 60% Isobutylamin; 96% Anilin mit 4% Fe(CO)₅; 85% Monomethylanilin mit 15% Fe(CO)₅; 50% Monomethyl-o-toluidin, 25% Monomethylanilin mit 25% Fe(CO)₅; 35% Isobutylamin, 35% Dimethylanilin mit 30% Fe(CO)₅; 40% Monoäthylanilin, 20% Fe(CO)₅ mit 40% A.; 40% Dimethylanilin, 40% Fe(CO)₅ u. 20% Methanol; 30% Xylidin, 10% Fe(CO)₅ mit 60% A.; 35% Monomethyl-o-toluidin, 35% Fe(CO)₅ u. 30% Methanol; 30% Monomethylanilin, 30% Fe(CO)₅ u. 40% Butylalkohol; 40% Diäthylamin, 10% Fe(CO)₅ u. 50% Isobutylalkohol; 40% Isobutylamin, 20% Fe(CO)₅ u. 40% A. bzw. Methanol. (Holl. P. 27198 vom 6/2. 1930, ausg. 15/7. 1932. D. Prior. 20/3. 1929.)

DREWS.

[russ.] Wladimir Dmitrijewitsch Golubjatnikow, Erdgase des Dagestans. Moskau-Leningrad: Wiss.-Techn. Geolog. Verlag 1932. (64 S.) Rbl. 2.—.

[russ.] F. E. Titowski u. W. A. Krylow, Stabilisationsanlagen für Gas- u. Crackbenzin. Grundlagen der Projektierung. Moskau-Leningrad: Wiss.-Techn. Erdölverlag 1932. (128 S.) Rbl. 2.—.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Desmaroux, *Bemerkung zur ballistischen Stabilität campher- und zentralithaltiger Pulver B. F. P.* (Vgl. C. 1932. II. 988.) Schießvers., ausgeführt mit campher- bzw. zentralithaltigen Pulvern, die bei 50° bis zu 600 Tagen gelagert waren. Geschwindigkeit- u. Druckbest. zeigten, daß bei keiner der Pulverarten systemat. Änderungen der ballist. Eigg. auftraten. Die größere Flüchtigkeit des Camphers erscheint danach in seiner Verb. mit Nitrocellulose aufgehoben zu sein. (Memorial Poudres 24. 282—84. Sevran.)

F. BECKER.

Desmaroux, *Die ballistische Stabilität der Pulver S. D.* Zwei Proben lösemittelfreier Pulver, deren Zus. sich dadurch unterschied, daß die erste Probe 7% Zentralit, die zweite 5% Zentralit + 2% Diphenylamin enthielt, wurden bis zu 18 Monaten bei 50° gelagert u. ballist. u. chem. geprüft. Die ballist. Eigg. beider Pulver wurden durch die Warmlagerung kaum verändert; dagegen war der Diphenylamingeh. der zweiten Probe bereits nach 8-monatiger Lagerung um 25% gesunken. (Memorial Poudres 24. 285—91.)

F. BECKER.

—, *Der Einfluß der Temperatur auf die Schnelligkeit der Zersetzung der Pulver B.* Vers. zur zahlenmäßigen Festlegung der Lagerbeständigkeit der Pulver in Abhängigkeit von der Temp. Für Pulver ohne Stabilisator oder solche mit Amylalkoholzusatz ergibt sich die Beziehung $\log(R/R_0) = 1/24,5 (108,5^\circ - T)$. Es bedeuten: R_0 die Lagerdauer bei 110°, R die gesuchte Beständigkeit bei der gegebenen Temp. (T). (Memorial Poudres 24. 292—97.)

F. BECKER.

—, *Warmlagerversuche mit Pulvern, die verdorbene Röhren enthielten.* Die Pulver, die zu etwa $\frac{1}{2}$ — $1\frac{0}{100}$ verdorbene Röhren enthielten, wurden in geschlossenen Gefäßen ohne Lufterneuerung u. bei n. Feuchtigkeitsverhältnissen bis zu 16 Monaten bei 40° gelagert, um die Einw. des schadhaften Pulvers auf den sich in gutem Zustand befindlichen Anteil zu beobachten. Nach den Aussagen der Prüfung bei 110°, die mit den vorgelagerten Pulvern angestellt wurde, ist eine Verschlechterung der Beständigkeit der Pulver einwandfreier Beschaffenheit durch die gemeinsame Lagerung mit schlechten Pulverstücken kaum eingetreten. (Memorial Poudres 24. 298—318. Paris.)

F. BECKER.

Lécorché und Jovinet, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Trotyl hoher Reinheit.* Nach dem Verf., das eine weitgehende Gewinnung wertvoller Nebenprodd. ermöglicht, wird ein Prod. erhalten, dessen Reinheit für die meisten Verwendungszwecke des Sprengstoffs ausreichend ist. Sie kann leicht u. unter geringen Verlusten durch Behandlung des Trotyls mit Sulfit weiter gesteigert werden (F. > 80,6%). Darst.: Zu 92 g Toluol werden 75 g wasserhaltiger Abfallsäure (H₂SO₄ 67%, NO₂ 2,5%, H₂O 30,5%) u. dann langsam (während 1½ Std.) u. unter stetem Umrühren weiterhin Abfallsäure, die $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts konz. HNO₃ enthält (H₂SO₄ 70%, HNO₃ 22,7%, NO₂ 5,2%, H₂O 2,1%) zugegeben. Die Temp. wird während $\frac{2}{3}$ der Zugabezeit der Säure auf 20—30° gehalten u. dann auf 30—40° gesteigert. Sodann fügt man 100 g H₂O hinzu (die Temp. ist dabei auf 60—70° zu halten), läßt absitzen u. gießt die Säure ab. Das Gemisch von Mono- u. Dinitrotoluol wird durch eine Mischsäure von 39,1% SO₃,

30,6% H₂SO₄ u. 30,3% HNO₃, die im Verlauf von 20 Min. zugegeben wird, weiternitriert. Temp. zwischen 20 u. 50°. Ein kräftiger Temp.-Abfall zeigt das Ende der Dinitrierung an. Dem auf 70—75° gebrachten Sulfo-Dinitrogemisch werden weitere 380 g Mischsäure oben genannter Zus. im Verlauf einer Stde. zugefügt (Kühlung auf 75—77°). Sodann läßt man die Temp. für 1½—2 Stdn. auf 80° ansteigen. Die Krystallisation des Trotyls beginnt bei langsamer Abkühlung um 71°. Die Trennung der Nitriersäure von dem Krystallbrei geschieht durch Absaugen oder besser durch Abschleudern, Reinigung des Trotyls mit konz. H₂SO₄. — Der Fabrikationsgang wird dadurch vereinfacht, daß zur Herst. des Mono-Di-Gemisches Abfallsäure benutzt wird, die HNO₃-Zusatz erhält u. daß das Mono-Di-Gemisch ohne Waschung u. Trocknung sofort zum Tri-Prod. weiternitriert werden kann. (Memorial Poudres 24. 255—64. Paris.) F. BECKER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Arthur van der Bruggen, Frankreich, Seine, *Konservierungs- und Auffrischungsmittel für Polituren auf Möbel, Emaille, Farbanstrichen u. dgl.* (Vgl. Belg. P. 350 962; C. 1929. I. 2611 u. F. P. 667 360; C. 1930. I. 788.) Das als Lösungsm. benutzte Bzn. kann auch ersetzt werden durch White-spirit, Solventnaphtha u. Schwebzbl., ebenso kann das Aceton ersetzt werden durch Cyclohexanon oder Cyclohexanol. Als Wachs kann benutzt werden Bienenwachs, Carnaubawachs, Montanwachs für sich oder alle drei zusammen. Die Nitrocellulose oder das Celluloseacetat wird als Kolloidum in Form einer Lsg. in Aceton oder Amylacetat benutzt. (F. P. 40 019 vom 23/10. 1930, ausg. 21/3. 1932. Zus. zu F. P. 667 360; C. 1930. I. 788.) M. F. MÜLLER.

Budo-Werk Schwenningen a. N. Christian Bürk, Deutschland, *Bohnermittel mit Desinfektionswirkung*. Dem in üblicher Weise hergestellten Bohnerwachs wird eine alkoh. Lsg. eines Desinfektionsmittels, z. B. einer fl. Fettsäure, z. B. Ricinusolfettsäure, oder eines pflanzlichen Öles, z. B. Olein, oder eines Siccativs zugesetzt. Dabei werden weniger flüchtige Alkohole, wie Amyl- oder Benzylalkohol oder Cyclohexanol, benutzt. (F. P. 723 459 vom 29/9. 1931, ausg. 9/4. 1932. D. Prior. 29/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

Raymond Vidal, Frankreich, *Herstellung eines wasserlöslichen Reinigungsmittels* gemäß dem Verf. des Hauptpatents mit der Abänderung, daß die Ausgangsfettsäuren durch Neutralöle, z. B. Erdnußöl, Olivenöl, Kopräöl, Palmöl, Sojaöl, Ricinusöl, Leinöl u. a., ersetzt werden. (F. P. 39 992 vom 9/9. 1930, ausg. 21/3. 1932. Zus. zu F. P. 715 339; C. 1932. II. 1578.) M. F. MÜLLER.

Conover Comp., Chicago, übert. von: **Edgar S. Stoddard**, Berwyn, *Reinigungsmittel*. Das Mittel besteht aus Seife, die allseitig von einer zusammenhängenden Schicht von Trinatriumphosphat umgeben ist u. wird durch Zerstäuben einer Suspension von Seife in konz., Bindemittel enthaltender Trinatriumphosphatlsg., durch Aufspritzen der gleichen Trinatriumphosphatlsg. auf Seifenpulver oder in größeren Stücken durch Einbetten eines mit einer wasserlöslichen Schutzschicht versehenen Seifenstückes in Trinatriumphosphat u. Einkapseln des Präparates in eine zweite wasserlösliche Schutzschicht, die in beiden Fällen aus Gelatine bestehen kann, hergestellt. Da beim Gebrauch zunächst das Phosphat u. dann erst die Seife zur Wrkg. kommen, sind die Präparate zum Reinigen von Geschirr, Silberplatten u. dgl. in Geschirrwashmaschinen, die nach dem Zerstäuberprinzip arbeiten, besonders geeignet. (A. P. 1 854 235 vom 18/1. 1930, ausg. 19/4. 1932.) SCHMALZ.

Savonneries Manuel et D'Alfort und Jean Vallée, Frankreich, *Reinigungsmittel* aus wasserhaltigen Gemischen von Natriumphosphat u. -carbonat, gegebenenfalls auch noch -silicat mit verschiedenen Seifensorten. (F. P. 729 475 vom 16/3. 1931, veröff. 25/7. 1932.) VAN DER WERTH.

A. Moscowitz, Jersey City, *Reinigungsmittel*. Das eine transparente Lsg. darstellende Mittel besteht aus 50—70% Seifen des Kaliums u. Triäthanolamins, vorzugsweise mit Ölsäure, wovon 40—75% Triäthanolamineisen sind, einem Alkohol mit nicht mehr als 3 C-Atomen, vorzugsweise Äthylalkohol u. nicht weniger als 4% W. (A. P. 1 847 437 vom 24/10. 1929, ausg. 1/3. 1932.) VAN DER WERTH.

Louis T. Bussler, Ashton, Maryland, *Reinigungsmittel*. Das *Reinigungsmittel* enthält als wirksamen Bestandteil *Aminosäuren*, die durch alkal. Hydrolyse von *Eiweißstoffen*, wie Leim, Gelatine u. dgl., entstehen, u. wird durch Vermischen von Cellulose, Celluloseestern, Stärke oder stärkehaltigem Material, wie Baumwollsaatmehl

oder Sojabohnenmehl, mit einem Quellungs- u. Gelatinierungsmittel, wie Acetin, Leim oder Gelatine u. NaOH, gegebenenfalls unter Zusatz von Seife, gemischt u. gegebenenfalls auf 150° erhitzt. Es wird in Pastenform oder als Pulver zum Reinigen der Haut, von Textilstoffen, Leder, Gummiwaren, Metall, Holz, Glas, Porzellan, von Überzügen aller Art, zum Entbasten von Seide, als Emulgiermittel für Öle, als Zusatz zu Schmiermitteln, zur Schädlingsbekämpfung u. als Desinfektionsmittel verwendet. (A. P. 1 861 685 vom 6/10. 1926, ausg. 7/6. 1932.) SCHMALZ.

Dunlop Rubber Co. Ltd., England, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Emulsionen oder Dispersionen von natürlichem oder künstlichem, gegebenenfalls vulkanisiertem Kautschuk, bzw. Guttaperoha, Balata u. ähnlichen Pflanzenharzen, die zerreißliche Koagula bilden, z. B. den aus F. PP. 643 762 u. 639 961 bekannten Konzentratem, mit einem Geh. an Schleifmitteln. Die Dispersionen können alkal. Stabilisierungsmittel, Glycerin, *Enthaarungsmittel*, *Bleichmittel* u. dg. enthalten u. dienen zur Entfernung von Flecken u. Verunreinigungen öligiger u. fettiger Art, insbesondere der menschlichen u. tier. Haut. (F. P. 715 940 vom 23/4. 1931, ausg. 11/12. 1931. E. Prior. 11/7. 1930.) SCHMALZ.

Paul Baudecroix, Seine, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für Haare u. Stoffe*, dad. gek., daß Tetrachlorkohlenstoff allein oder im Gemisch mit Benzalchlorid mit Wasserdampf destilliert oder mit Verseifungsmitteln u. dann mit naszierendem Wasserstoff oder mit Oxydationsmitteln behandelt wird. Vor oder nach Behandlung kann Benzin oder Toluol zugemischt werden. (F. P. 718 763 vom 17/6. 1931, ausg. 28/1. 1932.) SCHMALZ.

William Peel, Burton Lea, Hob Hey Lane, Culcheth, England, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Emulsionen vom KW-stoffen bzw. chlorierten KW-stoffen der Benzolreihe oder Leuchtpetroleum in Seifenlsgg. mit einem Zusatz geringer Mengen schwacher Säuren, wie Bor- oder Essigsäure, werden zum Entfernen von Fettflecken aus Textilstoffen, wie Baumwolle, Wolle, Seide oder Kunstseide verwendet. (E. P. 363 794 vom 25/11. 1930, ausg. 21/1. 1932.) SCHMALZ.

Treibacher Chemische Werke Akt.-Ges., Treibach, Kärnten, *Reinigungsmittel für Textilstoffe*, insbesondere zur *Fleckenentfernung*, bestehend aus je einer sauren, alkal. u. fettlösenden Mischung, die beim Gebrauch je nach der Beschaffenheit der Flecken einzeln oder gemischt nach beiliegenden Gebrauchsanweisungen angewendet werden können. Das fettlösende Mittel soll nicht brennbar sein. Das alkal. Mittel kann Seife, das saure Mittel Reduktionsmittel enthalten. (Oe. P. 126 580 vom 9/2. 1931, ausg. 25/1. 1932.) SCHMALZ.

Louis Lantelme, Seine, Frankreich, *Reinigungsmittel für Gewebe*, bestehend aus den Kolloide, wie Knochenleim, Gelatine, Dextrin, Stärkekleister u. dgl., enthaltenden Reinigungsmitteln nach Hauptpatent mit einem Geh. an Alkalisalzen, z. B. Natriumlactat oder -borat oder Alkali- bzw. Erdalkaliphosphaten, z. B. Natriumtriphosphat oder Natriumpyrophosphat. (F. P. 40 176 vom 5/5. 1931, ausg. 7/6. 1932. Zus. zu F. P. 695 131; C. 1931. I. 1559.) SCHMALZ.

Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Reinigungsmittel für Gewebe aus Wolle*, bestehend aus Emulsionen organ. Lösungsm., z. B. chlorierter KW-stoffe, in Seifenlsgg. u. dgl. (F. P. 720 152 vom 18/7. 1931, ausg. 16/2. 1932. D. Prior. 24/9. 1930.) SCHMALZ.

Max Gebert, Wien, *Verfahren zum Reinigen und Stärken von Textilien, insbesondere Plattwäsche*, gek. durch die Verwendung einer Seife, die aus Talkum, Deckweiß, Kreide, venezian. Bimsstein, Reisstärke, Seifenpulver, Pottasche u. Alaun besteht. Angefeuchtetes gestärktes Gewebe wird zur Entfernung von Schmutzstellen oberflächlich mit dieser Seife abgerieben. Die Steifheit der Wäsche bleibt erhalten. (D. R. P. 554 307 Kl. 8 i vom 28/1. 1930, ausg. 7/7. 1932.) SCHMALZ.

R. R. Stolley Corp., Austin, Texas, Amerika, *Verfahren zum Reinigen eines Lösungsmittels bei der Trockenwäsche unter Verwendung der üblichen Reinigungsmittel*, dad. gek., daß das Lösungsm. im Kreislauf durch zwei Klärbehälter von unten nach oben geführt wird, in deren erstem sich im unteren Teile eine wss., alkal. Lsg., die mit aktivierter Kohle oder einem Alkalicarbonat in entsprechender Umhüllung überschichtet ist, befindet, während im zweiten Behälter oberhalb eines Wasserbades mit Zwischenraum ein Chlorcalciumbehälter durchströmt wird. Die Vorr. ist durch Zeichnungen erläutert. (D. R. P. 552 914 Kl. 8 a vom 7/5. 1929, ausg. 27/6. 1932.) SCHMALZ.

Eveline Maye Evans und **Herbert Lloyd Rees**, England, *Toilettenreinigungsmittel*, insbesondere zum Waschen der Hände, bestehend aus einer wss. Lsg. von Alkalihypo-

chlorit oder -hypobromit u. freiem Alkali, die z. B. 0,5% NaOH u. 8% NaOCl enthält. Die Menge an wirksamem Cl₂ beträgt etwa 1,2% der NaOH-Menge. (E. P. 371 454 vom 24/1. 1931, ausg. 19/5. 1932.) M. F. MÜLLER.

XXIV. Photographie.

Lüppe-Cramer, Auswasch-Schleier. Vf. untersucht das photograph. Verh. von ursprünglich keimlosen Großkornemulsionen, die übermäßig lange gewaschen u. dann nachgereift wurden. Es zeigt sich, daß auch sehr langes Waschen der ungerreifen Emulsionen nur die Empfindlichkeit erhöht, ohne daß Schleier auftritt; dagegen tritt beim Nachreifen verschieden lange gewaschener Emulsionen schon nach kurzer Waschzeit starker Schleier auf. Bei fertiggereiften Emulsionen ist nachträgliches Waschen von geringem Einfluß. Unter den genannten Vers.-Bedingungen verhalten sich Siedeu. Ammoniakemulsionen analog. Zur Erzielung des Auswaschschleiers ist Waschen in fließendem W. erforderlich; sehr langes Stehen der Emulsion in nicht gewechseltem W. erzeugt noch keinen Schleier. Vf. erklärt die Entstehung des Schleiers durch Hydrolyse des AgBr zu Ag₂O, das beim Reifen zu Ag-Keimen reduziert wird. — Es wird der Einfluß eines Zusatzes von Br- u. H-Ionen nach dem Waschen auf den Schleier bei der Nachreifung von übermäßig gewaschenen Emulsionen verfolgt. Es zeigt sich, daß bereits geringe Mengen von Br-Ionen den Schleier bei der Nachreifung solcher Emulsionen vollständig zurückhalten. Steigender Br-Zusatz bleibt wider Erwarten ohne Einfluß auf die Kurve der Emulsionen. Das gleiche Verh. zeigt sich bei Zusatz von H-Ionen (*Essigsäure* u. *Citronensäure*), jedoch mit dem Unterschied, daß bei Erhöhung der zugesetzten Säuremenge über ein gewisses Mehrfaches des schleierverhütenden Mindestquantums hinaus erneut Schleier auftritt, u. zugleich die Empfindlichkeit steigt. (Photogr. Korrespondenz 68. 161—66. Sept. 1932. Jena.) RÖLL.

G. Mönch und H. Willenberg, Notiz zur Ultrarotphotographie. (Vgl. WILLENBERG, C. 1932. I. 2802.) Zur Herst. der Trägerschicht wird als bisher bestgeeignetes Prod. der Lack Z 116 der I. G. FARBEN, Abt. Filmfabrik Wolfen, empfohlen. Die Zahl der Störstellen kann heruntersetzt werden, wenn in möglichst staubfreier Luft gearbeitet wird u. die Membran bei tieferen Wassertemp. hergestellt wird. Eine gleichbleibende Empfindlichkeit wurde mit n. C₁₄H₃₀ als Ölschicht erzielt, da dies ein einheitlicher Stoff mit gut definiertem Dampfdruck ist. Jedoch schwanden auch diese Ölschichten ohne Bestrahlung. Als weitere Verbesserung wird Wismutschwarz als Absorptionsschicht angegeben, da es sich gleichmäßig im Vakuum bei 0,25 mm Hg aufdampfen läßt, u. es einen günstigeren Absorptionskoeff. als Flammenruß im Ultrarot besitzt. (Ztschr. Physik 77. 170—73. 26/7. 1932. Berlin, Phys. Inst. d. Univ.) BRILL.

A. Seyewetz, Entwicklung und gleichzeitige Desensibilisierung photographischer Präparate durch Natriumhydrosulfit. (Photogr. Korrespondenz 68. 169—73. Sept. 1932. — C. 1932. II. 1739.) RÖLL.

E. Florman, Tönen von Bildern auf Entwicklungspapier. Vf. gibt einige Vorschriften für die S-Tönung, der zweckmäßig eine Nachentwicklung vorausgeschickt wird. Unreine Tönungen der Hellpartien gehen oft auf Schleierbildg. beim Kopieren zurück. Bilder, die braun getönt werden sollen, dürfen nie unterbelichtet werden. Eine weitere Bedingung ist richtiges Ausfixieren. Zweckmäßig kann das Bild nach Behandlung mit sehr verd. Entwickler ohne Waschung in das Na₂S-Bad gebracht werden, in dem es nicht zu lange bleiben darf, da sonst Blasenbildg. eintreten kann. Warmschwarze Töne werden erhalten, wenn das Bild nach der Fixierung getrocknet, im Na₂S-Bad behandelt, kurz gewaschen, ebenfalls kurz ausgebleicht, wieder gewaschen u. nochmals in das Na₂S-Bad gebracht wird. Röteltöne werden erzielt durch Behandlung des S-getonten Bildes in einem Tonbad mit AuCl₃ u. KSCN (Lsg. 1: 1 g AuCl₃ in 500 ccm W., Lsg. 2: 6 g KSCN in 500 ccm W.), Goldtöne durch Tönung in gewöhnlichem Tonfixierbad vor der Fixierung. (Svensk fotograf. Tidkr. 22. 92—94. 101—05. Aug. 1932.) R. K. MÜLLER.

J. I. Crabtree und L. E. Muehler, Abschwächervorschriften für Kinefilmnegative. (Photogr. Industrie 30. 899—901. 7/9. 1932. — C. 1932. I. 3256.) RÖLL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walther Zehlke, Berlin), Erhöhen der Haltbarkeit lichtempfindlicher Halogensilberemulsionen, dad. gek., daß der Emulsion sekundäre oder tertiäre aromat. Amine zugesetzt werden. — Beispiel:

100 kg einer gießfertigen Emulsion werden mit einer alkoh. Lsg. von 10 g Triphenylamin versetzt. (D. R. P. 558 419 Kl. 57b vom 21/5. 1931, ausg. 7/9. 1932.) GROTE.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: Philipp Müller, Wiesbaden), *Herstellung von lichtempfindlichen Schichten*, dad. gek., daß man zur Herst. der Schichten Diazoverb. aus Diaminen, die in einer Aminogruppe einen hydrierten Alkylrest tragen, verwendet. — Eine solche Verb. ist z. B. das Chlorzinkdoppelsalz der Diazoverb. aus 4-Amino-1-(N-methyl-6-naphthalintetrahydrid-1,2,3,4)-aminobenzol. (D. R. P. 558 343 Kl. 57b vom 21/3. 1931, ausg. 6/9. 1932.) GROTE.

Karel Pop und Jaroslav Korbelář, Prag, *Entwickeln lichtempfindlicher Emulsionen*. Man verwendet Lsgg. von Metolhydrochinon u. H₂SO₄-freiem Sulfit. Die H₂SO₄ wird aus letzterer Lsg. durch PbCO₃ oder BaCO₃ entfernt. Statt Hydrochinon kann man Adurol, Brenzcatechin u. dgl. anwenden. (Tschechosl. P. 35 339 vom 28/1. 1930, ausg. 10/3. 1931.) SCHÖNFELD.

Karel Pop und Jaroslav Korbelář, Prag, *Brauntonen von Silberbildern*. Das schwarze Bild wird mit Alkalisulfid [(NH₄)₂S] behandelt, u. der Einw. von O₂, Luft oder O₃ ausgesetzt. (Tschechosl. P. 35 340 vom 28/1. 1930, ausg. 10/3. 1931.) SCHÖNF.

John Edward Thornton, London, *Mehrfarbenrasterfilm*. Auf jedem von zwei transparenten Filmen wird ein Zweifarbenraster hergestellt, indem zunächst eine gefärbte l. Kolloidschicht aufgebracht u. dann diese mit unl. Linien bedruckt wird, die auf beiden Filmen gekreuzt zueinander stehen, worauf die dazwischenliegenden Stellen von der l. Schicht befreit u. mit einer anderen Farbe eingefärbt werden. Die beiden zwei verschiedene Zweifarbenraster enthaltenden Filme werden zusammengeklebt u. auf der einen Seite mit einer panchromat. Emulsion versehen. (E. P. 257 836 vom 16/3. 1926, ausg. 30/9. 1926.) GROTE.

Allison R. Lawshe, New Jersey, Amerika, *Photographische Herstellung von Mehrfarbenbildern*. Von den drei Teilfarbennegativen werden zwei auf die beiden Seiten eines Films u. das dritte auf einen zweiten Film kopiert. Die ersten beiden Positive werden in zwei Farben angefärbt, worauf die beiden Filme zusammengeklebt werden, u. das dritte Positiv in der dritten Farbe eingefärbt wird. Das Anfärben kann durch Ausbleichen des Ag u. Tonen vorgenommen werden. (A. P. 1 871 622 vom 22/3. 1930, ausg. 16/8. 1932.) GROTE.

John Owden O'Brien, Manchester, übert. von: **John Edward Thornton**, Jersey, Amerika, *Positiver Zweifarbenkinofilm*. Zu dem Ref. E. P. 316 338; C. 1931. I. 1560 ist nachzutragen, daß die beiden Teilnegative zunächst auf dünne Papierstreifen kopiert u. von hier auf den Film übertragen, zu Reliefs entwickelt u. eingefärbt werden. (A. P. 1 873 674 vom 12/4. 1929, ausg. 23/8. 1932. E. Prior. 25/4. 1928.) GROTE.

T. V. Allen Co., Los Angeles, übert. von: **John Christian Janes**, Alhambra, *Herstellung von Atzungen auf Stahlplatten*. Die Oberfläche der zu ätzenden Platte wird sensibilisiert u. mit dem ein seitenverkehrtes Positivbild aufweisenden Film in Kontakt gebracht. Danach wird die Oberfläche entwickelt u. die nicht belichteten Teile werden entfernt. Anschließend folgt Behandlung mit Säure. (Can. P. 292 143 vom 4/3. 1929, ausg. 13/8. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Blitzlichtmasse*, bestehend aus einer ein leicht verbrennliches Metall in feiner Verteilung enthaltenden Nitrocellulosefolie, dad. gek., daß die Folie eine Stärke von höchstens 50 µ aufweist. Zweckmäßig ist die Folie in an sich bekannter Weise durch ausgefallte Nitrocellulose getrübt u. ist perforiert. — Z. B. wird eine Lsg. von 10 g Nitrocellulose in 90 g Aceton mit 5 g fein gemahlenem Al-Pulver versetzt u. durch ein feinmaschiges Drahtnetz filtriert. Sie wird dann in üblicher Weise auf einer Band- oder Trommelgießmaschine zu einer 30 µ starken Folie vergossen. Beim Zusetzen von 10 ccm W. zu obengenannter Lsg. erhält man einen infolge der beginnenden Ausfällung der Nitrocellulose vollständig weiß auftrocknenden Film von sehr lockerer Struktur, der daher besonders schnell abbrennt. (D. R. P. 557 082 Kl. 78 d vom 14/3. 1931, ausg. 18/8. 1932.) EBEN.

Mendel Burak, Berlin, und **Jacob Felman**, Sao Paulo, Brasilien, *Wärmeempfindliches Papier für Bildfunkzwecke*, erhalten durch Präparieren mit einem einzigen organ. Schwermetallsalz, das durch therm. Einw. infolge Zerfall eine dauernde Farbänderung erleidet, z. B. mit Silber-Stearat, -Palmitat, -Anthraniat oder thiobenzoesaurem Pb. (D. R. P. 557 064 Kl. 55f vom 29/3. 1929, ausg. 18/8. 1932.) M. F. MÜLLER.