

# Chemisches Zentralblatt.

1932 Band II.

Nr. 22.

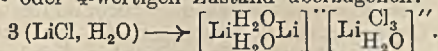
30. November.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

D. A. Wells und William Lange, *Eine einfache Anordnung zur Demonstration der Brownschen Bewegung in Gasen.* (Rev. scient. Instruments 3. 474—75. Sept. 1932. Univ. of Cincinnati [Ohio], Dept. of Physics.)

SKALIKS.

Henry Bassett und Isabella Sanderson, *Die Verbindungen von Lithiumchlorid mit Kobaltchlorid. Wasser als bindendes Agens in vielkernigen Kationen.* Das System  $\text{LiCl-CoCl}_2\text{-W.}$  wird bei verschiedenen Temp. untersucht. Bei  $0^\circ$  bestehen die Verb.:  $\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}; \text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  (als metastabile Phase);  $\text{LiCl}, 2 \text{H}_2\text{O}$  u. das Doppelsalz  $7 \text{LiCl}, 2 \text{CoCl}_2, 18 \text{H}_2\text{O}$ . Bei  $25^\circ$  kommt als feste Phase zu den bisher genannten noch das Doppelsalz  $3 \text{LiCl}, 2 \text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  hinzu. Bei  $40^\circ$  bestehen die gleichen festen Phasen, nur das Doppelsalz  $7 \text{LiCl}, 2 \text{CoCl}_2, 18 \text{H}_2\text{O}$  ist verschwunden. Bei  $80^\circ$  besteht nur noch  $\text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ ; ein neues Doppelsalz  $\text{LiCl}, \text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  tritt auf; ferner machen sich eine Reihe fester Lsgg. bemerkbar, die sich von  $\text{LiCl}, \text{H}_2\text{O}$  ableiten. Die blaue Farbe aller Doppelsalze zeigt an, daß das Co als Anion vorliegt (vgl. C. 1931. I. 1260). Für das Doppelsalz  $7 \text{LiCl}, 2 \text{CoCl}_2, 18 \text{H}_2\text{O}$  wird die Formulierung:  $[\text{Li}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{IV} \cdot [\text{Li}_3(\text{H}_2\text{O})_8]^{III} [\text{Cl}_5\text{Co-Cl-CoCl}_5]^{VII}$  angenommen. Das negativ 7-wertige Anion enthält 2 Co mit der Koordinationszahl 6, die durch ein Cl miteinander verbunden sind. Die vielkernigen Kationen des Kettentyps (l. c.) enthalten Li-Ionen der Koordinationszahl 4, die durch W.-Moll. miteinander verknüpft sind:  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^{IV}$  bzw.  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]^{IV}$ . Das komplexe Doppelanion  $(\text{Co}_2\text{Cl}_{11})^{VII}$ , das in der Lsg. nicht vorhanden ist, entsteht wahrscheinlich bei der Bldg. des Kristalls aus den Anionen  $[\text{CoCl}_4]^{IV}$  u.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{IV}$  unter Austritt eines Mol. W. — Die Verb.  $3 \text{LiCl}, 2 \text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  scheint ein Anion zu enthalten, das aus zwei Anionen mit vierzähliger Co  $[\text{CoCl}_4]^{IV}$  u.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{IV}$  unter W.-Austritt gebildet ist; die Verb. ist also so zu formulieren:  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]_3 [\text{Cl}_2\text{CoClCoCl}_2]$ . Das letzte von Vff. aufgefundene Doppelsalz  $\text{LiCl}, \text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  kann von dem Anion  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{IV}$  abgeleitet werden:  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{IV}$ . Nun erscheint aber die Existenz von  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^{IV}$  unwahrscheinlich, da Li hier die Koordinationszahl 1 hätte. Die nähere Betrachtung des Phasendiagramms bei  $80^\circ$  zeigt, daß der zweite Bestandteil der festen Lsgg., die mit  $\text{LiCl}, \text{H}_2\text{O}$  gebildet werden, die Verb.  $2 \text{LiCl}, \text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  ist. Wenn dieser Verb. die Struktur  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{IV} [\text{CoCl}_4]^{IV}$  zuerteilt wird, dann erscheint die Bldg. fester Lsgg. verständlich, wenn  $\text{LiCl}, \text{H}_2\text{O}$  einer dreimolekularen Formel  $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{IV} [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{IV}$  entspricht, besonders da die Mol.-Voll. von  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{IV}$  u.  $[\text{CoCl}_4]^{IV}$  fast gleich sind (94 bzw. 92,4). Der Grund für die Polymerisation von  $\text{LiCl}, \text{H}_2\text{O}$  ist in dem Bestreben des Li zu suchen, vom koordinativ 1-wertigen Zustand in den koordinativ 2- oder 4-wertigen Zustand überzugehen:



Die Instabilität des koordinativ 1-wertigen Li macht für die Verb.  $\text{LiCl}, \text{CoCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  die oben angegebene Struktur unwahrscheinlich; vielmehr sind folgende Strukturen anzunehmen:  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}]^{IV} [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^{IV}$  oder  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 [\text{Cl}_2\text{CoCl}_2\text{CoCl}_2]^{IV}$ . — Auf Grund der Literaturangaben werden die übrigen Doppelsalze von Alkalihalogeniden u.  $\text{CoCl}_2$  diskutiert. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1855—64. Juni. Reading, Univ.)

LORENZ.

G. Frederick Smith, O. W. Rees und V. R. Hardy, *Neue Hydrate von Magnesiumperchlorat. Ihre strukturelle Beziehung zu bekannten Formen von Überchlorsäurehydraten und ihre Eigenschaft als intensive Entwässerungsmittel.* Vff. vergleichen die bisher bekannten Hydrate von  $\text{HClO}_4$  u.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Für die Hydrate von  $\text{HClO}_4$  werden Strukturformeln aufgestellt, die sich von den früheren (C. 1931. I. 2183) unterscheiden; für die stabile Form eines Hydrats wird eine vollkommene Hydratisierung des Kations  $(\text{H}_3\text{O})^+$  angenommen, während bei der labilen Form auch das Anion hydratisiert ist, also z. B. für

$\text{HClO}_4$ ,  $2 \text{H}_2\text{O}$ : stabile Form  $[\text{H}_2\text{O}_5]^+[\text{ClO}_4]^-$ , labile Form  $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4, \text{H}_2\text{O}]^-$ . Beim Evakuieren von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$  unter 10—15 mm Druck bildet sich das Tetrahydrat, bei weiterem Evakuieren unter 3—4 mm Druck wird das Dihydrat erhalten; das Trihydrat macht sich auf der Entwässerungskurve kaum bemerkbar. Die Lösungswärmen von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  u. seiner Hydrate werden calorimetr. bestimmt. Beim Lösen von etwa 8 g in 830 g W. werden folgende Werte erhalten (cal/Mol.):  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  32 700; Dihydrat 19 200; Tetrahydrat 8000.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  ist ein sehr wirksames Entwässerungsmittel (vgl. C. 1932. I. 714). — Debyeogramme von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , des Di-, Tetra- u. Hexahydrats wurden aufgenommen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3513—23. Sept. 1932. Urbana, Ill., Univ., Chem. Lab.)

LORENZ.

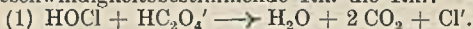
**P. H. Emmett und J. F. Schultz**, *Einfluß der thermischen Diffusion der Gase auf die Gleichgewichtsmessungen des Fe-O-H-Systems*. Wie C. 1931. I. 1058 angegeben wurde, liegen die Gleichgewichtskonstanten der Rk.  $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  für stat. Systeme rund 40% höher, als für strömende Systeme; die dynam. Werte sind im Einklang mit berechneten Werten. Infolge der therm. Diffusion verschiebt sich in einem Rohr, dessen eines Ende h. ist, während das andere k. ist, das Mischungsverhältnis eines Gasgemisches zweier Gase verschiedenen Mol.-Gew. so, daß im k. Teil des Rohres mehr von dem schweren Gas enthalten ist, als im h. Teil des Rohres (vgl. CHAPMAN, Philos. Trans. Roy. Soc., London 217 [1918]. 115). Bei den stat. Verss. über das Gleichgewicht im Fe-O-H-System ist im allgemeinen wohl das Gasgemisch im k. Rohrteil analysiert worden, also ein Gemisch, das zu wasserreich ist. Berechnung der maximalen Differenz des Mischungsverhältnisses der Gase im k. u. im h. Rohrteil nach den von CHAPMAN (l. c.) gegebenen Formeln zeigt, daß die Abweichung der Gleichgewichtskonstanten im stat. Vers. durch die therm. Diffusion bedingt sein kann. Vff. untersuchen daher bei einem stat. Vers. Gasgemische aus dem h. u. dem k. Teil des Rohres; die Werte für den k. Rohrteil stimmen mit den aus früheren stat. Verss. überein, die Werte für den h. Rohrteil mit den aus den dynam. Verss. Die Hauptursache für die Diskrepanz der Gleichgewichtskonstanten im Fe-O-H-System ist daher die therm. Diffusion. Das Gleiche dürfte für das System Sn-O-H gelten, bei dem ebenfalls nach stat. u. dynam. Methode Unterschiede von 40% beobachtet wurden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3780—81. Sept. 1932. Washington, D. C., U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chem. and Soils.)

LORENZ.

**W. H. Rodebush und W. C. Klingelhoefer**, *Die Reaktion von Chlor mit Wasserstoff*. Mit Hilfe der von den Vff. entwickelten Technik der Herst. von atomarem Cl wurde die Rk.  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$  bei niedrigen Drucken untersucht. Die Rk. führt Kettenbildung herbei, die mindestens 10 Moll. HCl erzeugt. Nimmt man an, daß die Rk.  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$  schnell verläuft, so findet man, daß das Cl-Atom eine Rk.-Wahrscheinlichkeit der Größenordnung  $10^{-5}$  je Stoß auf das  $\text{H}_2$ -Mol. hat. Aus dem Temp.-Koeff. der Rk.-Wahrscheinlichkeit läßt sich eine Aktivierungswärme von 5500 cal. berechnen. (Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. 18. 531. Aug. 1932. Chem. Labor., Univ. of Illinois.)

KRUMMACHER.

**Robert Owen Griffith und Andrew Mc Keown**, *Die Kinetik der Oxydation von Oxalsäure durch Chlor*. Analog der Rk. von Brom mit Oxalsäure (vgl. C. 1932. II. 327) ist auch hier die geschwindigkeitsbestimmende Rk. die:



Die Kinetik kann nicht so exakt untersucht werden, da die Geschwindigkeit erheblich größer ist, als die Oxydation durch Brom, u. da  $\text{Cl}_2$  leicht aus der Lsg. entweicht. Um diese letzte Fehlerquelle möglichst einzuschränken, wird die Rk. in einer Glasstöpselflasche mit möglichst kleinem Gasraum untersucht, u. die Analysenproben vom Boden des Gefäßes mit einer Pipette entnommen. Die Verss. werden im lichtdichten Thermostaten bei 10, 15 u.  $20^\circ$  in Ggw. von 0,25—0,7-n. HCl u. von Gemischen von HCl mit KCl angestellt. Die Anfangskonz. des  $\text{Cl}_2$  war  $1/100$ — $1/150$ -mol., die der Oxalsäure  $1/80$ — $1/20$ -mol. Die Best. des unverbrauchten  $\text{Cl}_2$  geschah durch Einfließenlassen der Analysenprobe in KJ-Lsg. unter Zusatz eines Überschusses von festem  $\text{NaHCO}_3$  u. Zufließenlassen von gestellter Arsenitlsg., deren Überschuß mit  $\text{J}_2$ -KJ-Lsg. zurücktitriert wurde. — Es ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd der Oxalsäurekonz. proportional ist. Bei konstanter Oxalsäure- u.  $\text{H}'$ -Konz. ist die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{Cl}'$ -Konz. annähernd umgekehrt proportional, bei konstanter Oxalsäure- u.  $\text{Cl}'$ -Konz. ist sie  $[\text{H}']^2$  annähernd umgekehrt proportional. Dies ist mit der Annahme von Rk. (1) als zeitbestimmende Rk. in Übereinstimmung. Die verzögernde Wrkg. des  $\text{Cl}'$  ist seinem Einfluß auf die Hydrolyse des Chlors, die viel



größere verzögernde Wrkg. des H<sup>+</sup> ist dem gleichen Einfluß auf die Chlorhydrolyse, sowie auf die erste Dissoziationsstufe der Oxalsäure zuzuschreiben. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Gleichung:

$$d x / d t = k [\text{HOCl}] [\text{HC}_2\text{O}_4'] = k K [\text{Cl}_2] [\text{HC}_2\text{O}_4'] / [\text{Cl}'] [\text{H}']$$

gegeben werden. Hierin ist  $K$  die Hydrolysenkonstante des Chlors, die aus LEWIS, RANDALL (Thermodynamics, S. 508) entnommen wurde, u.  $[\text{Cl}_2]$  die Konz. des freien  $\text{Cl}_2$  in der Lsg., die unter Vernachlässigung der geringen HOCl-Konz. mit Hilfe des von SHERRILL, IZARD (C. 1931. II. 1101) berechneten  $K_3 = [\text{Cl}_2] [\text{Cl}'] / [\text{Cl}_3']$  aus dem titrierten  $\text{Cl}_2$  bestimmt wurde, beides unter Berücksichtigung der jeweiligen Ionenstärke  $\mu$  der Lsg. —  $k$  scheint, soweit die Genauigkeit der Best. dies zuläßt, ein Anwachsen mit  $\mu$  erkennen zu lassen. Der Temp.-Koeff. von  $kK$  zwischen 20 u. 10° ist 3,91, der des monomolekularen  $k$  für die Gesamtrk. etwa 4,0, also erheblich größer, als der von BHATTACHARYA, DEAR (C. 1930. I. 2693) gefundene. Der Temp.-Koeff. von  $k$  ist mit 2,49 zwischen 20 u. 10° von der gleichen Größenordnung, wie bei der Rk. zwischen Brom u. Oxalsäure, trotz des großen Geschwindigkeitsunterschieds dieser beiden Rkk. (Trans. Faraday Soc. 28. 518—22. Juni 1932. Liverpool, Univ., MUSPRATT Lab. d. Phys. u. Elektrochem.) ROMAN.

Louis S. Kassel, *Energiaustausch zwischen ungleichen Molekülen. Die Zersetzung von Methyläther, Äthyläther, Aceton und ihren binären Mischungen.* Nach STEACIE (C. 1932. I. 3261. II. 656) zers. sich in Mischungen von Dimethyläther u. Ä. jede Verb. mit der aus dem Partialdruck zu erwartenden Geschwindigkeit. Daraus ist zu schließen, daß die Übertragung von Stoßenergie zwischen gleichartigen Moll. leichter vor sich geht, als zwischen ungleichen Moll. Da dies unerwartet ist, untersucht Vf. die Zers. der Mischungen von Dimethyläther, Ä. u. Aceton bei 487°. Die Ergebnisse von STEACIE können nicht bestätigt werden. Wenn die Geschwindigkeit der Zers. von Ä. in beiden Verss. als gleich angenommen wird, dann zers. sich in den Verss. des Vfs. Dimethyläther etwas langsamer, die Mischung von Dimethyläther u. Ä. etwas rascher als in den Verss. von STEACIE. Die Zers.-Geschwindigkeit der Mischung ist größer, als aus den Partialdrucken zu berechnen. Die Übertragung innerer Energie beim Stoß erfolgt also zwischen ungleichen Moll. annähernd mit der gleichen Ausbeute, wie zwischen gleichen Moll. Ähnliches wird für die Mischungen von Aceton u. Ä. gefunden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3641—46. Sept. 1932. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines, Experiment Station.) LORENZ.

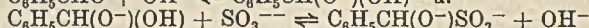
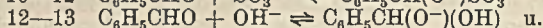
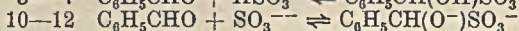
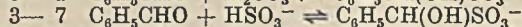
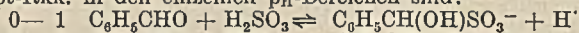
O. K. Rice und D. V. Sickman, *Die Zersetzung von Diäthyläther bei niedrigen Drucken.* Die Zers. von Ä. wird bei 525° mit Anfangsdrucken zwischen 0,15 u. 200 mm, u. bei 462° mit Anfangsdrucken zwischen 0,8 u. 450 mm untersucht. Bei der höheren Temp. werden größere Geschwindigkeiten gefunden als von HINSELWOOD (C. 1927. I. 2965); die Aktivierungswärme wird zu 60 000 cal gefunden (HINSELWOOD: 53 000 cal). Bei der tieferen Temp. sind die Ergebnisse im Einklang mit denen von HINSELWOOD. Der Verlauf der Kurve log Geschwindigkeitskonstante gegen log Druck läßt vermuten, daß bei niedrigen Drucken eine zweite monomolekulare Rk. eintritt (vgl. C. 1930. I. 3141). Der Temp.-Koeffizient scheint bei niedrigen Drucken etwas größer zu sein. Zusatz von H<sub>2</sub> vergrößert die Rk.-Geschwindigkeit, wahrscheinlich bei beiden Vers.-Temp. im gleichen Ausmaß. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3778—79. Sept. 1932. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

T. D. Stewart und L. H. Donnelly, *Die Aldehyd-Bisulfiterbindungen. II. Der Einfluß verschiedener Wasserstoffionenkonzentration und verschiedener Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen Benzaldehyd und Bisulfit-Ion.* (I. vgl. C. 1932. II. 822.) Das Gleichgewicht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHSO}_3^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HSO}_3^-$  wird im Bereich zwischen  $p_{\text{H}} = 0$  u.  $p_{\text{H}} = 13$  bei Temp. zwischen 1,7 u. 53,1° bestimmt. Da die Dissoziationsgeschwindigkeit des Anlagerungsprod. von mittleren  $p_{\text{H}}$  ab groß, bei  $p_{\text{H}}$  kleiner als 2 aber sehr gering ist, wird die Lsg. nach Einstellung des Gleichgewichtes rasch angesäuert, zugleich J<sub>2</sub> in leichtem Überschuß zugefügt u. rasch mit Thiosulfat titriert; die Zeit der Titration wird gemessen, die Resultate werden für den Umsatz in der Titrationszeit kor. Die Gleichgewichtskonstante steigt von einem mittleren Wert bei 0 steil an, bleibt zwischen 2 u. 6 nahezu konstant, fällt bis 10 steil, dann langsamer bis 12 u. schließlich wieder steil auf einen niedrigen Wert bei 13. —  $\log K$  gegen  $1/T$ . aufgetragen ergibt gerade Linien für die einzelnen  $p_{\text{H}}$ ; die Temp.-Abhängigkeit ist bei  $p_{\text{H}} = 2$  groß, während bei  $p_{\text{H}} = 13$   $K$  fast temperaturunabhängig ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3555—58. Sept. 1932.) LORENZ.

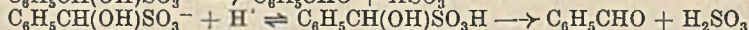
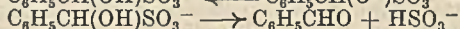
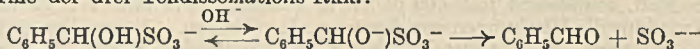
**T. D. Stewart** und **L. H. Donnally**, *Die Aldehyd-Bisulfiterverbindungen. III. Der Einfluß verschiedener Wasserstoffionkonzentrationen auf die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Anlagerung von Natriumbisulfid an Benzaldehyd. IV. Diskussion des Gleichgewichtes, seiner Einstellungsgeschwindigkeit, seiner Temperaturabhängigkeit und des Einflusses der Wasserstoffionkonzentration.* (II. vgl. vorst. Ref.) Da die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation ( $k_1$ ) zwischen  $p_H = 1$  u. 6,8 u.

die Gleichgewichtskonstante ( $K$ ) der Rk.  $C_6H_5CHO + HSO_3^- \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} C_6H_5CHOHSO_3^-$

bekannt sind, lassen sich die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung ( $k_2$ ) bis  $p_H = 6,8$  berechnen. Vergleich mit einigen bei  $p_H = 1,91, 5,2$  u. 7,5 gemessenen Werten zeigt Übereinstimmung, doch sind die berechneten Werte genauer, weil die Messungen nicht rasch genug durchgeführt werden können. Vff. suchen nun die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten auch im alkal. Gebiet zu berechnen, in dem die Rkk. zu schnell verlaufen, um gemessen zu werden. Zu diesem Zweck wird angenommen, daß jedes der vorkommenden Ionen u. Moll. eine charakterist. spezif. Rk.-Geschwindigkeit besitzt. Die Berechnungen, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, ergeben als spezif. Rk.-Geschwindigkeiten von  $SO_3^{--}$ ,  $HSO_3^-$  u.  $H_2SO_3$  bei 21°:  $7,35 \cdot 10^{-5}$ , 26 u.  $5,8 \text{ min}^{-1}$  u. von  $C_6H_5CH(O^-)SO_3^-$ ,  $C_6H_5CH(OH)SO_3^-$  u.  $C_6H_5CH(OH)SO_3H$ :  $1,1 \cdot 10^4$ ,  $2,2 \cdot 10^{-3}$  u. etwa  $30 \text{ min}^{-1}$ . Zwischen  $p_H = 3$  u. 13 spielt in der Additions-Rk. prakt. nur das  $SO_3^{--}$ -Ion mit.  $C_6H_5CHOHSO_3H$  ist eine sehr starke Säure, ihre 1. Dissoziationskonstante ist  $1 \cdot 10^{-3}$ , ihre 2.  $7,0 \cdot 10^{-10}$ . Die 1. Dissoziationskonstante von Benzaldehyd  $C_6H_5CH(OH)_2 \rightarrow C_6H_5CH(O^-)OH + H^+$  ist  $5 \cdot 10^{-13}$ . — Die Haupt-Rkk. in den einzelnen  $p_H$ -Bereichen sind:



In den Zwischenbereichen laufen mehrere der Haupt-Rkk. gleichzeitig. Die Aktivierungswärme der drei Teildissoziations-Rkk.:



wird zu 19000, 21500 u. 24000 cal berechnet. Die Aktivierungswärme der Dissoziation ergibt sich dann zu 22400 cal bei  $p_H = 0$  u. fällt auf 19000 cal bei  $p_H = 6$ . — Die Dissoziationswärme von  $C_6H_5CH(OH)SO_3^-$  berechnet sich zu — 6400 cal. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3559—69. Sept. 1932. Berkeley, Calif., Univ. Chem. Labor.) **LOR.**

**A. R. Olson** und **N. B. Garden**, *Der Einfluß von Ultraschallwellen auf Bromthymolblau.* **SCHMITT, JOHNSON** u. **OLSON** (C. 1929. I. 2267) gaben an, daß in alkal. Lsgg. von Bromthymolblau durch Ultraschallwellen ein Farbumschlag verursacht wird, der durch Zugabe von Alkali wieder rückgängig gemacht werden kann. **LIU** u. **WU** (C. 1932. I. 2130) beobachteten bei ihren Verss. keinen Farbumschlag, sondern ein Ausbleichen des Farbstoffs. Es zeigt sich nun, daß das früher verwendete Bromthymolblaupräparat nicht einheitlich ist. Es werden drei Lsgg. hergestellt: Lsg. A durch Schütteln von 0,25 g Bromthymolblau mit 1 l W. u. folgender Dekantation. Lsg. B. Die von Lsg. A zurückbleibenden Krystalle werden nochmals mit 1 l W. ausgeschüttelt. Lsg. C. 0,081 g werden in 1 l W. gel. Lsg. A ist tiefer orange gefärbt als Lsg. B, u. erfordert mehr Alkali zum Farbumschlag nach Blau. Lsg. A mit einem zum Farbumschlag genügenden Alkalizusatz wird beim Bestrahlen mit Ultraschallwellen bald gelb; Zusatz von neuem Alkali bewirkt wieder Farbumschlag nach Blau, der durch neues Bestrahlen rückgängig gemacht wird. Der Vorgang läßt sich öfters wiederholen, aber allmählich bleicht der Farbstoff. Mit alkal. Lsg. B tritt bei der Bestrahlung kein Farbumschlag ein; der Farbstoff ist nach einiger Zeit zerstört. Die  $H^+$ -Konz. in bestrahlten u. unbestrahlten Proben von A u. B wird bestimmt. Wenn A bis zum Farbumschlag bestrahlt ist, dann ist die  $H^+$ -Konz. in der bestrahlten Lsg. 2,5-mal größer, als in der unbestrahlten; wenn B bis zur vollständigen Bleichung bestrahlt ist, dann ist die  $H^+$ -Konz. 5-mal größer als im Kontrollvers. Mit Lsg. C werden Verss. über den Einfluß der Verdünnung angestellt. Bei einem Ausgangs- $p_H$  von 7,2 bleichen alle Indicatorlsgg., die weniger konz. als 0,000 015-mol. sind, ohne Farbumschlag aus; bei höherer Konz. wird Farbumschlag beobachtet. Bei einem Ausgangs- $p_H$  von 7,6 muß die Indicatorkonz.



viel größer sein, damit Farbumschlag beobachtet wird. Es läßt sich zeigen, daß eine Änderung der H'-Konz. durch die Zerstörung des Indicators eintritt. Die durch die Bestrahlung gelb gewordene Lsg. von Bromthymolblau wird durch Kochen blaugrün. Anscheinend entsteht eine flüchtige organ. Säure, vielleicht, wie früher (l. c.) vermutet wurde, durch Einw. von intermediär gebildeten  $H_2O_2$  auf den Farbstoff. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3617—20. Sept. 1932. Berkeley, Cal., Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

**Herschel Hunt**, *Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel*. I. Die Löslichkeit anorganischer Salze bei 25°. Die Löslichkeit anorgan. Salze in  $NH_3$  von 25° wird bestimmt dadurch, daß aus einer bestimmten Menge gesätt. Lsg. das Lösungsm. verdampft wird u. der Rückstand gewogen wird, oder dadurch, daß zu dem Salz  $NH_3$  im Überschuß zugegeben wird u. dann so lange  $NH_3$  verdampft wird, bis der erste Krystall entstanden ist. Die Werte sind in beiden Fällen auf 0,5% reproduzierbar. Bestimmt wird die Löslichkeit von NaF, NaCl, NaBr, NaJ,  $NaNO_3$ , NaCNS,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4CNS$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ , KCl, KBr, KJ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ , KCNO u. die Löslichkeit von  $NH_4NO_3$  in Mischungen von W. u.  $NH_3$ . Die Löslichkeit der Halogenide steigt im allgemeinen mit wachsendem At.-Gew. des Halogens. Die  $NH_4$ -Salze sind am leichtesten l., Na-Salze sind leichter l. als K-Salze. Sulfate, Carbonate u. Oxalate sind unl., Sulfite u. Cyanate wl. Die Löslichkeiten in W. u. in  $NH_3$  gehen nicht parallel. Die Löslichkeit von  $NH_4NO_3$  ist am größten in  $NH_3$ , nimmt mit steigendem W.-Zusatz annähernd linear ab, bis sie in einem Gemisch von 70 g W. in 100 g nahezu gleich der Löslichkeit in W. geworden ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3509—12. Sept. 1932. Lafayette, Indiana, Purdue Univ., Dept. of Chem.) LORENZ.

**Axel Lannung**, *Die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Aceton*. Da die Löslichkeit stark abhängt von geringen Verunreinigungen des Acetons an W. u. Methylalkohol wurde das Aceton in einem besonderen nur aus Glas bestehenden Vakuumdestillationsapp. gereinigt. Die Löslichkeit der ll. Alkalihalogenide bei 18 u. 370° wurde direkt, die der swl. durch Messung der spezif. Leitfähigkeit der gesätt. Lsgg. ermittelt unter Verwendung der nicht sehr genau bekannten Äquivalentleitfähigkeiten. Der Einfluß von W. u. Methylalkohol auf die Löslichkeit von NaCl in Aceton wurde bestimmt, hieraus kann umgekehrt aus der Löslichkeit auf die Reinheit des Lösungsm. geschlossen werden. Ein Zusatz von etwa 2,5% W. oder Methylalkohol steigert die Löslichkeit um das Doppelte. Die Eigenleitfähigkeit für reines Aceton ( $d^{18,00}_4 \text{ vac} = 0,7921_2$ ) beträgt  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  Ohm $^{-1}$ . Die Leitfähigkeit des Fluorions in Aceton bei unendlicher Verd. wird zu 96 bei 18° bestimmt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **161**. 255—68. Sept. 1932. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Kgl. tierärztl. u. landwirtsch. Hochschule.) P. L. GÜ.

**Axel Lannung**, *Der Einfluß von Wasser und Alkoholen auf die Löslichkeit von Salzen in Aceton*. Der Einfluß von W. u. Methylalkohol auf die Löslichkeit von Alkalihalogeniden (vgl. vorst. Ref.) wird näher untersucht. Die Zusätze an W. oder Alkohol konnten auf 0,2% dosiert werden. Da die Äquivalentleitfähigkeit nur wenig von geringen Mengen dieser Zusätze abhängt, kann die Zunahme der spezif. Leitfähigkeit direkt als Maß der Löslichkeit angesehen werden. Die Wrkg. des W. auf die Löslichkeit der Salze nimmt in der Reihe Fluorid  $\rightarrow$  Jodid ab. Bei den hydratbildenden Salzen steigen die Löslichkeitskurven anfangs linear, während der Hydratbildg. verlaufen sie waagrecht, da die W.-Konz. konstant bleibt. Für den weiteren Verlauf der Kurven wird eine Formel aufgestellt, die einer gleichseitigen Hyperbel entspricht. Weiter wird eine Methode zur Best. des Aktivitätskoeff. des W. in Aceton u. event. anderen organ. Lösungsmm. vorgeschlagen. Wenn man bei den hydratbildenden Salzen den Knick der Leitfähigkeits-W.-Zusatzkurve bestimmt hat, so ist der Aktivitätskoeff.  $f$  durch die Gleichung gegeben:  $N \cdot p_0 \cdot f = p_{\text{Hydrat}}$ .  $N$  = Molenbruch,  $p_0$  u.  $p$  = Dampfdruck des W. bzw. des Hydrats. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **161**. 269—78. Sept. 1932. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Kgl. tierärztl. u. landwirtsch. Hochschule.) P. L. GÜNTHER.

**Hikoroku Shōji**, *Röntgenographische Untersuchung über die Richtungsänderung von Krystallachsen während einer allotropen Umwandlung einer Substanz*. Falls man die Rotation eines Krystallgitters als ganzes außer Betracht läßt, stimmt der von NIGGLI, BAIN u. HONDA-SEKITO vorgeschlagene Mechanismus der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung des Fe mit den röntgenograph. Ergebnissen von KURDJUMOW u. SACHS überein. Durch die Umwandlung Zinkblende  $\rightarrow$  Wurtzit geht eine der Richtungen [111] der Zinkblende in die Richtung [0001] des Wurtzits über, u. bei der Umwandlung Aragonit  $\rightarrow$  Calcit hat [001] des Aragonits die Tendenz, in [111] von Calcit überzugehen. (Scient. Papers

Inst. physical chem. Res. 18. Nr. 373/375; Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 11. 99. Aug. 1932.)

SKALIKS.

**H. Käding, R. Mumbrauer und N. Riehl**, *Über die Gesetzmäßigkeiten bei isomorpher Abscheidung kleiner Substanzmengen mit kristallisierenden Salzen*. Zusammenfassende Besprechung der in C. 1930. II. 3094 u. 1931. II. 2829 referierten Arbeiten. Die von CHLOPIN (C. 1932. I. 174) gegebene Interpretation seiner Verss. entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 362—72. Sept. 1932. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. Chemie.)

P. L. GÜNTHER.

**Willi Schütze**, *Über die Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumhalogenidkristalle*. Die Unters. der Festigkeitseigg. von Schmelzflußkristallen aus KCl, KBr u. KJ für Zug senkrecht zur Würfelebene ergab Übereinstimmung mit dem für NaCl bekannten Translationsmechanismus. Die Gleitung erfolgt nach Rhombendodekaederebenen in der Richtung der Würfeldiagonale. Bei höheren Verformungsgraden finden an allen vier Salzen nichtkristallograph. Gleitungen statt. Bei den K-Salzen treten bei geringen Spannungen in polarisiertem Licht vier wohldefinierte opt. Verformungsstufen auf: lokale Gleitung, erste durchlaufende Gleitebene, Fließbeginn, stärkeres Fließen. Der Beginn oberflächlicher Translationsstreifung fällt quantitativ mit dem Fließbeginn zusammen. Verformung u. Zerreißen konnten direkt als zeitabhängige Vorgänge beobachtet werden. Die Häufigkeitsverteilung der Zerreißwerte besitzt für die K-Halogenide unschärfere Maxima, als für NaCl. Wegen der geringen Verschiedenheit der Zahlenwerte u. der Empfindlichkeit der Kohäsionsgrenzen gegenüber kleinen Beimengungsunterschieden kann ein eindeutiger Zusammenhang mit den Ioneneigg. nicht angegeben werden. (Ztschr. Physik 76. 135—50. 31/5. 1932. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Physik.)

HÜNIGER.

**Willi Schütze**, *Orientierungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumchloridkristalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß das Schubspannungsgesetz an der Streckgrenze von KCl- u. KBr-Schmelzflußkristallen für alle in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen exakt erfüllt ist. An den gleichen Vers.-Stäbchen ergibt sich die Geltung des Normalspannungsgesetzes für den Zerreißvorgang durch den Nachweis der Richtungsunabhängigkeit der statist. Gruppenbildg. der Grenznormalspannungswerte. Für Zug senkrecht zur Oktaederebene gelingt eine Bestätigung des Normalspannungsgesetzes nicht, vermutlich wegen der hier vorliegenden Behinderung n. Verformung u. Verfestigung. Die Werte der Kohäsionsgrenzen sind unabhängig von der Orientierung der Seitenflächen der Vers.-Stäbchen. (Ztschr. Physik 76. 151 bis 162. 31/5. 1932. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Physik.)

HÜNIGER.

**H. J. Gough und H. L. Cox**, *Das Verhalten von Wismuteinkristallen bei Torsionswechselbeanspruchung*. Um den Gleitvorgang u. die Ermüdungserscheinungen an Bi zu untersuchen, wurden zwei Bi-Einkristalle unter Torsionswechselbeanspruchung untersucht. Es konnten während der Verss. keine Gleitlinien beobachtet werden. Dagegen wurden in den ersten Stadien der Unters. zahlreiche Linien parallel den Zwillings Ebenen sichtbar; später trat Spaltung ein. Die Streifen erwiesen sich als Zwillingsstreifen. Als Ursache für ihr Entstehen wird das Vorhandensein von Scherspannungen in den Zwillings Ebenen angenommen. Geringe Anzeichen von Rekrystallisation wurden beobachtet. (Journ. Inst. Metals 48. 227—47. 1932. Teddington, National Physical Lab.)

HÜNIGER.

**T. E. Sterne**, *Mischkristalle in der statistischen Mechanik*. (Physical Rev. [2] 40. 133—34. 1/4. 1932. Harvard Univ.)

SKALIKS.

Alpheus W. Smith, *The elements of physics*; 3rd. ed. New York: Mc Graw-Hill 1932. (778 S.) 8°. \$ 3.75.

### A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**J. C. Slater**, *Analytische Wellenfunktionen der Atome*. (Physical Rev. [2] 40. 126—27. 1/4. 1932. Mass. Inst. of Techn.)

SKALIKS.

**Hans K. Kudar**, *Ein wellenmechanisch-klassisches Bild des Neutrons*. Das klass.-relativist. Neutronmodell wird in qualitativer Hinsicht mit wellenmechan. Vorstellungen ergänzt. Die Anwendung wellenmechan. Betrachtungen auf das Problem des Zerfalls der Neutronen wird versucht. Dadurch kann die paradoxe Eig. der primären  $\beta$ -Strahlung, d. i. die Verknüpfung kontinuierlicher Zerfallsenergie mit scharfer Zerfallswahrscheinlichkeit, verständlich gemacht werden. (Ztschr. Physik 78. 279—82. 21/9. 1932. Berlin.)

G. SCHMIDT.



**Werner Braunkbek**, *Über Massendefekt und Bindungsenergie des Neutrons*. Elektron u. Proton werden als kugelsymm. Ladungswolken mit den Radien  $r_e$  u.  $r_p$  ( $r_e > r_p$ ) u. den Massen  $m_e$  u.  $m_p$  betrachtet, das Neutron als konzentr. Überlagerung beider aufgefaßt. Aus der so gewonnenen Ladungsverteilung wird rein elektrost. das Feld, daraus die Energie u. daraus nach  $E = mc^2$  die M. des Protons berechnet. Als spezielle Beispiele wird die Ladung 1. auf einer Kugeloberfläche, 2. in konstanter Dichte innerhalb einer Kugel, u. 3. nach  $\varphi = x/(x^2 + 1)$  angesetzt. Es ergeben sich daraus die Massendefekte bei der Bldg. des Neutrons von 1.  $2m_e$ , 2.  $5/2m_e$  bzw. 3.  $3m_e$ . Die Elektronenmasse ( $m_e$ ) entspricht einer Energie von  $5,1 \cdot 10^5$  Elektronenvolt. Die Bindungsenergie des Neutrons beträgt danach 1,0—1,5 Millionen Volt, was mit den Ergebnissen von CHADWICK in Übereinstimmung steht. (Ztschr. Physik 77. 534—40. 6/8. 1932. Stuttgart, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BEUTLER.

**H. Becker und W. Bothe**, *Unterscheidung von Neutronen und  $\gamma$ -Strahlen*. Bei Beschießung leichter Elemente mit  $\alpha$ -Teilchen treten neben Protonen auch  $\gamma$ -Strahlen u. Neutronen als sekundäre Kernstrahlungen auf. Zur gleichzeitigen Messung von Neutronen u.  $\gamma$ -Strahlen kann der schon 1908 von RUTHERFORD u. GEIGER angegebene elektr. Zähler in Röhrenform verwendet werden. Durch passende Wahl des Zählrahtes läßt sich erreichen, daß bei einer gewissen Zählerspannung der Zähler nur auf  $\alpha$ -Strahlen u. Protonen, nicht aber auf  $\beta$ -Strahlen anspricht. Die Neutronen werden dadurch nachgewiesen, daß sie z. B. in Paraffin Protonen auslösen, während die  $\gamma$ -Strahlen nur Elektronen erzeugen. Der Zähler wird daher mit leitend gemachtem Paraffin ausgekleidet. Die Meßreihen ergeben, daß die Neutronen, welche in Be durch Po- $\alpha$ -Strahlen ausgelöst werden, durch 3 cm Pb nur wenig ( $20 \pm 10\%$ ) geschwächt werden. Von der  $\gamma$ -Strahlung des Be geht durch 3 cm Pb noch mehr als 50% hindurch. Die Ausschläge, welche die Gesamtstrahlung des Be im paraffinierten Zähler bei erhöhter Zählerspannung hervorruft, sind fast ausschließlich durch die  $\gamma$ -Strahlen verursacht, nur etwa 5% entfallen auf die Neutronen. (Naturwiss. 20. 757—58. 7/10. 1932. Gießen, Univ.) G. SCHMIDT.

**H. Jones**, *Die Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen und freien Elektronen in Metallen*. Die Wechselwrgg. zwischen Gitterschwingungen u. dem Elektronensystem eines Metalls in therm. Gleichgewicht werden betrachtet u. ihr Einfluß auf die spezif. Wärme der Elektronen berechnet. Die so erhaltene Temp.-Abhängigkeit der spezif. Wärme der Elektronen wird mit der Temp.-Abhängigkeit des THOMSON-Koeff. verglichen. Bei Ag u. Cu besteht gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment; insbesondere ergibt sich die Verschiebung des Minimums der spezif. Wärme nach tieferen Temp. mit abnehmender charakterist. Temp. Der rasche Anstieg bei noch tieferen Temp. sowie besonders das darauffolgende rasche Abfallen auf 0 wird durch die zu einfache Theorie nicht gegeben. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 28. 367—85. 30/7. 1932. Univ. of Bristol, Trinity Coll., Wills Physical Lab.) LOR.

**Philip M. Morse**, *Quantenmechanik der Stoßprozesse*. II. (I. vgl. CONDON u. MORSE, C. 1931. I. 3088.) Die allgemeinen Methoden der Wellenmechanik zur Behandlung von Stoßproblemen werden diskutiert u. angewendet auf die Spezialfälle: Streuung im symm. Zentralfeld (elast. Stöße mit Richtungsänderung; RAMSAUER-Effekt, Winkelabhängigkeit,  $\alpha$ -Strahlenstreuung); Stöße, bei denen ein Teilchen auf Kosten der kinet. Energie in höheren Quantenzustand versetzt wird (Stöße erster Art, Anregung, Ionisierung u. deren Ausbeute), u. Stöße, bei denen ein Teilchen in niedrigeren Quantenzustand übergeht, u. das andere den seinen beibehält oder erhöht (Stöße zweiter Art u. deren Wirkungsquerschnitt). (Rev. modern Physics 4. 577—634. Juli 1932. Massachusetts Inst. of Technol.) BEUTLER.

**E. L. Hill**, *Quantenmechanik und Optik*. (Physics 3. 120—22. Aug. 1932.) SKAL.

**M. Knoll und E. Ruska**, *Das Elektronenmikroskop*. Die wichtigsten elektronenopt. Abbildungssysteme u. ihre Eignung für die vergrößerte Abbildung elektronenemittierender Objekte werden diskutiert. Die Ausführung magnet. Linsen u. ein magnet. Elektronenmikroskop mit k. Kathode für schnelle Elektronen werden beschrieben u. es wird an Hand von elektronenmkr. u. lichtmkr. Abbildungen eines feinen Drahtnetzes die opt. Gleichwertigkeit der beiden Methoden gezeigt. Betrachtungen über das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops u. über die Verwendung von Magnetspulen für die Abbildung mit Ionenstrahlen beschließen die Arbeit. (Ztschr. Physik 78. 318—39. 4/10. 1932. Berlin, Hochspann.-Lab. d. Techn. Hochschule.) BRÜCHE.

**M. Knoll, F. G. Houtermans und W. Schulze**, *Untersuchung der Emissionsverteilung an Glühkathoden mit dem magnetischen Elektronenmikroskop*. Es wird eine

Ausführungsform des magnet. Elektronenmikroskops (vgl. vorst. Ref.) zur Untersuchung von Substanzen angeben. (Mit dem Instrument wird die Emissionsverteilung nach verschiedenen Verfahren aufgebracht Oxydsubstanz u. verschieden behandelte Oxydkathoden untersucht. Es wird an Hand von Aufnahmen gezeigt, daß an Stellen starker Emission negative Raumladung vor der Kathode unmittelbar zu beobachten ist. Die hierbei auftretenden Erscheinungen werden gedeutet u. einige der sich ergebenden Folgerungen für die Charakteristik von Oxydkathoden besprochen. (Ztschr. Physik **78**. 340—62. 4/10. 1932. Berlin, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) BRÜCHE.)

**E. Brüche**, *Biegsame Elektronenstrahlen*. Ein Elektronenbündel wurde bei etwa  $5/_{100}$  mm Wasserstoffdruck ohne Intensitätsverlust durch ein gerades Metallröhrchen von 30 mm Länge u. 2,5 mm lichtigem Durchmesser geführt. Das Metallröhrchen ließ sich über 90° biegen, ohne daß der Elektronenfluß durch das Röhrchen merklich verringert wurde. Die Erscheinungen werden diskutiert, u. es wird auf das Vorhandensein eines den Elektronenstrahl zusammenhaltenden Potentialunterschiedes von der Größenordnung 10 V. zwischen Strahlachse u. Metallwand geschlossen. (Ztschr. Physik **78**. 177—95. 21/9. 1932. Berlin-Reinickendorf, AEG.-Forsch.-Inst.) BRÜCHE.

**S. Tolansky**, *Die Kernmomente der leichteren Elemente*. Die  $g(I)$ -Faktoren der ungeradzahligen Atome zwischen Na (23) u. Mn (55) gehen durch ein Minimum, das annähernd bei 37 liegt. Dies Minimum ist wahrscheinlich mit dem Aufbauprozeß der Kerne verbunden u. stellt einen Beweis für die Existenz der Protonen dar. — Weiter zeigt Vf. einen Zusammenhang zwischen Kernspin u. Massendefekt. Die Atome, die auf der Kurve der großen positiven Massendefekte liegen, besitzen einen Kernspin, während die Atome auf der Kurve kleiner Massendefekte den Kernspin 0 haben. Vermutlich haben Li<sup>6</sup> u. B<sup>10</sup> mit einem Kernspin 1 sehr kleine  $g(I)$ -Faktoren. Anscheinend erzeugen die Protonen, die am meisten zum positiven Massendefekt beitragen, den Kernspin. In einer Bahnbewegungstheorie (vgl. C. **1932**. I. 2426) würde man erwarten, daß diese Protonen zu unvollkommen aufgefüllten Protonenschalen im Kern gehören; die Kernspinprotonen sind locker gebunden. (Ztschr. Physik **78**. 71—73. 8/9. 1932. South Kensington, London, Imperial Coll. of Science.) LORENZ.

**S. Tolansky**, *Magnetische Kernmomente*. (Vgl. vorst. Ref.)  $\alpha$ -Teilchen, Neutronen u. Protonen sind die Bausteine der Atomkerne. Möglicherweise tragen Neutronen u. Protonen zum Kernspin bei. Wenn der spin- $g$ -Faktor des Neutrons stark von dem des Protons abweicht, können anomale  $g(I)$ -Faktoren entstehen. Dies kann die Beobachtungen von MC LENNAN, MC LAY u. CRAWFORD (C. **1932**. I. 2430) erklären, reicht aber zur Erklärung der zu kleinen  $g(I)$ -Faktoren, wie sie vom Vf. (C. **1932**. I. 2426) bei den leichteren Elementen gefunden wurden, nicht aus; hier dürfte außerdem eine Bahnbewegung der Protonen angenommen werden müssen. (Nature **130**. 402 bis 403. 10/9. 1932. South Kensington, London, Imperial Coll. of Science.) LORENZ.

**F. Rasetti**, *Über die Anregung von Neutronen in Beryllium*. Be sendet bei Beschießung mit  $\alpha$ -Teilchen neben der Neutronenstrahlung auch noch eine  $\gamma$ -Strahlung aus. Zur Prüfung der Frage, ob die Anregung von Neutronen u.  $\gamma$ -Strahlen in Be demselben Zertrümmerungsprozeß zuzuschreiben ist, oder ob es sich um 2 getrennte Prozesse handelt, wird die Anregung der Neutronen u.  $\gamma$ -Strahlen als Funktion der einfallenden  $\alpha$ -Teilchen untersucht. Da die Anregungskurve für die  $\gamma$ -Strahlung bereits vorliegt, beschränkt sich die Arbeit des Vfs. auf die Anregungskurve für Neutronen. Als Meßapp. wurde eine zylinderförmige Ionisationskammer gewählt, die mit CH<sub>4</sub> bei Atmosphärendruck gefüllt war, u. deren innere Wand mit Paraffin bedeckt war. Die natürliche Aktivität des App. betrug etwa 8 Ionen pro Sek. pro ccm. Durch Wrkg. der Neutronen wurden bei unverkürzter  $\alpha$ -Reichweite im Mittel noch etwa 10 Ionen pro Sek. u. ccm erzeugt. Die Po- $\gamma$ -Strahlen verursachten nur etwa 1 Ion. Die Intensität des Po-Präparats betrug 14 Millicuries. Das Be war in unmittelbarer Nähe der Ionisationskammer angeordnet. Insgesamt wurden 10 Meßreihen aufgenommen. Als Ergebnis wird die Ionisation in Abhängigkeit von den mittleren  $\alpha$ -Reichweiten angegeben. Die Anregungsfunktion weist ein Maximum bei 12 mm, ein Minimum bei 17 mm Reichweite auf. Die hier erhaltene Kurve ist der Anregungskurve für die Be- $\gamma$ -Strahlen ähnlich, nur ist die ganze letztere Kurve etwas nach größeren Reichweiten hin verschoben. Aus dem parallelen Verlauf kann geschlossen werden, daß  $\gamma$ -Strahlen u. Neutronen bei demselben Prozeß emittiert werden. (Ztschr. Physik **78**. 165—68. 21/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, physikal.-radioakt. Abteilung.) G. SCHMIDT.

**E. Stahel und K. Ketelaar**, *Wechselwirkung von Gammastrahlen und Atomkernen*.



Zur Erklärung des Absorptionsmechanismus von  $\gamma$ -Strahlen mit Elektronen u. Atomkernen haben Verss. mit der Zählmethode ergeben, daß die durch RaC- $\gamma$ -Strahlung in Pb erzeugte Streustrahlung ungefähr dieselbe Durchdringungsfähigkeit hat wie die starkgefilterte Primärstrahlung, daß somit die Kernstreuung ohne Wellenlängenänderung stattfindet. Durch Ionisationsmessungen ist gezeigt worden, daß die Streustrahlung eine bedeutend größere Wellenlänge hat u. als ein Kernanregungseffekt aufzufassen ist. Zur Erklärung der Diskrepanz werden neue Messungen mit Ra mit einer Ionisationsmethode ausgeführt. Durch den Vergleich der Streuintensitäten von Fe u. Pb (Ablenkungswinkel 125°) wird gefunden, daß beim Pb tatsächlich neben der gewöhnlichen sehr weichen COMPTONSchen Streustrahlung auch eine solche mit größerem Durchdringungsvermögen auftritt, daß dieselbe aber doch bedeutend weicher ist als die Primärstrahlung. Ihre mittlere Wellenlänge beträgt etwa 20 X-Einheiten. (Helv. phys. Acta 5. 299—300. 1932. Brüssel.) G. SCHMIDT.

**E. Stäbel und W. Johner**, *Über die Gammastrahlung des Radiums*. Die  $\alpha$ -Strahlung einiger radioakt. Körper wie ThC, RaTh, Ra usw. wird von einer  $\gamma$ -Strahlung begleitet. Nach der GAMOWSchen Theorie kann das  $\alpha$ -Teilchen den Atomkern entweder mit seiner n. Energie verlassen, oder aber mit einer um einen bestimmten Betrag verringerten Energie. Die Energiedifferenz der n. u. der unternormalen  $\alpha$ -Teilchen muß gleich sein der Energie des den Zerfall begleitenden  $\gamma$ -Strahls. Die Zahl der unternormalen  $\alpha$ -Teilchen muß gleich sein der Zahl der gleichzeitig ausgestrahlten  $\gamma$ -Quanten. Die letzte Annahme kann im Falle des Ra geprüft werden, da Ra  $\gamma$ -Strahlen einer einzigen Wellenlänge aussendet (Energie 188,5 eKV). Durch Ionisationsmessungen (heizbare Methyljod-Ionisationskammer) wird die Zahl der vom Ra ausgesandten  $\gamma$ -Quanten bestimmt u. zu etwa 1,3% gefunden. Nach früheren Unterss. beträgt die Zahl der gleichzeitig ausgesandten (von der  $\gamma$ -Strahlung angeregten) sekundären  $\beta$ -Strahlen 5%. Daraus folgt, daß auf 100 zerfallende Ra-Atome etwa 6,3  $\gamma$ -Quanten ausgesandt werden, wovon 5 das Atom in Form von sekundären  $\beta$ -Strahlen, 1,3 in Form von  $\gamma$ -Strahlen verlassen. (Helv. phys. Acta 5. 310—11. 1932. Brüssel.) G. SCHMIDT.

**Toshinosuke Muto**, *Photoelektrischer Effekt der  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Elektronen für  $\gamma$ -Strahlen*. Die von SAUTER (C. 1932. I. 644) für die K-Elektronen verwendete Methode (relativist. Behandlung nach der DIRACschen Theorie) wird auf die aus den  $L_{II}$ - u.  $L_{III}$ -Niveaus ausgelösten Photoelektronen angewandt. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. 249—98. Juli 1932.) SKALIKS.

**J. S. Rogers**, *Die photographische Messung der Absorptionskoeffizienten der  $\gamma$ -Strahlen von Ra (B + C)*. In Fortsetzung früherer Verss. des Vfs. (C. 1931. I. 2010), wo die photograph. Wrkg. der  $\gamma$ -Strahlung untersucht wurde, wird die Absorption der  $\gamma$ -Strahlen von Ra (B + C), die durch 1,6 cm Pb gefiltert wurde, mit einer photograph. Methode bestimmt. Mit dem Pb-Filter ist die Absorption exponentiell. Die Genauigkeit der Methode hängt von der Gleichförmigkeit der photograph. Emulsion ab, u. wurde im allgemeinen als gut befunden. Insgesamt wurden die Absorptionskoeff. von 22 Elementen für die  $\gamma$ -Strahlen von Ra (B + C) gemessen. Für Elemente bis zur Kernladungszahl 30 ist die Absorption pro Elektron konstant in Übereinstimmung mit der KLEIN-NISHINA-Formel, u. hat den Wert von  $1,56 \cdot 10^{-25}$ , was einer Wellenlänge von 7 X-Einheiten entspricht. Für Elemente mit einer Kernladungszahl größer als 30 wächst die Absorption pro Elektron kontinuierlich mit der Kernladungszahl Z u. beläuft sich auf  $1,56 \cdot 10^{-25} + 7,1 \cdot 10^{-32} \cdot Z^3$ . Die Extraabsorption für die schwereren Elemente wird einem photoelektr. Effekt zugeschrieben. Bei der Berechnung der Veränderung der Absorption pro Elektron mit der Wellenlänge muß der KLEIN-NISHINA-sowie der photoelektr. Anteil getrennt behandelt werden. (Proceed. physical Soc., London 44. 349—67. 1/5. 1932. Melbourne, Univ.) G. SCHMIDT.

**Newell S. Gingrich**, *Die Abhängigkeit der Ionisation durch die  $\gamma$ -Strahlen von Druck und Temperatur*. Unter der Annahme, daß bei Messungen der Variation des Ionenstromes mit dem Druck ein Sättigungsmangel bei höheren Drucken auftritt, haben COMPTON, BENNETT u. STEARNS (C. 1932. II. 664) eine Gleichung abgeleitet, die die Ionisation mit der Dichte u. der Temp. verbindet. Außerdem wird eine Formel für den Temp.-Koeff. der Ionisation aufgestellt. Zur Prüfung der Theorie wird eine zylindr. Stahlkammer benutzt, die von einem W.- bzw. Glycerinbad umgeben ist. Als Meßinstrument diente ein LINDEMANN-Elektrometer. Als Ergebnisse werden die Werte des Temp.-Koeff. bei verschiedenen Drucken angeführt, wenn das Temp.-Gebiet 8—38° betrug. Weiterhin wird der Ionenstrom als eine Funktion der Temp. zwischen Zimmertemp. u. 160° angegeben. Der beobachtete u. berechnete Kurvenverlauf stimmt

nur im Falle von 60 at-Druck überein, dagegen nicht bei 20 oder 40 at. Die Ergebnisse des Vfs. bestätigen nicht die von BROXON (C. 1931. II. 816) gezogenen Schlußfolgerungen, daß die Variation der Ionisation mit der Temp. größer bei höheren Temp. ist, sondern lassen erkennen, daß der Temp.-Effekt größer ist bei hohen Drucken als bei kleinen Drucken. (Physical Rev. [2] 41. 679—81. Sept. 1932. Massachusetts Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

**H. Zanstra** und **J. Clay**, *Eine Bemerkung über die Eriksonschen Messungen der Ionisation durch  $\gamma$ -Strahlen bei verschiedenen Drucken und Spannungen.* Im Anschluß an die Arbeit von BOWEN (C. 1932. II. 1885) über die Messung der Ionisation durch  $\gamma$ -Strahlen bei Drucken von 1—93 at u. Spannungen von 1,55—1009 V pro cm weisen Vff. auf die bereits von ERIKSON (Physical Rev. 27 [1908]. 473) durchgeführten Messungen hin, wo der Einfluß der Druckvariation, sowie der Temp. bei einem Druck von 200 at in CO<sub>2</sub> bestimmt wurde. (Physical Rev. [2] 41. 679. Sept. 1932. Amsterdam.) G. SCHMIDT.

**George C. Laurence**, *Eine  $\gamma$ -Strahlionisationskammer.* VI. beschreibt eine  $\gamma$ -Strahlionisationskammer mit einem zusätzlichen LINDEMANN-Elektrometergehäuse. Das LINDEMANN-Elektrometer befindet sich in einem Messinggefäß, das evakuiert wird. Die Empfindlichkeit der Skalenteile pro Sek. für eine vorgegebene Strahlung ist etwa die gleiche wie die eines guten Goldblattelektroskops. Der Vorteil besteht in der großen effektiven Skalenzahl, die von Nutzen ist beim Anwachsen der Spannung, so daß prakt. weniger Ablesungen längerer Dauer wie beim Goldblattelektroskop erforderlich sind. (Canadian Journ. Res. 7. 103—05. Juli 1932. Ottawa.) G. SCHMIDT.

**Arthur H. Compton**, *Fortschritte der Höhenstrahlungsbeobachtung.* (Vgl. C. 1932. II. 1750.) Die Ergebnisse der Intensitätsmessungen der Höhenstrahlung an verschiedenen Beobachtungsorten (unter anderem Australien, Panama u. Peru) bestätigen die Annahme des Vfs., daß die Intensität der Höhenstrahlung in Höhe des Meeresspiegels größer wird, je weiter man sich dem Äquator nähert. Die erhaltenen Werte können befriedigend ausgedrückt werden als eine Funktion der Inklination des erdmagnet. Feldes. Mehrere Meßreihen sind an verschiedenen Orten unternommen worden, um den Intensitätszuwachs mit der Höhe festzustellen. An der höchsten Stelle, einem Barometerdruck von 376 mm entsprechend, betrug die Intensität der Höhenstrahlung 9,5 Ionen pro cc m u. Sek. durch 2,5 cm Cu u. 5,0 cm Pb. Weitere Messungen über die tägliche Veränderung der Höhenstrahlung in Höhen von 4930 m ergeben, daß die durchschnittliche Intensität zwischen 10 u. 4 Uhr am Tage um  $1,6 \pm 0,8\%$  größer ist, als zwischen 10—4 Uhr nachts. Während der Messungen sind einige plötzliche Stromstöße aufgetreten, die von 3—7  $\cdot 10^8$  Ionenpaare herrühren. Durch die plötzlichen Stromstöße wird das Freiwerden einer Energie von  $0,9$ — $2 \cdot 10^8$  e-V innerhalb der Kammer angezeigt. Es scheint, daß diese Stromstöße häufiger sind in größeren, als in geringen Höhen. (Physical Rev. [2] 41. 681—82. Sept. 1932. Chicago. Univ.) G. SCHMIDT.

**Thomas H. Johnson** und **J. C. Street**, *Die Veränderung der Höhenstrahlungsintensität mit dem Azimut.* Es wird die Intensität der Höhenstrahlung unter einem Winkel von 30° mit der Senkrechten im magnet. Nord-, Süd-, Ost- u. Westazimut gemessen. Zum Nachweis werden 3 GEIGER-MÜLLER-Zähler benutzt, deren Achsen waagrecht u. senkrecht zu der Beobachtungsrichtung angeordnet sind. Es werden die dreifachen Koinzidenzen registriert. Die Resultate zeigen, daß die Intensität die gleiche ist im Ost- u. Westazimut, aber daß die Höhenstrahlen um 5—10% intensiver sind im magnet. Meridian, als senkrecht zu ihm. Eine größere Intensität gegen Süden als gegen Norden ist ebenfalls wahrscheinlich. (Physical Rev. [2] 41. 690. Sept. 1932. FRANKLIN Inst.) G. SCHMIDT.

**Ross Gunn**, *Tägliche Veränderung der Höhenstrahlung und Erdmagnetismus.* Frühere Arbeiten (vgl. unter anderem C. 1932. II. 1750) haben gezeigt, daß die Intensitäten der weichen Komponenten der durchdringenden Strahlung mit der magnet. Breite u. mit der Sonnenhöhe zunehmen. Im Anschluß an Verss. mit der WILSON-Kammer über die magnet. Ablenkung von Bahnen mit  $10^8$  e-V wird nachgewiesen, daß die tägliche Veränderung der Höhenstrahlungsintensität eine notwendige Folge der Ablenkbarkeit der ionisierenden Teilchen durch das erdmagnet. Feld ist. Außerdem ist der Einfluß der Richtung des erdmagnet. Feldes auf die tägliche Variation untersucht worden. Der Diamagnetismus in den ionisierten Gebieten der oberen Atmosphäre verzerrt das erdmagnet. Feld in der gleichen Weise, wie das sonnenmagnet. Feld verzerrt ist. Endlich wird gezeigt, daß die Asymmetrie des erdmagnet. Feldes Verände-



rungen der Höhenstrahlungsintensität mit der geograph. Länge u. mit der Jahreszeit hervorrufen kann. (Physical Rev. [2] **41**. 683. Sept. 1932. Washington, Naval Research Lab.)

G. SCHMIDT.

**Bernhard Gross**, *Zur Druckabhängigkeit der Ionisation durch Ultrastrahlung*. Vf. gibt unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Ionenkonstanten u. unter Einbeziehung der allgemeinen räumlichen Wiedervereinigung auf Grund der JAFFÉ'schen Theorie eine Gleichung für den Verlauf des Ionisationsstromes bei hohen Drucken an. Aus der Übereinstimmung der berechneten Werte mit der Erfahrung kann geschlossen werden, daß die Annahmen des Vfs. in erster Annäherung zutreffen. (Ztschr. Physik **78**. 271—78. 21/9. 1932. Stuttgart, Techn. Hochschul.)

G. SCHMIDT.

**H. J. J. Braddick**, *Einige Versuche über Kaliumionen in Kaliumdampf*. Die Verss. von DITCHEBURN u. ARNOT (C. **1930**. I. 2695) ergeben, daß sich beim Durchgang von  $K^+$ -Ionen durch K-Dampf  $K_2^+$ -Ionen bilden. Vf. untersucht diesen Vorgang nach einer unabhängigen Methode;  $K^+$ -Ionen eines KUNSMAN-Drahtes werden in einen K-Dampfstrahl beschleunigt u. die Energieverteilung der austretenden Ionen wird auf drei Arten (Gegenschalten eines verzögernden Potentials, elektrostat. u. magnet. Ablenkung) untersucht. Die Verss. mit den beiden ersten Anordnungen ergeben, daß die Anlagerung eines Ions größerer Geschwindigkeit (100—200 V. beschleunigende Spannung) an ein K-Atom nicht oder nur selten vorkommt; möglicherweise bilden sich  $K_2^+$ -Ionen durch Anlagerung von langsamen  $K^+$ -Ionen (einige Volt) an K-Atome. Auch die mit der dritten Anordnung gefundenen  $K_2^+$ -Ionen lassen sich nur so erklären, da sie das ganze Potentialgefälle durchlaufen haben, also an oder nahe der Oberfläche des KUNSMAN-Drahtes entstanden sind, wo die  $K^+$ -Ionen nur geringe Geschwindigkeit besitzen. Die  $K_2^+$ -Ionen werden auch gefunden, wenn der K-Dampfstrahl abgestellt wird; dies deutet darauf hin, daß sie von einer Schicht adsorbierten K auf der Oberfläche des KUNSMAN-Drahtes ausgehen. Die  $K_2^+$ -Ionen können als solche aus der adsorbierten Schicht verdampfen oder sich beim Zusammenreffen eines  $K^+$ -Ions des KUNSMAN-Drahtes mit einem K-Atom in der Nähe der Oberfläche bilden. Beide Annahmen können nicht erklären, warum das Verhältnis  $K_2^+/K^+$  von der Temp. unabhängig ist, wofür Hilfsmaßnahmen gemacht werden müssen. — DITCHEBURN u. ARNOT (l. c.) beobachteten  $K_2^+$ -Ionen nur bei Ggw. von K-Dampf; trotzdem nimmt Vf. an, daß die Bldg. der  $K_2^+$ -Ionen bei beiden Unterrs. in der gleichen Weise erfolgt. (Philos. Magazine [7] **14**. 450—64. Sept. 1932. Dublin, Trinity Coll., Dept. of Phys.)

LORENZ.

**W. Ehrenberg** und **K. Schäfer**, *Nachtrag zu dem Bericht über Atomfaktoren*. (Vgl. C. **1932**. I. 1873.) (Physikal. Ztschr. **33**. 575—76. 1/8. 1932. Stuttgart, Physikal. Inst. u. Röntgenlab.)

SKALIKS.

**H. Richter**, *Streuung von Röntgenstrahlen am Chlor*. GAJEWSKI (C. **1932**. I. 1874) hat gezeigt, daß sogar Moll. mit nur zwei Atomen, wie  $N_2$  u.  $O_2$ , noch gut erkennbare Interferenzen liefern. Eine Unterrs. am  $Cl_2$  müßte infolge der größeren Elektronenkonz. diese Interferenzerscheinung noch weit deutlicher zeigen. Die Werte des Atomformfaktors können aus der allgemeinen Streukurve von THOMAS-FERMI u. ferner nach der Methode von HARTREE gewonnen werden. Die Vers.-Anordnung ist bis auf die Gaszelle genau die gleiche, die BEWILOGUA (C. **1931**. I. 2970) benutzt hat. — Es zeigt sich, daß die nach den HARTREE'schen Rechnungen gewonnene Näherung sich dem wirklichen Verlauf der Streukurve recht gut anpaßt, während die THOMAS-FERMI-Näherung einiges zu wünschen übrig läßt. (Physikal. Ztschr. **33**. 587—88. 1/8. 1932.)

SKALIKS.

**G. E. M. Jauncey** und **G. G. Harvey**, *Temperatur und der Comptoneffekt von Sylvin*. Nach der Theorie der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen durch Einzelkristalle ist zu erwarten, daß das Verhältnis der Intensität der kohärenten Streuung zur Intensität der Totalstreuung bei einem gegebenen Winkel eine Funktion der Temp. ist. — Röntgenstrahlen der Wellenlänge 0,40 Å wurden an Sylvin bei 300 u. bei 90° K gestreut. In den Primärstrahl bzw. in den gestreuten Strahl wurde ein Absorber aus Al eingeführt, u. aus den beiden gemessenen Absorptionskoeff. wurde das oben angegebene Verhältnis bestimmt. Der Wert des Verhältnisses wird größer, wenn die Temp. sinkt. (Physical Rev. [2] **40**. 329—34. 1/5. 1932. St. Louis, Washington Univ.)

SKALIKS.

**Paul R. Gleason**, *Eine neue Methode zur Messung von Röntgenstrahlintensitäten mit Hilfe einer Photozelle*. Die Empfindlichkeit einer WESTON-Photonzelle für Röntgenstrahlen wird untersucht. Sie ist für Röntgenstrahlen brauchbar, wenn sie

vor elektrost. Störungen genügend abgeschirmt wird. Absorptionsmessungen ergaben ihre Empfindlichkeit für alle Wellenlängen einer mit 70000 Volt u. 30 mA betriebenen COOLIDGE-Röhre mit W-Antikathode. In 44 cm Entfernung von der Röhre u. wenn sich nur ein Blatt schwarzes Papier im Strahlengang befand, wurde ein Photostrom von  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Amp. erhalten; wenn das übliche Glasfenster eingesetzt war, betrug der Strom  $1,0 \cdot 10^{-6}$  Amp. (Physical Rev. [2] 40. 134. 1/4. 1932. Colgate Univ.) SKALIKS.

**M. A. El-Sherbini**, *Dreidimensionale periodische Bahnen im Felde eines nicht neutralen Atoms*. Die Bedingungen für die Existenz von period. Bahnen für eine relativ schwache Dublettaufspaltung werden aufgestellt. Es wird gezeigt, daß dann eine 3-fach unendliche Mannigfaltigkeit von Bahnen existiert (Quantenzahlen  $k$ ,  $m$  u.  $n$  von 1 bis  $\infty$ ). (Philos. Magazine [7] 14. 304—10. Aug. 1932. The Egyptian Univ.) BEUTL.

**G. Breit**, *Quantentheorie der Dispersion*. Das elektromagnet. Feld wird mit Hilfe von HAMILTON-Funktionen behandelt, u. aus der Strahlungsgleichung zunächst korrespondenzmäßig die Dispersionsformel abgeleitet. Dann werden diese Gleichungen aus der SCHRÖDINGERSchen u. HEISENBERGSchen u. schließlich aus der DIRACschen Theorie gewonnen. (Rev. modern Physics 4. 504—76. Juli 1932. New York, Univ., u. CARNEGIE Inst. of Washington.) BEUTLER.

**S. A. Korff** und **G. Breit**, *Optische Dispersion*. Die früheren Theorien der Dispersion, d. h. des Verlaufs des Brechungsindex mit der Wellenlänge, werden angegeben, dann die Vorstellungen der klass. Theorie (Formeln von MAXWELL u. von LORENTZ) abgeleitet, schließlich die quantentheoret. Gleichungen (Formeln von LADENBURG u. KRAMERS) entwickelt. Die anomale Dispersion in der Nähe von Absorptionsstellen wird besonders behandelt. Die experimentellen Methoden sind beschrieben; in Tafeln sind die Gleichungen für den Dispersionsverlauf in Gasen, in  $H_2O$  u. organ. Fl., in Quarz, Flußspat, Steinsalz u. Sylvin, auch für einige Metalle aufgeführt. Besondere Tabellen geben die Dispersion in Metalldämpfen u. die  $f$ -Werte einiger Absorptionslinien von H, He, Li, Na, Rb, Cs; Ca, Sr, Ba; Cd, Zn u. Hg wieder. Auch die Lebensdauern der betreffenden angeregten Zustände sind verzeichnet. Ausführliche Literaturangabe. (Rev. modern Physics 4. 471—503. Juli 1932. Mount Wilson Observ. u. New York, Univ.) BEUTLER.

**Wilhelm Schütz**, *Über die Magnetrotation zwischen den Zeemankomponenten*. Das Licht eines GEISZLER-Rohres mit Na wird durch die durchbohrten Polschuhe eines Elektromagneten longitudinal zum Feld geleitet, u. auf den Spalt eines Glastechnographen mittlerer Dispersion abgebildet. Zwischen den Polschuhen befindet sich ein Glasgefäß mit Na-Dampf von variabler Temp.; Feldstärke bis 11 000 Gauss. In der Nähe von Absorptionslinien findet in Metalldämpfen eine Drehung der Polarisationsebene statt; innerhalb der Aufspaltung der ZEEMAN-Komponenten der Linie wird nach der Theorie von VOIGT die Drehung negativ u. zeigt nur geringen Gang mit der Wellenlänge. Die Rechnung wird für den anomalen ZEEMAN-Effekt der D-Linien durchgeführt. Die Messung erfolgt mittels NICOL u. WOLLASTON-Platte visuell oder photograph.-photometr. durch Best. des Drehwinkels des D-Lichtes. Das Verhältnis der  $f$ -Werte beider D-Linien wird zu 2,07 gemessen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Methoden. Die Abweichung des Wertes von H. M. HANSEN (1914), der nach der gleichen Methode arbeitete, wird durch einen dort vorliegenden Rechenfehler gedeutet. (Ztschr. Physik 77. 437—45. 6/8. 1932. München, Physikal. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**A. F. Stevenson**, *Mittlere Lebensdauer der niedrigsten metastabilen Zustände des neutralen Sauerstoffs und Intensitäten der dort entstehenden Linien*. Nach wellenmechan. Ansätzen werden die Übergangswahrscheinlichkeiten für die tiefsten Terme des O-Atoms berechnet. Dazu wird vom O III-Spektrum mit 2  $p$ -Elektronen die Berechnung auf das O I-Spektrum mit 2 Lücken in der  $p^6$ -Schale übertragen, indem (nach HEISENBERG) lediglich ein anderes Zentralkraftfeld angenommen wird. Es resultieren für die Quadrupolübergänge  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3P_{2,1,0}$  die relativen Intensitäten (in Klammern) der Linien: 6300 Å (3), 6364 Å (1), 6391 Å ( $4 \cdot 10^{-4}$ ), u. vom Term  ${}^1S_0$  aus wieder relativ zueinander:  ${}^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$  5577 Å (1),  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$  ( $10^{-7}$ ),  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$  ( $2 \cdot 10^{-3}$ ),  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$  (0). Ferner ist:  ${}^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$  im Verhältnis zu  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3P_2 = 1400:1$ ; mittlere Lebensdauer des  ${}^1S_0$ -Terms = 0,02 sec, des  ${}^1D_2$ -Terms = 100 sec. Die Ergebnisse werden mit den experimentellen Befunden der Linienintensitäten in kosm. u. Laboratoriumslichtquellen verglichen. (Nature 130. 131. 23/7. 1932. Univ. of Toronto, Dept. of Appl. Mathem.) BEUTLER.

**Nils Ryde**, *Über den Starkeffekt im Argonspektrum*. (Ausführliche Arbeit von



C. 1932. II. 669.) Im LO SURDO-Rohr werden Feldstärken bis 115 000 V/cm angewendet, u. 150 vom Feld beeinflusste Linien zwischen 8000—4200 Å gemessen (Aufspaltung in polarisierte Komponenten). Im Vergleich zum Ne-Spektrum ist im Ar der Feldeinfluß an den *d*-Termen kleiner, an den *s*-Termen größer; einige *s*-Terme im Ar zeigen größere Verschiebungen als die *d*-Terme gleicher Hauptquantenzahl. Zahlreiche Abbildungen u. Tabellen. Die Terme werden im Feld nach kleineren Wellenzahlen zu verschoben, lediglich 3 Terme zu größeren. Neue Kombinationslinien werden nicht gefunden. Die Ar<sup>+</sup>-Linien zeigen keine Feldbeeinflussung. (Ztschr. Physik 77. 515—27. 6/8. 1932. Lund, Fysiska Inst.)

BEUTLER.

T. L. de Bruin, *Über das zweite Funkenspektrum des Neons, Ne III.* (Vgl. C. 1931. II. 1249.) Das Funkenspektrum des Ne wird in einer Röhre mittels kondensierter Entladung erzeugt, u. end-on im HILGER-E 1-Quarzspektrographen aufgenommen. Die stärksten Linien des Ne<sup>++</sup> liegen bei: 2678 Å (Dublett), 2613 (Komplex-Triplett), 2590 (Triplett), 2412 (5 Linien) u. 2160 Å (Komplex-Triplett). Diese werden eingeordnet; in einer Tabelle werden ca. 90 Linien zwischen 2825 u. 2086 Å mit Zuordnung aufgeführt, die dem Triplett- oder dem Quintettsystem angehören. Daraus werden 49 Terme bestimmt, deren Aufstellung aus den isoelekt. Konfigurationen O I, F II u. Ne III mit Hilfe des Gesetzes der irregulären Dubletts vorgenommen wurde. Singuletterme wurden noch nicht gefunden. Ca. 50 noch nicht identifizierte Linien zwischen 2900 u. 2060 Å werden angegeben. Zahlreiche Aufnahmen u. Photometerkurven sind reproduziert. (Ztschr. Physik 77. 505—14. 6/8. 1932. Amsterdam, Inst. „Physica“ d. Univ.)

BEUTLER.

E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein, *Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit <sup>2</sup>P—<sup>1</sup>S des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen.* Als Vergleichslichtquellen werden eine Hg-Lampe (grüne Linie) u. eine W-Bandlampe absol. geeicht u. durch photograph. Photometrie mit einer BUNSEN-Flamme verglichen, in der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zerstäubt ist, oder in der sich zahlreiche Boraxperlen befinden. Die Konz. des Na in der Flamme wird aus der zerstäubten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Menge oder der verdampften Boraxmenge berechnet; die Strömungsgeschwindigkeit in der Flamme ergibt sich aus Durchmesser u. Gasmenge, wird auch im rotierenden Spiegel an hineingeführten Kohleteilchen gemessen. Der Vergleich der Absorption der Flamme mit Na-Dampf in einem geheizten Glasgefäß zeigt, daß nur 12,6% der zugeführten Na-Menge als Atome in der Flamme frei enthalten sind, was der geringen Verdampfungsgeschwindigkeit der verstäubten Flüssigkeitströpfchen zugeschrieben wird. Die Flammentemp. wird aus der „Umkehr“ der *D*-Linienabsorption gemessen. — Die Intensitäten der *D*-Linien verhalten sich wie 2,1: 1, die Selbstumkehr ist also infolge der großen DOPLER-Breite vermieden. Diese Breite wird am 10-m-Konkavgitter in 2. Ordnung gemessen. Als Ergebnis wird eine Verweilzeit (für beide *D*-Linien zusammen) von 1,63·10<sup>-8</sup> sec gewonnen; die Übergangswahrscheinlichkeit ist 0,62·10<sup>8</sup> sec<sup>-1</sup>. (Ztschr. Physik 77. 459—77. 6/8. 1932. Utrecht, Physikal. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

L. W. Johnson, *Die Bandenspektren des Zirkonoxids.* Im Bereich 7000—4000 Å werden Aufnahmen der ZrO-Banden aus einem Kohlebogen mit ZrO<sub>2</sub> (bei 10—15 Amp.) im 6-m-Gitter in erster Ordnung gewonnen. Die Analyse von LOWATHER (C. 1932. II. 500) der <sup>3</sup>Σ → <sup>2</sup>Π-Banden im Rot, <sup>3</sup>Σ → <sup>3</sup>Π im Gelb u. <sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Π im Blau wird bestätigt. In Tabellen werden ca. 160 Bandenköpfe zwischen 4168 u. 6960 Å auf Hundertstel Å mit Schwingungszahl u. Zuordnung aufgeführt. Einige Schwierigkeiten in der Deutung des <sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Π-Systems werden diskutiert; in den X-Zweigen von LOWATHER werden Q-Zweige vermutet. Auf ein weiteres Bandensystem mit der (0—0)-Bande bei 5184,97 Å, (1—1) bei 5212,17 u. (2—2) bei 5840,3 Å wird hingewiesen. (Philos. Magazine [7] 14. 286—91. Aug. 1932. Univ. of London, Kings Coll.)

BEUTLER.

S. B. L. Mathur, *Über die Feinstruktur der Bogenlinien von Blei und Zinn.* Eine Oxydkathode wird mit 15—20 Amp. geheizt, u. ein Elektronenstrom von 0,3—1,5 Amp. bei 120 V Spannung auf eine Anode mit Pb-Belag (0,5—3,5 Amp. bei Sn-Belag) im Vakuum geleitet. Die Linien vor der Anode sind scharf u. selbstumkehrfrei. Das Licht wird in einem FUESZ-Quarzspektrographen vorzerlegt u. mittels LUMMER-GEHRKE-Platte untersucht. Ergebnisse: Pb: 5201,65 Å einfach; ebenso 5005,62 Å, 4340,65 Å, 4168,21 Å, 4062,30 Å. 4057,95 Å hat 3 Komponenten: —0,040 Å (5); 0,00 (10) u. +0,032 Å (7). Einfach sind wieder: 4019,77 Å; 3740,10 Å; 3683,60 Å; 3671,65 Å. 3639,71 Å hat 3 Komponenten: —0,048 (5); 0,000 (10) u. +0,024 (6). Einfach ist 3572,88 Å. — Sn: 5631,91 Å ist einfach, ebenso 4524,92 Å; 3301,16 Å; 3655,88 Å

u. 3330,71 Å. (Philos. Magazine [7] 14. 270—75. Aug. 1932. Bombay, Royal Inst. of Science.)

**M. Bourguel**, *Einfluß der Substitution auf die Äthylenfrequenz*. (Vgl. C. 1932. II. 2428.) Es wird untersucht, wie sich die Frequenz der C=C-Bindung bei 1600 cm<sup>-1</sup> durch Substitutionen ändert. Der Einfluß verschiedener Substituenten ist ähnlich dem auf die Verschiebung der C≡C-Bindung, aber nicht so groß. Ein Unterschied besteht darin, daß Alkoholradikale u. Halogene entgegengesetzten Einfluß ausüben. Die Frequenz nimmt zu, wenn ein oder mehrere H durch ein Alkyl ersetzt werden; sie wächst stärker, wenn die Zahl der Substitutionen größer ist. Die Frequenz ist vom Gewicht des Alkyls vollständig unabhängig. Die Zunahme der Frequenz ist geringer, wenn bei 2-facher Substitution die Substituenten am gleichen C-Atom sitzen, als wenn sie an 2 verschiedenen C-Atomen haften. 3-facher Ersatz der H-Atome steigert die Frequenz noch mehr. Ersatz der H-Atome durch Halogen erniedrigt die C=C-Frequenz u. zwar um so mehr, je mehr Halogen eintritt. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 934—37. 1931.)

DADIEU.

**K. Hedfeld** und **P. Lueg**, *Das Rotations-schwingungsspektrum des Acetylens*. (Vgl. HEDFELD u. MECKE, C. 1930. II. 3372.) Das Licht einer 7,5-Amp.-W-Punktlampe wird mittels Linsen u. Spiegel 2-mal (oberhalb 10 000 Å) oder 4-mal (für  $\lambda < 10 000$  Å) durch ein 6 m langes, 250 mm weites Fe-Rohr geschickt, u. dann auf den Spalt eines 6,4-m-Gitters abgebildet. Das Rohr wird von Acetylen durchströmt, das einer Bombe entnommen u. lediglich getrocknet wird. Aufnahmen auf Platten, die mit Xenocyanin oder Allocyanin sensibilisiert sind, oder käuflichen panchromat. Platten im Bereich 12 000—5000 Å; Vermessung gegen Fe-Normalen, teilweise gegen solche in höherer Ordnung; Meßgenauigkeit der Absorptionslinien ca. 0,1 Å; Dispersion 2,6 Å pro mm. Eine schwache Absorptionsbande bei 9600 Å kann nicht vermessen werden; 7 andere werden vermessen u. durch Aufstellen der Kombinationsbeziehungen analysiert (Tabellen für die Einzellinien mit Angabe von  $\lambda$ ,  $\nu$ , Intensität u. Zuordnung). Alle Banden bestehen aus einfachen P- u. R-Zweigen, deren Linien einen Intensitätswechsel im Verhältnis 1:3 zeigen, was auf ein gestrecktes Mol. u. den Kernspin des H-Atoms  $i = 1/2$  schließen läßt. Ein Vergleich der bekannten Schwingungsbanden mit den neuen liefert die Zuordnung der Bandenzentren zu den Schwingungen ( $\nu$  = Valenzschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung;  $\nu_{(a)}$  = antisymm. Valenzschwingung u. entsprechend  $\nu_{(s)}$ ,  $\delta_{(a)}$ ,  $\delta_{(s)}$ ):

3,05  $\mu$ :  $\nu_{(a)}$ ; 1,54  $\mu$ : 2  $\nu_{(a)}$ ; 1,18  $\mu$ :  $\nu_{(a)} + \nu_{1(s)} + \nu_{2(s)}$ .  
1,0372  $\mu$ : 3  $\nu_{(a)}$ ; 1,0166  $\mu$ : 3  $\nu_{(a)}$  (ohne Verstimmung); 0,96  $\mu$ : 2  $\nu_{(a)} + 2 \nu_{2(s)}$ ; 0,8617  $\mu$ : 3  $\nu_{(a)} + \nu_{2(s)}$ ; 0,8483  $\mu$ : 4  $\nu_{(a)} - \delta_{(a)}$ ; 0,7886  $\mu$ : 4  $\nu_{(a)}$ ; 0,6408  $\mu$ : 5  $\nu_{(a)}$ ; 0,5425  $\mu$ : 6  $\nu_{(a)}$ .

Die letzten 8 Bandensysteme sind in dieser Arbeit analysiert. Auffallend ist das Auftreten einer Absorptionslinie  $P_{(0)}$  des rotationsfreien Zustandes in jeder der Banden; in 2-atomigen Moll. fehlen solche Linien. (Ztschr. Physik 77. 446—58. 6/8. 1932. Bonn, Physikal. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

**Th. Cujumzelis**, *Beitrag zum Ramaneffekt*. Es wurden die Ramanspektren von Bzl., Phenol, Nitrobenzol, Benzaldehyd u. Toluol mit einer Apparatur, deren Dispersion 8 Å pro mm im Bereich von 4000 Å betrug, aufgenommen. Der benutzte prismat. Trog erlaubte durch Reflektion an den Wänden ein mehrfaches Durchsetzen der Substanz durch das erregende Licht. Es wurden mitunter Ramanlinien beobachtet, welche von früheren Autoren an denselben Substanzen nicht aufgefunden wurden. So für Bzl., die Frequenz  $\Delta \nu = 1038$ , für Benzaldehyd  $\Delta \nu = 2971$ , für Toluol  $\Delta \nu = 1237$  u. zwei anti-STOKESsche Linien. Drei Ramanlinien, welche PRINGSHEIM-ROSEN am Toluol durch Anregung mit Hilfe der Linien 5461 Å beobachtet haben, konnten nicht bestätigt werden. Die beobachteten Ramanfrequenzen werden in Zusammenhang mit der Bindungsfestigkeit der Substituenten am Benzolkern diskutiert. (Praktika 7. 242—47. Mai 1932.)

KARAGUNIS.

**J. C. Mc Lennan**, **E. J. Allin** und **A. C. Burton**, *Die Änderung des ultraroten Reflexionsvermögens von Wismut in einem Magnetfeld*. Die Beziehung, die nach der elektromagnet. Theorie des Lichtes zwischen der Leitfähigkeit eines Metalles u. seinem Reflexionsvermögen für Ultrarot besteht, gilt für alle Metalle mit Ausnahme von Bi (vgl. HAGEN u. RUBENS, Philos. Magazine 7 [1904]. 157); einzig bei Bi zeigt sich auch eine Abweichung von der Theorie bzgl. der Änderung des Reflexionsvermögens u. des Leitvermögens mit der Temp. Bi unterscheidet sich auch darin von anderen Metallen, daß sein Leitvermögen bereits durch verhältnismäßig schwache Magnetfelder beträchtlich geändert wird. Vff. untersuchen, ob sich das Reflexionsvermögen von Bi



durch Magnetfelder beeinflussen läßt. Ein Bi-Spiegel wird zwischen die Pole eines Magneten gestellt; das Gleichstromleitvermögen änderte sich beim Anlegen des Magneten um 36%, das Reflexionsvermögen, das für das untersuchte Spektralgebiet rund 46% beträgt, ändert sich durch das Magnetfeld nicht, innerhalb der Empfindlichkeit, die von 0,3% bei 5  $\mu$  auf 1,9% bei 8  $\mu$  abnimmt. — Die Beziehung zwischen Reflexionsvermögen  $R$  u. Leitfähigkeit  $L$  ist von der Form  $(100 - R)\sqrt{L} = \text{Konst.}$  Da  $L$  bei den Verss. der Vff. um 36% geändert wurde, hätte sich  $R$  um 21% ändern müssen, oder wenn man die Werte für  $R$  von HAGEN u. RUBENS verwendet, um rund 5%. Ein magnet. Feld beeinflusst also das Reflexionsvermögen von Bi viel weniger, als man aus dem Einfluß auf das Leitvermögen nach der Theorie erwarten sollte. Möglicherweise beruht diese Ausnahmestellung von Bi darauf, daß sein Leitvermögen für Wechselströme beträchtlich von dem für Gleichstrom verschieden ist, wie bereits früher vermutet wurde, u. daß der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Wechselstromleitfähigkeit viel geringer ist als der auf die Gleichstromleitfähigkeit. (Philos. Magazine [7] 14. 508—12. Sept. 1932. Toronto, Univ., Dept. of Physics.) LORENZ.

**F. G. Mann**, *Ein optisch aktives anorganisches Salz*. Bisher ist nur ein einziges opt.-akt. anorgan. Salz bekannt gewesen: Das 1914 von WERNER beschriebene  $[\text{Co}(\text{HO})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Br}_6$ . — Wenn gewisse Rh-Salze mit Sulfamid,  $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ , in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. behandelt werden, erfolgt die Bldg. einer Koordinationsverb.:  

$$\text{Na}[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Rh}(\text{HNSO}_2\text{NH})_2]$$

vom Diamminotetracidotyp. Jeder Sulfamidrest besetzt 2 Koordinationsstellen. Dieses Salz sollte in 2 isomeren Formen existieren; einer mit den beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moll. in 1:2 (cis)-Stellung u. einer anderen mit trans-Stellung (1:6) der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moll. Das erste der beiden Isomeren ist dissymm. u. müßte sich in zwei opt.-akt. Formen spalten lassen. — Eine wss. Lsg. des Na-Salzes wurde mit d-Norpseudoephedrinsulfat behandelt, wobei das Alkaloidsalz des komplexen Anions langsam ausgefällt wurde. Die erste derart erhaltene Fraktion gab nach Behandlung mit NaOH ein linksdrehendes Na-Salz. Für die gelbe Hg-Linie:  $[\alpha] = -9,6^\circ$  u.  $[\text{M}] = -34^\circ$ . Entsprechende Behandlung des rac. Na-Salzes mit d-Phenyläthylaminhydrochlorid gab das Aminals, welches seinerseits ein rechtsdrehendes Na-Salz lieferte:  $[\alpha] = +8,9^\circ$  u.  $[\text{M}] = +31^\circ$ . Es wird nicht behauptet, daß die Werte den opt. reinen enantiomorphen Formen entsprechen, aber die Existenz des cis-Isomeren kann hierdurch als bewiesen angesehen werden. — *Pt-Verbb.* ähnlicher Zus. wurden ebenfalls hergestellt. (Nature 130. 368. 3/9. 1932. Cambridge, Univ., Chem. Lab.) SKALIRS.

**P. Soleillet**, *Fluorescenz eines Zinkatomstrahles*. In Analogie zu früheren Unterrs. an Cd (C. 1932. I. 2813) wird ein Zn-Strahl mit den Resonanzstrahlungen 3076 Å, ( $1^1\text{S}_0 - 2^3\text{P}_1$ ) u. 2139 Å, ( $1^1\text{S}_0 - 2^1\text{P}_1$ ) beleuchtet u. die Fluorescenzstrahlung beobachtet. Aus den Verss. mit der Linie 2139 ergibt sich, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes  $2^1\text{P}_1$ , ebenso wie beim Cd, sehr kurz ist u. zwar  $\leq 10^{-7}$  sec. Die Linie 3076 liefert keine Fluorescenzstrahlung. Die Lebensdauer des Zustandes  $2^3\text{P}_1$  ergibt sich aus dem Verh. der 3076 Resonanzstrahlung im Magnetfeld zu  $\geq 10^{-5}$ . (Compt. rend. Acad. Sciences 195. 372—73. 1/8. 1932.) JUZA.

**Stefan de Walden**, *Zur Kenntnis der Triboluminescenz im Quecksilberdampf*. Das Spektrum der Hg-Triboluminescenz in einem Quarzgefäß mit sorgfältig gereinigten Wänden ist im Temp.-Gebiet 90—400° untersucht, indem eine kleine Menge Hg mit Hilfe einer Schwenkvorr. in dauernder Bewegung aufrechterhalten wurde. Zuerst erscheinen die Linien des Bogenspektrums, erst oberhalb 115° erscheint das Bandenspektrum, das bei Temp.-Erhöhung immer stärker wird. Bei 200—300° treten auch einige Funkenlinien auf. Bei Temp. oberhalb 200° erscheint auch die STEUBINGSche Bande bei 2345 Å im Luminescenzlicht. Das Spektrum der elektrodenlosen Entladung in Hg bei 100° ist dem Triboluminescenzspektrum ähnlich, enthält aber im Gegensatz zu diesem keine Funkenlinien. (Acta phys. Polonica 1. 223—36. 1932. Wilna, Phys. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

**Otto Deutschbein**, *Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore*. Die Absorptions- u. Emissionsspektren von Kristallen werden bei +20° u. -195° aufgenommen, bei denen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  isomorph in das Gitter eingebaut ist ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ , Disthen, Topas, Smaragd u. Uwarovit). Die Absorptionsspektren im Rot u. Emissionsspektren bestehen aus schmalen, starken Hauptlinien, schwächeren Nebenlinien u. verwaschenen Banden, deren Emission gegenüber der Absorption etwas nach Rot verschoben (STOKESSche

Regel) ist. Die Hauptlinien werden im Vergleich zu dem Cr IV-Spektrum als reiner Elektronensprung  ${}^4F - {}^2G$  u.  ${}^4F - {}^2H$  des  $\text{Cr}^{+++}$  ( $d$ -Elektron) gedeutet; die Nebenlinien seien durch Aufspaltung der Terme im intramolekularen STARK-Effekt verursacht. Die Banden stimmen teilweise gut mit RAMAN-Frequenzen u. werden als Überlagerungen mit Schwingungen der Moll. oder des Krystallgitters betrachtet; diese seien durch Einlagerung des Leuchtzentrums gestört. Für die Anregungszustände des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in MgO wird ein Termschema aufgestellt. (Ztschr. Physik 77. 489—504. 6/8. 1932. Marburg, Physikal. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**Herbert Haberlandt**, *Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten*. Verschiedene Fluorite zeigen bei Bestrahlung mit einer Hg-Analysenlampe (Silectra) mit UV-Filter u. vorgeschalteter  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mehr oder minder deutliche rote Fluoreszenz. Linien der seltenen Erden sind im Lumineszenzlichte nicht nachzuweisen. Die Fluoreszenz tritt häufig nur zonen- oder fleckenweise auf. Die untersuchten Fluorite stammen zum Teil aus radioakt. Gebieten (SCHLAGGENWALD, WÖLSENDORF), was die Vermutung nahelegt, daß die rote Lumineszenz natürlicher Fluorite dieselbe Ursache hat, wie die durch künstliche Bestrahlung bewirkte rote Lumineszenz. — Die Farbe, ursprüngliche Lumineszenzfarbe, Lumineszenzfarbe nach Ra-Bestrahlung, nach dem Glühen u. Bestrahlen sämtlicher untersuchter Stücke ist tabellar. zusammengestellt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa 141. 441—47. 1932. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) KUTZELNIGG.

**A. Güntherschulze und F. Keller**, *Die Abhängigkeit der Helligkeit des Elektronenstoßleuchtens des Calciumwolframat von der Energie der stoßenden Elektronen*. Auf die Anode eines Entladungsröhres wird Calcium-Wolframatleuchtmasse aufgetragen. Als Kathode dient eine Metallplatte bei Gasentladung, oder ein Heizdraht mit zwischen-geschaltetem Gitter bei Hochvakuumentladung. Auf Gleichmäßigkeit des Leuchtens auf der Anodenplatte wird besonders geachtet. Bei einer Spannung von 2000 V ist der gesamte Lichtstrom von der Anode 0,104 Lumen pro Watt. Die Abhängigkeit dieses Leuchtens von der Spannung wird subjektiv mittels Flimmerphotometer oder objektiv mittels Photozelle verfolgt; der Lichtstrom steigt im Bereich 500—5000 V mit dem Exponenten 3,75 der Spannung an. Die Extrapolation für diesen Anstieg ergibt, daß dann bei 8200 V Spannung die Lichtausbeute der modernen Nitalampen erreicht wird, falls von der für die Glühkathode nötigen Energie abgesehen wird (Ztschr. Physik 77. 528—33. 6/8. 1932. Dresden, Inst. f. allgem. Elektrotechn. d. Techn. Hochsch.) BEUTLER.

**E. C. Allberry**, *Die Photoionisation der Dämpfe von Anthracen und Diphenylamin*. Nach STARK (Physikal. Ztschr. 10 [1909]. 614) wächst die Leitfähigkeit der Dämpfe von Anthracen, Diphenylamin u. anderen organ. Verb. bei Belichtung mit ultraviolett Licht. Vf. wiederholt die Vers. mit Anthracen u. Diphenylamin in einer Röhre aus Pyrex. Dunkelströme in der Größe von  $10^{-9}$  Amp. bei  $200^\circ$  u. von  $10^{-10}$  Amp. bei n. Temp. werden beobachtet; sie rühren wahrscheinlich von der Leitfähigkeit des Glases her. Bei Belichtung mit dem Licht eines Fe-Bogens ändern sich die Ströme nicht. Vf. nimmt an, daß die Ergebnisse von STARK dadurch vorgetäuscht wurden, daß die Elektroden mit der organ. Verb. teilweise bedeckt waren. Fluoreszenzlicht des Dampfes ruft dann eine viel größere Elektronenemission hervor als aus dem reinen Metall, da Anthracen einen großen lichtelektr. Effekt bei Wellenlängen unter 2200 Å gibt. (Philos. Magazine [7] 14. 400—04. Sept. 1932. Dublin, Trinity Coll.) LORENZ.

**Carl Renz**, *Photoreduktionen von Metalloxyden*. (Vgl. Helv. chim. Acta 4 [1921]. 961—68.) Die gelbe, amorphe Modifikation des Indiumoxyds ist in Berührung mit manchen reduzierenden Fll., wie Benzaldehyd, lichtempfindlich. Bei Belichtung wird im allgemeinen die Farbenskala grau — dunkelgrau — schwarz durchlaufen unter Bldg. entsprechender Red.-Prodd., die auch beim Erhitzen von Indiumoxyd im  $\text{H}_2$ -Strom entstehen u. sich bei Luftzutritt wieder oxydieren. Samariumoxyd ist unter gleichen Verhältnissen unempfindlich. (Helv. chim. Acta 15. 839—42. 1/7. 1932. Zürich, Physikal.-chem. Lab. d. Eidgen. T. H.) WOECKEL.

**Horst Teichmann**, *Über die Bedingungen, welche für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung notwendig sind*. Es wird gezeigt, daß das Auftreten einer selbständigen photoelektr. Spannung an das Vorhandensein einer Verschiedenheit in der Verteilung der erlaubten Elektronenzustände in den aneinandergrenzenden, am lichtelektr. Effekt beteiligten Medien geknüpft ist. (Ztschr. Physik 78. 21—25. 8/9. 1932. Dresden.) SKALIKS.



**Rayleigh**, *Das Leuchten in photoelektrischen Zellen*. Die älteren Zellen waren nur für sichtbares Licht empfindlich, etwaige schwache Leuchterscheinungen konnten also in ihnen nicht beobachtet werden. — Beim Arbeiten mit einer Cs-Zelle u. ultrarotem Licht war es Vf. möglich, ein merkliches Leuchten wahrzunehmen. Die dazu erforderliche Mindestspannung betrug etwa 15,8 Volt. Es ist dies ein Wert, der nahe bei dem niedrigeren der beiden opt. bestimmten Ionisationspotentiale (15,72 Volt) des Ar liegt. — Die Beobachtung ließe sich vielleicht zum Ausbau einer Methode für die genaue Best. der Anregungspotentiale der verschiedenen Spektrallinien verwenden. (Nature 130. 365—66. 3/9. 1932.) SKALIKS.

**M. Volmer und W. Moll**, *Über den Becquereffekt an Selenelektroden*. Es wurde die Charakteristik der *Se-Pt*-Elektrode bei Belichtung mit monochromat. Licht (366, 405, 436, 577 m $\mu$ ) ermittelt u. ein Maximum in der Nähe des Potentials der Tropf-*elektrode* festgestellt. Die Quantenausbeute entspricht an dieser Stelle dem EINSTEINSCHEN Äquivalentgesetz. Das ist bemerkenswert, da die einzige lichtabsorbierende Substanz das Se ist u. bei Se mit einer mittleren Eindringtiefe von mindestens 10 bis 20 Mol.-Schichten gerechnet werden muß. Da der Sitz des Effektes in der Oberfläche zu suchen ist, muß angenommen werden, daß alle im Innern ausgelösten Elektronen den Weg zur Oberfläche finden. Zur Unters. der elektrochem. Prozesse, also des weiteren Verbleibs der im Se durch das Licht ausgelösten Elektronen, diente das Element Pb | PbSO<sub>4</sub> | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Sekryst. auf Pt. Das Potential der Pb | PbSO<sub>4</sub>-Elektrode liegt in der Nähe des Potentials maximalen Effekts. Es wird festgestellt, daß die mit dem photoelektr. Strom gekoppelte elektrochem. H<sub>2</sub>Se-Bldg. annähernd in der Menge erfolgt, die dem FARADAYSCHEN Gesetz bei der Wertigkeit Eins des Se entspricht. — An Pt-Elektroden mit dünner S-Schicht wurde gleichfalls ein BECQUEREL-Effekt festgestellt. Er war um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei Se u. trat sowohl bei kathod. als auch bei anod. Polarisation auf. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 401—10. Okt. 1932. Berlin, Inst. f. physik. Chemie d. Techn. Hochsch.) LESZ.

**H. Hoyer und L. Pungs**, *Begleiterscheinungen beim elektrooptischen Kerreffekt im Hochfrequenzfelde*. Der von SIRKAR u. COTTON-MOUTON beobachtete Streifen-*effekt* im Kerrfelde, besonders bei höheren Frequenzen, sowie das Auftreten einer zusätzlichen trägen Doppelbrechung in der Kerrzelle wurden auch von den Vff. beobachtet. Die Erscheinungen finden ihre Erklärung durch Erwärmung infolge dielektr. Verluste, die eine sehr regelmäßige Strömung im Kerrfelde u. Deformationsdoppelbrechung in den Abschlußgläsern der Kerrzelle verursacht. (Physikal. Ztschr. 33. 531—34. 15/7. 1932. Braunschweig, Inst. f. Fernmelde- u. Hochfrequenztechnik d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

**Salomon Roseblum**, *Origine des rayons gamma*. T. IV des exposés de physique théorique. Paris: Hermann et Cie. 1932. 8°. Br.: 12 fr.

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

**William Cramp**, *Dimensionen fundamentaler Einheiten*. Wenn als neue fundamentale Einheit die Elektrizitätsmenge *Q* eingeführt wird, verschwinden gebrochene Dimensionen u. ergeben sich weitere Vorteile. (Nature 130. 368. 3/9. 1932. Edgbaston, Birmingham, Univ.) SKALIKS.

**Horst Müller**, *Abhängigkeit des gemessenen Dipolmomentes vom Lösungsmittel*. Bei Jod (MÜLLER u. SACK, C. 1930. II. 3374) u. auch bei Brom ist das Dipolmoment vom Lösungsm. abhängig. Bei organ. Moll. liegen systemat. Unters. nicht vor. Gewöhnlich zeigt sich keine Abhängigkeit, nur BRETSCHER (C. 1932. I. 1879) hat gelegentlich Andeutungen dafür gefunden. Vf. hat in einer sehr empfindlichen Apparatur (Schwebungsmethode nach PREUNER u. PUNGS, Physikal. Ztschr. 20 [1919] 543), die noch in einzelnen beschrieben werden soll, Chlorbenzol verschiedener Provenienz untersucht — es zeigten sich keine Unterschiede bei den verschiedenen Präparaten —, u. zwar wurde als (auf unendliche Verdünnung extrapolierte) Gesamtpolarisation gefunden: in Hexan 86,5, in Cyclohexan 83, in Dekalin 84, in CCl<sub>4</sub> 82, in Bzl. 82, in Tetrachloräthylen 79,5, in CS<sub>2</sub> 76. Es wurde weiter gezeigt, daß die Polarisation von einer bestimmten Konz. ab von dieser unabhängig wird, so daß die Extrapolation auf unendliche Verdünnung erlaubt ist. Die Mol.-Refr. wurde in allen Lösungsm. zu  $31 \pm \frac{1}{2}$  ccm gefunden. Da die Fehlergrenze in der Polarisation  $\pm 1$  ccm ist, ist eine Abhängigkeit vom Lösungsm. deutlich. (Physikal. Ztschr. 33. 731—32. 1/10. 1932. Leipzig, Physikal. Inst.) BERGMANN.

**H. Braune und W. Giertz**, *Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Dichte des Nitrobenzols in der Nähe des Schmelzpunktes*. Vff. überprüfen die Angaben von WOLFFE u. MAZUR (C. 1932. II. 9) über die Anomalien der DE. u. der Dichte von Nitrobenzol in der Nähe des F. Die DEE. wurden von  $-3,7$  bis  $+25,0^{\circ}$  mit der Schwebungsmethode (Wellenlänge 990 m) gemessen, u. zwar an einem besonders gereinigten Präparat vom Kp.  $211,03^{\circ}$  u. E. 5,63; sie zeigten keinerlei Anomalie (DE. bei  $6^{\circ}$  39,65, bei  $5^{\circ}$  5,70, u. zwar von beiden Seiten her). Ebenso zeigte die Dichte, die in einem Pyknometer nach ISNARDI gemessen wurde, keinen Knick. Die Annahme von SMITS (C. 1932. II. 1117), daß der Effekt von WOLFFE u. MAZUR durch geringe Wasserbeimengungen bedingt war, ist — wie Vff. zeigen — nicht stichhaltig: Zusatz von  $0,2\%$  W. zu reinem Nitrobenzol bewirkt gleichfalls nicht das Auftreten eines Knickes. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 389—94. Sept. 1932. Hannover, Inst. f. physikal. Chemie.)

BERGMANN.

**M. Bender**, *Über Ionisation fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen*. Es wurden Messungen der Ionisation in mit festen Dielektrika gefüllten Kammern im Vergleich zu der Ionisation einer inhaltsgleichen Luftkammer angestellt. Als Dielektrika dienten Schwefel, Paraffin u. eine Mischung von Schwefel u. Paraffin. — Bei Röntgenbestrahlung wurde an S u. Paraffin eine ionisierende Wrkg. beobachtet. Die hierdurch bedingte Leitfähigkeit folgte im ganzen untersuchten Gebiete (bis 1008 V) dem OHMSchen Gesetz. In S war der Anstieg der Leitfähigkeit so stark, daß der gefundene Ionisationswert bei etwa 570 V schließlich den von Luft übertraf. (Ztschr. techn. Physik 13. 431—32. 1932. Freiburg i. Br., Radiolog. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**B. Wul**, *Der progressive Durchschlag von festen Isolatoren*. PEEK (Proceed. of A. I. E. E. 34 [1915]. 1695) u. INGE u. WALTER (C. 1931. I. 26) haben auf die Möglichkeit einer unvollständigen Zerstörung eines Dielektrikums durch Spannungstöße u. auf die Bedingungen, unter denen eine solche eintritt, hingewiesen. Vff. untersucht die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Anzahl der Stöße unter genau definierten Vers.-Bedingungen u. findet, daß bei Hartpapier  $50\%$ , bei Kabelpapier  $54\%$ , bei Mikranit  $68\%$  der Spannung, die bei 1—2 Stößen durchschlägt, zum Durchschlag bei einigen 1000 Stößen ausreicht. Steinsalz u. Glimmer zeigen geringere Wrkg. der Stoßzahl, während bei Glas u. Elefantit (Abart von Preßspan) keine solche Wrkg. zu erkennen ist. Die durch Spannungstöße verursachten Zerstörungen können mechan. (Spalten, Risse) oder chem. Natur sein, was sich z. B. bei Hartpapier u. Kabelpapier durch Gasentw. zu erkennen gibt. Bei einer durch eine Quarzquecksilberlampe beleuchteten Funkenstrecke in Luft wurde keine, bei einer unbeluchteten hingegen eine Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Stoßzahl festgestellt: Wenn mit 63 kV der 1.—2. Stoß durchschlag, so waren bei 54 kV ca. 55 Stöße nötig. Vff. hat weiterhin die Wrkg. von Entladungsspuren auf die Durchschlagsspannung bei Gleich- u. Wechselstrom (50 Herz) untersucht. Wesentlich für das Auftreten eines progressiven Durchschlages ist die Randentladung, deren Beseitigung einen solchen unmöglich macht. Die Beseitigung von Randentladungen kann also ein Radikalmittel zur Bekämpfung des progressiven Durchschlages u. für eine bedeutende Erhöhung der Ausnützung von elektr. Isolierstoffen werden. Eine Hartpapierplatte (der empfindlichste Stoff gegen aufeinanderfolgende Entladungen), die in Transformatoröl bei 70 kV von 170—240 Stößen durchschlagen wurde, konnte in Chlorbenzol (hat bedeutend größere DE.) 2500 Stöße ohne Beschädigung aushalten; in W. hielt sie sogar viele Stöße mit Spannungen über 100 kV ohne Schaden aus, während in Transformatoröl bei 100 kV schon nach 1—2 Stößen Durchschlag eintritt. Wechselspannungen bewirken unter Umständen eher progressiven Durchschlag als Stoßspannungen, weil bei jenen die Zeit zu eventueller Regeneration des Isolationsmaterials geringer ist. Eine unrationelle Prüfung elektr. Anordnungen kann, besonders bei Anwendung von Stoßspannungen, zum Beginn eines progressiven Durchschlages führen. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 2. 3—27. 1932. Leningrad.)

L. ENGEL.

**P. L. Bayley**, *Dielektrische Verluste in Steinsalz*. DE. u. Phasenwinkel wurden im Frequenzbereich von  $1-1000 \cdot 10^3$  Perioden/sec gemessen. Verunreinigungen verändern die Verluste, aber nicht die Kapazität. Der Verlustfaktor war bei reinem, trockenem Steinsalz kleiner als 0,0001, wahrscheinlich in der Größenordnung 0,000 01. DE. 6,3. 3-std. Exposition intensiven Röntgenstrahlen oder starke Verfärbung des Krystalls durch Kathodenstrahlen waren ohne merklichem Einfluß. (Physical Rev. [2] 40. 120. 1/4. 1932. Lehigh Univ.)

SKALIKS.

**J. B. Whitehead**, *Dielektrische Verluste und Relaxationszeit in Harz*. An Abietin-



säure wird zwischen 20 u. 100° der Kraftfaktor, der dielektr. Verlust u. die Kapazität bei 60 Cyclen gemessen. Ersterer hat ein Maximum bei 30 u. ein Minimum bei 60°. Diese Extrema ändern sich nach Lage u. Größe bei verschiedenen Präparaten u. Elektrodenmaterialien. Mit steigender Temp. steigt die DE. von 2,6—2,8 zwischen 20 u. 50°, u. zwar ist die Ansteiggeschwindigkeit am größten bei ca. 30°. Mit Hilfe eines elektromagnet. Oszillographen u. eines 3-stufigen Verstärkers wurden Ladungs- u. Entladungskurven aufgenommen, die 0,001 sec nach Einsetzen oder Aufhören der Aufladung begannen; sie gestatteten die Messung der Relaxationszeit zwischen 20 u. 50°. Die Entladungskurve besteht wesentlich aus 2 Komponenten, entsprechend 2 Typen von Relaxationszeit, einer, die für den dielektr. Verlust bei hoher, einer, die für ihn bei tiefer Temp. verantwortlich ist. Die Größe der Relaxationszeit beträgt 0,0012 sec bei 55°, u. 0,018 sec bei 70°. Nach der Methode von SCHWEIDLER (Ann. Physik **24** [1907]. 711) wurde aus den Entladungskurven das Wechselstromverh. berechnet, u. Übereinstimmung zwischen den berechneten Verlustwerten u. den gemessenen erhalten. — Es werden die Ergebnisse im Licht der klass. Annahme von dielektr. Absorption u. gemäß der DEBYESchen Theorie der polaren Molekeln erörtert. Die angestellten Verss. können zwischen beiden Deutungsmöglichkeiten nicht entscheiden. (Physics **2**. 82—92. Febr. 1932. JOHNS HOPKINS Univ. School of Engineering.) BERGMANN.

**M. Bronstein**, *Über die Theorie von elektronischen Halbleitern*. VI. entwickelt eine Theorie der elektron. Halbleiter unter der Annahme, daß die Leitungselektronen von Fremdatomen durch die Wärmebewegung abgelöst werden u. diskutiert die thermoelektr., galvanomagnet. u. thermomagnet. Erscheinungen. Die Theorie ist weitgehend analog der LORENTZ-DRUDESchen Theorie der Metalle. (Physikal. Ztschr. Sowjetunion **2**. 28—45. 1932. Leningrad, Phys. Techn. Inst.) L. ENGEL.

**A. Völkl**, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern*. V. *Über ein Verfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern*. (Vgl. C. 1932. I. 497.) Das Verf. besteht darin, daß der zu untersuchende Stoff mit einem guten Isolator („Grundstoff“) vermischt wird, u. diese Mischung als Dielektrikum eines Kondensators in einem Schwingungskreis dient. Aus den bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Dämpfungen des Kreises läßt sich dann die Leitfähigkeit ermitteln. Als „Grundstoff“ kann irgendeine Substanz dienen, die innerhalb des benutzten Temp.-Bereiches keine merkliche Leitfähigkeit aufweist, mit dem zu untersuchenden Stoff keinerlei chem. Verb. eingeht, u. außerdem „gut mischbar“ ist. Ihre DE. soll weder temperatur-, noch frequenzabhängig sein. Als besonders geeignet erwies sich reine weiße Vaseline. Für höhere Temp. scheint reines, trockenes SiO<sub>2</sub>-Pulver brauchbar zu sein. — Das Verf. ist bei elektrolyt. wie bei elektron. Halbleitern, unabhängig von deren Formfähigkeit, anwendbar. Der Bereich der meßbaren Leitfähigkeit liegt annähernd zwischen  $3 \cdot 10^{-5}$  u.  $10^{-7}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Doch läßt sich die ungefähre Größe der Leitfähigkeit auch dann noch angeben, wenn sie nicht allzu sehr außerhalb dieser Grenzen liegt (etwa bis zu  $\frac{1}{2}$  Zehnerpotenz Abweichung nach beiden Seiten). Die absol. Meßgenauigkeit beträgt mindestens  $\frac{1}{5}$  Zehnerpotenz. — Das Verf. ermöglicht auch das Studium einer etwaigen Abhängigkeit des Leitvermögens von der Korngröße u. — für Stoffe mit bekannter, geeigneter Leitfähigkeit — die Best. der DE. — Messungsergebnisse an kristallinem Cu<sub>2</sub>O u. an AgCl sind mitgeteilt. (Ann. Physik [5] **14**. 193—215. 12/7. 1932. Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**P. Guillery**, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern*. VI. *Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern*. (V. vgl. vorst. Ref.) Nach der vorst. referierten Methode wurde eine Anzahl von Substanzen untersucht. Zunächst wurde das Verf. geprüft: Messung der Leitfähigkeit von geschm. u. gepulvertem KNO<sub>3</sub>, das frei von Übergangswiderständen ist. Die Werte stimmen mit den an zylindr. Stücken der gleichen Schmelze im Wechselstromkreis gemessenen u. mit Angaben anderer Autoren überein. — Sämtliche anderen Substanzen wurden nach der neuen Methode u. außerdem nach der Pastillenmethode untersucht. (Die erhaltenen Werte sind keine Materialkonstanten, da vorwiegend käufliche Substanzen untersucht wurden.) Die an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, UO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Chromoxyd nach beiden Methoden gefundenen Werte stimmen in der Größenordnung überein, d. h. es sind keine wesentlich störenden Grenzschichten vorhanden, u. das übliche Pastillenverf. ist zulässig. Dagegen liefert das Pastillenverf. bei ZnO, SnO<sub>2</sub>, SiC u. CuO um Größenordnungen kleinere Leitfähigkeitswerte als die Kondensatormethode. Daß bei diesen Substanzen Grenz- u. Zwischenschichten vorhanden sind, geht auch aus der starken Spannungsabhängigkeit der

Widerstände hervor. (Ann. Physik [5] 14. 216—20. 12/7. 1932. Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALKIS.

L. Wolf, *Über die Ursachen des Wasserstoff-Effektes*. (IV. Mitt. über den Wasserstoffeffekt.) (Vgl. C. 1931. II. 2035.) Lsgg., die neben puffernd wirkenden Stoffen beträchtliche Mengen Neutralsalze enthalten, werden durch Behandlung mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Pt-Schwarz angesäuert. Dieser „Wasserstoffeffekt“ wird darauf zurückgeführt, daß an Pt-adsorbierte H-Ionen gegen Metallionen der Lsg. ausgetauscht werden. — Die Lsg., der Thymolblau als Indicator zugesetzt wird, wird vor u. nach der Behandlung mit H<sub>2</sub> im Spektralphotometer untersucht u. aus den Extinktionskoeff. die Änderung des p<sub>H</sub> ermittelt. Wie sich dabei ergibt, ist der Wasserstoffeffekt von der Größe des Pt-Blechtes abhängig u. tritt nur dann auf, wenn Pt-Schwarz u. H<sub>2</sub> gleichzeitig anwesend sind. Er bleibt aus, wenn ein Pt-Blech verwendet wird, in dem die Doppelschicht schon von vorausgehenden Verss. her durch Metallkationen besetzt ist. Besonders sorgfältig wurde CO<sub>2</sub> ausgeschlossen, das ähnliche Effekte vortäuschen könnte. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 39. 622—27. Juli 1932. Berlin.) J. LANGE.

Norris F. Hall und Marshall R. Sprinkle, *Beziehungen zwischen der Struktur und der Stärke einiger organischer Basen in wässriger Lösung*. Vff. bestimmen die EKK. (E) von Ketten der Art: Pt / H<sub>2</sub> / Base, C = C<sub>B</sub> / Salz, C = C<sub>BH+</sub> / gesätt. / gesätt. Kalomel-elektrode bei Temp. zwischen 20 u. 30°. Aus den E-Werten wird eine Größe p<sub>aH</sub> berechnet: 
$$p_{aH} = \frac{[E - E']}{[0,00001983 (273,1 + t)]}$$
; E' ist das Potential der Kalomel-elektrode = 0,2448—0,008 (t—25°). p<sub>aH</sub> ist gleich p<sub>cH</sub> + p<sub>fH</sub>; p<sub>cH</sub> ist die stöchiometr. Konz. der freien starken Säure in der Kette, p<sub>fH</sub> wird aus den Kubikwurzelformeln von BJERRUM u. UNMACK (C. 1930. I. 1438) berechnet. Als nahezu von der Salzkonz. unabhängige Konstante wird gewählt K<sub>H(c)</sub> = C<sub>B</sub> · CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / C<sub>BH+</sub> = K<sub>H(c)</sub> · f<sub>BH+</sub> / f<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> · 1/f<sub>B</sub> (K<sub>H(c)</sub> = Dissoziationskonstante von BH<sup>+</sup> in W.). p<sub>K<sub>H(c)</sub></sub> kann unabhängig von K<sub>W</sub> berechnet werden nach: p<sub>K<sub>H(c)</sub></sub> = p<sub>cH</sub> + p<sub>R</sub>; p<sub>cH</sub> wird aus 1. entnommen, R ist das Verhältnis der stöchiometr. Konz. der freien Base u. des Salzes. Wenn die Base in W. swl. ist, werden die Messungen in wss. A. verschiedener Konz. durchgeführt u. auf reines W. extrapoliert (vgl. MICHAELIS u. MIZUTANI, C. 1925. II. 896). Guanidin als sehr starke Base wird in folgender Weise gemessen. Zu 20 cem 2-n. KCl-Lsg. werden allmählich 20 cem 2-n. KOH zugegeben; nach jeder Zugabe wird p<sub>aH</sub> bestimmt, p<sub>K<sub>W</sub></sub> ergibt sich nach p<sub>K<sub>W</sub></sub> = p<sub>aH</sub> + p<sub>cOH</sub> sehr konstant zu 13,93. Eine ähnliche Meßreihe wird nun durchgeführt, indem KCl durch Guanidinchlorid ersetzt wird. p<sub>K<sub>H</sub></sub> läßt sich dann nach p<sub>K<sub>H</sub></sub> = p<sub>K<sub>H(c)</sub></sub> + p<sub>fH</sub> = p<sub>aH</sub> · p<sub>R</sub> berechnen u. wird zu 13,59 bei 24,2° gefunden. p<sub>fH</sub> wird aus den Formeln von BJERRUM u. UNMACK (bei Überschreitung des Gültigkeitsbereiches der Formeln) extrapoliert; p<sub>K<sub>H(c)</sub></sub> ergibt sich zu 13,68 (bei 24,2°) u. unter Schätzung der Temp.-Abhängigkeit zu 13,6<sub>6</sub> bei 25°. 60 organ. Basen werden gemessen; Ergebnisse: p<sub>K<sub>H</sub></sub> mittels berechneter Temp.-Koeff. (vgl. unten) auf 25° korr. β-Acetylpyridin 3,18; N-Methyl-α-naphthylamin 3,70; α-Naphthylamin 3,92; β-Naphthylamin 4,11; m-Phenetidin 4,17; m-Anisidin 4,20; o-Toluidin 4,39; o-Phenetidin 4,47; o-Anisidin 4,49; Anilin 4,58; N-Methyl-o-toluidin 4,59; m-Toluidin 4,69; N-Äthyl-o-toluidin 4,92; N-Methyl-m-toluidin 4,94; α-Oxy-β-äthylpyridin 5,00; N-Dimethylanilin 5,06; p-Toluidin 5,07; p-Phenetidin 5,25; p-Anisidin 5,29; N-Methyl-p-toluidin 5,33; N-Dimethyl-p-toluidin 5,50; N-Äthyl-p-toluidin 5,67; N-Dimethyl-o-toluidin 5,86; Triäthoxyamin 7,77; Diäthoxyamin 8,88; 2-Oxy-3-äthylpiperidin 9,09; Äthoxyamin 9,44; 1-Äthylpiperidin 10,41; 1-n-Butylpiperidin 10,48; N-Methyl-γ-phenyl-n-propylamin 10,58; n-Butylamin 10,61; Cyclohexylamin 10,64; n-Amylamin 10,64; Isoamylamin 10,64; 1-Äthyl-2-methylpiperidin 10,68; 1-n-Butyl-2-methylpiperidin 10,72; N-Methyl-δ-phenyl-n-butylamin 10,76; Diisobutylamin 10,82; 2-Methylpiperidin 10,98; Diäthylamin 10,98; Diisopropylamin 11,05; Di-n-butylamin 11,31; 2-Aminodiphenyl 3,78; N-Äthyl-α-naphthylamin 4,24; 4-Aminodiphenyl 4,27; N-Methylanilin 4,85; N-Dimethyl-α-naphthylamin 4,88; n-Propylamin 5,02; Äthylamin 5,11; N-Di-n-propylanilin 5,59; N-Methyl-n-propylanilin 5,64; N-Methyläthylanilin 5,98; N-Äthyl-n-propylanilin 6,34; N-Diäthylanilin 6,56; N-Diäthyl-p-toluidin 7,09; N-Di-äthyl-o-toluidin 7,18; Tri-n-butylamin 9,93; symm. Diphenylguanidin 10,12; Diisomylamin 11,00; Di-n-amylin 11,18. Für einige Verbb. (Anilin, substituierte Aniline, Pyridin, Alkylamine) wird der Temp.-Koeff. von p<sub>K<sub>H</sub></sub> bei Temp. zwischen 19 u. 32°



gemessen; er ist stets negativ, ist um so größer, je größer  $pK_H$ ;  $pK_H$  ist geradlinig von der Temp. abhängig. Die Temp.-Koeff. werden gegen  $pK_H$  bei  $25^\circ$  aufgetragen u. eine gerade Linie durch die Punkte gelegt; die so erhaltenen Werte für den Temp.-Koeff. bei den verschiedenen  $pK_H$  wurden zur Berechnung der in der Tabelle mitgeteilten Werte von  $pK_H$  bei  $25^\circ$  verwendet. — Die Ergebnisse von BREDIG (Ztschr. physikal. Chem. **13** [1894]. 191) werden bestätigt: Einführung der 1. Alkylgruppe läßt  $pK_H$  um 1,32 im Mittel steigen, Einführung einer 2. Alkylgruppe um 0,4 im Mittel, während die Einführung der 3. Alkylgruppe eine geringe Abnahme von  $pK_H$  bei Äthyl u. Propyl ( $-0,24$ ), eine starke Abnahme bei Methyl ( $-0,91$ ) u. bei Butyl ( $n = -1,38$ ; iso =  $-0,5$ ) bewirkt. Bei Benzylamin, dessen  $pK_H$  fast gleich dem von  $NH_3$  ist, bewirkt die Einführung eines 2. Substituenten ( $CH_3$  oder  $C_2H_5$ ) eine Zunahme von  $pK_H$ , die Einführung eines 3. Substituenten eine Abnahme. — Unter Verwertung von Literaturangaben wird der Einfluß weiterer Substituenten auf die Basenstärke diskutiert. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 3469—85. Sept. 1932. Madison, Wisc., Univ., Dept. of Chem. Lab. of Inorgan. Chem.)

LÖRENZ.

**C. J. Gorter**, Zur Interpretation des Curie-Weisszischen Gesetzes. Für das CURIE-WEISSsche Gesetz  $\chi = C_2/(T - \Theta)$ , das für viele paramagnet. Stoffe zu gelten scheint, gibt es drei mögliche Interpretationen, von denen jede in bestimmten Fällen zutrifft: 1. Klass. Auffassung des WEISSzischen Molekularfeldes. 2. Bei Abwesenheit von Wechselswrkkg. zwischen den magnet. Atomen führt eine BOLTZMANN-Verteilung über einige Niveaus, welche in einem energet. Abstand klein gegen  $kT$  zum Grundterm liegen, in zweiter Näherung zum CURIE-WEISSzischen Gesetz. 3. Man kann annehmen, daß das magnet. Moment eine langsam veränderliche Funktion der Temp. ist. — In der 1. u. 2. Auffassung ist das gebräuchliche Verf., aus  $C_2$  den Wert des magnet. Momentes (Magnetonenanzahl) abzuleiten, berechtigt. Das ist aber nicht der Fall bei der 3. Annahme, die für das Verständnis der Eigg. der Lsgg., welche zum 2. Teil der Fe-Gruppe gehören ( $Fe^{II}$ , Ni, Co- u.  $Cu^{II}$ -Lsgg.), notwendig ist. Die von der WEISSzischen Schule u. besonders von FAHLENBRACH (C. **1932**. II. 1757) ausgeführten Messungen haben nämlich gezeigt, daß sowohl  $C_2$ , als auch  $\Theta$  von der Vorbehandlung u. der Konz. abhängig sind. Die Erklärung für dieses Verh. ist in dem Auftreten von verschiedenen Komplexen in solchen Lsgg. zu suchen, deren relative Häufigkeit abhängt von der Vorbehandlung oder der Temp. Es hat dann keinen Zweck, aus dem  $C_2$ -Wert Magnetonenanzahlen zu berechnen. (Physikal. Ztschr. **33**. 546—47. 15/7. 1932. Haarlem, Natuurkundig Lab. VAN TEYLLERS' Stichting.)

SKALIKS.

**Agnes Townsend**, Temperaturänderungen in Nickel während der Magnetisierung. Die Beziehung zwischen Temp. u. magnet. Feldstärke in polykristallinem Ni während eines einzigen Magnetisierungscyclus wird experimentell untersucht. Methode nach ELLWOOD (C. **1930**. II. 3517). Der ellipsoidale Prüfkörper besteht aus 104 gezogenen Ni-Stäben von 1 mm Durchmesser. Zus. des Metalls: Ni 99,42; Cu 0,07; Fe 0,18; Mn 0,044; Si 0,21; C 0,065. — Bei stufenweiser Verminderung der Feldstärke von 230 Gauss abwärts steigt die Temp. erst allmählich u. dann schneller, bis die Wendung der Hysteresiskurve erreicht ist. Danach erfolgt ein rapider Temp.-Abfall, der schließlich wieder sanfter wird, bis die ursprüngliche Magnetisierung völlig umgekehrt ist. Die  $H$ - $T$ -Kurve hat also eine Spitze, in deren Gegend sich die Magnetisierung am schnellsten ändert. Das von ELLWOOD bei C-Stahl beobachtete scharfe Minimum in der Nähe von  $J = 0$  fehlt bei Ni vollständig. (Physical Rev. [2] **40**. 120. 1/4. 1932. Columbia Univ.)

SKALIKS.

**D. S. Kothari**, Über die Möglichkeit eines thermischen Effektes, der die plötzlichen Änderungen in der Magnetonenanzahl von  $CuCl_2$  und  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  begleitet.  $CuCl_2$  zeigt bei  $20^\circ$ ,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  bei  $113^\circ$  einen Umwandlungspunkt, bei dem sich mit fallender Temp. die Magnetonenanzahl von 10 auf 9,2 bzw. von 18,2 auf 14,6 ändert (WEISS, Journ. Physique Radium **1** [1911]. 95). Die Existenz dieser Umwandlungen ist allerdings ziemlich ungewiß, da die Korrektur für den Diamagnetismus des Anions u. des W. nur angenähert geschätzt werden kann. Vf. suchte daher die Umwandlungen durch therm. Messungen sicher zu stellen. Die Erwärmungskurve von  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  u. die Abkühlungskurve von  $CuCl_2$  wird aufgenommen. In keinem Falle wird ein therm. Effekt beobachtet; die Kurven verlaufen schwach gebogen. Die Änderung der Magnetonenanzahl kann also nicht plötzlich erfolgen, wie von WEISS angenommen wurde, sondern muß sich über ein größeres Temp.-Bereich erstrecken; oder die Energiedifferenz zwischen den beiden Quantenzuständen, die den beiden verschiedenen Magnetonenanzahlen entsprechen, muß geringer sein als einer Temp. Änderung von  $0,1^\circ$  (Emp-

findlichkeit der Messungen) entspricht, was aber unwahrscheinlich erscheint. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 28. 338—40. 30/7. 1932. Clare Coll.) LORENZ.

Oliver C. de C. Ellis, *Die Meteorologie von Gasexplosionen*. Vf. bespricht die Methoden zur Aufzeichnung des Verlaufs der *Verbrennung* von *Gasgemischen*. An Hand von nach diesen Methoden hergestellten photograph. Aufnahmen werden die Erscheinungen bei der Entstehung u. Ausbreitung der Verbrennung in Gasen gezeigt. Vf. zieht Parallelen zwischen diesen Phänomenen u. gewissen meteorolog. Erscheinungen. (Photographic Journ. 72. 380—94. Sept. 1932.) RÖLL.

M. Neumann und A. Serbinow, *Gebiet der thermischen Entzündung des Gemisches von Methan und Sauerstoff*. (Vgl. C. 1932. I. 1478.) Es wurden die Entzündungsgrenzen eines stöchiometr. CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisches bei Temp. von 630—670° in einem zylindr. Quarzgefäß (30 × 100 mm) untersucht. In der Nähe der unteren (ersten) Druckgrenze nehmen die Induktionsperioden der Explosion mit sinkendem Druck monoton bis zu 20 Min. zu, in der Nähe der oberen (zweiten) bis auf 20 Sek. ab. Unterhalb der ersten (44 mm bei 641°) u. oberhalb der zweiten (180 mm bei 670°) Grenze finden keine Explosionen mehr statt. Bei weiterer Erhöhung des Druckes zeigt sich noch eine dritte Grenze (262 mm bei 662°) oberhalb welcher erneut nach einer Induktionszeit von einigen Sek. heftige Explosionen auftreten. Diese 3 Druckgrenzen sind nur im Temp.-Bereich 630—670° zu beobachten, außerhalb dieses ist nur die untere (erste) Grenze vorhanden, die bei höheren Temp. bei 10—20 mm, bei niedrigen bei 350 mm (mit sinkender Temp. steigt dieser Wert stark an) liegt. Ob die 3 Druckgrenzen der Explosion durch 2 nebeneinander (2. Grenze homogene Desaktivierung der ersten Rk., 3. Druckbeschleunigung der zweiten Rk.) oder 2 hintereinander verlaufenden Rk. bedingt ist, läßt sich noch nicht entscheiden. (Vgl. KOWALSKY u. SADOWNIKOW, C. 1932. II. 2784.) (Physikal. Ztschr. Sowjetunion 1. 536—45. 1932. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Laborat. f. Verbrennungskinetik.) FARKAS.

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

Henry H. Dixon und T. A. Bennet-Clark, *Elektrische Eigenschaften von Öl-Wasseremulsionen mit besonderer Beziehung zur Struktur von plasmatischen Membranen*. II. (I. vgl. C. 1930. II. 2239.) Die Änderung des an sich hohen elektr. Widerstandes von W.-Ölemulsionen nach Durchgang elektr. Ströme wird untersucht. Die benutzten Emulsionen bestanden aus „Pure olive oil“ u. einer 1/50-n. Na-Oleatlg., welche durch Auflösen von 1/50-mol. reiner Ölsäure in 1/50-n. NaOH erhalten wurde u. enthielten 10, 20, 30 usw. bis 90% der wss. Phase. Die Inversion der Öl- in W.-Emulsionen geschah durch Zusatz der berechneten Menge CaCl<sub>2</sub> (auf 10 ccm 1/50-n. Na-Oleat 0,000 07 Mol. CaCl<sub>2</sub>) u. darauffolgendes Homogenisieren der W.- in Öl-emulsion. — Es zeigte sich, daß Öl-W.-Emulsionen mit mehr als 30% der wss. Phase instabil u. nicht vollständig reversibel sind. Mit abnehmendem Verhältnis Na:Ca in W.- in Öl-emulsionen sinkt ihre Empfindlichkeit, während Temp.-Erhöhung die Empfindlichkeit der Emulsionen im allgemeinen beträchtlich steigert. — Anlegung schwacher Potentialgefälle führt zur Ausbildung von Säulen in der W.-Phase, indem die Tropfen sich in der Richtung der elektr. Kraftlinien dehnen. Dies führt zur Steigerung der elektr. Leitfähigkeit der Emulsionsschicht u. hat eine erhöhte Permeabilität der Schicht für w.-l. Stoffe zur Folge. Durch Homogenisieren der Emulsionen wurde der ursprüngliche elektr. Widerstand wiederhergestellt. Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, durch Anlegung eines Potentials von 1,5 Volt/mm den Widerstand um 15% zu erniedrigen u. 4 Volt/mm bewirken eine Verringerung des Widerstandes um etwa 86% (bei 21°). Auf Grund ihrer Befunde ziehen Vf. Parallelen zwischen dem elektr. Verh. von Öl-W.-Emulsionen u. plasm. Membranen. (Scient. Proceed. Roy. Dublin Soc. 20. 211—26. Mai 1932.) GURIAN.

H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau, *Über die Thixotropie von Bentonit-suspensionen*. In Fortsetzung der C. 1931. II. 3447 referierten Arbeit wird der Einfluß verschiedener Elektrolyte (LiOH, KOH, LiCl, KCl, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, TiNO<sub>3</sub> usw.) auf das Wiederauftreten der Thixotropie in elektrodialysierten Bentonit-suspensionen hinsichtlich der Elektrolytkonz. untersucht. Ferner wurden die pH-Änderungen bei Elektrolytzusatz gemessen, die Beeinflussung der Quellbarkeit des Bentonits durch Elektrolyte, sowie das ζ-Potential bestimmt. — Es zeigte sich, daß die Hydroxyde u. Salze der Alkalien u. des Thalloions besonders wirksam sind. Ca- u. Ba-Ionen sind weniger wirksam; Al, Th sowie Salze organ. Basen sind ganz unwirksam. Das bei Elektrolytzusatz beobachtete Minimum der E.Z. (Erstarrungszeit) ist



besonders klein bei Alkalihydroxyden, größer bei Alkalisalzen u. den Verb. zweiwertiger Kationen. — Die Aciditätsmessungen ergaben, daß das  $p_H$  bei den Alkali- u. Erdalkalihydroxyden mit wachsender Konz. steigt, bei den entsprechenden Salzen dagegen sinkt. Das Optimum der Thixotropie (minimale E.Z.) liegt bei den Alkalihydroxyden dem Punkt nahe, in dem das  $p_H$  dem Neutralitätspunkt entspricht. — Die Quellungsmessungen wurden nach einer Methode ausgeführt, die es gestattete, das Vol. der aufgenommenen Fl. zu messen, u. zeigten u. a., daß Wasserstoffbentonit in W. etwa dreimal schwächer quillt als natürlicher Bentonit. — In 0,1% Suspensionen wurde die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffbentonitteilchen in verschiedenen Elektrolytlsgg. bestimmt. Es wurde festgestellt, daß Alkalihydroxyde in kleinen Konz. das  $\zeta$ -Potential erhöhen, in größeren Konz. es jedoch erniedrigen. Die Salze erniedrigen ebenfalls das  $\zeta$ -Potential entsprechend der Wertigkeit der Kationen. Dreiwertige Ionen wirken unladend. Die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit ist in verd. Suspensionen (0,1—1%) vom Geh. der Suspensionen nahezu unabhängig, während sie in Suspensionen von höherem Geh. mit wachsendem Geh. abnimmt. — Der Elektrolytüberschuß, welcher zum Verschwinden der thixotropen Erscheinungen führt, liegt bei den Alkalihydroxyden u. deren Salzen bei höheren Konz. als bei Erdalkaliverbb. Das Verh. des Bentonits bzgl. der Thixotropie wird darauf zurückgeführt, daß die salzartigen Metall-Aluminosilicate des Bentonits dissoziiert sind, u. der Dissoziationsgrad von der Natur des Kations, sowie von der Konz. an überschüssigem Elektrolyt abhängig ist, welcher die Dissoziation vermutlich zurückdrängt. Die Unterschiede in der Wrkg. der Alkali- u. Erdalkaliverbb. werden auf die Verschiedenheit in der Dissoziation zurückgeführt. (Kolloid-Beih. 36. 43—81. 20/6. 1932. Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GURIAN.

Georg Franke, *Zur Diffusion von Alkoholen*. In einer App., die der von LAMM C. 1929. I. 677 angegebenen nachgebildet ist, die aber möglichst empfindlich ist, wird die Diffusion von W.-A., W.-CH<sub>2</sub>OH u. CCl<sub>4</sub>-Bzl. bei 20° untersucht. Die Ergebnisse bei A. u. CH<sub>2</sub>OH sind bei niedriger Konz. mit den von GERLACH angegebenen Werten (C. 1931. II. 1685) ident., bei höherer Konz. bestehen große Abweichungen. Die Ergebnisse an CCl<sub>4</sub>-Bzl. sind mit denen von MÜNTER (C. 1932. I. 1208) u. GERLACH (l. c.) in qualitativer Übereinstimmung. (Ann. Physik [5] 14. 675—82. 30/8. 1932. LOR.

Edward Bradford Maxted und Nissim Hassid, *Untersuchungen über Gasadsorption*. Teil III. (II. vgl. C. 1932. I. 1999; vgl. auch C. 1932. II. 990.) An Ni- u. Pt-Oberflächen wird H<sub>2</sub> einerseits bei verschiedenen konstanten Temp. adsorbiert, andererseits wird H<sub>2</sub> bei höherer Temp. zugegeben u. dann auf die Unters.-Temp. abgekühlt. Es zeigt sich im zweiten Fall eine bedeutend höhere Adsorption, sowohl bei Ni wie bei Pt. Z. B. ergibt Ni (7 g) bei —190° eine n. Adsorption von 2,70 cem, in Ggw. von H<sub>2</sub> von 250° auf —190° abgekühlt aber eine anormale Adsorption von 8,52 cem. Außerdem wird die Desorption für die beiden Fälle n. u. anomaler Adsorption bei verschiedenen Entgasungstemp. untersucht. Bei einer Entgasungstemp. von 250° wird das nach beiden Methoden bei —190° adsorbierte Gas vollständig wiedererhalten. Aber es zeigen sich, sogar unter Berücksichtigung des größeren adsorbierten Vol. nach der zweiten Methode, beträchtliche Differenzen im relativen Grade der Gasdesorption bei einer gegebenen Temp., je nachdem das Gas nach der einen oder der anderen Art adsorbiert wurde. Mit Hilfe therm. Aktivierung adsorbierter H<sub>2</sub> kann ohne Erhöhung der Temp. nicht desorbiert werden. Demgemäß ist der reversible Teil der Adsorption, d. h. das H<sub>2</sub>-Vol., das bei der Adsorptionstemp. abgepumpt werden kann, unverändert geblieben durch die zusätzliche Adsorption mit Hilfe therm. Aktivierung. Vff. nehmen an, daß die Bindung des H<sub>2</sub> bei therm. Aktivierung entweder an anderen adsorbierenden Stellen stattfindet als bei n. Adsorption, oder daß die Oberfläche energet. heterogen ist, in dem Sinne, daß die Energie der einzelnen adsorbierenden Elemente kontinuierlich oder diskontinuierlich schwanken kann. (Journ. chem. Soc., London 1932. 1532—39. Mai. Bristol, Univ.) KRUMMACHER.

## B. Anorganische Chemie.

K. H. Geib und P. Harteck, *Eine neue Form von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Wenn man O<sub>2</sub> mit H-atomhaltigem Wasserstoff bei der Temp. der fl. Luft reagieren läßt, so bildet sich ein farbloser glasiger Beschlag, der beim Erwärmen bei —115° sich unter O<sub>2</sub>-Entw. zers. u. bei —80° teilweise schm. Nach vollständigem Aufschmelzen wurde 70 gewichts-%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten. Bei der Rk.-Temp. —80° ist das Rk.-Prod. W. u. seine Zus. nähert

sich mit abnehmender Rk.-Temp. (tiefste Rk.-Temp.  $-252,8^{\circ}$ ) asymptot.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Da  $100\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $-2^{\circ}$ ,  $70\%$ ig. bei  $-38^{\circ}$ , das Eutektikum bei  $-55^{\circ}$  schm. u.  $99\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Rk.-Gefäß bei  $+30^{\circ}$  nicht zers. wurde, liegt offenbar eine neue Form von  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor, für die Vf. die Strukturformel  $\text{H}-\text{O}:\text{O}$  vorschlagen. Das Absorptionsspektrum des festen Rk.-Prod. ist nicht nachweisbar verschieden von dem des  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. es wurde keine Absorption in der Gegend der OH-Bande gefunden. Zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wurde das abziehende Gas auf die Zus. des Knallgases ergänzt, in einem Quarzrohr über eine glühende Pt-Spirale geleitet u. das gebildete W. ausgefroren. So konnte im Rk.-Gefäß eine H-Atomkonz. von  $90\%$  erreicht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1551—55. 14/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) L. ENGEL.

**Paul Pascal und Réchid**, *Über die Hexametaphosphate*. Wenn man die äquimolekulare Mischung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  langsam erhitzt, in ca. 8 Tagen auf  $270-280^{\circ}$  (beim raschen Erhitzen erhält man Trimetaphosphate), dann das Rk.-Gemisch bis zur Beendigung der Rk. auf dieser Temp. hält, so entsteht eine salzartige M. In W. aufgenommen u. mit A. ausgefällt, erhält man reine Krystalle der Zus.  $6\text{PO}_3\text{Na} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , welche von den bisher bekannten Hexametaphosphaten vollkommen verschieden sind. Der  $\text{pH}$ -Wert einer  $1/10$ -n. Lsg. dieses Phosphats beträgt 9,2, der des Dimetaphosphates 7,2, des glasigen Hexametaphosphates 5,2, die entsprechenden Mol.-Geww. sind 102, 95, 255 ( $\text{NaPO}_2 = 102$ ), die Leitfähigkeiten für  $\lambda_{1024}$  145, 117 u. 54,2. Beim Erhitzen erleidet das Hexametaphosphat in Analogie zum Monometaphosphat keinen Zerfall in niedrigere Polymere. Bei Zimmertemp. sind die Lsgg. auch nach 3 Monaten beständig, beim Kochen tritt Zerfall nach folgendem Schema ein:  $(\text{PO}_3)_6\text{Na}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Die Rk. ist monomolekular. Hexametaphosphat gibt auch in verd. Lsgg. Ndd. mit  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  u.  $\text{Cu}^{++}$ . Die Salze mit Zn, Pb, Fe, Co u. Kobaltaminen sind in der Wärme u. im Überschuß von Alkalisalzen l., häufig werden stabile Komplexsalze gebildet. Die Prodd. sind im Gegensatz zu denen des glasigen Hexametaphosphats kristallin. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 762—64. 29/2. 1932.) L. WOLF.

**René Pallu**, *Untersuchungen über das System  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Um die Rk. zwischen Kohlensäure u. den Calciumphosphaten zu studieren, stellte Vf. verschiedene Mischungen her aus festem  $\text{CaCO}_3$  u. aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , welche mit W. auf 100 ccm aufgefüllt wurden. Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ließ Vf.  $\text{CO}_2$  durch die Suspension perlen. Die Leitfähigkeitsbest. ergaben einen Knick bei dem Mengenverhältnis, welches dem  $\text{CaHPO}_4$  entspricht. Die Ggw. von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  konnte nicht festgestellt werden. Läßt man das Gleichgewicht in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  sich einstellen, so erhält man einen Knick, welcher dem  $\text{CaHPO}_4$  entspricht u. einem bei einem Mol.-Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaO}$  von 0,30—0,28. Die Löslichkeit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Ggw. von  $\text{CO}_2$  ist größer als in Abwesenheit desselben. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 458 bis 460. 1/2. 1932.) L. WOLF.

**Ivan Walter Henry Harris**, *Ein festes Kaliumpolybromid*. Die Löslichkeitskurven im System  $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$ -W. werden bei  $0^{\circ}$  für die konzentrierteren Lsgg. bestimmt. Es besteht ein festes Kaliumpolybromid der Zus.  $2\text{KBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , jedoch kein wasserfreies Polybromid. Na gibt bei  $0^{\circ}$  kein Polybromid. (Journ. chem. Soc., London **1932**. 1694—97. Juni. London, Royal Coll. of Science.) LORENZ.

**A. Perret und A. Gislou**, *Komplexe Eisencyanide und Hexamethylentetramin*. Durch Krystallisation wss. Lsgg., die 6 Moll. Hexamethylentetramin (vgl. auch C. **1932**. II. 2137) (Hexa) auf 1 Mol. eines komplexen Fe-Cyanids enthalten, werden folgende Additionsverb. dargestellt:  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2$ , 2 Hexa, 5—6  $\text{H}_2\text{O}$ . (I.)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{K}_2$ , 2 Hexa, 3  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Li}_2$ , 2 Hexa, 5  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_3$ , 2 Hexa, 4,5  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ , 2 Hexa, 3  $\text{H}_2\text{O}$ . (II.)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Li}_3$ , 2 Hexa, 4  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. auch BARBIERI, C. **1930**. I. 3659).  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Li}_3$ , 2 Hexa, 2,5  $\text{H}_2\text{O}$ .  $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}_2] \cdot \text{Na}_3$ , 2 Hexa, 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Verb.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ , 1 Hexa, 9  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2$ , 1 Hexa, 11  $\text{H}_2\text{O}$  (RAY u. SARKAR) konnten nicht aufgefunden werden. Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von I. u. II. zeigen, daß in wss. Lsg. die Verb. fast vollkommen dissoziiert sind. I. zeigt in festem Zustand ein charakterist. Röntgendiagramm. Die Bldg. der Verb. beruht auf der koordinativen Ungesättigkeit des komplexen Anions (vgl. GISLON, Thèse Strasbourg 1931). (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 751 bis 757. Juni 1932. Mulhouse, Ecole Supérieure de Chimie.) LORENZ.



**R. Fricke und P. Ackermann**, *Zur Existenz des Bleisuboxyds Pb<sub>2</sub>O*. „Pb<sub>2</sub>O“-Präparate, die sowohl durch Zers. von Pb-Oxalat im Hochvakuum bzw. CO<sub>2</sub>-Strom, als auch durch Red. von PbO<sub>2</sub> mit Phenylhydrazin unter N<sub>2</sub> gewonnen wurden, zeigten bei der Röntgenograph. Unters. keine eigenen Linien, sondern nur solche, die dem roten PbO oder dem Pb zugeordnet werden können. Hieraus u. aus dem Pb-Geh. bei verschiedenen Tempp. gewonnener Prodd. ergibt sich, daß „Pb<sub>2</sub>O“-Präparate ein Gemenge von Pb mit anderen Pb-Verbb., insbesondere mit tetragonalem PbO vorstellen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 161. 227—30. Aug. 1932. Greifswald, Anorg. Abt. d. Chem. Inst.) P. L. GÜNTHER.

**K. H. Geib und P. Harteck**, *Festes Quecksilberhydrid*. Vff. lassen einen großen Überschuß von H-Atomen auf Hg-Dampf mit H<sub>2</sub> als Trägergas bei einem Gesamtdruck von ca. 0,5 mm Hg u. Temp. der fl. Luft einwirken. Unter den Versuchsbedingungen konkurriert die Kondensation des Hg-Dampfes mit der HgH-Bldg. Nach 1 Stde. hatte sich ein schwarzes Rk.-Prod. an der Gefäßwand abgesetzt, dessen Zers. beim Erwärmen unter H<sub>2</sub>-Bldg. vor sich ging u. bei —125° begann u. bei —100° beendet war. Daß in einem weiteren Rk.-Gefäß höher %iges HgH entstand, spricht für homogene Bldg. in der Gasphase. Das konzentrierteste Prod. enthielt 72,3% HgH. Hg u. H<sub>2</sub> reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht, so daß Adsorption von H<sub>2</sub> die Beobachtungen nicht erklären kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1550—51. 14/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) L. ENGEL.

**Glen H. Morey und Warren C. Johnson**, *Stickstoffverbindungen des Germaniums*. II. Gleichgewicht im System Ge-NH<sub>3</sub>-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. Dissoziation des Germaniumnitrids. (I. vgl. JOHNSON, C. 1931. I. 1738.) Vff. bestimmen nach einer dynam. Methode die Gleichgewichtskonstante der Rk.  $3\text{Ge} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ge}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2$  bei Tempp. zwischen 610° u. 664°. Die Gleichgewichtskonstante  $K_1 = (f_{\text{H}_2})^6 / (f_{\text{NH}_3})^4$  ( $f$  = Fugazität), wächst in diesem Temp.-Bereich von  $1,52 \cdot 10^{-6}$  auf  $2,60 \cdot 10^{-4}$ ;  $\log K_1$  ist eine geradlinige Funktion von  $1/T$ ; die Neigung der Kurve ergibt für  $\Delta H$  155000 cal. — Für das NH<sub>3</sub>-Gleichgewicht gilt  $K_2 = (f_{\text{NH}_3})^4 / (f_{\text{N}_2})^2 \cdot (f_{\text{H}_2})^6$ ; es ist dann  $K_1 \cdot K_2 = K_3 = 1 / (f_{\text{N}_2})^2$ . Für die Dissoziation von Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> =  $3\text{Ge} + 2\text{N}_2$  ergibt sich  $K_4 = 1/K_3 = (f_{\text{N}_2})^2$ .  $K_1$  nimmt in dem untersuchten Temp.-Bereich von  $19,63 \cdot 10^{-16}$  auf  $0,6501 \cdot 10^{-16}$  ab;  $\Delta H$  ergibt sich zu —102000 cal. Die Geschwindigkeit der Dissoziation von Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei niedrigen Tempp. muß außerordentlich gering sein, da es bis zu Tempp. von 500° therm. stabil erscheint. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3603—10. Sept. 1932. Chicago, Ill., Univ., GEORGE HERBERT JONES Labor.) LORENZ.

**S. E. Oldham und W. P. Fishel**, *Einige Reaktionen des Vanadincarbids*. Anorgan. Säuren reagieren bei n. Temp. nicht mit VC; HCl auch nicht in der Wärme. HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen in der Wärme VC, nach einiger Zeit scheidet sich ein orangeroter Nd. ab. HClO<sub>4</sub> reagiert beim Sieden heftig mit VC (event. unter Abscheidung des orangefarbenen Nd.), dabei entweichen Cl<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. KW-stoffe. Bei 750° reagiert VC mit trockenem HCl (vgl. dagegen MOISSAN, Compt. rend. Acad. Sciences 122 [1896]. 1297); feste Rk.-Prodd. sind C, VCl<sub>3</sub> u. bei möglichst niedriger Temp. vorherrschend VCl<sub>2</sub>. Gasförmige Rk.-Prodd. sind CH<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>. Die Tatsache, daß ein Teil des Carbide-Kohlenstoffs in Methan, der Rest in C umgewandelt wird, zeigt, daß verschiedene Bindungen zwischen V u. C bestehen; die molekulare Formel ist daher (VC)<sub>n</sub>. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3610—12. Sept. 1932. Nashville, Tennessee, VANDERBILT Univ.) LORENZ.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**G. M. Schwartz**, *Mikroskopische Unterschiede zwischen der primären und sekundären Entstehung der Erzminerale*. Die Unterscheidungsmerkmale zwischen primären u. sekundären Erzblg. in struktureller u. mineralog. Beziehung werden eingehend behandelt. (Economic Geology 27. 533—53. Sept./Okt. 1932. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ENSZLIN.

**V. Nikitin**, *Die Silberkiese als Krystalllösungen*. Auf Grund der Analysenwerte von ZAMBONINI (DOELTER-LEITMEIER, Handb. d. Mineralchemie 4. 284) kommt Vf. unter Berücksichtigung der Molekularvolumina zu der Ansicht, daß man die Silberkiese wahrscheinlich als feste Lsgg. von FeS oder (FeS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe in FeS<sub>2</sub>Ag betrachten kann. Bewiesen kann diese Ansicht jedoch nicht werden. (Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb 5. 184—89 (190—92). 1931. Ljubljana, Univ. König Alexander I., Inst. f. Mineralogie.) SKALIJS.

**T. Gedeon**, *Die Entstehung pisolithischer Bauxite*. Die Pisolithe in den pisolith. Bauxiten von Gánt zeigen stark verschiedene Korngröße. So ergab eine Pisolithschicht 25,3% einer Korngröße über 5 mm u. 24,14% unter 0,4 mm. Die Pisolithkörner sind braun bis rotbraun mit glänzender Oberfläche. Sie sind lose oder fest in der Grundsubstanz eingebettet u. zeigen stets größere Härte als diese. Der Pisolithgeh. schwankt zwischen 29,62% u. 83,99%. Im Pisolith ist der  $\text{SiO}_2$ - u.  $\text{TiO}_2$ -Geh. stets geringer, der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Geh. immer höher als in der Grundmasse. Die Bldg. der Pisolithe geschieht teilweise durch die durch Regen in den Lateriten hervorgerufene Konkretionsbildg. Es gibt auch pisolithlose Bauxite, welche nur durch Einw. von W. Schalenverwitterung zeigen. (Földtani Közlöny 61. 95—102. 1931.)

ENSLIN.

**J. Györki**, *Die Dehydratation der Bauxite und Bauxitmineralien*. Die Entwässerungskurven der die Bauxite bildenden Mineralien wurden aufgenommen, wobei der Fortschritt der Entwässerung des Bauxits aus den Entwässerungskurven der Einzelmineralien verfolgt werden kann. Die Entwässerung des Hydrargillits u. des Diaspors beginnt bereits viel früher als in der Literatur angegeben. Ersterer verliert bereits bei 250° W. u. der letztere bei 400°. Beide haben vollständig getrennte Entwässerungskurven, auch dann, wenn der Hydrargillit in das Monohydrat übergegangen ist. Die OH-Bindungen beider Mineralien müssen also verschieden sein. Bei der Entwässerung von Kaolin bildet sich diasporartiges  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Die Entwässerung des Kaolins geht im ersten Teil der Kurve stufenweise vor sich. Das in den Bauxiten vorhandene  $\text{SiO}_2$  ist größtenteils gebunden als Silicat vorhanden. Quarz tritt nur spurenweise auf. Dagegen konnte hydratisiertes  $\text{SiO}_2$  durch Löslichkeit in Alkalien festgestellt werden. In den Bauxiten konnte mittels Entwässerungskurven neben Diaspor Hydrargillit besonders bei Ggw. von Limonit sicher nachgewiesen werden.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist sowohl hydratisiert, als auch wasserfrei vorhanden. Die gebundene  $\text{SiO}_2$  ist als kaolinartiges Silicat vorhanden. (Földtani Közlöny 61. 64—94. 1931.)

ENSLIN.

**Ludwig Jugovics**, *Dazitvorkommen im Börzönygebirge*. Die Dazite werden chem. u. mineralog. untersucht u. mit den Daziten Siebenbürgens u. des ungar. Mittelgebirges verglichen. Sie entsprechen quarzdiorit., granodiorit. bis plagioklasgranit. Magmen. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. 43. 156—74. 1932. Szeged.)

ENSLIN.

**Stephen Richarz**, *Bemerkung über Grünerit aus dem Lake Superior-Gebiet*. Kritik an den Arbeiten von SUNDIUS (vgl. C. 1932. I. 36 u. 931). Der von SUNDIUS erwähnte Grünerit mit 12%  $\text{MgO}$  ist ein Cummingtonit. Die Zweifel an der Richtigkeit der Analysen des Vf. insbesondere an dem Alkaligeh. von 1,25% sind nicht berechtigt, da auch andere Grünerite Alkaligehh. in dieser Höhe aufweisen. Da SUNDIUS seine Schlüsse lediglich aus 2 alten Analysen von wahrscheinlich unreinem Material zieht, so ergeben sich bezüglich der Zunahme der Brechungsexponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  u.  $\gamma$  mit Zunahme an  $\text{H}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  erhebliche Unterschiede mit den Werten des Vf. (Amer. Mineralogist 17. 437—42. Sept. 1932.)

ENSLIN.

**H. Rose** und **J. Fromme**, *Über ein neues Nephritvorkommen im Radautal im Harz*. Die Nephritgänge im Radautale zeigen als Nebengestein einen prehnitisierten u. serezitisierten Hornblendegabbro mit wenig Chlorit u. Biotit, welcher von vielen Nephritnadelchen durchsetzt ist. Auf den Gängen selbst hat sich zuerst Prehnit, dann Chlorit u. als Hauptfüllung hellgrünlicher Nephrit abgeschieden. Letzterer hat die Lichtbrechung  $\alpha = 1,601$ ,  $\beta = 1,619$  u.  $\gamma = 1,621$ . (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1932. 301—13.)

ENSLIN.

**Heinz Meixner**, *Parasepiolith auf Magnesitlagerstätten vom Typus Veitsch*. Chem. u. opt. wurden als „Bergleder“ bezeichnete Mineralien mit ihren Begleitmineralien Dolomit u. Bergkristall untersucht von mehreren alpinen Magnesitlagerstätten. Das Bergleder von Sunk besteht aus 90,94% Parasepiolith, 7,47% Dolomit, 0,58% Limonit, 0,04% Mn in Dendriten u. 0,97% Wasserüberschuß. In Oberdorf bei Tragöss u. am Sattlerkogel bei Veitsch wurde neben Bergleder noch Bergkorf gefunden. Parasepiolith zers. sich mit  $\text{HCl}$  beinahe vollkommen nach mehrmaligem Abrauchen. Mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  auf Kohle vor dem Lötrohr gibt er eine blaßrote Färbung u. läßt sich nicht von  $\beta$ -Polygorskite unterscheiden. Er schmilzt vor dem Gebläse wie die mit ihm verwandten Polygorskite u. Sepiolithe. Die Bergleder sind u. d. M. von mikropilolith. Struktur nach FERSMANN, während die Bergkorke mikrokristalline (feinschuppige?) Struktur aufweisen. Die Fasern des Bergleders lösen gerade aus, die Teilchen des Bergkorks sind scheinbar isotrop. Die Lichtbrechung des Bergleders von Sunk beträgt  $n_x = 1,513$ ,  $n_y = 1,517$ , von Oberdorf  $n_x = 1,530$ ,  $n_y = 1,537$  u. von Veitsch  $n = 1,53$ —1,54,



die des Bergkorke von Oberdorf 1,58—1,59 u. von Veitsch 1,58—1,59. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. **43**. 182—93. 1932. Graz, Mineralog. petrograph. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**A. J. Mikei**, *Obsidiane des Kabardino-Balkarsk-Gebiets*. Unters. der braunen u. schwarzen Obsidiane des Kabardino-Balkariens. Der braune Obsidian entspricht der magmat. Formel  $0,92 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 8,96 \text{ SiO}_2$ ,  $\alpha = 4,57$ ,  $\beta = 21,42$  u.  $\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 1,82 : 1$ ; der schwarze Obsidian der Formel:  $0,94 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9,29 \text{ SiO}_2$ ,  $\alpha = 4,71$ ,  $\beta = 20,88$  u.  $\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 1,87 : 1$ . (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoje Ssyrje] **6**. 990—96.) SCHÖN.

**Harry V. Warren** und **Rodger W. Loofbourow**, *Das Vorkommen und die Verteilung der Edelmetalle in den Montana und Idaho Gruben, Ruby, Arizona*. Die Edelmetalle Ag u. Au sind in den Montana- u. Idahogruben vorwiegend an das Kupfer gebunden, welches als Chalkopyrit u. Fahlerz vorkommt. Das erstere ist älter, aber das letztere führt den Edelmcttallgeh. Die Reihenfolge der Erzabscheidung ist n. beginnend mit Fe u. endigend mit Pb. Pyrit u. Blende zeigen keinen, u. Chalkopyrit nur ganz geringen Geh. an Ag u. Au. Fahlerz selbst enthält bis  $4\%$  Ag u.  $\frac{1}{2}$  Unze Gold pro Tonne. Es ist in feinsten Verteilung selbst in reinstem Bleiglanz vorhanden u. für den Ag-Geh. desselben ( $0,033\%$  Ag) verantwortlich. (Economic Geology **27**. 578—85. Sept./Okt. 1932.) ENSZLIN.

**George Smith**, *Bemerkungen über die Mineralogie der Silber-Blei-Zink-Lagerstätten von Neu-Süd-Wales, unter besonderer Berücksichtigung des Barrier Ranges Silbergebiets*. Die Mineralien des Broken Hill-Gebiets u. ihre Bldg. u. Paragenese werden besprochen. Als primärer Ag-Träger kommen nur Fahlerz u. Bleiglanz in Frage. Die anderen selbständigen Ag-Mineralien sind sekundäre Verwitterungsprodd. der Oxydationszone. Als solche kommen gediegen Ag, Silberhalogenide, wie Cerargyrit, Jodyrit, sowie Silberglanz in Frage. Außerdem enthält der Cerrussit beträchtliche Ag-Gehalte. Der Ag-Geh. im Bleiglanz ist sehr unregelmäßig verteilt. Er schwankt zwischen Spuren u. 1078 Unzen/Tonne bei 60—80% Pb. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales **64**. 224—63. 1930.) ENSZLIN.

**Franz Angel** und **Rudolf Scharizer**, *Grundriß der Mineralparagenese*. Wien: Springer 1932. (XII, 293 S.) 4<sup>o</sup>. M. 18.60; Lw. M. 19.80.

**M. San Miguel** de la Camara, *Manual de Geologia*. Barcelona: Manuel Marin 1931. (XVI, 341 S.) 8<sup>o</sup>. 17.—

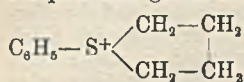
## D. Organische Chemie.

**Hans Kleinfeller**, *Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929 bis 1931*. II. *Acyclische Reihe*. (I. vgl. C. 1932. II. 1424.) (Angew. Chem. **45**. 625—39. 1/10. 1932.) BEHRLE.

**William J. Pope**, *Vierzig Jahre Stereochemie*. Übersicht. (Journ. Soc. chem. Ind. **51**. Transact. 229—33. 15/7. 1932.) BEHRLE.

**G. M. Bennett**, *Die Wirkungen wachsender Kettenlänge*. Vortrag. — Der Einfluß der Länge von Alkylresten auf die physikal. u. chem. Eig. ist zugleich ein elektr. u. ein ster. Es wird behandelt: Das Alternieren der FF. u. Krystallisationswärmen bei den Fettsäuren im Zusammenhang mit ihrem röntgenograph. ermittelten Bau, die Bildungsleichtigkeit der hochgliedrigen hydroaromat. Ringe, die nach Ruzicka bekanntlich außer von der Spannung des zu bildenden Systems von der Wahrscheinlichkeit abhängt, daß sich die Enden der Kette treffen — was mit zunehmender Kettenlänge immer unwahrscheinlicher wird. Rein ster. dürfte auch die Tatsache zu deuten sein, daß bei der Abhängigkeit des Drehvermögens von der Kettenlänge beim 5. u. in untergeordnetem Maße auch beim 10. u. 15. Glied Anomalien auftreten (FRANKLAND, Journ. chem. Soc., London **75** [1899]. 368; PICKARD u. KENYON, Journ. chem. Soc., London **105** [1914]. 832). Die Bedeutung des polaren Faktors ergibt sich z. B. daraus, daß quaternäre Aniliniumsalze 100% meta-dirigieren, während Zwischenschaltung von 1, 2 u. 3 C-Atomen zwischen Kern u. Stickstoff die 100% auf 88, 19 u. 5% herabsetzt. Auch aus dem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten von Oxalsäure u. Malonsäure ergibt sich das Vorliegen eines polaren Effekts, ferner aus der Tatsache, daß in homologen Reihen polarer Molekeln die ersten beiden Glieder verschiedene Dipolmomente besitzen, die nächsten nicht mehr (weil sich der polare Effekt durch die gesätt. Kette nicht weit fortpflanzt). — Auch die Reaktionsgeschwindigkeit wird in übersichtlicher Weise von der Kettenlänge beeinflusst: So sinkt die Reaktivität der Alkyljodide gegen-

über Na-Phenolat vom Methyl- zum Butyljodid, um dann konstant zu bleiben. Dabei ist die Aktivierungswärme trotz der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten hier wie in ähnlichen Fällen in der ganzen Reihe prakt. die gleiche. — Vf. bespricht dann seine Arbeiten über die Umsetzung von Oxy-sulfiden,  $R \cdot S \cdot (CH_2)_n \cdot OH$ , mit Halogenwasserstoffsäuren.  $n = 4$  gibt eine besonders reaktive Verb., u. da ein polarer Effekt vom Schwefel auf das Hydroxyl nicht durch die Tetramethylenkette fortgepflanzt werden kann, ist anzunehmen, daß eine direkte räumliche Beeinflussung statthat, also S u. OH sehr nahe sind (Überlagerung eines polaren u. eines ster. Effekts). Dem entsprechend geben die Verb.  $C_6H_5 \cdot S \cdot (CH_2)_n \cdot Cl$  mit  $n = 4$  oder 5 von selbst cycl.



Verb., z. B. nebensteh. Form ( $n = 4$ ). Der entsprechende Sechsring ( $n = 5$ ) bildet sich — gleichfalls in monomolekularer Rk. — 76-mal langsamer. Daß die Geschwindigkeiten der Umsetzung der entsprechenden Oxyverb. mit

HBr sich wie 1:90, also sehr ähnlich verhalten, beweist obige Annahme. Trägt man bei den Oxyverb. die C-Zahl gegen den log der Reaktivität auf, so erhält man eine Kurve, die der bekannten RUZICKASCHEN (Gliederzahl u. Bildungsleichtigkeit von Ringen) vollständig entspricht. Bei der Oxyverb. mit  $n = 3$  ist erwartungsgemäß infolge der desaktivierenden Wrkg. des Schwefels die Reaktivität gering. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 776—78. 16/9. 1932.)

**Walter S. Guthmann**, Eine Reaktion zwischen Diäthyläther und Phosphorylchlorid. Im Lauf von Verss. über Umlagerung von Triphenylmethylhydroxylamin-deriv. mußten äth. Lsgg. dieser Verb. tagelang mit  $PCl_5$  erhitzt werden. Hierbei wurde gefunden, daß beim Zusatz von W. zu den Rk.-Gemischen beträchtliche Mengen Acetaldehyd (Semicarbazon, F. 162°) entstehen. Eine nähere Unters. ergab, daß bei 48-std. Kochen von Ä. mit  $PCl_5$  ein in Ä. nicht völlig l. öliges Prod. entsteht, das mit W. Acetaldehyd, HCl,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_3$  liefert, daneben entsteht ein organ. Rückstand, der 3-wertigen P enthält. Vielleicht lassen sich auf diesem Wege Ester der Phosphorsäure u. der phosphorigen Säure gewinnen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2938—40. Juli 1932. Chicago, Univ.)

**W. M. D. Bryant**, Optische Eigenschaften einiger Derivate der niederen  $\alpha$ -fatischen Alkohole und Aldehyde. Die 3,5-Dinitrobenzoate einiger Alkohole u. die 2,4-Dinitrobenzoate einiger Alkohole u. die 2,4-Dinitrophenylhydrazone einiger Aldehyde werden nach den von WRIGHT (Journ. Amer. chem. Soc. 38 [1916]. 1647) ausgearbeiteten Methoden auf opt. Eiggg. der Krystalle untersucht (Einzelheiten vgl. Original). Die Hydrazone weisen beträchtliche Unterschiede in den Brechungsindizes u. den opt. Achsenwinkeln auf, bei den Dinitrobenzoaten sind die Unterschiede unter den Isomeren u. benachbarten Homologen nicht so groß, doch läßt sich eine Identifizierung noch befriedigend durchführen. 3,5-Dinitrobenzoesäureester: Methyl ester, monokline Tafeln, F. 108°. Äthylester, monokline Nadeln, F. 93°. Propylester, monokline Tafeln, F. 74°. Isopropylester, monokline Nadeln, F. 123°. Butylester, monokline Tafeln u. Nadeln, F. 64°. Isobutylester, monokline Tafeln u. Nadeln, F. 87°. Tritt manchmal in einer mehrere Stdn. haltbaren instabilen Modifikation auf. sek.-Butylester, rhomb. Tafeln, F. 76°. tert.-Butylester, rhomb. Tafeln, F. 142°. Ester des 2-Methylbutanols-(2), monokline Tafeln, F. 116°. — Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, monokline Prismen, F. 167° (Literatur 155°). Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, monokline Prismen u. Tafeln, F. 167° (162°, 147°). Propionaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, monokline Prismen, F. 156°. Butyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, rhomb. Prismen, F. 123°. Isobutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, rhomb. Prismen, F. 187°. Tritt gelegentlich in einer instabilen Modifikation auf. — 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Kp.<sub>10</sub> 194—196°. Propylalkohol, Kp. 97,1—97,3°. Isobutylalkohol, Kp. 107,5—107,7°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3758—65. Sept. 1932. Wilmington [Delaware], E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.)

**Yoshi Arai**, Das Verhalten von Methylglyoxal in schwach alkalischer Lösung. Bei Behandlung von Methylglyoxal (I) mit schwachem Alkali unter  $pH = 13$  war die Umwandlung von I in Milchsäure (II) nicht quantitativ. Neben II wurden Ameisensäure, Essigsäure u. unbekannte reduzierende Substanzen gebildet, doch entsprach die Summe der Rk.-Prodd. nicht der Menge an verschwundenem I. Die Menge der Rk.-Prodd. wurde beeinflußt durch Alkalinität u. Temp. — Bei Beschleunigung des I-Schwundes durch Alkalicyanidzugabe war das Red.-Vermögen beträchtlich erhöht. (Journ. Biochemistry 15. 151—61. März 1932. Niigata, Niigata Medical School, Dep. of Biochemistry.)

KOBEL.



C. D. Hurd, *Keten*. Die Darst. durch therm. Zers. von Aceton erfolgt nach HURD u. TALLYN (C. 1925. II. 1024). Durch Einleiten von Keten in eine äth. Lsg. von Anilin wird *Acetanilid* in ca. 25,8% Ausbeute (auf Aceton berechnet) erhalten. (Organic Syntheses, Sammelband 1. 324—27. 1932.)

BERLE.

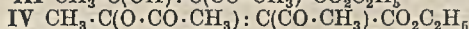
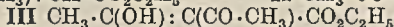
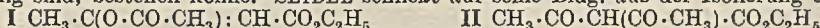
K. von Auwers, *Über Triacetylmethan*. Veranlaßt durch die Beobachtung von BIRKENBACH, KELLERMANN u. STEIN (C. 1932. II. 2038), daß das K-Salz des Triacetylmethans, je nach Verdünnung u. Ggw. von Alkali, das Spektrum der Enol- oder Ketoform zeigt, u. daß das Ag-Salz zuerst Enol-, dann Ketoabsorption aufweist, hat Vf. das Triacetylmethan u. zum Vergleich das Acetylderiv. des Diacetessigesters u. des Acetylacetons, sowie das Äthoxymethylenacetone spektrochem. untersucht. Es ergibt sich, daß Triacetylmethan zu mindestens 75% enolisiert ist. Es ist refraktometr. n., seine Salze sind O-Derivv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1634—36. 12/10. 1932. Marburg, Chem. Inst.)

BERGMANN.

L. Birckenbach, K. Kellermann und W. Stein, *Bemerkungen zur Mitteilung von K. v. Auwers: Über Triacetylmethan*. Das absorptionsspektroskop. Verh. der Triacetylmethansalze ist so zu deuten, daß sie O-Derivv. sind, aber von W. hydrolysiert werden (das K-Salz schnell, das Ag-Salz langsam); die freie Enolform wird dann weitgehend ketisiert. Aus den Absorptionsmessungen an wss. Lsgg. lassen sich keine Schlüsse auf das Verh. des homogenen Triacetylmethans ziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1636—37. 12/10. 1932. Clausthal.)

BERGMANN.

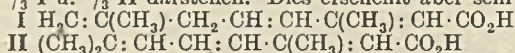
K. v. Auwers, *Zur Bildung von „Triacetylessigester“*. Zu der Mitt. von SEIDEL (C. 1932. II. 1428) bemerkt Vf. folgendes: Von *Acetylderiv. des Acelessigesters* sind sicher bekannt sein *O-Acetat* (I), der *Diacetessigester* (II  $\rightleftharpoons$  III) u. dessen *O-Acetat* (IV). Daß SEIDEL die Existenz von I bezweifelt u. dessen Identität mit II für möglich hält, ist unberechtigt, denn beide Verbb. lassen sich scharf voneinander unterscheiden, u. die Umwandlung von I in II ist eingehend studiert worden. Was nun den echten Triacetylessigester betrifft, so ist kaum anzunehmen, daß er entgegen der CLAISSON-Regel, nach welcher Verbb. vom Typus  $C(CO-)_4$  im allgemeinen nicht existenzfähig sind, bestehen könne. SEIDEL schließt auf seine Bldg. aus der Isolierung eines



Kondensationsprod. mit  $N_2H_4$  von F. 188°, welchem er die Konst. eines 3,5-Dimethyl-4-acetylpyrazol-4-carbonsäureesters erteilt. Diese Verb. könnte jedoch auch aus IV entstanden sein. Um dies zu prüfen, hat Vf. (mit O. Ungemach) auf I, II (III) u. IV unter verschiedenen Bedingungen  $N_2H_4$ -Hydrat in  $CH_3OH$  einwirken lassen. I lieferte immer 3-Methylpyrazolon-(5) (V) u. 3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäureester (VI); das O-ständige Acetyl tritt also teils aus, teils wandert es zum C. II (III) gab dieselben Prodd.; ein Teil reagiert also n., ein anderer verliert Acetyl. IV lieferte bei 3 Vers. nur VI, bei einem 4. Vers. daneben auch V. Die Verb. 188° wurde niemals beobachtet, u. man könnte daraus schließen, daß sie aus echtem Triacetylessigester entstanden sei, wenn ihre Konst. gesichert wäre. Letzteres muß aber vorerst noch bezweifelt werden, u. daher ist auch die Existenz des Triacetylessigesters noch nicht als bewiesen anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1561—63. 12/10. 1932. Marburg, Univ.) LB.

Richard Kuhn und Hubert Roth, *Mikrobestimmung von Isopropylidengruppen*. Über die Konstitution der Dehydrogeraniumsäuren. An Kohlenstoff gebundene Isopropylidengruppen führt man im allgemeinen durch Ozonisierung in Aceton über u. bestimmt dieses jodometr. Aldehyde, die mit Hypojodit ebenfalls reagieren, müssen durch Behandlung mit  $Ag_2O$ ,  $HgO$ ,  $H_2O_2$  oder  $KMnO_4$  entfernt werden. Die so gefundenen Acetonmengen bleiben bei allen untersuchten Terpenen, die  $(CH_3)_2C$ -Gruppen enthalten, weit hinter der Theorie zurück; der Fehlbetrag wird vielfach durch  $CH_4O$  u.  $HCO_2H$  recht genau gedeckt. Hieraus hat GRIGNARD den Schluß gezogen, daß Gemische von  $\alpha$ -Formen mit  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2-$  u.  $\beta$ -Formen mit  $(CH_3)_2C$  vorliegen. Bei der Unters. von Abbauprod. des Lycopins (KUHN u. GRUNDMANN, C. 1932. II. 72) ergab sich die Aufgabe, in kleinen Substanzmengen  $(CH_3)_2C$ -Gruppen zu bestimmen; dies läßt sich durch Ozonisierung von 5—10 mg in Eg., Erhitzen mit  $KMnO_4$  in Essigsäure, Abdest. des Acetons u. Titration mit  $\frac{1}{20}$ -n. Hypojodit leicht ausführen; 1 cem  $\frac{1}{20}$ -n. Jod = 0,484 mg Aceton. Aceton selbst wird durch Ozon u.  $KMnO_4$  kaum angegriffen. Methylheptenon, Geraniol u. Citral geben nur ca. 0,9 Mol Aceton, bei  $KMnO_4$ -Behandlung ohne Ozonisierung nur 0,4—0,6 Mol. Andererseits kann aber Aceton auch aus Verbb. entstehen, die zweifellos keine

$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppen, sondern  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - enthalten, wie *Thymol*, *Terpinhydrat*, Isopropylalkohol. — Die *Dehydrogeraniumsäuren* (F. 187 u. 137°) geben mit Ozon u.  $\text{KMnO}_4$  0,6—0,65 Mol Aceton, ohne Ozon noch etwas weniger. Ozonisiert man nicht die Säuren in Eg., sondern die Na-Salze in W., so sind die Acetonausbeuten dieselben. Im Sinne von GRIGNARD wäre hieraus zu schließen, daß diese cis-trans-Isomeren Gemische von ca.  $\frac{1}{3}$  I u.  $\frac{2}{3}$  II darstellen. Dies erscheint aber sehr fraglich, weil die



Absorptionsspektren der beiden Dehydrogeraniumsäuren in Hexan u. A. u. ihrer Na-Salze in W. sich denen der Octatriensäure  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (KUHNS u. HOFFER, C. 1930. II. 2632) eng anschließen, so daß offenbar alle Doppelbindungen konjugiert sind (II); eine Säure I müßte etwa das Spektrum der Sorbinsäure  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zeigen; ein Geh. von 30% I erscheint mit dem Spektroskop. Befund nicht vereinbar. Darnach läßt sich die Annahme nicht vermeiden, daß Verb. vom Typ II beim Ozon- u.  $\text{KMnO}_4$ -Abbau teilweise die Abbauprodukte der Verb. vom Typ I liefern können; es ist z. B. gut möglich, daß die auf verschiedenen Wegen gewonnenen *Citronellolepräparate*, die übereinstimmend ca. 0,8 Mol Aceton geben, reine Isopropylidenverb. sind u. nicht, wie heute angenommen wird, Gemische mit ca. 20% Rhodinol. Die Berechnung eines Mischungsverhältnisses von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen aus den erhaltenen Acetonmengen ist unzulässig; zudem ist die Anwesenheit von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ : auch dann nicht erwiesen, wenn das erhaltene Keton ausschließlich Aceton darstellt, denn Aceton kann auch aus  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - entstehen. Die Ergebnisse der Best. an Naturprod. erfordern zu ihrer Auswertung zahlenmäßige Vergleiche mit den Acetonausbeuten aus Verb. bekannter Konst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1285—92. 14/9. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Med. Forschung.

OSTERTAG.

R. R. Read,  $\beta$ -Oxypropionsäure (*Hydracrylsäure*). Verseifung von  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  mit wss. NaOH liefert  $\beta$ -Oxypropionsäure in 28—31% Ausbeute. (Organic Syntheses. Sammelband 1. 314—15. 1932.)

BEHRLE.

Paul Fleury und Jean Courtois, *Untersuchungen über die Fällung der Zucker und mehrwertigen Alkohole durch Metallhydroxyde in alkalischer Lösung. I. Allgemeiner Charakter dieser Fällung*. Die Arbeit ist inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 3052 ref. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 16. (124). 97—109. 1/8. 1932.)

ERLBACH.

Paul Fleury und Jean Courtois, *Untersuchungen über die Fällung der Zucker und mehrwertigen Alkohole durch Metallhydroxyde in alkalischer Lösung. II. Mechanismus der Fällung. Praktische Folgerungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden eingehend die Faktoren untersucht, die die Fällung der Zucker beeinflussen, nämlich Konz. des Zuckers, Metallhydroxyds u. Alkalis, Alter u. Herkunft des Metallhydroxyds (aus Nitrat oder Acetat) u. Reihenfolge der Reaktionsteilnehmer. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven dargestellt. Man kann den Nd. auffassen als eine Komplexverb. von Metallhydroxyd u. Zucker, der durch die Ggw. von Alkali stabilisiert wird. Andererseits wird durch Ultrafiltrations- u. Ausflockungsverss. gezeigt, daß der Nd. von dem Alkali, insbesondere NaOH, kolloidal gel. wird. — Hieraus ergeben sich für die Fällung folgende Richtlinien: Als Schwermetall wird Fe in Form des Acetats angewandt, als Alkali Baryt. Beide Lsgg. werden portionsweise zu der Zuckerlsg. zugegeben. Der Nd. wird nach einigem Stehen (15—30 Min.) zentrifugiert u. mit Alkali von der Konz. der Mutterlauge gewaschen. Der Zucker kann durch Ausfällen der anorgan. Bestandteile u. Eindampfen wiedergewonnen werden. Belegverss. mit Glucose erweisen die Brauchbarkeit der Methode. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 16 (124). 145—61. 16/8. 1932. Paris, Univ., Biol. chem. Lab.)

ERLBACH.

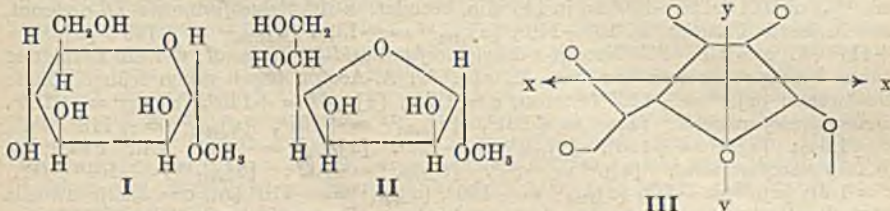
Thora C. Marwick, *Eine röntgenographische Untersuchung von Mannit, Dulcitol und Mannose*. Berichtigung zu der C. 1931. I. 1900 referierten Arbeit, die jedoch die wesentlichen Resultate nicht ändert. (Nature 130. 96. 16/7. 1932. Leeds, Univ., Textile Physics Lab.)

SKALIS.

Ernest Gordon Cox und Thomas Henry Goodwin, *Röntgenographischer Nachweis der Struktur der Furanose- und der Pyranoseform von  $\alpha$ -Methylmannosid*. Der n. Form von  $\alpha$ -Methylmannosid (F. 193°) wird Pyranosestruktur (I) zugeschrieben, während dem Isomeren (F. 118°) Furanosestruktur (II) zuerteilt wird (vgl. HAWORTH u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 230). Vff. untersuchen nun beide Isomere röntgenograph.  $\alpha$ -Methylmannopyranosid. Aus Drehdiagrammen ergeben sich die Dimensionen des Elementarkörpers zu:  $a = 9,28$ ;  $b = 9,99$ ;  $c = 9,23 \text{ \AA}$  ( $a : b : c = 0,939 : 1 : 0,924$ ; goniometr.  $0,9336 : 1 : 0,9249$ ). Die Raumgruppe ist  $Q^1 (P 2_1 2_1 2_1)$ ; in der Elementar-



zelle sind 4 Moll.; die D. berechnet sich zu 1,481, während 1,48 gefunden wird. Da die Dicke des Mol. senkrecht zur Ringebene 4,5 Å ist, ist anzunehmen, daß bei  $\alpha$ -Methylmannopyranosid die Ringe parallel (0 0 1) liegen ( $c = 2 \cdot 4,62$  Å). Da bei  $\beta$ -Mannose (MARWICK, C. 1931. I. 1900) die Dicke des Ringes 4,55 Å ist, ruft also die Einführung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen keine wesentliche Vergrößerung der Ringdicke hervor. Da die (0 0 4)-Reflexion sehr intensiv ist, liegen offensichtlich die 4 Moll. bei den annähernden relativen Tiefen  $0, c/4, c/2, 3c/4$  in der Richtung der  $c$ -Achse. Soweit läßt sich noch nicht entscheiden, ob der Ring 5- oder 6-gliedrig ist. Diskussion der Anordnung der Moll. in den andern Richtungen zeigt, daß bei Annahme des 6-gliedrigen Ringes den Reflexionsintensitäten Rechnung getragen ist, während dies bei Annahme eines 5-gliedrigen Ringes nicht der Fall ist. Die Atome des Ringes liegen auf zwei Ebenen, deren Abstand etwa 0,5 Å ist. Die Struktur ist nach allen Richtungen gleich fest u. zeigt keine Anordnung der Atome in definierten Reihen oder Schichten. Dies ist in Übereinstimmung damit, daß die Krystalle geringe Doppelbrechung zeigen, daß sie keine Verlängerung oder Verbreiterung in einer Richtung zeigen, und daß sie keine merkliche Spaltbarkeit haben.



$\alpha$ -Methylmannofuranosid. Die Verb. krystallisiert in farblosen Nadelchen; nur ein Paar von Flächen, senkrecht zu den kleinsten Dimensionen des Krystalls kann mit Sicherheit unterschieden werden. Da die Krystalle gerade Extinktion unter dem Polarisationsmkr. zeigen, wird angenommen, daß sie orthorhomb. sind. Die Krystalle sind zu klein, um sie goniometr. zu vermessen; doch lassen sich die Brechungsindizes ermitteln, die eine ziemlich starke u. negative Doppelbrechung ergeben. Die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 15,87$ ;  $b = 11,73$  u.  $c = 4,64$  Å, woraus sich mit 4 Moll. in der Elementarzelle die D. zu 1,482 berechnet, während 1,48 gefunden wird. Die Raumgruppe ist wie bei der Pyranoseform  $Q^4(P2,2,2_1)$ . Da die Länge der  $c$ -Achse zu klein für eine andere Mol.-Dimension ist, liegen die Moll. sicher parallel (001). Die Größe von  $c$  zeigt auch an, daß die Seitenkette  $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  annähernd in der gleichen Ebene liegt wie der Ring. Diese Annahme wird noch gestützt beim Vergleich der  $a$ - u.  $b$ -Werte von  $\gamma$ -Mannolacton (vgl. YOUNG u. SPIERS, C. 1931. II. 547) mit denen des Mannosids, die gerade so viel größer sind, wie man beim Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffs durch H u.  $\text{OCH}_3$  erwartet. Wenn die Seitenkette so liegt, wie in der Projektion auf (001) unter Weglassung der H-Atome angegeben ( $o = \text{Sauerstoff}$ ), dann entsprechen die Dimensionen des Mol. in den Richtungen  $x-x$  u.  $y-y$   $1/2 a$  u.  $1/2 b$ . Alle Atome mit Ausnahme des O der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe liegen dann auf zwei Ebenen mit etwa 1 Å Abstand (die Atome des 5-Ringes liegen in einer Ebene). Die relativen Tiefen der 4 Moll. in der Elementarzelle parallel zur  $c$ -Achse sind  $0, c/8, c/2$  u.  $5c/8$ . Die beobachteten Intensitäten, wie auch die opt. Eigg. der Krystalle, sind mit dieser Anordnung im Einklang, während unter der Annahme eines 6-Ringes die Übereinstimmung nicht gut ist. — Die röntgenograph. Unters. bestätigt also die Formulierung von HAWORTH (I u. II). (Journ. chem. Soc., London 1932. 1844—55. Juni. Univ. of Birmingham.) LORENZ.

W. N. Haworth, C. R. Porter und A. C. Waive, *Krystallisiertes  $\alpha$ -Methylglucofuranosid ( $\gamma$ -Methylglucosid) und seine Derivate*. Darst.-Methode vgl. HAWORTH u. PORTER (C. 1930. I. 3028). Die Struktur des  $\alpha$ -Methylglucofuranosids wird bewiesen durch Methylierung zum krystallisierten 2,3,5,6-Tetramethyl- $\alpha$ -methylglucofuranosid, das sich zu dem bekannten Tetramethyl- $\gamma$ -glucoensäurelacton oxydieren läßt u. dann mit Phenylhydrazin das ebenfalls bekannte Phenylhydrazid der Säure ergibt.  $\alpha$ -Methylglucofuranosid wird weder von Maltase, noch von Emulsin, noch von Invertase gespalten. Die krystallisierten reinen Furanoside reagieren nicht mit neutraler, wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Erst die leicht sich bildenden Verunreinigungen (ungesätt. Verbb. bzw. Furfurollderivv.) reagieren mit  $\text{KMnO}_4$ .

Versuche.  $\alpha$ -Methylglucufuranosid-5,6-monocarbonat,  $C_8H_{12}O_7$ , aus Methanol u. Essigester Krystalle, F. 130°,  $[\alpha]_D^{23} = +130^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 0,6$ ). 2,3-Diacetyl- $\alpha$ -methylglucufuranosid-5,6-monocarbonat,  $C_{12}H_{16}O_9$ , F. 110—111°,  $[\alpha]_D^{18} = +148^\circ$  (Aceton,  $c = 0,5$ );  $\beta$ -Form aus Aceton-Methanol Prismen, F. 164°,  $[\alpha]_D^{18} = -41^\circ$  (Aceton,  $c = 1,5$ ). Aus der  $\alpha$ -Form mit  $1/2$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub> entsteht  $\alpha$ -Methylglucufuranosid,  $C_7H_{14}O_6$ , aus Essigester Nadelrosetten, F. 62—63°,  $[\alpha]_D^{20} = +136^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 0,95$ ),  $[\alpha]_D^{20} = +118^\circ$  (W.,  $c = 4,5$ ). FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Zymidin oder Emulsin 16 Stdn. in 10/100 g. wss. Lsg. bei 33° spalten nicht.  $1/100$ -n. HCl spaltet innerhalb  $1/2$  Stde. bei 95—100° zu  $\alpha$ -Glucose. Die  $\beta$ -Form ist, obgleich rein, nur als Sirup erhalten worden,  $[\alpha]_D^{20} = -77^\circ$  (W.). 2,3,5,6-Tetramethyl- $\alpha$ -methylglucufuranosid, F. 110°, Kp.<sub>0,04</sub> 94°,  $n_D^{18} = 1,4457$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +106,5^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1,2$ ),  $= +102^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,5$ ),  $= +107^\circ$  (W.,  $c = 0,7$ ). Daraus 2,3,5,6-Tetramethylglucose,  $C_{10}H_{20}O_6$ ,  $n_D^{16} = 1,4564$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -7,6^\circ$  (W.,  $c = 0,9$ ),  $= -21^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 0,8$ ). Daraus mit Br.-W.:  $\gamma$ -Glucosäurelacton, F. 26°, daraus das Phenylhydrazid, F. 135°. 2,3,5,6-Tetramethyl- $\beta$ -äthylglucufuranosid,  $C_{12}H_{24}O_8$ , Kp.<sub>0,1</sub> 118—120°, farblose Fl.,  $n_D = 1,4425$ ,  $[\alpha]_D^{21} = -71^\circ$  (W.,  $c = 0,9$ ),  $= -69^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1,1$ ),  $= -76^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,9$ ). Die Spaltung mit  $1/100$ -n. HCl bei 95—100° ist in 140 Min. beendet.  $\alpha$ -Äthylglucufuranosid-5,6-carbonat, aus A. harte Prismen, F. 138—140°,  $[\alpha]_{5461}^{17} = +133^\circ$ ,  $[\alpha]_{5780}^{17} = +120^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +117^\circ$  (A.,  $c = 1,1$ ). 2,3-Diacetyl- $\alpha$ -äthylglucufuranosid-5,6-carbonat; weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus wss. A., abs. A., A.-Aceton ergab gegen früher höhere Drehwerte:  $[\alpha]_D^{23} = +143^\circ$  (Aceton,  $c = 1,74$ ),  $[\alpha]_{5780}^{23} = +149^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{23} = +163^\circ$ .  $\alpha$ -Äthylglucufuranosid,  $[\alpha]_D^{18} = +101^\circ$ ,  $[\alpha]_{5780}^{18} = +107^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{18} = +119^\circ$  (W.,  $c = 1,64$ );  $[\alpha]_D^{18} = +123^\circ$ ,  $[\alpha]_{5780}^{18} = +128^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{18} = +142^\circ$  (A.,  $c = 1,95$ ).  $\beta$ -Äthylglucufuranosid,  $[\alpha]_D^{18} = -86^\circ$ ,  $[\alpha]_{5780}^{18} = -92^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{18} = -101^\circ$  (W.,  $c = 1,9$ );  $[\alpha]_D^{18} = -96^\circ$ ,  $[\alpha]_{5780}^{18} = -100^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{18} = -110^\circ$  (A.,  $c = 3,12$ ). Tabelle über die Hydrolysenkonstanten der verschiedenen Furanoside vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2254—58. Aug. Univ. Birmingham, Edgbaston.) DZIENGEL.

H. T. Clarke und H. B. Gillespie, Die Einwirkung von Essigsäure auf gewisse Kohlenhydrate. (Vgl. C. 1929. I. 1329.) Beim Kochen mit Eg. werden reduzierende Kohlenhydrate, ebenso Saccharose u. Inulin verharzt, pyroide Methylglucoside u. Mannit dagegen durchacetyliert. Kartoffelstärke nimmt kontinuierlich Acetylgruppen auf u. ändert dabei die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsm. Gleichzeitig verschwindet die Fähigkeit, mit J eine Blaufärbung zu geben, während Red.-Vermögen nach Hydrolyse mit Alkali auftritt. — Mehr als 3 Acetylgruppen auf ein Mol. Glucose werden nicht aufgenommen.

Versuche.  $\alpha$ -Tetraacetylmethylglucosid.  $\alpha$ -Methylglucosid liefert bei 240-std. Erhitzen mit Eg., wobei das Lösungsm. wiederholt abdest. u. frisches zugegeben wird 69% der Theorie an Acetat, F. 100,5—101,5°, Kp.<sub>4</sub> 158—160°. —  $\beta$ -Tetraacetylmethylglucosid. Analog dem Vorigen aus  $\beta$ -Methylglucosid. F. 101—102,5°, Kp. 185—187°. —  $\alpha$ -Tetraacetylmannosid, F. 65—66°, Kp.<sub>5</sub> 204—207°. — Hexaacetylmannit, F. 119°. — Kartoffelstärke wurde 384 Stdn. in Ggw. von  $CH_3COONa$  mit Eg. gekocht. Aus der Eg.-Lsg. können mit W. Prodd. gefällt werden, die nicht vollständig acetyliert sind. Im Original Tabellen über die Bigg. verschieden lange acetylierter Stärke. — Vollständige Acetylierung gelingt nur in Ggw. von Acetanhydrid u. Pyridin. Man erhält dann 98% der Theorie an Stärketriacetat. II. in Eg., Chlf., Dioxan, Essigester u. Pyridin, I. in Aceton, wI. in Bzn., unl. in A., Ä. u. W. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2083—88. Mai 1932. New York, Columbia-Univ., Biol.-chem. Abt.) ERLBACH.

Max Ulmann, Über die Molekülgröße des  $\alpha$ -Dextrins von F. Schardinger ( $\alpha$ -D- und  $\alpha$ -Tetraamylose). (Osmotische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate. I.) (Vgl. C. 1932. II. 199.) Um die Frage der Existenz der PRINGSHEIMSchen Diamylose zu klären, werden neue Mol.-Gew.-Bestst. nach der osmotr. Methode durchgeführt. Die Best. des osmot. Druckes erfolgt durch isotherme Dest., wobei eine graph. Extrapolation auf die Dest.-Geschwindigkeit 0 vorgenommen wird. Das Verf. wird dadurch genauer u. weniger zeitraubend. — Die Messungen zeigen, daß das  $\alpha$ -Dextrin unter n. Bedingungen stets die Molekülgröße eines Tetrasaccharid-anhydrids hat. Die niedrigeren Mol.-Geww. sind durch Beimengungen von Alkali, aus der Verseifung oder dem Glasgefäß hervorgerufen. Ändert man nämlich das  $\mu$  der Lsg. nach der alkal. Seite, was zum Teil schon durch die Amylose selbst der Fall ist, so wird das Dextrin abgebaut, bis das Mol.-Gew. einer Diamylose erreicht ist. In dieser Lsg. wird durch Ansäuern keine Änderung des Mol.-Gew. hervorgerufen. Scheidet man aber aus einer Diamyloselsg. den gel. Körper aus, so zeigt er in neutraler Lsg.



wieder das Mol.-Gew. der Tetrasaccharidstufe; damit ist auch die Erklärung für die leichte Umwandlung der Diamylose in Tetraamylose, die PRINGSHEIM erwähnt, gegeben. Bei  $pH < 6$  gehen in Tetraamylose lsgg. Aufbau-Rkk. vor sich, die zum Octa- bzw. Hexadecasaccharid führen. Allerdings besteht noch die Möglichkeit, daß es sich um Mischungen von molekular u. kolloid gel. Tetraamylose handelt. — Der Abbau zu Diamylose erfolgt nach einer autokatalyt. Kurve, die aber durch Überlagerung mehrerer Vorgänge entstanden sein kann. — Da der Abbau der Tetraamylose im alkal. Gebiet erfolgt, ist es fraglich, ob das Molekül durch Hauptvalenzen zusammengehalten wird, denn nach den bisherigen Erfahrungen sind Glucosidbindungen bei alkal. Rk. beständig, werden aber von Säuren geöffnet. — Das Zahlenmaterial ist in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (Biochem. Ztschr. 251. 458—77. 9/8. 1932. Berlin Dahlem, Kaiser Wilh. Inst. f. Chemie.)

ERLBACH.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Horst Elsner**, *Thermischer Abbau des Inulins zu einem Fructoseanhydrid*. Durch Erhitzen des Inulins mit Glykol wird ein neues sirupöses Fructoseanhydrid erhalten, das bei der Behandlung mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  flüchtige Methylierungsprodd. liefert, wie sie nur aus monomeren Fructoseanhydriden, z. B. *Lävän*, entstehen. Es wurden darunter *Pentamethyl-h-fructose* u. ein *Hexamethyl-dihexoseanhydrid* gefunden. Das letztere gibt bei der Hydrolyse eine *Trimethylfructose*, die sich von *3,4,6-Trimethylfructose* durch ihr Verh. gegen Phenylhydrazin unterscheidet. Es wird dabei eine Methoxylgruppe abgespalten u. ein öliges Osazon gebildet. Es erscheint bedeutsam im Hinblick auf Strukturbeweise durch Methylierung, daß durch so milde Reagentien wie Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. Methoxylgruppen abgel. werden können. — Man kann anscheinend durch therm. Abbau den Grundkörper des Inulins, als der *Lävän* angenommen wird, nicht unverändert erhalten, sondern das energiereichere Fructoseanhydrid  $\langle 1,5 \rangle \langle 2,5 \rangle$  lagert sich dabei in ein energieärmeres um.

**Versuche. Abbau mit Benzamid**. Bei 6-std. Erhitzen des Inulins mit Benzamid auf  $140^\circ$  wurden keine Prodd. erhalten, aus denen eine einheitliche Verb. zu isolieren war, trotz 80-mal wiederholter fraktionierter Fällung mit Ä. aus  $CH_3OH$ . — *Abbau mit Glykol*. 40 Stdn. erhitzen auf  $140^\circ$  u. 15 mm am Rückflußkühl. Glykol im Hochvakuum abdest., Reinigen durch Umfällen aus  $CH_3OH$  u. Ä. Amorphe Substanz von  $[\alpha]_D^{20} = +29,6^\circ$ , Mol.-Gew. 230. — Methylierung mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  gibt ölige Prodd. Kp.<sub>0,01</sub>  $100-210^\circ$ . Es werden aus den einzelnen Fraktionen isoliert, nachdem mit Säure hydrolysiert ist: *1,3,4,6-Tetramethylfructose*, Kp.<sub>0,01</sub>  $85-88^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4520$ ,  $[\alpha]_D^{16} = +8^\circ$  (W.,  $c = 1,06$ ). Sie scheint mit etwas *1,3,4,5-Tetramethylfructose* verunreinigt zu sein. — Ferner eine *Trimethylhexose*, Kp.<sub>0,01</sub>  $90-93^\circ$ ,  $n_D = 1,4657$ ,  $[\alpha]_D^{15} = +25^\circ$  Chlf.,  $c = 0,93$ ). Das Osazon aus der Trimethylhexose enthält nur zwei Methylgruppen u. kristallisiert nicht, wogegen das *3,4,6-Trimethylfructosazon* bei  $126^\circ$  schm. — Osazon aus *1,3,4,6-Tetramethylfructose*. Aus reiner Tetramethylfructose von  $[\alpha]_D^{19} = +30^\circ$  (W.,  $c = 1,132$ ),  $n_D^{19} = 1,4509$ , entsteht ein öliges *Dimethylfructosazon*, das mit etwas Tri- oder Tetramethylhydraton verunreinigt ist. (LIEBIGS Ann. 497. 201—07. 2/9. 1932. Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.)

ERLBACH.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Herbert Knoop**, *Untersuchungen über natürliche Polyälvane*. IV. Die Kohlenhydrate der *Topinambur*. (III. vgl. C. 1931. II. 2342.) Zur Klärung der Frage, ob Inulin eine polymerhomologe Reihe von Polyälvanen darstellt, wird eine besonders sorgfältige Fraktionierung der nicht reduzierenden Kohlenhydrate durchgeführt. Es ergibt sich, daß sich das ursprünglich erhaltene Gemisch in *Inulin* u. *Dilävän* aufteilen läßt. Daneben sind in geringer Menge ein *Diaraban* u. ein wahrscheinlich niedermolekularer *rechtsdrehender Körper*, der bei Hydrolyse ebenfalls Fructose liefert, vorhanden. — Ganz reines *Inulin*,  $[\alpha]_D = -39,9^\circ$ , reduziert FEHLINGSche Lsg. gar nicht. Es besteht nur aus *Fructoseeinheiten*, obgleich bei der Hydrolyse auch *Aldosen* gefunden werden, doch dürften diese auf hartnäckige Begleitstoffe zurückzuführen sein. Auch die *Difruuctoseanhydride* von JACKSON u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 417) stellen wohl keine eigentlichen Bausteine des Inulins dar, sondern sind als Begleitstoffe oder Reversionsprodd. aufzufassen. Reines Inulin gibt ein *Trimethylinulin*, das bei der Hydrolyse in *Trimethyl-h-fructose* gespalten wird. — Das ebenfalls linksdrehende *Dilävän* ist zu  $20-30\%$  in den *Topinamburknollen* vorhanden. Seine Drehung ist  $[\alpha]_D = -22,3^\circ$ . Bei der Säurehydrolyse liefert es eine erhebliche Menge durch Hypojodit oxydierbare Substanz, die vielleicht aus h-Fructose entstandenes *o-Oxymethylfurfurol* ist, wenn sie nicht aus Begleitstoffen stammt. Bei der Hydrolyse des methylierten *Dilävans* erhält man die gleiche *Trimethyl-*

*fructose* wie aus Inulin. Durch Hefe ist das Dilavan vergärbar, mit Ausnahme des aus *Scilla maritima* gewonnenen, das wahrscheinlich von Alkaloiden hartnäckig begleitet wird. — Aus den leichter l. Anteilen wurde eine *rechtsdrehende Substanz* aufgefunden, die nicht durch den Vergärungsvorgang entstanden ist. Sie reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht u. ist vielleicht ein Glucosid der Fructose oder ein Fructoseanhydrid. — Ein schwer zu entfernender Begleiter des Dilavans ist ein *Diaraban*, das noch nicht rein erhalten werden konnte. — *Mannit* wurde im Gegensatz zu früheren Forschern nicht aufgefunden. Er wird erst durch Gärung erzeugt. — Die Zus. der Topinamburknollen ist etwa folgende: 10—15% Inulin, 20—30% Dilavan, 5—10% rechtsdrehende Substanz, 1% Diaraban, 6,4% Rohrzucker, 1,9% Aldosen u. 35—55% inakt. Stoffe.

**Versuche.** A. Das gepulverte u. getrocknete Material (3,3% W.) wurde mit Ä., absol. CH<sub>3</sub>OH, A. verschiedenen W.-Geh., k. u. h. W. nacheinander extrahiert, Eiweiß durch A.-Fällung u. bas. Bleiacetat entfernt, reduzierende Zucker durch Vergärung mit Bäckerhefe bei 25° zerstört. Einheitliche Körper konnten so nicht erhalten werden. — B. Die Knollen wurden in zerkleinertem Zustand mit k. u. h. W. extrahiert. Bei der Behandlung mit k. W. trat lebhafte CO<sub>2</sub>-Entw. auf, die auf eine *Mannitgärung* zurückzuführen ist. Beim Einengen der mit A. entweißten Lsg. im Vakuum kristallisiert *Mannit*. Nach Vergärung der reduzierenden Zucker u. Reinigung mit bas. Bleiacetat wird fraktioniert mit A. gefällt. Durch häufiges Wiederholen der Fällung werden die folgenden Fraktionen erhalten. — 1. *Inulin*. In ganz reinem Zustand durch mehrfaches Ausfrieren aus der wss. Lsg.  $[\alpha]_D^{20} = -39,9^{\circ}$  (W.,  $c = 2,01$ ). Hiervon werden die Red.-Werte nach BERTRAND (83—84%) bzw. WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (3,3—5,3%) bestimmt. Zum Vergleich werden die entsprechenden Werte für Fructose, Invertzucker u. Glucose-Fructosegemische ermittelt. — *Trimethylinulin*. Durch Methylieren mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. zweimaliges Nachmethylieren mit CH<sub>3</sub>I u. Ag<sub>2</sub>O. F. 146,5—147°,  $[\alpha]_D^{18} = -49,0^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,45$ ). — *3,4,6-Trimethylfructose*. Trimethylinulin wird mit Oxalsäure-A. u. 0,25%<sub>ig</sub> HCl gespalten. Kp.<sub>0,05</sub> 110—114°,  $n_D^{21} = 1,4632$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +27^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,52$ ). — *Osazon*. Gelbe Nadeln aus A.-W., F. 127—128°,  $[\alpha]_D^{19} = -72,5^{\circ}$  (CH<sub>3</sub>OH,  $c = 0,58$ ). — 2. *Dilavan*. Hellbraunes Pulver, ll. in W., unl. in A. > 65%.  $[\alpha]_D^{18} = -22,3^{\circ}$  (W.,  $c = 1,49$ ). Red.-Wert nach BERTRAND 0,6%. Bäckerhefe vergärt in 20 Stdn. 15% des vorhandenen Dilavans. — Durch Methylierung erhält man eine schwach gelbliche Substanz vom F. 110—114°,  $[\alpha]_D^{20} = -39,4^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,52$ ), die nach Hydrolyse mit Säure *3,4,6-Trimethylfructose* liefert. — Das *Osazon*, gelbe Krystalle vom F. 125°,  $[\alpha]_D^{18} = -53,6^{\circ}$  (CH<sub>3</sub>OH,  $c = 0,48$ ), kann durch Umfällen aus A. + W. in eine *braune Modifikation* übergeführt werden, die bei 82° schm. u.  $[\alpha]_D^{17} = -58,5^{\circ}$  zeigt (CH<sub>3</sub>OH,  $c = 0,48$ ). Sie wandelt sich beim Umkristallisieren aus Ä.-Lg. wieder in die hochschm. Form um. — 3. Die *positiv drehenden Zucker* sind in den leichtest l. Anteilen enthalten. Hellgelbes, sehr hygroskop. Pulver von  $[\alpha]_D^{16} = +53,9^{\circ}$  (CH<sub>3</sub>OH),  $c = 1,91$ ). Sie reduzieren FEHLINGSche Lsg. nicht u. werden schwer hydrolysiert. — 4. *Diaraban*. Zeigt sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Dilavan. Gelbliches, amorphes Pulver, ll. in W. u. verd. A., wl. in 65%<sub>ig</sub> A.  $[\alpha]_D^{18} = -62,9^{\circ}$  (W.,  $c = 1,77$ ) für ein Prod., das nach den Red.-Werten noch ca. 30%<sub>ig</sub> Dilavan enthält. Die Drehung der reinen Substanz wird zu  $-130^{\circ}$  berechnet. Bei der Hydrolyse entsteht eine sehr hoch rechts (+160°) drehende Verb., die vermutlich *Arabinose* ist. (LIEBIGS Ann. 497. 208—34. 2/9. 1932. Hamburg, Chem. Inst. d. Univ.)

ERLBACH.

**W. N. Haworth und Hans Machemer, Polysaccharide.** Teil X. *Die Molekülstruktur der Cellulose.* (IX. vgl. C. 1932. I. 1224. 3413.) Vff. bestimmen die Zahl der C<sub>6</sub>-Gruppen in der *Cellulosekette* zu 100—200 aus der Menge *Tetramethylglucose* (0,6%<sub>ig</sub>), die bei der Hydrolyse von *Methylcellulose* entsteht. — Ausgangsprod. war „*acetonlösliches Celluloseacetat C'*“, Essigsäuregeh. 56—58%,  $[\alpha]_D = -18^{\circ}$  (Chlf.), das durch partielle Verseifung von Triacetat in Eg. + 1,1%<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (24 Stdn. bei 18°) dargestellt wurde. Um den Reinheitsgrad zu prüfen, wurde eine Probe dieser Substanz wieder nachacetyliert: *Acetat D*,  $[\alpha]_D = -18—19^{\circ}$  (Chlf. + wenig A.), reduziert FEHLINGSche Lsg. sehr schwach; JZ. 0,42. Mit Aceton-A. ließ sich 0,8% einer Fraktion von  $[\alpha]_D = -10,3$  (Chlf.) abtrennen. — Im Gegensatz zum gewöhnlichen Cellit läßt sich „*Celluloseacetat C''*“ in einer Operation (NaOH + Dimethylsulfat in Ggw. von Aceton) auf 45%<sub>ig</sub> OCH<sub>3</sub> methylieren. Nach der Spaltung mit konz. wss. HCl wurde die neutralisierte, wss. Lsg. mit Chlf. extrahiert u. die Chlf.-Lsg. mit PAe. in Fraktionen mit verschiedenen Brechungs-exponenten zerlegt. Nach Überführung in die Methylglucoside wurden die



einzelnen Fraktionen fraktioniert dest. bis zur quantitativen Abtrennung des *Tetramethylmethylglucosids*. Ein Kontrollvers. über die Aufteilung der beiden Glucoside in einem Gemisch von 99% Trimethyl- u. 1% Tetramethylmethylglucosid ergab eine Aufteilbarkeit von 95%. Ingesamt wurden 10% Vers.-Fehler in Rechnung gestellt. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2270—77. Aug. Univ. Birmingham, Edgbaston.) DZI.

**W. N. Haworth und E. G. V. Percival**, *Polysaccharide*. Teil XI. *Die Molekülstruktur des Glykogens*. (X. vgl. vorst. Ref.) Vff. wenden die neue Methode der Endgruppenbest. (vgl. vorst. Ref.) auf *Glykogen* an. Aus der Ausbeute von 9% an *Tetramethylglucose* errechnet sich eine Kettenlänge des Glykogens von etwa 12 C<sub>6</sub>-Gruppen. — Das Ausgangsacetat wurde sehr schonend aus umgefälltem Glykogen (JZ. = 1,95) mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid (h. angesetzt, dann 3 Stdn. in Lsg. bei 20°) dargestellt.  $[\alpha]_{D}^{20} = +170^{\circ}$ . Aufteilungsverss. mit verschiedenen Lösungsmm. u. Fällungsmitteln verliefen negativ. Nach 8-maligem Methylieren in Ggw. von Aceton bei 50—80° betrug der OCH<sub>3</sub>-Geh. 45,4%;  $[\alpha]_{D}^{20} = +209^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 1,0$ ). Auch hier verliefen Fraktionierverss. negativ. Die weitere Behandlung entsprach der in vorst. Ref. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2277—82. Aug. Univ. Birmingham, Edgbaston.) DZI.

**Desmaroux und Mathieu**, *Einfluß der Temperatur auf die Struktur der Nitrocellulose-Filme*. (Vgl. C. 1932. II. 1285.) Die scheinbaren Widersprüche gegenüber den Unterss. von TRILLAT (C. 1932. II. 2313) werden von Vff. dadurch aufgeklärt, daß bei den Filmen bei verschiedenen Tempp. das Lösungsm. abgedunstet wird. Bei Zimmertemp. abgedunstete Filme geben schlechtere Röntgenbilder, während bei 70° sich das Bild weitgehend dem der ursprünglichen Nitrocellulose nähert. Vermutlich erleichtert die erhöhte Temp. die Tendenz zu krystallitartiger Zusammenlagerung der Glucoseketten. Ähnliche Beobachtungen wurden von Vff. schon bei Filmen gemacht, die aus Lsgg. in Aceton, Benzophenon oder Methyl-naphthylketon gewonnen waren. Außerdem ist die Konz. von Wichtigkeit. Je höher sie ist, um so schärfer ist das Röntgendiagramm der Filme. (Compt. rend. Acad. Sciences 195. 383—84. 1/8. 1932.) KRUMMACHER.

**D. Krüger**, *Die Struktur der Cellulose und des Lignins*. Referat über die wichtigeren Arbeiten der letzten Jahre, die sich mit dem Strukturproblem der *Cellulose* u. des *Lignins* beschäftigen. (Zellstoff u. Papier 12. 321—23. 357—59. Sept. 1932.) DZIENGL.

**Peter Klason**, *Untersuchungen über die Nadelholzchemie*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 3170; vgl. auch C. 1932. II. 2313.) Aus den bekannten Unterss. über  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Lignin-sulfonsäure läßt sich die prozentuale Zus. des Gesamtlignins von der Bruttoformel C<sub>88</sub>H<sub>90</sub>O<sub>29</sub> errechnen. Das Ergebnis stimmt mit den Analysendaten, die FREUDENBERG (C. 1929. II. 1654) mit dem nach seiner Methode isolierten Lignin erhalten hat, nicht überein. Es wird nun nach einem dem FREUDENBERGSchen ähnlichen Verf. ein Prod. mit 36,3% Lignin hergestellt: Holzschliff wird mit 0,2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei ca. 97—98° 10 Stdn. erhitzt u. die Cellulose mit SCHWEIZERscher Lsg. extrahiert. In diesem Prod. reagiert das  $\alpha$ -Lignin mit Naphthylamin n. als Aldehyd. Aus der rechner. Auswertung der Analysendaten wird der Schluß gezogen, daß das Lignin FREUDENBERGS wenigstens zur Hälfte eine freie, mit Naphthylamin eine SCHIFFSche Base liefernde Aldehydgruppe enthält. Die Auffassung, daß der aliphate. Teil des Lignins eine Alkoholgruppe enthält u. daß deren mehrere ätherartig verbunden sind, wird demnach abgelehnt. (Svensk Pappers-Tidning 35. 375—76. 15/6. 1932.) HELLR.

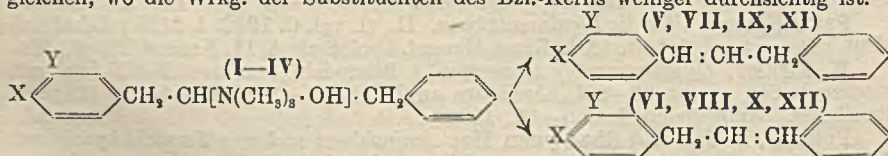
**Peter Klason**, *Über die Ligninreaktionen*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 3170.) Inhaltlich ident. mit vorst. ref. Arbeit. (Ark. Kemi, Mineral. Geol. Serie A. 11. Nr. 3. 4 Seiten.) HE.

**K. Ziegler**, *Cyanwasserstoff (wasserfrei)*. Behandeln von wss. NaCN-Lsg. mit starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt 93—97% Ausbeute an HCN, F. —15° bis —14,5°. (Organic Syntheses. Sammelband 1. 307—09. 1932.) BEHRLE.

**Peter P. T. Sah und Shao-yuan Ma**, *Aminobiuret und sein Formaldehydderivat*. Als geeignetste Methode zur Darst. von *Biuret* haben Vff. die folgende ausgearbeitet: 100 g Harnstoff im Ölbad auf 140° erhitzen, trockenes Cl<sub>2</sub>-Gas in langsamem Strom einleiten, bis nach anfänglichem Schmelzen beginnende Wiederverfestigung erkennbar ist, Prod. in h. W. l., entstandene Cyanursäure mit Pb-Acetat entfernen, filtrieren, mittels H<sub>2</sub>S entbleien. Aus dem Filtrat fällt Biuret in farblosen Nadeln vom F. 190° (Ausbeute: 50 g). — Durch Nitrierung: *Nitrobiuret* (Ausbeute: 90%), F. 165° (Zers.). — Durch Red. mit Zn-Staub in salzsaurer Lsg.: *Aminobiurethydrochlorid*, aus A. Krystalle, F. 185°. — Rk. des letzteren in wss. Lsg. mit HCOH ergibt: *Methylenaminobiuret*, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, farblose Krystalle, unl. in k. W. u. Ä., wl. in A., F. 220°. (Science Reports National Tsing Hua Univ. Serie A. 1. 189—91. Juli 1932.) PANGRITZ.

N. M. Cullinane, O. E. Embrey und Daniel R. Davies, *Synthese einiger Nitroderivate des Diphenylamins*. (Vgl. C. 1932. II. 203.) Die Dinitroderiv. wurden durch Kondensation von 1 Mol. 2,4-Dinitrochlorbenzol bzw. 2,4-Dinitro-5-chlor(brom)toluol mit 1,3 Mol. des betreffenden Amins synthetisiert. — Darst. der folgenden Verbb. mittels wasserfreien Na-Acetats ohne Lösungsm. bei 150—160° (2 Stdn.). 2,4-Dinitro-5-methyl-diphenylamin,  $C_{13}H_{11}O_2N_3$ , aus A. gelbe Prismen, F. 148°. 2,4-Dinitro-5,2'-dimethyl-diphenylamin,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. gelbe Platten, F. 111°. 2,4-Dinitro-5,3'-dimethyl-diphenylamin,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. tief gelbe Platten, F. 136,5°. 2,4-Dinitro-5,2',4'-trimethyl-diphenylamin,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , grünlichgelbe Nadeln, F. 138°. 2,4-Dinitro-5,2',5'-trimethyl-diphenylamin,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , aus A. gelbe Prismen, F. 114,5°. 2,4-Dinitro-5-methyl-2'-methoxydiphenylamin (l. c.), aus Eg., F. 146°. 2,4-Dinitro-3'-äthoxydiphenylamin, aus Aceton-A. gelbe Platten, F. 153°. 2,4-Dinitro-5-methyl-3'-äthoxydiphenylamin,  $C_{15}H_{15}O_5N_3$ , aus A. dicke, orangegelbe Platten, F. 115°. 2,4-Dinitro-5-methyl-4'-äthoxydiphenylamin (l. c.), aus Eg., F. 148,5°. [2,4-Dinitro-5-methylphenyl]-benzylamin,  $C_{11}H_{13}O_2N_3$ , aus Bzl. gelbe Platten, F. 102°. — Darst. der folgenden Verbb. bei 180°. 2,4-Dinitro-2'-methoxydiphenylamin (l. c.), F. 165,5°. 2,4-Dinitro-4'-äthoxydiphenylamin, aus A. scharlachrote Platten, F. 121—122°. [2,4-Dinitrophenyl]-benzylamin,  $C_{13}H_{11}O_2N_3$ , aus Eg. gelbe Platten, F. 116°. — Darst. der folgenden Verbb. bei 200°. 2,4-Dinitro-4'-methoxydiphenylamin, tief rote Prismen, F. 141°. 2,4-Dinitro-2',5'-dimethyl-diphenylamin,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$ , aus A. orangefarbene, haarförmige Nadeln, F. 144°. — Darst. der folgenden Verbb. mit Na-Acetat in sd. A. (1½ Stdn.). 2,4-Dinitro-2'-äthoxydiphenylamin,  $C_{15}H_{15}O_5N_3$ , aus Aceton rote, seidige Nadeln, F. 172°. 2,4-Dinitro-5-methyl-2'-äthoxydiphenylamin,  $C_{16}H_{17}O_5N_3$ , scharlachrote Nadeln, F. 179,5°. — Aus Pikrylchlorid: 2,4,6-Trinitro-2'-brom-4'-methyl-diphenylamin,  $C_{13}H_9O_6N_3Br$ , orangefarbene Prismen, F. 176°. [2,4,6-Trinitrophenyl]-benzylamin, gelbe Prismen, F. 141,5°. — Aus 2,4,6-Trinitrophenylmethylnitroamin (vgl. JAMES, JONES u. LEWIS, C. 1921. I. 215): 2,4,6-Trinitro-4'-oxydiphenylamin, rote Prismen, F. 178°. 2,4,6-Trinitro-4'-äthoxydiphenylamin,  $C_{11}H_{12}O_7N_3$ , aus A. rote Prismen, F. 138,5°. 2,4,6-Trinitro-4'-aminodiphenylamin, rote Prismen, F. 194°. — Benz-2,4,6-trinitroanilid,  $C_{13}H_9O_7N_4$ , aus Benzamid, Pikrylchlorid u. NaOH in sd. A. (4 Stdn.). Aus A. gelbe Prismen, F. 191°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2363—64. Sept. Cardiff, Univ.) LB.

Julius von Braun und Kurt Hamann, *Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde*. VII. (VI. vgl. C. 1932. I. 657.) Ist in einem quartärem Ammoniumhydroxyd,  $R \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ , R so verzweigt gebaut, daß es über zwei verschiedene H-Atome verfügt, die sich an zum N  $\beta$ -ständigen C-Atomen befinden, so kann die Olefinbildg. (vgl. HANHART u. INGOLD, C. 1927. II. 681) in zwei Richtungen verlaufen u. zwar wahrscheinlich in Beträgen, die etwa dem Verhältnis der Bindungsfestigkeiten der beiden H-Atome bei der Zerfalltemp. entsprechen. — Die untersuchten quartären Basen I—IV gaben die Olefine V—XII, u. zwar I: 34% V u. 66% VI, II: 73% VII u. 27% VIII, III: 75% IX u. 25% X u. IV: 77% XI u. 23% XII. — Über die Zusammenhänge zwischen der Menge der resultierenden Spaltprodd. u. der durch die verschiedenen Substituenten bewirkten Verteilung der Ladungen vgl. das Original. — Der beschriebene Weg dürfte geeignet sein, Bindungsfestigkeiten von H-Atomen der  $CH_2$ -Gruppen miteinander auch in komplizierter gebauten Benzylresten dort zu vergleichen, wo die Wrkg. der Substituenten des Bzl.-Kerns weniger durchsichtig ist.



I, V, VI: X =  $CH_3$ , Y = H

III, IX, X: X = Cl, Y = H

II, VII, VIII: X = H, Y =  $CH_3$

IV, XI, XII: X = H, Y = Cl

Versuche. Die Darst. des Versuchsmaterials bestand in der Bldg. der Malonester,  $Ar \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2 \cdot CH_2 \cdot Ar'$ , Umformung in die Monocarbonsäuren,  $Ar \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot Ar'$ , Überführung in die primären Amine,  $Ar \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot Ar'$  u. deren erschöpfende Methylierung u. Spaltung u. Isolierung der Diarylpropengemische. — Das Mengenverhältnis in dem bei der Spaltung jeder der 4 Basen entstehenden Isomerenpaar wurde durch das analyt. leicht zu ermittelnde Mengenverhältnis zweier aus ihnen oxydativ (durch Ozonisieren) erhältlichen arom. Aldehyde be-



stimmt. Dieser Weg beruht darauf, daß, wenn man *Phenylacetaldehyd* mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmt, er schnell einer Selbstkondensation unterliegt, u. daß, wenn man vorher einen arom. Aldehyd zusetzt, neben die Selbstkondensation eine Kondensation mit dem arom. Aldehyd tritt u. nur ein Teil des letzteren wiedergewinnbar ist, der aber bei allen p- u. m-substituierten Aldehyden gleich ist, da sie alle gleich leicht mit Phenylacetaldehyd in Rk. treten. Läßt man z. B. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ein Gemisch von n Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$ , m Mol.  $\text{p}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$  u. (n + m) Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$  einwirken, so läßt sich nach ca.  $\frac{1}{2}$ -std. Einw. mit W.-Dampf ein Gemisch von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$  u.  $\text{p}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$  abtreiben, deren molares Verhältnis sehr genau n : m ist. — Das *Chlorid der Benzyl-p-methylbenzylzylsäure* wird in das *Amid*, F. 134°, verwandelt, dieses in  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}$ , + 2 At. Br auf dem W.-Bade + verd. Essigsäure in das *Urethan*, gelblichweiße Kristalle, F. 67°; gibt bei der Dest. mit Kalk im  $\text{N}_2$ -Strom *Benzyl-p-methylbenzylmethylamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  (p); Kp.<sub>12</sub> 191–192°. — *Chlorhydrat*, F. 214°. — *Pikrat*, F. 158°. — *Benzoylverb.*, F. 155°. — *Quartäres Jodid*, F. 164°. — Die quartäre Base gibt mit Alkali im Vakuum das KW-stoffgemisch  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ , Kp.<sub>12</sub> 181 bis 184°;  $\text{D}_4^{25}$  1,0009;  $\text{n}_D^{25} = 1,5965$ ; Mol.-Ref. ber. 70,94, gef. 70,76. Gibt beim Ozonisieren u. Aufarbeitung ein Gemisch von Benz- u. p-Tolylaldehyd. — *Amid* der *Benzyl-m-methylbenzylzylsäure*, F. 91°. — *Urethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  (m), F. 56°. — *Benzyl-m-methylbenzylmethylamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$ , Kp.<sub>12</sub> 194 bis 195°. — *Chlorhydrat*, F. 161°. — *Pikrat*, F. 175°. — *Benzoylverb.*, F. 130°. — *Quartäres Jodid*, F. 134°. — Die quartäre Base gibt bei der Spaltung das KW-stoffgemisch  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ ;  $\text{D}_4^{25}$  0,9981;  $\text{n}_D^{25} = 1,5970$ ; Mol.-Ref. ber. 70,94, gef. 70,99. — Ozonisierung u. Aufarbeitung gibt ein Gemisch von Benz- u. m-Tolylaldehyd. — *Benzyl-p-chlorbenzylmalonester*, Kp.<sub>12</sub> 245–250°. — *Benzyl-p-chlorbenzylzylsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>0,2</sub> 220–223°; aus Aæ., F. 88°. — *Amid*, F. 151°. — *Urethan der Base*, F. 100°. — Gibt bei Kalkdest. *Benzyl-p-chlorbenzylmethylamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$  (p); Kp.<sub>12</sub> 212–214°. — *Chlorhydrat*, F. 212°. — *Benzoylverb.*, F. 155°. — *Quartäres Jodmethylat*, F. 216°. — Das bei der Spaltung erhaltene Olefingemisch  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}$  hat Kp.<sub>12</sub> 202–205°;  $\text{D}_4^{25}$  1,1041;  $\text{n}_D^{25} = 1,6065$ ; Mol.-Ref. ber. 71,34, gef. 71,44. — Gibt nach Ozonisierung u. Aufarbeitung ein Gemisch von Benz- u. p-Chlorbenzaldehyd. — *Benzyl-m-chlorbenzylmalonester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>12</sub> 240–245°. — *Benzyl-m-chlorbenzylzylsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>0,1</sub> 200–215°; Krystalle, F. 71°. — Ihr *Amid*, F. 69°, gibt das *Methylurethan des Amins*, F. 99°; daraus das *Benzyl-m-chlorbenzylmethylamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl}$ ; Kp.<sub>12</sub> 210–213°. — *Chlorhydrat*, F. 204°. — *Pikrat*, F. 178°. — *Benzoylverb.*, F. 162°. — *Quartäres Jodmethylat*, F. 196°. Gibt nach Entjodung u. Spaltung das Olefingemisch  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}$ , Kp.<sub>12</sub> 200–202°;  $\text{D}_4^{25}$  1,1110;  $\text{n}_D^{25} = 1,6070$ ; Mol.-Ref. ber. 71,34, gef. 71,02. Gibt nach Ozonisierung u. Aufarbeitung ein Gemisch von Benz- u. m-Chlorbenzaldehyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1580 bis 1586. 12/10. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH

**Leslie Hellerman und Minette D. Newman**, *Das Verhalten aliphatischer Diazoverbindungen gegen Metallderivate. I. Umsetzung von quecksilberorganischen Derivaten und Quecksilbersalzen mit Diazomethan. (Notiz über die Reaktion von Quecksilberchlorid mit Diphenyldiazomethan).*  $\text{p}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgCl}$  gibt mit Diazomethan (I) in Ä. Quecksilberditolyl u. das bisher unbekannte Bischlormethylquecksilber,  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{Hg}$ . Wahrscheinlich entsteht zunächst  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , das sich dann disproportioniert. Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HgCl}$  u. I entsteht zunächst ein fl. Prod.  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})?$ , das nach einiger Zeit  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ausscheidet; das übrige bleibende Öl gibt mit alkoh. HCl Chlormethylquecksilberchlorid, das auch aus  $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{Cl})$  auf gleiche Weise erhalten wird.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  u.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  haben wegen der sehr verschiedenen Elektronenaffinität der beiden Radikale eine ziemlich große Neigung zur Umlagerung; erwartungsgemäß ist diese Neigung beim Benzylderiv. sehr gering; es lagert sich bei mehrwöchigem Aufbewahren nicht um, liefert mit alkoh. HCl ausschließlich  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HgCl}$ . —  $\text{HgCl}_2$  liefert mit 1 Mol I  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HgCl}$ , mit 2 Mol I  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{Hg}$ . Im Gegensatz zu  $\text{HgCl}_2$  liefert  $\text{HgJ}_2$  mit I nur geringe Mengen einer kristallin. Substanz, wahrscheinlich  $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{J})_2$ , u. große Mengen amorpher Prodd. I reagiert auch mit  $\text{Hg}\cdot\text{Acetat}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HgOH}$ , aber nicht mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ,  $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$  u.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . —  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{HgCl}$  u.  $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  können starke Hautentzündungen hervorrufen. — *Diphenyldiazomethan* gibt mit  $\text{HgCl}_2$  ein amorphes Prod., wahrscheinlich  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{HgCl}$  (II).  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{MgBr}$  liefert mit  $\text{HgBr}_2$  nicht das erwartete  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{HgBr}$ , sondern  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ .

**Versuche.** *Chlormethylquecksilberchlorid*,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Hg}$ , aus  $\text{HgCl}_2$  u. 1 Mol I in Ä., ferner aus Bischlormethylquecksilber durch Einw. von  $\text{HgCl}_2$  in A. oder sd.



alkoh. HCl. Blättchen aus A., F. 131° (korr.). Wird durch konz. NaOH unter Abscheidung von Hg zers. — *Bischlormethylquecksilber*,  $C_2H_4Cl_2Hg = Hg(CH_2Cl)_2$ , aus  $HgCl_2$  u. 2,2 Mol I in Ä. Krystalle aus Ä., F. 37—40°. — *Quecksilberdi-p-tolyl*, neben  $Hg(CH_2Cl)_2$  aus p-Tolylquecksilberchlorid u. I in Ä. F. 233—236°. Analog *Quecksilberdiphenyl* (F. 252°) aus  $C_6H_5 \cdot HgCl$ . — *Benzylchlormethylquecksilber*,  $C_6H_5CH_2Hg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot CH_2Cl$ , aus  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$  u. I. Gelbliches Öl. Gibt mit alkoh. HCl  $CH_2Cl \cdot HgCl$  u. Toluol, mit  $HgCl_2$  in A.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$  u.  $Hg_2Cl_2$ . Zers. sich beim Aufbewahren teilweise unter Abscheidung von Hg. — *Bisjodmethylquecksilber*,  $C_2H_4J_2Hg$ , neben viel amorphem Material aus rotem  $HgJ_2$  u. I. Tafeln aus Diisopropyläther, F. 82 bis 84°. — *Chlordiphenylmethylmercurichlorid*,  $C_{12}H_{10}HgCl_2$  (II), aus  $HgCl_2$  u.  $(C_6H_5)_2C:N_2$  in Ä. Gelblich. Gibt an feuchter Luft  $Hg_2Cl_2$  u. *Benzophenon*, beim Schütteln mit feuchtem Ä.  $Hg_2Cl_2$  u.  $\alpha, \beta$ -Dichlorotetraphenyläthan,  $C_{26}H_{20}Cl_2$ , Tafeln aus Bzl. + Diisopropyläther, F. 183° (Zers.). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2859—69. Juli 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) OSTERTAG.

**Paul R. Austin**, *Studien über organische Bleiverbindungen. IV. Die Anwendung von Lithiumderivaten bei der Synthese von Bleiarylen. Die Darstellung von Amino-Verbindungen.* (III. vgl. C. 1932. II. 1914.) Die Ähnlichkeit zwischen dem GRIGNARD-Reagens u. den Li-Arylen legte den Vers. nahe, diese zur Synthese anderer Organometalle zu verwenden. ZIEGLER (C. 1931. I. 2036) erhielt aus  $C_6H_5 \cdot CH_2Li$  u.  $HgCl_2$  Dibenzylquecksilber; Vf. konnte aus p- $CH_3 \cdot C_6H_4Li$  u.  $HgCl_2$  bzw.  $SnCl_4$  Di-p-tolylquecksilber u. Tetra-p-tolylzinn darstellen; auch mit  $PbCl_2$  u. organ. Bleichloriden erfolgt analoge Rk. — p-Bromdimethylanilin läßt sich leicht in die entsprechende Li-Verb. überführen, die in p-Dimethylaminophenylderiv. des Pb u. Sn umgewandelt werden konnte. Die Bldg. dieser Amino-deriv. ist teilweise stark von den verwendeten Lösungsm. abhängig;  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Li$  reagiert mit  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  u.  $(C_6H_5)_3PbCl$  nur in Ä., aber nicht in Bzl. Die Amino-verb. sind ziemlich empfindlich gegen Säuren. — *Lithiumaryle* (darunter p-Lithiumdimethylanilin) aus Li-Spänen u. den entsprechenden Bromverb. in absol. Ä. Di-p-tolylquecksilber, aus p-Tolyl-Li u.  $HgCl_2$  in Ä. F. 237 bis 238° (aus Bzl.). Bis-p-dimethylaminophenylquecksilber, aus  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Li$  u.  $HgCl_2$  in Ä. F. 167—169° (aus Bzl.). Tetraphenylblei, aus  $C_6H_5Li$  u.  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  in sd. Ä. + Bzl. F. 223—225°. Triphenyl-p-tolylblei, aus  $CH_3 \cdot C_6H_4Li$  u.  $(C_6H_5)_3PbCl$  in Bzl. F. 124 bis 125° (aus Ä.). Diphenyldi-p-tolylblei, aus  $CH_3 \cdot C_6H_4Li$  u.  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  in Bzl. + Ä. F. 121—122°. Tetrakis-p-dimethylaminophenylblei, aus Bis-p-dimethylaminophenylbleidichlorid u.  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Li$  in Ä. + Bzl. F. 197—198°. Triphenyl-p-dimethylaminophenylblei, aus  $(C_6H_5)_3PbCl$  u.  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Li$  in Bzl. + Ä. F. 124—125°. Gibt in absol. A. mit Eg. in PAc. Triphenylbleiacetat, F. 206—207°. — *Diphenylbis-p-dimethylaminophenylblei*, aus  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  u.  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Li$  in Ä. F. 134—135°. Tetra-p-tolylzinn, aus  $CH_3 \cdot C_6H_4Li$  u.  $SnCl_4$  in Bzl. F. 233°. Tetrakis-p-dimethylaminophenylzinn, aus  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Li$ . Hellbraune Nadeln aus A. + Bzl., F. 198—199°. — Beim Kochen von p-Tolyl-Li mit  $(C_6H_5)_2Pb$  in Bzl. + Ä. entsteht Di-p-tolyl, F. 118—119°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3726—29. Sept. 1932. Urbana [Illinois], Univ.) OSTERTAG.

**Peter P. T. Sah**, *Untersuchung über Styphninsäure. I. Ihre Darstellung und Eigenschaften.* Vf. beschreibt folgende, von ihm ausgearbeitete Darst.-Methode als die geeignetste: Im 400er Becherglas 20 ccm konz.  $H_2SO_4$  auf 45° erwärmen, 5 g pulverisiertes Resorcin in kleinen Portionen eintragen (jedesmal Auflösung abwarten), auf 85° erwärmen (Verfestigung der Disulfonsäure), abkühlen lassen in Kältemischung auf etwa 0°, 10 ccm verd.  $HNO_3$  (D. 1,42) tropfenweise bis zur Verflüssigung zugeben (Temp. bei etwa 5° halten), noch 10 ccm konz., schließlich 10 ccm rauchende  $HNO_3$  hinzufügen, Rk.-Gemisch nach 2 Stdn. in k. W. eintropfen, rote Lsg. auf dem W.-Bad bis zur Krystallisation eindampfen (Gelbfärbung der Lsg.). Ausbeute über 90%. Farblose, hexagonale Krystalle, F. 175°. — *Fällung von wasserlöslichem Eiweiß*: Verd. Eiweißlg. gibt mit gesätt. Styphninsäurelg. einen gelblichen, flockigen Nd., der beim Schütteln wieder verschwindet (Proteinstyphnat). — *Rk. mit d-Glucose* (in alkal. Lsg.): In der Wärme entsteht durch Red. der Styphninsäure zur Styphnaaminsäure Rotfärbung. — *Rk. mit Urin (Kreatinin)*: Farbkr. wie vorst. (Red. der Styphninsäure durch Kreatinin). — *Rk. mit  $PCl_5$*  (Vers. zur Darst. von Styphnylchlorid): Das Rk.-Gemisch explodierte bei leichtem Erwärmen. (Science Reports National Tsing Hua Univ. Serie A. 1. 197—99. Juli 1932.) PANGRITZ.

**Peter P. T. Sah und Hsing-Han Lei**, *Alkylbenzyläther.* Vff. haben die Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-Propyl-, Isobutyl-, n-Butyl- u. Isoamylbenzyläther nach bekannter Methode synthetisiert, analysiert u. die folgenden Konstanten bestimmt: Mol.-Gew.;



Kp. (korr.);  $d^{20}_4$ ;  $n_D^{20}$ ;  $d^{25}_4$ ;  $n_D^{25}$ ; Mol.-Refr. nach GLADSTONE-DALE; dgl. nach LAURENZ-LAURENTZ. (Tabellen im Original.) Die Kpp. (in obiger Reihenfolge) wurden bestimmt zu: 170—171; 184—186; 192—194; 200—202; 210—212; 219—221; 235—236°. (Science Reports National Tsing Hua Univ. Serie A. 1. 193—95. Juli 1932.)

PANGRITZ.

**T. Currie und Alfred Russell**, *Ein neues Verfahren für die Synthese von Depsiden*. Dasselbe besteht in der Kondensation eines Säurechlorids mit dem Na-Salz eines Oxyaldehyds u. Oxydation des gebildeten Aldehyds mit  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Es ist dem FISCHERSCHEN Verf. (Kondensation des Säurechlorids direkt mit dem Di-Na-Salz der Oxsäure) aus mehreren Gründen vorzuziehen u. gibt gute Ausbeuten. Zunächst werden einige Didepside aus Veratroyl- bzw. Anisoylchlorid u. verschiedenen Oxyaldehyden beschrieben. Dieselben werden als Derivv. der o-, m- u. p-Dibenzoessäure benannt u. beziffert (z. B. die p-Verb. nach nebenst. Formel). Die Konst. der Depside folgt ohne weiteres aus ihrer Synthese.

**Versuche.** *p-Diprotocatechualdehydtrimethyläther* oder *3,3',4'-Trimethoxy-p-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . 1 Mol. Vanillin, etwas über 1 Mol. Veratroylchlorid u. 1 Mol. n. NaOH in Aceton 2 Stdn. geschüttelt, dabei alkal. gehalten, mit W. verd., nach 12 Stdn. Nd. isoliert. Aus verd. A. Nadeln, F. 124°. — *p-Diprotocatechusäuretrimethyläther* oder *3,3',4'-Trimethoxy-p-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$ . In Lsg. des vorigen (6 g) in 100 ccm sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  100 ccm gesätt. wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. getropft, h. filtriert, mit 5 Voll. W. verd. u. mit etwas Eg. angesäuert. Aus verd. Aceton Platten oder Prismen, F. 216—218°, langsam l. in Dicarbonaten. — *Chlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$ . Mit sd.  $\text{SOCl}_2$  (2—3 Stdn.). Aus Aceton-Lg. gelbliche Nadeln, F. 129°. — Darst. der folgenden Verbb. analog. — *3',4'-Dimethoxy-o-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Aus Salicylaldehyd u. Veratroylchlorid, F. 102°. — *3',4'-Dimethoxy-o-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Nadeln, F. 152°. — *3',4'-Dimethoxy-m-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Nadeln, F. 120°. — *3',4'-Dimethoxy-m-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Platten, F. 167°. — *3',4'-Dimethoxy-p-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Nadeln, F. 109°. — *3',4'-Dimethoxy-p-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , haarförmige Nadeln, F. 211—212°. — *4'-Methoxy-o-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Prismen, F. 85°. — *4'-Methoxy-o-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Nadeln, F. 132°. — *4'-Methoxy-m-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Nadeln, F. 102°. — *4'-Methoxy-m-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , haarförmige Nadeln, F. 196°. — *4'-Methoxy-p-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Prismen, F. 113°. — *4'-Methoxy-p-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , haarförmige Nadeln, F. 212°. — *3,4'-Dimethoxy-p-dibenzaldehyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Prismen, F. 136°. — *3,4'-Dimethoxy-p-dibenzoessäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Platten, F. 171°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2263—65. Aug. Glasgow, Univ.) LB.

**P. A. Levene und R. E. Marker**, *Konfigurative Beziehungen von Methylphenyl-, Methylcyclohexyl- und Methyl-n-hexylcarbinolen und ihren Homologen*. An den rein

aliphat. Carbinolen von der Formel  $\text{H}-\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_2}{\text{C}}}-\text{OH}$ , in denen  $\text{R}_1$  u.  $\text{R}_2$  Glieder homologer

Reihen sind, wird zunächst gezeigt, in welcher Weise die Einordnung in eine konfigurat. ident. Reihe zu erfolgen hat. Wesentlich ist dabei, daß die Drehungsänderung stets denselben Sinn hat. Man muß, um Fehlschlüsse zu vermeiden, die Maximaldrehungen der Carbinole u. d. Ester, in diesem Falle der Phthalsäureester, berücksichtigen. — Mit Hilfe der gefundenen Regel wird der Vergleich der sekundären Cyclohexyl- u. n-Hexylcarbinole durchgeführt, d. h. in der oben angeführten Formel ist  $\text{R}_2$  der Cyclohexyl- bzw. n-Hexylrest, während als  $\text{R}_1$  eine aliphat. Alkylgruppe vorhanden ist. Im Sinne der früher gemachten Annahmen über die Zus. der Molekulardrehung aus den Beiträgen zweier Molekülteile zeigt sich nun, daß die Cyclohexylgruppe in konfigurat. zusammengehörigen Gliedern einen Beitrag zur Gesamtdrehung liefert, der dem der n-Hexylgruppe entgegengesetzt ist. Infolgedessen drehen das Methyl-, Äthyl- usw. -cyclohexylcarbinol nach links oder schwach nach rechts, die entsprechenden n-Hexylverb. ausnahmslos rechts. — Im Gegensatz zu der früheren Annahme (LEVENE u. STEVENS, C. 1931. I. 604) ergibt sich aber, daß in der Phenylreihe alle zusammengehörigen Carbinole die gleiche Drehungsrichtung aufweisen. — Bei den Phenyl- u. Cyclohexylreihen zeigten sich folgende bemerkenswerte Unterschiede. Bei der ersteren wird die Linksdrehung im sichtbaren Teil durch die Anwesenheit der Phenylgruppe bestimmt, die Verschiebung nach rechts bei den höheren Homologen durch das wach-

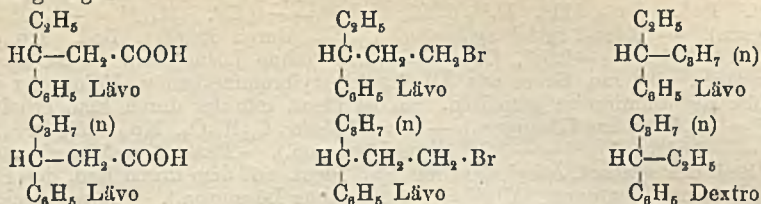
sende Gewicht der Alkylgruppen bewirkt. In den Cyclohexylcarbinolen ist die Drehungsrichtung wahrscheinlich durch die polare Hydroxylgruppe, die einen entsprechenden Beitrag liefert, festgelegt, während die aliphatische Radikale mit zunehmendem Gewicht die Verschiebung nach links verursachen. Die Alkylgruppen zeigen also in den beiden Reihen entgegengesetzte Wirkung. Bei den Estern verschieben aber in beiden Reihen die Alkylgruppen die Drehung im gleichen Sinne. — Der FREUDENBERGSche Verschiebungssatz, nach dem eine ident. Substitution in konfigurat. zusammengehörigen Verbb. eine Drehungsverschiebung in der gleichen Richtung bewirkt, hat einige Ausnahmen, wie an den sekundären Isopropyl- u. Isobutylcarbinolen bzw. ihren Estern festgestellt wird.

**Versuche.** *Dextromethylcyclohexylcarbinol*,  $C_8H_{16}O$ . Durch Spaltung des inakt. Alkohols über den Phthalsäurehalbester mit Strychnin.  $Kp_{35} 105^{\circ}$ ,  $D_{20} 3^{\circ}$ ,  $0,919$ ,  $[\alpha]_D^{30} = +5,11^{\circ}$ ,  $[M]_D^{30} = +6,53^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Phthalsäurehalbester*,  $[\alpha]_D^{30} = +48,6^{\circ}$  (absol. A.,  $c = 16,008$ ). — *Lävo-n-propylcyclohexylcarbinol*,  $C_{10}H_{20}O$ . In der gleichen Weise wie das vorige.  $Kp_{35} 127^{\circ}$ ,  $D_{20} 0,900$ ,  $[\alpha]_D^{29} = -10,92^{\circ}$ ,  $[M]_D^{29} = -17,03^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Phthalsäurehalbester*,  $[\alpha]_D^{30} = -1,55^{\circ}$  (absol. A.,  $c = 21,88$ ). — *Lävoäthylcyclohexylcarbinol*,  $C_8H_{16}O$ .  $Kp_{19} 106^{\circ}$ ,  $D_{20} 0,911$ ,  $[\alpha]_D^{30} = -8,09^{\circ}$ ,  $[M]_D^{30} = -11,49^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Phthalsäurehalbester*,  $[\alpha]_D^{29} = +13,3^{\circ}$  (absol. A.,  $c = 28,2$ ). — *Lävo-n-butylcyclohexylcarbinol*,  $C_{11}H_{22}O$ .  $Kp_{25} 135^{\circ}$ ,  $D_{20} 4 = 0,893$ ,  $[\alpha]_D^{30} = -12,87^{\circ}$ ,  $[M]_D^{30} = -21,88^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Phthalsäurehalbester*,  $[\alpha]_D^{30} = -2,06^{\circ}$  (absol. A.,  $c = 10,65$ ). — *Lävo-propylphenylcarbinol*,  $C_{10}H_{14}O$ .  $Kp_{15} 120^{\circ}$ ,  $D_{24} 0,980$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -23,3^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = -34,9^{\circ}$  (ohne Lösungsm.),  $[\alpha]_D^{24} = -35,8^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = -53,6^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,95$ ). — *Phthalsäurehalbester*,  $[\alpha]_D^{25} = -7,0^{\circ}$  (Ä.). — *Dextro-n-butylphenylcarbinol*,  $C_{11}H_{16}O$ . Über das Cinchonidinsalz des Phthalsäurehalbesters.  $Kp_{15} 130^{\circ}$ ,  $D_{24} 0,966$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +17,2^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = +28,3^{\circ}$  (ohne Lösungsm.),  $[\alpha]_D^{24} = +31,3^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = +51,3^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,663$ ). — *Phthalsäurehalbester*,  $[\alpha]_D^{25} = +11,5^{\circ}$  (Ä.,  $c = 22,62$ ). — *Lävomethylphenylchlormethan*. Aus Methylphenylcarbinol mit Thionylchlorid.  $Kp_{26} 90^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -16,9^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = -23,7^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-phenylbuttersäure-4*,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Durch Malonestersynthese aus Methylphenylchlormethan.  $Kp_{11} 134^{\circ}$ ,  $D_{24} 1,066$ ,  $[\alpha]_D^{26} = +2,85^{\circ}$ ,  $[M]_D^{26} = +4,67^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Dextroäthylphenylchlormethan*. Aus Äthylphenylcarbinol mit Thionylchlorid.  $Kp_{11} 86^{\circ}$ ,  $D_{24} 1,039$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +19,82^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = +30,63^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-phenylvaleriansäure*,  $C_{11}H_{14}O_2$ . Malonestersynthese mit Äthylphenylchlormethan.  $Kp_{15} 150^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +5,44^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = +9,70^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 1,212$ ). — *Lävo-n-propylphenylchlormethan*.  $Kp_{30} 115^{\circ}$ ,  $D_{24} 1,004$ ,  $[\alpha]_D^{21} = -26,19^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = -44,15^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-4-phenylcapronsäure-6*,  $C_{12}H_{16}O_2$ . Aus Propylphenylchlormethan u. Malonester.  $Kp_{14} 155^{\circ}$ ,  $D_{24} 1,025$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +7,95^{\circ}$ ,  $[M]_D^{25} = +15,27^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Lävobutylphenylchlormethan*,  $C_9H_{15}Cl$ . Aus Butylphenylcarbinol mit Thionylchlorid.  $Kp_{15} 120^{\circ}$ ,  $D_{24} 0,996$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -24,62^{\circ}$ ,  $[M]_D^{25} = -45,06^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Dextromethylphenylcarbinolacetat*,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Durch Kochen von Methylphenylcarbinol mit Acetanhydrid.  $Kp_{35} 120^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +28,90^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,7$ ),  $[\alpha]_D^{24} = +26,8^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = +43,95^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Dextroäthylphenylcarbinolacetat*,  $C_{11}H_{14}O_2$ . Analog dem Vorigen.  $Kp_{35} 130^{\circ}$ ,  $D_{24} 1,006$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +53,70^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,39$ ),  $[\alpha]_D^{24} = +55,34^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = +98,56^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). *Berechnete Maximaldrehung*  $[M]_D^{24} = +186^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-n-propylphenylcarbinolacetat*,  $C_{12}H_{16}O_2$ .  $Kp_{30} 134^{\circ}$ ,  $D_{24} 1,000$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -55,1^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,96$ ),  $[\alpha]_D^{22} = -57,32^{\circ}$ ,  $[M]_D^{22} = -110,1^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). *Berechnete Maximaldrehung*  $[M]_D^{22} = -178^{\circ}$ . — *Lävo-n-butylphenylcarbinolacetat*,  $C_{13}H_{18}O_2$ .  $Kp_{20} 140^{\circ}$ ,  $D_{24} 0,988$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -37,3^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 0,940$ ),  $[\alpha]_D^{24} = -37,9^{\circ}$ ,  $[M]_D^{24} = -78,07^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). *Berechnete Maximaldrehung*  $[M]_D^{24} = -163^{\circ}$  (ohne Lösungsm.). (Journ. biol. Chemistry 97. 379—91. Aug. 1932. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) ERLBACH.

**P. A. Levene und R. E. Marker, Chemische Struktur und optische Drehung.**  
 III. Die konfigurativen Beziehungen von disubstituierten Propionsäuren, die eine Cyclohexylgruppe enthalten. Gleichzeitig eine Berichtigung zu der Mitteilung über die konfigurativen Beziehungen von disubstituierten Propionsäuren, die eine Phenylgruppe enthalten. (II. vgl. C. 1932. I. 812.) Die früheren Angaben bzgl. der 3-Propyl-3-phenylpropionsäure u. des Äthylphenylpropylmethans sind zu berichtigen. Die Molekular-drehung der Säure ist  $+11,4^{\circ}$  (nicht  $-11,4^{\circ}$ ). Die Linksdrehung des aus Propylphenylpropionsäure erhaltenen KW-stoffes wurde vorgetauscht durch einen Geh. an ungesätt. KW-stoff, der bei der Red. entsteht. Damit wird die Folgerung, daß die ster. zusammengehörigen Äthylphenyl- u. Propylphenylpropionsäuren entgegen-



gesetzte Drehung haben, hinfällig. Der tatsächliche Zusammenhang wird durch folgende Formeln gezeigt:



Zur weiteren Bestätigung wurde noch die *n*-Butylphenylpropionsäure dargestellt u. in der gleichen Weise mit der Äthylphenylpropionsäure in Beziehung gebracht. Die alkylierten Phenylpropionsäuren u. die entsprechenden Derivv. drehen alle in gleicher Richtung. Die gesamten Derivv. sind in einer berichtigten Tabelle nochmals zusammengestellt. — Die alkylierten Cyclohexylpropionsäuren wurden einerseits durch Red. der Phenylverb., andererseits durch direkte Synthese dargestellt. Durch die Wasserstoffaufnahme wird die Drehungsrichtung bei den Säuren gegenüber den Säuren der Phenylreihe nicht geändert, mit einziger Ausnahme der Methylcyclohexylpropionsäure, die abweichend von den übrigen nach links dreht. Andererseits drehen die übrigen verglichenen Derivv. der Cyclohexylreihe — Carbinole, Halide, KW-stoffe — entgegengesetzt wie die konfigurativen gleichen Phenylverb. Die Ausnahmestellung der 3-Methyl-3-cyclohexylpropionsäure erinnert an das Verh. des ersten Gliedes in der Methyläthylpropionsäurereihe. — Bei den trisubstituierten Methanen mit einer Cyclohexylgruppe gilt die gleiche Regel wie für die acycl. sekundären Carbinole, daß nämlich die Drehungsrichtung durch den Beitrag der schwereren Alkylgruppe bestimmt wird. — In einer Tabelle sind die Molekulardrehungen der konfigurativen zusammengehörenden Verb. mit einer Cyclohexylgruppe zusammengestellt.

Versuche. 2-Cyclohexylbuttersäure-4,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . 1. Durch katalyt. Red. von Phenylbuttersäure in Eg. mit  $\text{PtO}_2$  u.  $\text{H}_2$ . Kp.<sub>4</sub> 145°,  $D_{24}^{24} = 1,018$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -0,26^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = -0,44^\circ$  (ohne Lösungsm.). Die aus Cyclohexylmethylbrommethan u. Malonester synthetisierte u. über die Chinarsalze gespaltene Säure hatte  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -0,75^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = -1,26^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävöäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Durch Veresterung der synthet. Säure mit A. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kp.<sub>3</sub> 104°,  $D_{23}^{23} 0,937$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = -1,44^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{28} = -2,88^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Dextro-3-cyclohexylbutanol-1,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . Durch katalyt. Red. von Phenylbutanol in Eg. mit  $\text{PtO}_2$  u.  $\text{H}_2$ . Kp.<sub>15</sub> 128°,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4701$ ,  $D_{24}^{24} 0,919$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +2,71^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{22} = +4,23^\circ$  (ohne Lösungsm.). Synthet. wurde die Lävö-Form dargestellt durch katalyt. Red. des synthet. Cyclohexylbuttersäureesters in absol. A. mit Na. Sie zeigte  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -4,20^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Dextro-1-brom-3-cyclohexylbutan,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}$ . Aus dem entsprechenden Carbinol mit  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>15</sub> 126°,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,491$ ,  $D_{22}^{22} 1,155$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +5,20^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{22} = +11,39^\circ$  (ohne Lösungsm.). Die in gleicher Weise aus dem synthet. Carbinol gewonnene Lävöverb. hat  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -15,18^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Dextro-2-cyclohexylbutan,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Das durch Red. erhaltene Prod. siedete unter 760 mm bei 174°. Es hatte  $D_{24}^{24} 0,810$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +0,79^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{22} = +1,11^\circ$  (ohne Lösungsm.). Aus Bromcyclohexylbutan über die GRIGNARD-Verb. gewonnenes Prod. hatte  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = +0,63^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävö-2-cyclohexylvaleriansäure-5,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Aus Bromcyclohexylbutan über die GRIGNARD-Verb. mit  $\text{CO}_2$ , Kp.<sub>3</sub> 149°,  $D_{27}^{27} 0,996$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -2,17^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -4,02^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävöäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Kp.<sub>7</sub> 133°,  $D_{27}^{27} 0,928$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -2,14^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -4,54^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävö-2-cyclohexylpentanol-5,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ . Aus dem Vorigen durch Red. mit Na. Kp.<sub>15</sub> 134°,  $D_{27}^{27} 0,907$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -5,04^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävö-2-cyclohexyl-5-brompentan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Br}$ . Aus dem Vorigen mit  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>10</sub> 146°,  $D_{27}^{27} 1,137$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -6,56^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -14,86^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävö-2-cyclohexylpentan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ . Durch Red. des Brompentans mit Mg. Kp.<sub>15</sub> 88°,  $D_{27}^{27} 0,814$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -0,81^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -1,25^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävö-2-cyclohexylhexan,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ . Durch katalyt. Red. von 2-Phenylhexan. Kp.<sub>18</sub> 101°,  $D_{25}^{25} 0,823$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,90^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -1,51^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Lävö-3-cyclohexylvaleriansäure-5,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Durch katalyt. Red. von Phenylvaleriansäure. Kp.<sub>5</sub> 153°,  $D_{27}^{27} 0,996$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -1,53^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -2,82^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Dextro-3-cyclohexylpentanol-1,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ . Durch katalyt. Red. Kp.<sub>15</sub> 135°,  $D_{25}^{25} 0,911$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2,22^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +3,78^\circ$  (ohne Lösungsm.). — Dextro-1-brom-3-cyclohexylpentan,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Br}$ .

Aus dem Vorigen mit  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>15</sub> 135°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,145,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2,76^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +6,43^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextroäthyl-n-propylcyclohexylmethan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}$ , durch katalyt. Red. Kp.<sub>28</sub> 111°, D.<sub>23</sub> 0,823,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -0,89^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{23} = -1,50^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-3-cyclohexylheptan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ , durch katalyt. Red. Kp.<sub>15</sub> 112°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,819,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,68^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -1,25^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *3-Cyclohexylvaleriansäure*. Die rac. Säure aus Äthylcyclohexylbrommethan u. Malonester wurde mit Hilfe der Chininsalze gespalten. Sie ist ident. mit der durch Red. erhaltenen;  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -2,54^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävoäthylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Kp.<sub>6</sub> 118°, D.<sub>27</sub> 0,931,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -0,82^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -1,74^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-cyclohexylpentanol-1*, durch Red. des synthet. Äthylesters mit Na. Ident. mit dem durch Red. der Phenylverb. erhaltenen Pentanol.  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = +3,40^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-4-cyclohexylcapronsäure-6*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Durch katalyt. Red. von Phenylcapronsäure. Kp.<sub>4</sub> 155°, D.<sub>24</sub> 0,982,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -0,39^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = -0,78^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-3-cyclohexylhexanol-1*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ . Katalyt. Red. der Phenylverb. Kp.<sub>15</sub> 141°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,916,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,19^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -0,34^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-1-brom-3-cyclohexylhexan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Br}$ . Aus dem Vorigen mit  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>15</sub> 145°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,08,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,62^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -1,53^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *4-Cyclohexylactan*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ . Aus dem Phenylactan durch katalyt. Red. Kp.<sub>15</sub> 123°, D.<sub>27</sub> 0,823,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -0,29^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -0,58^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-4-cyclohexylcapronsäure-6*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Aus n-Propylcyclohexylbrommethan u. Malonester. Trennung über die Chininsalze aus Aceton. Kp.<sub>4</sub> 155°, D.<sub>24</sub> 0,982,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +2,04^\circ$  (danach also Dextro-; d. Ref.),  $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = +4,04^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävoäthylester*, Kp.<sub>1</sub> 126°, D.<sub>27</sub> 0,934,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +1,54^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = +3,90^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-cyclohexyl-1-hexanol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ . Durch Red. des Vorigen mit Na. Kp.<sub>4</sub> 127°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,916,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,79^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -1,42^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-cyclohexyl-1-bromhexan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Br}$ . Aus dem Vorigen mit  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>15</sub> 145°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,043,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1,38^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -3,40^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-cyclohexylhexan*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ . Aus dem Vorigen durch Hydrolyse der GRIGNARD-Verb. Kp.<sub>28</sub> 111°, D.<sub>23</sub> 0,823,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +0,57^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{23} = +0,96^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-5-cyclohexylheptansäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Durch Red. der entsprechenden Phenylverb. Kp.<sub>2</sub> 155°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +4,6^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +9,7^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextromethyläthylphenylmethan*. Aus Äthylphenylchlormethan u. Methylmagnesiumjodid. Kp.<sub>15</sub> 63°, D.<sub>24</sub> 0,868,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +1,18^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{24} = +1,58^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-5-phenylheptansäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Aus Butylphenylchlormethan u. Malonester. Kp.<sub>4</sub> 165°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8,00^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +16,5^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-n-butylphenylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Durch Veresterung von Butylphenylpropionsäure. Kp.<sub>2</sub> 128°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,960,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -2,98^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -6,96^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-3-phenyl-1-heptanol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ . Durch Red. des Vorigen mit Na in A. Kp.<sub>10</sub> 150°, D.<sub>27</sub> 0,947,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -1,45^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -2,60^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-3-phenyl-1-bromheptan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Br}$ . Aus dem Vorigen mit  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>4</sub> 132°, D.<sub>27</sub> 1,195,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -10,4^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{27} = -26,5^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Dextro-3-phenylheptan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ . Aus dem Vorigen durch Hydrolyse der GRIGNARD-Verb. Kp.<sub>15</sub> 112°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,856,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +0,75^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = +1,32^\circ$  (ohne Lösungsm.). — *Lävo-3-cyclohexylheptan*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ . Durch katalyt. Red. von Phenylheptan in Eg. mit  $\text{PtO}_2$  u.  $\text{H}_2$ . Kp.<sub>15</sub> 112°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,819,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,54^\circ$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}^{25} = -0,98^\circ$  (ohne Lösungsm.). (Journ. biol. Chemistry 97. 563—83. Aug. 1932. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) ERLBACH.

**W. S. M. Grieve** und **D. H. Hey**, *Substitution in Verbindungen, welche zwei oder mehr Phenylgruppen enthalten*. II. Nitrierung des 3-Methylidiphenyls. (I. vgl. C. 1932. II. 1167.) Während im methylierten Kern des 4-Methyldiphenyls (I. Mitt.) die Radikale  $\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{CH}_3$  bzgl. ihrer o,p-dirigierenden Kräfte gegeneinander wirken, wirken sie im entsprechenden Kern des 3-Methyldiphenyls miteinander. Daher war bei der Nitrierung des letzteren vorherrschend homonucleare Substitution zu erwarten, u. tatsächlich scheint sich nur das 4-Nitroderiv. zu bilden. Das fl. Prod. lieferte durch Red. u. Acetylierung 4-Acetamino-3-methyldiphenyl (vgl. PUMMERER u. Mitarbeiter, C. 1923. I. 165), welches zur 3-Carbonsäure oxydiert u. nach dem Verf. von GOMBERG u. PERNET (C. 1926. II. 402 u. früher) synthetisiert wurde. Obiges Nitroderiv. wird durch  $\text{CrO}_3$  zur 4-Nitro-3-methylbenzoesäure oxydiert, dagegen durch  $\text{HNO}_3$  (D. 1,37) nochmals in Stellung 4' nitriert.

Versuche. 4-Nitro-3-methyldiphenyl,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . In Eg. mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) 10 Min. auf  $\text{W.}$ -Bad erhitzt, nach Stehen über Nacht in  $\text{W.}$  gegossen u. ausgeäthert. Kp.<sub>18</sub> 195—200°. — 4-Nitro-3-methylbenzoesäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . 1. Voriges in Eg. mit  $\text{CrO}_3$  12 Stdn. gekocht, in  $\text{W.}$  gegossen, ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit  $\text{W.}$  versetzt.



2. m-Xylol mit rauchender  $\text{HNO}_3$  bei  $15^\circ$  nitriert, Prod. mit Dampf dest., Destillat ausgeäthert, rohes 4-Nitro-m-xylol in Eg. mit  $\text{CrO}_3$  8 Stdn. gekocht, mit W. gefällt. Aus verd. A., F.  $214^\circ$ . — 4,4'-Dinitro-3-methyldiphenyl,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . Durch 1-tägiges Erhitzen des vorvorigen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,37) auf dem Dampfbad. Aus A. hellgelbe Nadeln, F.  $197^\circ$ . Daraus mit  $\text{SnCl}_2$  u. konz.  $\text{HCl}$  in A. 3-Methylbenzidin; Pikrat, F.  $204^\circ$  (Zers.). — 4-Acetamino-3-methyldiphenyl,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$ . 1. 4-Nitroverb. mit A.,  $\text{SnCl}_2$  u. konz.  $\text{HCl}$  2 Stdn. erhitzt, alkalisiert, ausgeäthert, Öl acetyliert. 2. Synthese: 6-Nitro-m-toluidin in  $\text{HCl}$  (D. 1,16) bei  $10$ – $15^\circ$  diazotiert, langsam Bzl., dann bei  $5$ – $10^\circ$   $25\%$ ig.  $\text{NaOH}$  zugegeben, 5 Stdn. gerührt, nach Stehen über Nacht  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt, Bzl.-Schicht mit W., konz.  $\text{HCl}$ , W. gewaschen, nach Trocknen i. V. dest., Öl wie unter 1 reduziert u. acetyliert. Aus A. Nadelbüschel, F.  $166^\circ$ . — 4-Acetamino-diphenyl-3-carbonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Voriges in W. mit  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{MgSO}_4$  30 Stdn. gekocht, h. filtriert u.  $\text{SO}_2$  eingeleitet. Aus wss. A. mkr. Krystalle, F.  $205$ – $206^\circ$ . (Journ. chem. Soc., London 1932. 2245–47. Aug. Manchester, Univ.) LINDENBAUM.

Emil Klarmann, Louis W. Gates und Vladimir A. Shternov, *Halogenderivate des Monooxydiphenylmethans und ihre antibakterielle Wirkung.* (Vgl. C. 1932. II. 2045.) Monohalogenierte Derivv. des 2,4-Dioxydiphenylmethan haben sich als kräftig baktericid erwiesen (C. 1929. I. 1820). Bei der Prüfung von Halogenderivv. des 2-Oxy- u. des 4-Oxydiphenylmethans u. einigen ihrer Alkylderivv., u. zwar solchen, die die Alkylgruppen im selben Benzolkern tragen wie die Hydroxylgruppe, an grampositiven u. an gramnegativen Mikroorganismen erweisen sich die untersuchten Verb. stark baktericid. Die Wrkg. auf die grampositiven Mikroorganismen scheint allgemein stärker zu sein als die auf die gramnegativen. Die 5-Halogen-2-oxydiphenylmethane sind stärker wirksam als die 3-Halogen-4-oxydiphenylmethane. Die Bromderivv. des 2- u. des 4-Oxydiphenylmethans sind gegen die gramnegativen Mikroorganismen schwächer wirksam als die entsprechenden Chlorverb., aber gegen die grampositiven stärker wirksam. Das 4'-Chlor-2-oxydiphenylmethan ist gegen die gramnegativen Keime schwächer wirksam als das 4'-Chlor-4-oxydiphenylmethan, gegen die grampositiven etwas stärker. Das 3-Chlor-2-oxydiphenylmethan (o-Stellung von Halogen u. Hydroxyl) ist beträchtlich weniger wirksam als das 5-Chlor-2-oxydiphenylmethan (Hydroxyl u. Halogen in p-Stellung zueinander). Die Einführung einer oder zweier Methylgruppen steigert die Wrkg. gegen Staphylokokken u. Streptokokken. — Vff. haben bei einigen Verb. neben der baktericiden auch die bakterio-stat. Wrkg. gegen *Staphylococcus aureus* bestimmt. Die untersuchten Verb. zeigen stärker typ. baktericide als typ. bakterio-stat. Eigg. (ein Stoff mit typ. bakterio-stat. Eigg. ist Brillantgrün).

Versuche. Die Darst. der untersuchten Verb. erfolgte nach zwei prinzipiellen Methoden: Entweder durch Einw. von Benzylchlorid auf halogeniertes Phenol ohne Lösungsm. (Methode A) oder durch Einw. von Benzylchlorid auf die Na-Verb. der halogenierten Phenole in Toluol als Lösungsm. (Methode B). Die jeweils benutzte Methode wird im Folgenden bei den Verb. in Klammern angegeben. — 3-Chlor-4-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OCl}$ . Aus o-Chlorphenol u. Benzylchlorid (A). Kp.<sub>5</sub>  $155$ – $160^\circ$ . — 3-Brom-4-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$ . Analog. Kp.<sub>3</sub>  $152$ – $154^\circ$ . — 3-Chlor-2-oxydiphenylmethan. Aus o-Chlorphenol u. Benzylchlorid (B). Kp.<sub>4</sub>  $144^\circ$ . — 4'-Chlor-4-oxydiphenylmethan. Aus Phenol u. p-Chlorbenzylchlorid (A). F.  $85,5^\circ$ . Kp.<sub>4</sub>  $175$  bis  $177^\circ$ . — 5-Chlor-2-oxydiphenylmethan. Aus p-Chlorphenol u. Benzylchlorid (A, B). F.  $48,5^\circ$ . Kp.<sub>3,5</sub>  $160$ – $162^\circ$ . — 5-Brom-2-oxydiphenylmethan. Analog (A). Kp.<sub>3,5</sub>  $189$  bis  $192^\circ$ . — 4'-Chlor-2-oxydiphenylmethan. Aus Phenol u. p-Chlorbenzylchlorid (B). F.  $61,5^\circ$ . Kp.<sub>4</sub>  $168$ – $171^\circ$ . 3,4'-Dichlor-4-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OCl}_2$ . Aus o-Chlorphenol u. p-Chlorbenzylchlorid (A). F.  $64^\circ$ . Kp.<sub>3</sub>  $160$ – $164^\circ$ . — 3-Chlor-4'-brom-4-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{OClBr}$ . Aus o-Chlorphenol u. p-Brombenzylchlorid (A). F.  $65^\circ$ . Kp.<sub>3</sub>  $182^\circ$ . — 5-Chlor-3-methyl-2-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{OCl}$ . Aus o-Kresol u. Benzylchlorid (B). Rk.-Prod. nachträglich chloriert. F.  $55^\circ$ . Kp.<sub>4,5</sub>  $147$ – $149^\circ$ . — 4'-Chlor-3-methyl-2-oxydiphenylmethan. Aus o-Kresol u. p-Chlorbenzylchlorid (B). F.  $48^\circ$ . Kp.<sub>4</sub>  $167$ – $172^\circ$ . — 5-Chlor-4(6)-methyl-2-oxydiphenylmethan. Aus 4-Chlor-m-kresol u. Benzylchlorid (B). Kp.<sub>4,5</sub>  $176$ – $178^\circ$ . — 5-Chlor-4,6-dimethyl-2-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OCl}$ . Aus 4-Chlor-symm.-xylenol u. Benzylchlorid (A, B). F.  $68,5^\circ$ . Kp.<sub>4</sub>  $182$ – $185^\circ$ . — 4'-Brom-4,6-dimethyl-2-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OBr}$ . Aus 4-Chlor-symm.-xylenol u. p-Brombenzylchlorid (A). F.  $101,5^\circ$ . Kp.<sub>4</sub>  $194$ – $196^\circ$ . — 5-Chlor-3-isopropyl-6-methyl-2-oxydiphenylmethan,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{OCl}$ . Aus 4-Chlorthymol u. Benzylchlorid (A). Kp.<sub>3</sub>  $175^\circ$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3315–28. Aug. 1932. Bloomfield [New Jersey], Plaut Research Lab.) WILLSTAEDT.



M. S. Lesslie und E. E. Turner, *Die Stereochemie 2,2'-disubstituierter Biphenyle*. 2. Mitt. *Die Zerlegung von Biphenyl-2,2'-disulfosäure in optische Antipoden*. (1. Mitt. vgl. C. 1932. II. 2054.) Vff. hatten in der 1. Mitt. den Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylester gespalten. Um zu beweisen, daß die Phenyle in den Estergruppen nur untergeordnete Bedeutung besitzen, untersuchen sie Biphenyl-2,2'-disulfosäure, deren Zerlegung STANLEY u. ADAMS (C. 1931. I. 1609) vergeblich versucht hatten. Das saure Brucinsalz der Säure war deutlich uneinheitlich u. gestattete auch die Gewinnung einer linksdrehenden Lsg. des Ammonsalzes, es konnte aber nicht fraktioniert kristallisiert werden. Ähnlich verhielt sich das Distrychninsalz, aus dem ein rechtsdrehendes Ammonsalz gewonnen wurde. Vom sauren Strychninsalz hingegen wurde das Deriv. der rechtsdrehenden ( $[\alpha]_{5791}^{20} = -8,5^{\circ}$  [in Chl.]), der racem. ( $[\alpha]_{5791}^{20} = -11,0^{\circ}$ ) u. der linksdrehenden ( $[\alpha]_{5791}^{20} = -13,8^{\circ}$ ) Säure erhalten. Die Drehung der Disulfosäure selbst ist danach sehr klein, aber merkbar. Die Aktivität ist in der Kälte stabil; bei  $100^{\circ}$  findet rasch Racemisierung statt.

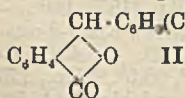
Versuche. *Saures Strychninsalz der (+)-Biphenyl-2,2'-disulfosäure*,  $C_{33}H_{32}O_8 \cdot N_2S_2 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$ . Aus dem Na-Salz mit  $\frac{1}{4}$  Mol. Strychninchlorhydrat. Glitzernde Blättchen, nach zweimaligem Umkristallisieren aus W., F.  $275-276^{\circ}$  (Zers.). — *Saures Strychninsalz der rac. Biphenyl-2,2'-disulfosäure*,  $C_{33}H_{32}O_8N_2S_2 \cdot 3,5H_2O$ . Aus den Mutterlauge der zwei letzten Kristallisationen des vorigen. Rechtwinklige Tafeln F.  $145^{\circ}$ , dann  $265^{\circ}$  (Zers.). — *Saures Strychninsalz der (-)-Biphenyl-2,2'-disulfosäure*,  $C_{33}H_{32}O_8N_2S_2 \cdot 4H_2O$ . Aus der Mutterlauge von der ersten Abscheidung des (+)-Salzes mit  $\frac{1}{4}$  Mol. Strychninchlorhydrat. Aus W. leicht 1. Nadeln, F.  $143-145^{\circ}$ , dann  $209$  bis  $210^{\circ}$ . (Journ. chem. Soc., London 1932. 2394—96. Sept. Bedford College, Univ. of London.)

BERGMANN.

B. L. Vanzetti und A. Oliverio, *Über 2-Benzylbenzoesäuren*. (Vgl. C. 1931. I. 69.) Man kann nicht von einer eigentlichen ster. Hinderung bei der Red. von *Benzoylbenzoesäuren* u. den entsprechenden Phthaliden sprechen, die durch Methoxygruppen in p-Stellung zur  $CHOH$ -Gruppe hervorgerufen wird, doch ergibt sich, daß, während die erste Reduktionsphase glatt verläuft, der Übergang des Phthalids in das Deriv. der Diphenylmethancarbonsäure eine energischere Red. verlangt. Unabhängig von der Stellung der substituierenden Gruppen können die angewandten Red.-Mittel mit der Zus. des Mol. variieren. (Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Univ. Cagliari 1. 80 bis 82. 1931.)

FIEDLER.

P. C. Mitter und Hirendra Chandra Ray, *Friedel-Craftssche Reaktion mit Phenolsäuren*. Vff. hofften, durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolsäureestern substituierte o-Benzoylbenzoesäuren u. aus diesen durch Ringschluß Oxyanthrachinoncarbonsäuren erhalten zu können. Das Anhydrid lieferte mit Salicylsäureester u.  $AlCl_3$  die schon von LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 303 [1898]. 274) dargestellte *Phthaloylsalicylsäure*. Mit o-Kresotinsäureester erhält man eine analoge Verb., während p-Kresotinsäureester, ferner m- u. p-Oxybenzoesäureester nicht reagieren.



Man darf daher annehmen, daß die Kondensation nur in p zu OH, nicht dagegen in o zu einem OH oder  $CO_2H$  erfolgt. Obige Säure wäre also 2-[3'-Carboxy-4'-oxybenzoyl]-benzoesäure (I). Verss., sie oder ihre Methylierungsprodd. zu Anthrachinonderiv. zu cyclisieren, waren erfolglos. Daher wurde I nach BISTRZYCKI u. KRAUER (C. 1923. III. 1468) zum Phthalidderiv. II reduziert, aber auch dieses konnte auf keine Weise in ein Anthrachinonderiv. übergeführt werden.

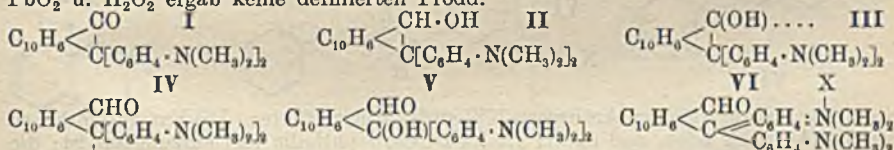
Versuche. 2-[3'-Carboxy-4'-oxybenzoyl]-benzoesäure,  $C_{15}H_{10}O_6$  (I). Je 10 g Phthalsäureanhydrid u. Salicylsäuremethylester in 50 cem Acetylentetrachlorid mit 25 g  $AlCl_3$  versetzt, 3—4 Stdn. auf W.-Bad, kurz auf  $125^{\circ}$  erhitzt, mit Eis zers., Dampf durchgeblasen, Rohprod. in Soda gel., Filtrat mit HCl gefällt, über das Ca-Salz gereinigt. Aus Eg., F.  $248^{\circ}$ . — 4'-Methyläther,  $C_{16}H_{12}O_6$ . Mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. NaOH. Aus Eg., F.  $232^{\circ}$ . — Dimethylester,  $C_{17}H_{14}O_6$ . Mit  $CH_3OH$  u.  $H_2SO_4$ . Aus wss. A. Platten, F.  $130-131^{\circ}$ . — Trimethylätherester,  $C_{18}H_{16}O_6$ . Durch Verestern des Methyläthers. Aus wss. A. Platten, F.  $105-106^{\circ}$ . —  $\alpha$ -[3'-Carboxy-4'-oxyphenyl]-phthalid,  $C_{15}H_{10}O_5$  (II). I in Eg. mit Zn-Staub, dann allmählich HCl (D. 1,19) versetzt, 6 Stdn. erhitzt, h. filtriert u. vorsichtig mit h. W. gefällt, Nd. aus verd. Soda + HCl umgefällt. Aus wss. A. Platten, F.  $211-212^{\circ}$ . — 4'-Methyläther,  $C_{16}H_{12}O_5$ . Ebenso aus dem Methyläther von I. F.  $164^{\circ}$ . — 2-[3'-Carboxy-4'-oxy-5'-methylbenzoyl]-benzoesäure,  $C_{16}H_{12}O_6$ . Analog I mit o-Kresotinsäuremethylester. Aus Eg., F.  $258-261^{\circ}$  (Zers.). — 4'-Methyl-



äther,  $C_{17}H_{14}O_6$ , aus Eg. Krystalle, F. 197—198°. — *Dimethylester*,  $C_{18}H_{16}O_6$ , F. 103 bis 104°. — *Trimethylätherester*,  $C_{19}H_{18}O_6$ , aus wss. A. Krystalle, F. 90°. —  $\alpha$ -[3'-*Carboxy-4'-oxy-5'-methylphenyl*]-*phthalid*,  $C_{10}H_{12}O_5$ . Analog II. Aus wss. A. Schuppen, F. 204—205°. — *4'-Methyläther*,  $C_{17}H_{14}O_5$ , aus wss. A., F. 160°. — *Methylester*,  $C_{17}H_{14}O_5$ , aus wss. A. Krystalle, F. 114—115°. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 247—50. Juni 1932. Calcutta, Univ.)

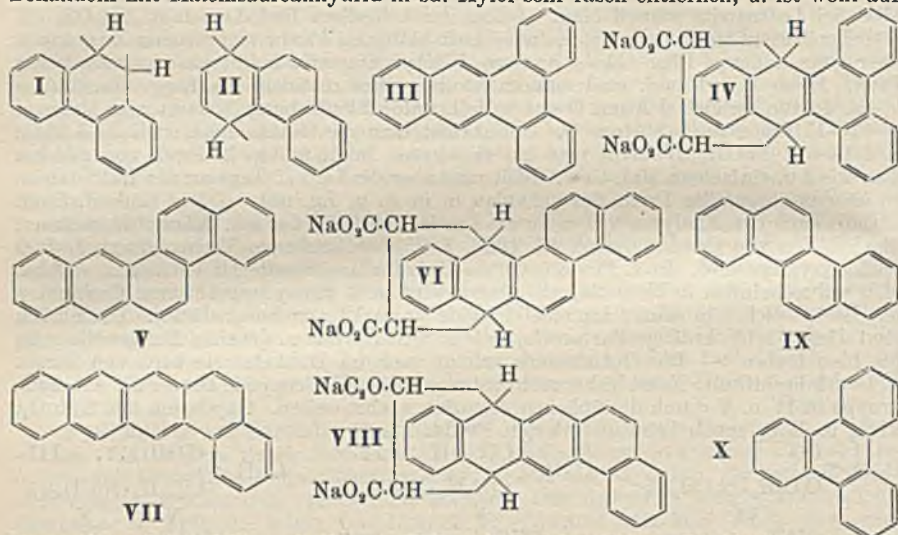
LINDENBAUM.

**Ilie Matei**, *Reduktions- und Autoxydationsprodukte von 7,7-Bis-[diäthylaminophenyl]-acenaphthenonen*: Verbindungen mit Radikalnatur, Farbstoffe. Bei der Red. des von ZSUFFA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2915) dargestellten 7,7-Bis-[4'-*dimethylaminophenyl*]-*acenaphthenons* (I) mit Zn-Staub u. Eg. tritt, wenn die Red. sich verlangsamt, eine grünblaue Färbung auf, welche bei Aufhören der Red. in tief blau übergeht. Bei Zusatz von Zn-Staub u. Erwärmen wird die Lsg. entfärbt u. beim Schütteln mit Luft von neuem gefärbt. W. u. Alkali fällen einen weißen Nd., der sich beim Absaugen grün färbt. Bei der Red. im  $CO_2$ -Strom beibt die Lsg. hellgelb, wird aber bei Luftzutritt schnell blau. — Aus der hellgelben Red.-Lsg. fällt  $NH_4OH$  ein rötlichgelbes, in trockener u. säurefreier Luft haltbares Prod., von gleicher Zus. wie I, aber ganz anderen Eigg. Die I analoge *Diäthylaminoverb.* liefert ein ganz ähnliches Prod. Diese Red.-Prodd. sind monomolekular. Ihre rötlichen Eg.-Lsgg. absorbieren in ca. 4 Stdn. schnell 1 Atom O auf 2 Moll. unter Blaufärbung, sodann sehr langsam in 11—17 Tagen noch 1 Atom O. Unterbricht man die O-Aufnahme nach 5—6 Stdn. u. fällt mit NaOH, so erhält man ein ziegelrotes, in Ä. u. Lg. ll. Prod. von gleicher Zus. wie I u. einfachem Mol.-Gew. Läßt man aber die Lsg. 15 Tage an der Luft stehen, so ist das ausgefallte Prod. tief grünblau u. in Ä. u. Lg. unl. — Das Endred.-Prod. enthält nach den Analysen 2 H mehr als I u. ist zweifellos der *sek. Alkohol II*, welcher, ähnlich den von GOLDSCHMIDT (C. 1923. I. 75) beschriebenen Verb., durch Luft-O leicht oxydiert wird. In 1. Phase (schnelle O-Aufnahme) dürfte III entstehen, welches sich wahrscheinlich in IV umlagert. Dieses wird in 2. Phase langsam zum Carbinol V oxydiert, welches in saurer Lsg. die chinoide Form VI annehmen dürfte. Tatsächlich sind diese Verb. kräftige Farbstoffe, welche Seide, Wolle u. gebeizte Baumwolle grün bis blau färben. — Die O-Aufnahme erfolgt auch im Dunkeln; sie wird von Temp. u. Druck beeinflusst. Es ist bisher nicht gelungen, die OH-Gruppe in II oder die Aldehydgruppe in IV u. V durch die üblichen Agenzien nachzuweisen. Oxydation mit  $KMnO_4$ ,  $PbO_2$  u.  $H_2O_2$  ergab keine definierten Prodd.



**Versuche.** 7,7-Bis-[4'-*dimethylaminophenyl*]-*acenaphthenol*-(8),  $C_{28}H_{28}ON_2$  (II). 10 g I in 100 ccm 25%ig. HCl u. 50 ccm 20%ig. Essigsäure gel.,  $\frac{1}{2}$  Stde.  $CO_2$  eingeleitet, im  $CO_2$ -Strom auf einmal 10 g Zn-Staub zugefügt,  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt, nach Abkühlen in Eiswasser mit 10%ig.  $NH_4OH$  alkalisiert, Nd. in Ä. aufgenommen, getrocknet u. unter  $CO_2$  abdest. Aus A. + W. (im  $CO_2$ -Strom) rötlichgelbes Pulver, nach Erweichen F. 130°, l. außer in W., ll. in verd. Säuren, durch Alkali fällbar. Saure Lsgg. sehr oxydabel. — 7,7-Bis-[4'-*diäthylaminophenyl*]-*acenaphthenon*,  $C_{32}H_{34}ON_2$ . *Acenaphthenchinon* mit 2 Moll. Diäthylanilin in Eg. 2 Stdn. gekocht, dann A. zugesetzt. Nadeln, F. 189°, ll. in Säuren. — 7,7-Bis-[4'-*diäthylaminophenyl*]-*acenaphthenol*-(8),  $C_{32}H_{36}ON_2$ . Aus vorigem analog II; mehrmals mit Ä. aufgenommen u. verdampft. Rosa, amorph, F. 125—127°. — Bis-[4'-*dimethylaminophenyl*]-[8-*formyl-naphthyl*-(I)]-*methyl*,  $C_{28}H_{27}ON_2$  (IV). Lsg. von II in Eg. 5 Stdn. an der Luft gerührt, tief blaue Lsg. mit W. verd., mit NaOH gefällt, Nd. in Ä. aufgenommen, getrocknet u. im Vakuum verdampft. Ziegelrotes Pulver, F. über 105° (Zers.), in trockener, säurefreier Luft haltbar, meist l., ll. in Säuren. — Bis-[4'-*diäthylaminophenyl*]-[8-*formyl-naphthyl*-(I)]-*methyl*,  $C_{32}H_{35}ON_2$ , F. über 100° (Zers.). — Bis-[4'-*dimethylaminophenyl*]-[8-*formyl-naphthyl*-(I)]-*carbinol*,  $C_{28}H_{28}O_2N_2$  (V). II in Eg. 5 Tage u. nach Zusatz von W. bis zur Trübung noch 10 Tage gerührt, mit NaOH gefällt, aus Chlf. + Ä. umgefällt. Blau, amorph, F. über 180° (Zers.), l. außer in Ä. u. Lg., sll. in Säuren. — Bis-[4'-*diäthylaminophenyl*]-[8-*formyl-naphthyl*-(I)]-*carbinol*,  $C_{32}H_{36}O_2N_2$ . Oxydation dauerte ca. 20 Tage. Aus Chlf. + Lg. blau, amorph, Zers. über 160°, sonst wie V, jedoch in Ä. zl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1623—30. 12/10. 1932. Jassy [Rum.], Univ.) LB.

**E. Clar und L. Lombardi, Zur Konstitution des Phenanthrens, der sich von ihm ableitenden mehrkernigen Ringsysteme und eine neue Methode zur Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe.** (Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, 15. Mitt.) (14. vgl. C. 1932. I. 3436.) Während die Extinktionskurve des Anthracens sich leicht in die vom 9,10-Diylzustand herrührenden Banden u. die Bzl.-Banden der Seitenringe zerlegen läßt, bietet die des Phenanthrens kein so klares Bild. Die Banden über  $300 \mu\mu$  kommen dem 9,10-Diylzustand (I) zu; sie sind entsprechend der geringeren Rk.-Fähigkeit weniger intensiv. Die Bande bei  $250 \mu\mu$  ist den Seitenkernen zuzuschreiben; sie liegt genau so wie beim Anthracen. Die Banden zwischen  $260$  u.  $300 \mu\mu$  müssen andere Ursachen haben; sie bringen den bei vielen Rkk., die an anderen Stellen als 9,10 eingreifen, erkennbaren Naphthalinzustand (II) des Phenanthrens zum Ausdruck. Die Kurve des Chrysens (IX) ähnelt der des Phenanthrens; die 9,10-Diylbanden u. die Naphthalinbanden sind stärker. Die dem Chrysen aus Steinkohlenteer anhaftende Gelbfärbung läßt sich durch Behandeln mit Maleinsäureanhydrid in sd. Xylol sehr rasch entfernen, u. ist wohl auf

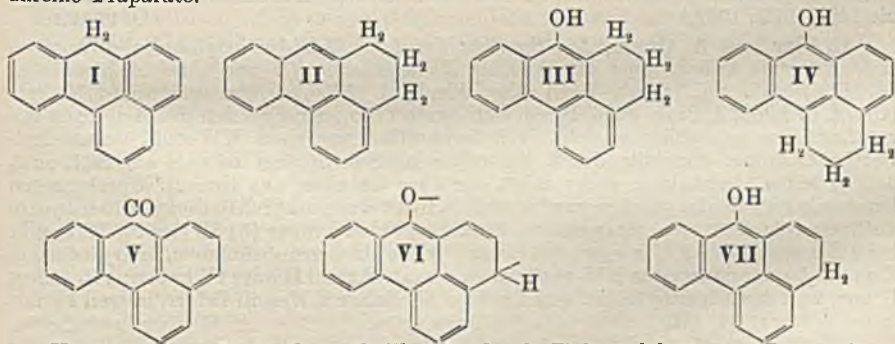


einen sehr reaktionsfähigen Anthracen-KW-stoff zurückzuführen. Die Extinktionskurve des Triphenylens zeigt, daß es als 1,2,3,4-Dibenzonaphthalin (X) aufzufassen ist; die R-Banden über  $300 \mu\mu$  entsprechen dem 1,4-Diylzustand des Naphthalins. Dodekahydrotriphenylen weist die Absorptionsverhältnisse eines Alkylbenzols auf. — Wenn Naphthalin asymm. gebaut, also ein Deriv. des o-Chinons wäre, müßte sich auch Chrysen vom 1,2-Phenanthrenchinon, Phenanthren vom 1,2-Naphthochinon u. Triphenylen vom 9,10-Phenanthrenchinon ableiten; damit sollte nach den Erfahrungen in der Anthracenreihe die Intensität der R-Banden in der Reihe Naphthalin, Chrysen, Phenanthren, Triphenylen abnehmen. Dies ist indessen nicht der Fall, es besteht auch keine Parallelität zu den Red.-Potentialen der erwähnten Chinone. Die KW-stoffe enthalten demnach keine o-chinoide Bindung; zwischen 2 Ringen befindet sich stets eine Doppelbindung; sie können also nicht mit Maleinsäureanhydrid reagieren. — Die Verbb. III, V u. VII sind zugleich Anthracene u. Phenanthrene, u. zeigen entsprechende Absorptionsverhältnisse; nach Einlagerung von Maleinsäureanhydrid (IV u. VI) überwiegt der Phenanthrencharakter. VII ist nach der Verteilung seiner Doppelbindungen kein Phenanthrederiv., u. zeigt auch keine Phenanthrenbanden; die Maleinsäureanhydridverb. VIII ist kein Anthracenderiv. mehr, u. zeigt reine Phenanthrenextinktion. — *endo-1',4'-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-[naphtho-2',3':9,10-phenanthren]*,  $C_{26}H_{16}O_3$  (Anhydrid von IV), aus III u. Maleinsäureanhydrid in sd. Xylol (3 Stdn.). Xylolhaltige Blättchen, F.  $251-253^{\circ}$  (Zers.), u. xylolfreie Prismen, F.  $253-255^{\circ}$  (Zers.), vermutlich cis-trans-isomer. — *endo-1',4'-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-[naphtho-2',3':1,2-phenanthren]*,  $C_{26}H_{16}O_3$  (Anhydrid von VI), aus V u. Maleinsäureanhydrid in sd. Xylol (1 Stde.). Prismen aus Xylol, Zers. bei  $268-269^{\circ}$ . — *endo-1',4'-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-[naphtho-2',3':2,3-phenanthren]*,  $C_{26}H_{16}O_3$  (Anhydrid von VIII), aus VII u. Maleinsäureanhydrid in Xylol bei



kurzem Kochen. Prismen aus Xylol, F. 273° (Zers.). — Die Rk.-Fähigkeit der KW-stoffe III, V u. VII gegen Maleinsäureanhydrid nimmt der Theorie entsprechend parallel mit den Red.-Potentialen der entsprechenden Phenanthrenchinone zu; man kann mit Hilfe dieser Verschiedenheit die KW-stoffe aus dem bei der Pyrolyse von gemischten o-Toluyphenanthrenen entstehenden Gemisch von Naphthophenanthrenen isolieren. [*Naphtho-2',3':1,2-phenanthren*] (V), gelbgrüne Blättchen aus Xylol, F. 293°. [*Naphtho-2',3':9,10-phenanthren*] (III), Nadeln aus Eg., F. 205°. [*Naphtho-2',3':2,3-phenanthren*] (VII) ist in dem KW-stoffgemisch in der geringsten Menge enthalten; gelbe Blättchen oder Nadeln, F. 262—264°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1411—20. 14/9. 1932.) OSTERTAG.

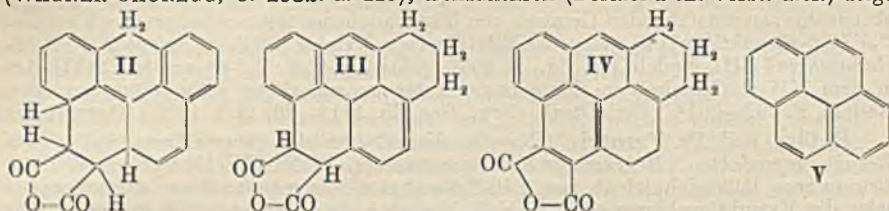
**E. Clar** und **Fr. Furnari**, *Über die Konstitution des Benzanthrone und seiner Reduktionsprodukte.* (*Mehrkernige Kohlenwasserstoffe*, 16. Mitt.) (15. vgl. vorst. Ref.) *Benanthren* läßt sich leicht aus 1,10-Trimethylen-9-oxypheanthren darstellen; es zeigt die Extinktionskurve eines Naphthalinderiv.; die Absorption ist gegenüber der des  $\alpha$ -Benzynaphthalins weit gegen das sichtbare Gebiet verschoben; mit Rücksicht auf das Fehlen einer R-Bande u. auf die Rk. mit Maleinsäureanhydrid (vgl. nächstes Ref.) wird dem Benanthren die asymm. Formel I zugeschrieben. *1,10-Trimethylenphenanthren* („*Dihydrobenzanthren*“) reagiert nicht mit Maleinsäureanhydrid, u. ist auch seiner Absorption nach nicht ein Anthracen-, sondern ein Phenanthrenderiv. (II). Durch Red. von Benanthron mit Zn-Staub u. NaOH oder mit alkal.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  erhält man das durch seine Extinktionskurve als Phenanthrenderiv. erkennbare *1,10-Trimethylen-9-oxypheanthren* (III), das v. BRAUN u. BAYER (C. 1926. I. 1553) als *Trimethylenanthranol* IV formuliert haben. Die außerordentlich leichte Reduzierbarkeit des Benanthrons, die auch von v. BRAUN u. BAYER hervorgehoben worden ist, ist wohl durch ein Gleichgewicht zwischen V u. dem diradikal. Zustand VI zu erklären; VI nimmt zunächst 2 H-Atome auf, das Prod. VII wird sofort zu III weiter hydriert. Benanthron verhält sich also auch bei der Hydrierung nicht wie ein arom., sondern wie ein aliph. ungesätt. Keton (vgl. C. 1932. I. 3436). — Die Angaben von SCHOLL u. SEER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 1656. 1671) über Luftempfindlichkeit, gelbe Färbung der Krystalle u. grüne Fluoreszenz der Lsgg. von Red.-Prodd. des Benanthrons („*Dihydrobenzanthron*“ [= III], Benanthren u. Dihydrobenzanthren) beziehen sich auf unreine Präparate.



**Versuche.** *Benanthren*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$  (I), durch Zinkstaubdest. von Benanthron oder besser von III (hierbei nur W.-Abspaltung). Farblose Blättchen, F. 81—82°, fluoresciert in Lsg. schwach violettblau. Entgegen SCHOLL u. SEER nicht luftempfindlich; gibt im Sonnenlicht kein Benanthron. — *1,10-Trimethylenphenanthren*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$  (II), aus Benanthron mit HJ u. rotem P. Farblose Nadeln aus A., F. 81—82°, fluoresciert schwach violettblau. — *1,10-Trimethylen-9-oxypheanthren*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$  (III), aus Benanthron u. Zn-Staub mit konz. HCl in sd. Eg. oder mit sd. NaOH. Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 150—151°, ll. in verd. NaOH, l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst braun, dann rot mit orangegelber Fluoreszenz. Der beim Schütteln einer alkal. Lsg. mit Luft entstehende Nd. ist kein Benanthron. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 1420—25. 14/9. 1932.) Og.

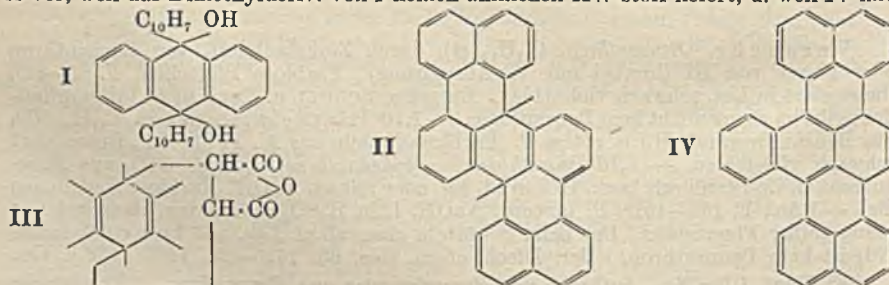
**E. Clar**, *Über den Aufbau eines Pyrenderivates aus Benanthren.* (*Mehrkernige Kohlenwasserstoffe*, 17. Mitt.) (16. vgl. vorst. Ref.) Benanthren gibt mit Maleinsäureanhydrid in sd. Xylol eine Verb., die der Analyse nach durch Addition der beiden Komponenten entstanden ist. Nach der Extinktionskurve des Na-Salzes kann aber kein endocycl. Einlagerungsprod. vorliegen; ein solches müßte die Absorption eines

Benzolderiv. zeigen. Auch ein Phenanthrenderiv. vom Typ des 1,10-Trimethylenphenanthrens liegt nicht vor; die Verb. steht vielmehr dem Pyren nahe; der Rk.-Mechanismus ist ähnlich wie bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an  $\alpha,\alpha$ -Diphenyläthylen (WAGNER-JAUREGG, C. 1932. I. 225); Benzanthren (Formel I im vorst. Ref.) zeigt



ähnliche Verteilung der Doppelbindungen wie  $(C_6H_6)_2C:CH_2$ . Man kann demnach annehmen, daß das primäre Additionsprod. II sich zunächst in III umlagert (analog dem Übergang von Benzanthren in Trimethylenphenanthren), das aber infolge von Ringspannungen nicht beständig ist, u. in IV übergeht. IV ist zwar ein Dihydropyrenderiv., zeigt aber doch ähnliche Absorption wie Pyren (V), für dessen Absorptionsverhältnisse der 1,4-naphthochinoide Komplex maßgebend ist. — Pyren läßt sich durch mehrstd. Kochen mit Maleinsäureanhydrid in Xylol von einer gelben Verunreinigung (wahrscheinlich einem Anthracenderiv.) befreien, u. ist dann vollkommen farblos. Es ist also nicht nötig, dem Pyren eine chinoide Konst. zu erteilen (GOLDSCHMIDT, LIEBIGS Ann. 351 [1907]. 218). — Benzanthren u. Perylen reagieren mit Maleinsäureanhydrid, Benzanthren, Phenanthren u. Chrysen dagegen nicht; diese Unterschiede lassen sich am besten durch verschiedenartige Verteilung der Doppelbindungen wiedergeben, während die neuerdings beliebte Auffassung, daß die arom. C—C-Bindung durch drei Elektronen gebildet wird, über derartige Unterschiede nichts aussagt. — 2,3-Trimethylen-4,5-dihydropyren-6,7-dicarbonensäureanhydrid,  $C_{21}H_{14}O_3$  (IV), aus Benzanthren u. Maleinsäureanhydrid in sd. Xylol. Schwach gelbe Blättchen aus Acetanhydrid, F. 227—230° (Zers.), l. in  $H_2SO_4$  rotbraun mit orangeroter, in Acetanhydrid gelb mit grüner, in Alkalien grüngelb mit grüner Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1425 bis 1428. 14/9. 1932.) OSTERTAG.

E. Clar und A. Guzzi, Die Synthese des 1,9,5,10-Di-[perinaphthylen]-anthracens. (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge. 18. Mitt.) (17. vgl. vorst. Ref.) Die diradikal. 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diole (CLAR, C. 1932. I. 2845. 3436) lassen sich durch Chlorierung an den ms-Stellungen unempfindlicher u. stabiler machen. Vff. beschreiben nun einen KW-stoff, dessen dreiwertige C-Atome ebenfalls durch besondere ms-Substitution so weit abgesätt. sind, daß er keine Radikalrk. mehr zeigt, der aber trotzdem aus theoret. Überlegungen heraus als Diradikal angesehen werden muß. 9,10-Di- $\alpha$ -naphthyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (I; GUYOT u. STAHLING, Bull. Soc. chim. France [3] 33 [1905]. 1115) gibt beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  in Ggw. von etwas Pyridin einen grünlichblauen, in kristallinem Zustand kupferglänzenden KW-stoff. Dieser kann Formel II oder IV haben; Vff. ziehen II vor, weil das Dimethylderiv. von I keinen ähnlichen KW-stoff liefert, u. weil IV mit

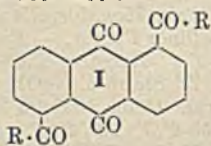


Maleinsäureanhydrid sich nach Art des Perylens kondensieren müßte, während in Wirklichkeit ein leicht dissoziierbares endocycl. Additionsprod. (III) entsteht. Der KW-stoff II gibt in Bzl. mit Br einen schwach gelbgrünen Nd., der beim Kochen des Rk.-Gemisches den KW-stoff zurückbildet; J bewirkt nur eine Farbänderung; das Cl-

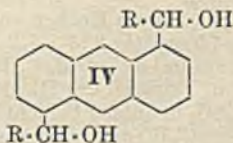
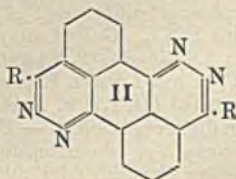


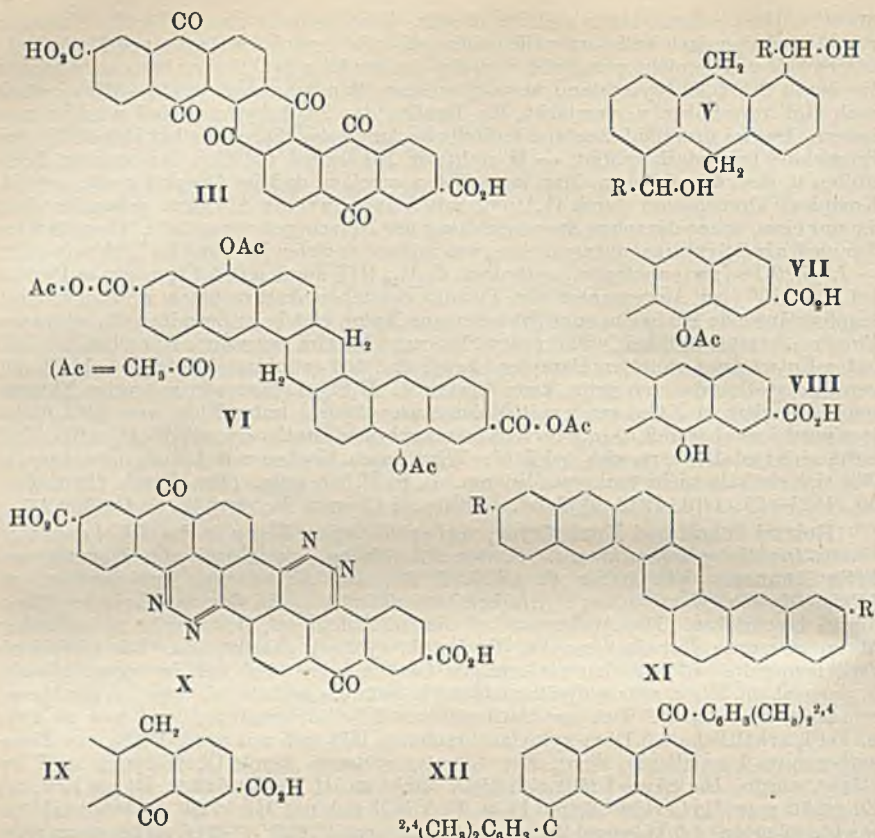
Additionsprod. scheint etwas stabiler zu sein. O wirkt nicht ein. Die freien Valenzen von II sind demnach außerordentlich schwach. Die Extinktionskurve von II (in Bzl.) unterscheidet sich nicht prinzipiell von der des ms-Di- $\alpha$ -naphthylanthracens, nur sind die durch den 9,10-Diylzustand hervorgerufenen Banden zwischen 410—330  $\mu$  stark nach Rot verschoben u. verstärkt, die Banden der Naphthylreste sind weniger verändert. Der im diradikal. Zustand befindliche Anteil des KW-stoffs hat sich durch den Ringschluß sehr stark erhöht. — II stellt ein Bindeglied zwischen den aromat. KW-stoffen u. dem Graphit dar. Man kann sich vorstellen, daß im Graphit große aromat. Komplexe abwechselnd durch C-Atome mit sehr schwacher 4. Valenz gebunden sind, die nur einen sehr schwachen Zusammenhang der Netzebenen vermitteln. Graphit wäre demnach als Polyradikal anzusprechen, was mit seiner tiefen Färbung im Einklang steht. — 1,9,5,10-Di-[perinaphthyl]-anthracen,  $C_{24}H_{18}$  (II), aus I mit  $AlCl_3$  u. etwas Pyridin bei 90—110° (bei Abwesenheit von Pyridin entstehen Anthrachinon u. Naphthalin). Kupferglänzende Blättchen oder Stäbchen aus Xylol, gibt beim Zerreiben ein schwarzes Pulver. Zersetzt sich bei >300° unter Sintern; schm. im zugeschm. Röhrchen bei 580° unter Entw. eines violetten Dampfes. Lsgg. sind tief grünblau, in dicker Schicht rot; verd. Lsgg. fluorescieren grün, konz. braunrot.  $H_2SO_4$  l. blaugrün mit roter Fluorescenz. Reagiert in Xylol rasch mit Maleinsäureanhydrid unter Bldg. von 1,9,5,10-Di-[perinaphthyl]-endo-9,10-[ $\alpha,\beta$ -bernsteinsäureanhydrid]-anthracen,  $C_{38}H_{20}O_3$  (III), fast farblose Krystalle, zers. sich bei 310°. Wird durch Kochen mit Lösungsm. zers. u. läßt sich deshalb nicht umkrystallisieren. L. in  $H_2SO_4$  grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1521—25. 14/9. 1932. Mailand, Istituto di Chimica Ronzoni.) OSTERTAG.

Roland Scholl und Kurt Meyer, *Auf synthetischen Wegen in das Gebiet des trans-bisang.-Diphthaloylanthrachinons.* (Unter Mitwirkung von Horst von Hoessle und Fritz Renner.) Vff. haben C. 1929. I. 389 den Abbau von Isoviolanthron zu 1,2,5,6-Diphthaloylanthrachinon („Indochinonanthren“) u. ein daraus erhaltenes Bis-diazin beschrieben. Die Ausbeuten bei diesem Abbauf. ließen sehr zu wünschen übrig; es wurde deshalb versucht, die Verb. synthet. darzustellen. Die hierbei als Zwischenprodd. auftretenden vielkernigen Carbonsäuren sind unl. in organ. Mitteln, u. gegen chem. Einw. sehr widerstandsfähig, u. konnten deshalb teilweise nur annähernd rein erhalten werden. Das aus Anthrachinon-1,5-dicarbonsäurechlorid mit m-Xylol u.  $FeCl_3$  erhaltliche 1,5-Di-m-xyloylanthrachinon läßt sich mit verd.  $HNO_3$  zur Tetracarbonsäure I oxydieren, deren Konst. unter anderem durch Überführung in II bestätigt wurde. Die Säure I läßt sich nicht direkt zu III kondensieren. Durch Red. mit Zn erhält man die Carbinolsäuren IV u. V; V läßt sich mit HJ in sd. Acetanhydrid zur (nicht isolierten) 1,5-Dibenzyl-9,10-dihydroanthracen-2',4',2'',4''-tetracarbonsäure reduzieren; diese wird zu IX kondensiert, IX wird in das Anthranol VIII verwandelt, u. dieses zu VI acetyliert, das sich seinerseits leicht in VII, VIII u. IX umwandeln läßt. IX wird durch HJ + P selbst bei 240—250° nicht angegriffen. Zur Überführung der Stufen VI—IX in III sind sehr energ. Oxydationsmittel nötig, weil die wahrscheinlich dianthronartigen Zwischenstufen unl. u. sehr beständig sind; man oxydiert erst mit  $CrO_3$  in Eg., dann mit  $CrO_3$  in verd.  $H_2SO_4$  oder mit konz.  $HNO_3$ , in beiden Fällen bei 210°. Die indanthrenartig anellierte Dicarbonsäure III ist gelb u. gibt mit  $Na_2S_2O_4$  u. Sodalg. eine rote Küpe, die die Pflanzenfaser nicht anfärbt, u. an der Luft ein blaugrünes Chinhydronsalz abscheidet. Sie gibt mit Hydrazinhydrat die braunrote Bis-diazindicarbonsäure X von isoviolanthronartiger Anellierung, deren blaue Küpe rotbraun färbt; der Farbstoff wird aber am Licht sehr leicht durch die Faser reduziert. — Der Grund-KW-stoff XI (R = H) ist auf 2 Wegen zugänglich; man reduziert das l. c. beschriebene 1,2,5,6 Diphthaloylanthrachinon u. dehydriert die erhaltene Hexahydroverb., oder man dest. IX bei 20 mm  $CO_2$  Druck u. 500° über Zinkstaub. Das Dimethylderiv. (XI, R =  $CH_3$ ) erhält man durch Umsetzung von Anthracen-1,5-dicarbonsäurechlorid mit m-Xylol u.  $FeCl_3$  u. Erhitzen des Di-m-xyloylanthracens XII auf 300—400°.



R =  $C_6H_4(CO_2H)_2$ ,  
XIV. 2.





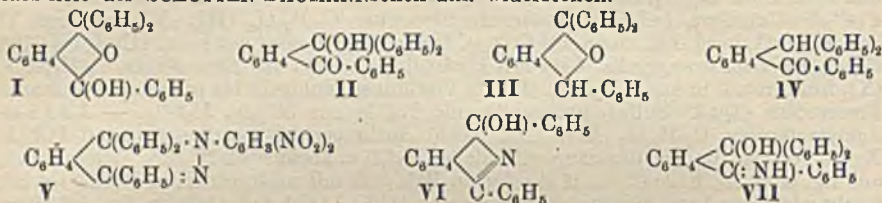
Versuche. *1,5-Dibenzoylanthrachinon-2',4',2'',4''-tetracarbonsäure*,  $C_{32}H_{16}O_{12}$  (I). Man macht 1,5-Di-m-xyloylanthrachinon durch Fällen aus konz.  $H_2SO_4$  mit W. amorph u. erhitzt mit verd.  $HNO_3$  auf  $180-190^\circ$  (bei Verarbeitung größerer Mengen in Autoklaven aus V2A-Stahl). Tafeln aus Nitrobenzol. Gibt mit  $Na_2S_2O_3$  in neutraler Lsg. eine orangefarbige, in alkal. Lsg. eine kirschrote Küpe; die neutrale Küpe scheidet beim Schütteln mit Luft, die alkal. beim Ansäuern mit  $HCl$  *1,5-Dibenzoylanthrahydrochinon-2',4',2'',4''-tetracarbonsäure* aus (dunkelvioletter Nd., l. in Ä. rotviolett mit dunkelroter Fluoreszenz). — *Bis-o-diazin* der *1,5-Dibenzoylanthrachinon-2',4',2'',4''-tetracarbonsäure*,  $C_{32}H_{16}O_8N_4$  (II), aus amorphem I durch Kochen mit Hydrazin in W. u. Behandeln des dunkelgrünen Rk.-Prod. mit etwas K-Persulfat in verd.  $H_2SO_4$ . Braungelb, ll. in Alkalien u.  $NH_3$ , l. in  $H_2SO_4$  rotgelb mit blauer Fluoreszenz. — I gibt bei langem Kochen mit Zinkstaub u. ammoniakal.  $CuSO_4$ -Lsg. in 2-n. NaOH ein überwiegend aus *1,5-Bis-[alpha-oxybenzyl]-anthracen-2',4',2'',4''-tetracarbonsäure*,  $C_{32}H_{22}O_{10}$  (IV; Nadeln aus A.), beim Erhitzen mit Zinkstaub u.  $10\%$ ig. NaOH ein überwiegend aus *1,5-Bis-[alpha-oxybenzyl]-9,10-dihydroanthracen-2',4',2'',4''-tetracarbonsäure*,  $C_{32}H_{24}O_{10}$  (V, silberglänzende Nadeln aus A.) bestehendes Prod. Beim Umkrystallisieren von IV aus A. wird ein kleiner Teil fast unl., wahrscheinlich durch halbseitige Lactonisierung zu  $C_{32}H_{20}O_9$ . — *1,5-Bis-[alpha-oxybenzyl]-anthracen-2',4',2'',4''-tetracarbonsäuredilacton*,  $C_{32}H_{18}O_9$ , durch Kochen von IV mit  $POCl_3$ . Gelbes mikrokristallines Pulver. — *Essigsäure-[dinaphtho-2'.3': 1.2, 2''.3'': 5.6-dihydro-(9,10)-anthracen-4',4''-diacetoxy-6',6''-dicarbonsäure]-anhydrid*,  $C_{40}H_{26}O_{10}$  (VI), aus I durch Erhitzen mit Zn-Staub u. NaOH auf  $200^\circ$  u. Erhitzen des Rk.-Prod. mit HJ (D. 1,7) u. Acetanhydrid. Gelbe Nadeln, Lsg. in  $H_2SO_4$  in dünner Schicht blau, in dicker rotviolett. — *Dinaphtho-2'.3': 1.2, 2''.3'': 5.6-dihydro-(9,10)-anthracen-4',4''-diacetoxy-6',6''-dicarbonsäure*,  $C_{36}H_{24}O_8$  (VII), aus VI durch Kochen mit nichtgetrocknetem Pyridin, oder mit konz.  $HCl$  in N-Atmosphäre.



Gelbes Pulver, l. in  $\text{NH}_3$  braungelb mit grüner Fluorescenz (Quarzlampe [im folgenden Qu.]). Pyridinsalz, gelbe Nadeln. — 1',4',1'',4''-Tetrahydro-4',4''-dioxodindaphtho-2',3':1,2,2'',3'':5,6-dihydro-(9,10)-anthracen-6',6''-dicarbonsäure,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (IX), durch Erhitzen von VI mit 20%ig. HCl auf 220° im  $\text{CO}_2$ -gefüllten Rohr. Orangegelbes Pulver, l. in k. verd.  $\text{NH}_3$  rotbraun mit gelber Fluorescenz (Qu.), in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  braungelb, beim Erhitzen rot (Sulfonierung). Gibt mit sd. Acetanhydrid eine fluorescenzlose Lsg. Die IX entsprechende Anthranolform VIII entsteht anscheinend aus VI mit h. verd. NaOH unter N; gelatinöser, orangegelber, sehr luftempfindlicher Nd., ll. in verd.  $\text{NH}_3$  braun mit grüner Fluorescenz (Qu.), gibt mit sd. Acetanhydrid eine lebhaft grün fluorescierende Lsg. — Dinaphtho-2',3':1,2,2'',3'':5,6-anthracen,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$  (XI, R = H), durch Erhitzen von IX mit Zinkstaub bei 20 mm  $\text{CO}_2$ -Druck auf 500°, oder durch Erhitzen von 1,2,5,6-Diphthaloylanthrachinon mit HJ (D. 1,7) u. rotem P auf 220° u. Dehydrierung des Rk.-Prod. mit Cu-Pulver bei 460° u. 40 mm  $\text{CO}_2$ -Druck. Orangefarbene Nadeln durch Sublimation, gelbe mkr. Blättchen aus Xylol. L. in ca. 1500 Teilen sd. Xylol, unl. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die Lsgg. fluorescieren blau. — 1,2,5,6-Diphthaloylanthrachinon-4',4''-dicarbonsäure, Indochinonanthrändicarbonsäure,  $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$  (III). Man oxydiert VI erst mit  $\text{CrO}_3$  in sd. Eg., dann mit  $\text{CrO}_3$  u. 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit konz.  $\text{HNO}_3$  bei 210°. Bräunlich- oder orangegelb. Gibt mit Hydrazin in sd. W. das Bis-o-diazin,  $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$  (X), braunrot, l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , je nach Verdünnen, goldgelb bis rotgelb mit gelbroter Fluorescenz (Qu.). Sulfat, grünschillernde Tafeln aus 86%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 1,5-Dimethylanthracen,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (XII). Man kocht Anthracen-1,5-dicarbonsäure mit  $\text{PCl}_5$  in Xylol, versetzt die Lsg. des Säurechlorids mit  $\text{FeCl}_3$  u. kocht noch 10 Min. Gelbe Nadeln aus Eg. oder A., F. 214°. L. in A., Eg. u. Bzl. gelb mit mattgrüner, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot mit himbeerfarbiger bzw. ziegelroter Fluorescenz (Qu.). Gibt mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. 1,5-Dimethylanthrachinon, F. 263°, beim Erhitzen auf 300—400° 6',6''-Dimethyldinaphtho-2',3':1,2,2'',3'':5,6-anthracen,  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}$  (XI), gelbe Blättchen aus Pyridin, swl. in organ. Mitteln mit gelber Farbe u. blauer Fluorescenz. XI gibt mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. 4',4''-Dimethyl-1,2,5,6-diphthaloylanthrachinon, gelbliche Krystalle. — 2,6-Dimethylanthrachinon,  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , aus Anthrachinon-2,6-dicarbonsäuredichlorid, m-Xylol u.  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol. Gelbliche Nadeln aus Pyridin, F. 256°. — Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure. Man leitet bei 180° im Sonnenlicht Cl in geschm. 2,4,4'-Trimethylbenzophenon, bis die M. nach Aufnahme von ca. 6 Atomen Cl dickfl. ist, verd. mit Nitrobenzol, leitet erneut Cl ein, bis ca. 9 Atome aufgenommen sind, u. erhitzt das Rk.-Prod. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 130°. Krystalle aus konz.  $\text{HNO}_3$ . Dichlorid, F. 197°. — 1,5-Dichlor-2,6-dimethylanthrachinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ , aus 2,6-Dichloranthrachinon u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Ggw. von J in Nitrobenzol, oder mit Cl u. etwas J in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100°. Grünelige Nadeln aus Eg., F. 295°. Gibt mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,1) bei 200—220° 1,5-Dichloranthrachinon-2,6-dicarbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$ , gelbe Nadeln aus konz.  $\text{HNO}_3$ , schm. bei 320—330°, gibt mit alkal.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  eine rote Lsg. — 2,6-Dimethylanthrachinon-1-carbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , aus 2,6-Dimethyl-1,9-benzanthron-(10) u.  $\text{CrO}_3$  in Eg. Bläßgelbe Nadeln aus Eg., F. 234°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1396—1406. 14/9. 1932. Dresden, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

Felix Seidel und Otto Bezner, Über  $\alpha, \alpha'$ -substituierte  $\alpha, \alpha'$ -Dihydro- $\beta, \beta'$ -benzofurane. II. (I. vgl. C. 1929. I. 64.) Vff. zeigen, daß gewisse Verbb. von genanntem Typus in ringkettentautomeren Formen reagieren können. Ein solches Verb.-Paar bilden  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Triphenyl- $\alpha'$ -oxy- $\beta, \beta'$ -benzo- $\alpha, \alpha'$ -dihydrofuran (I) u. o-Benzoyltriphenylcarbinol (II). I ist von GUYOT u. CAEL (Zitat vgl. I. Mitt.) u. VALETTE (Dissert., Nancy [1910]) aus Diphenylphthalid oder o-Dibenzoylbenzol u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u. durch Oxydation von o-[ $\alpha$ -Oxybenzyl]-triphenylcarbinol synthetisiert worden. Die beiden letzten Bildungsweisen würden eher mit Formel II harmonieren; zudem will VALETTE ein Phenylhydrazon erhalten haben. — Es erhob sich nun die Frage, ob auch  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Triphenyl- $\beta, \beta'$ -benzo- $\alpha, \alpha'$ -dihydrofuran (III) in der isomeren Form als o-Benzoyltriphenylmethan (IV) zu reagieren vermag. III ist von GUYOT u. CAEL durch Red. von I, ferner aus  $\alpha$ -Phenylphthalid u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  dargestellt worden. IV ist noch nicht sicher bekannt. Vff. haben es aus o-Cyantriphenylmethan u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  dargestellt u. nach F. u. anderen Eigg. als völlig verschieden von III befunden. Es reagiert n. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, III dagegen überhaupt nicht, u. wird durch  $\text{CrO}_3$  in Eg.- $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Diphenylphthalid oxydiert. Eine gegenseitige Umwandlung  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  wurde nicht beobachtet. — Zur Synthese von II wurde IV bromiert u. das (nicht isolierte) Bromderiv. mit Soda behandelt. Trotz des alkal. Mediums in letzter Stufe war das erhaltene Prod. mit I ident. Die auf den verschiedenen Wegen dargestellten Präparate von I reagierten nicht mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ . Das von VALETTE beschriebene Phenylhydrazon von II konnten

Vff. nicht erhalten. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entsteht eine rote Verb., welche um  $H_2O$  ärmer ist als das n. Hydrazon von II u. wahrscheinlich Formel V besitzt. Alle Präparate von I wurden durch sd. konz.  $H \cdot CO_2H$  zu III reduziert, während IV niemals erhalten wurde. Aus den Verss. folgt, daß I u. II im Verhältnis der Ringkettentautomerie stehen; je nach dem Agens reagiert die eine oder die andere Form, entsprechend dem Verh. der  $\gamma$ -Oxyaldehyde u. -ketone. — Vff. haben schließlich II durch Einw. von  $C_6H_5MgBr$  auf *o*-Cyanbenzophenon darzustellen versucht, jedoch 2 Verbb. der Zus.  $C_{20}H_{15}ON$  u.  $C_{20}H_{21}ON$  erhalten, d. h. um  $C_6H_6$  bzw.  $2 C_6H_6$  reicher als das Ausgangsprod. Verb.  $C_{20}H_{15}ON$  wird zu *o*-Dibenzoylbenzol hydrolysiert, kann also nicht *o*-Cyan-triphenylcarbinol sein. Sie ist ident. mit dem von BOYD u. LADHAMS (C. 1928. II. 1777) als VI formulierten Prod. aus *o*-Cyanbenzoesäureester u.  $C_6H_5MgBr$ , u. diese Formel würde auch die relative Säurebeständigkeit der Verb. gut erklären. Verb.  $C_{20}H_{21}ON$  dürfte Formel VII besitzen, obwohl diese der Beständigkeit gegen sd. 2-n. HCl u. 2-n. NaOH schlecht entspricht. Sie bildet nur ein *N*-Benzoylderiv., da Triarylcarbinole der SCHOTEN-BAUMANNschen Rk. widerstehen.



Versuche. *o*-Benzoyltriphenylmethan,  $C_{26}H_{20}O$  (IV). In äth. Lsg. von *o*-Cyan-triphenylmethan bei Raumtemp.  $C_6H_5MgBr$ -Lsg. tropfen, 30 Min. kochen, mit verd. HCl zers. Aus wss. A. Nadeln, F. 88°. Reagiert mit Phenylhydrazin in sd. Eg. nicht. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{32}H_{24}O_4N_4$ . In sd. A.-HCl. Aus Bzl.-Lsg., bei 200° sinternd, F. 218—220°. —  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Triphenyl- $\alpha'$ -oxy- $\beta, \beta'$ -benzo- $\alpha, \alpha'$ -dihydrofuran (I). 1. In äth.  $C_6H_5MgBr$ -Lsg. benzol. Lsg. von Diphenylphthalid fließen lassen, 30 Min. kochen, mit  $NH_4Cl$ -Lsg. zers. usw. 2. Aus *o*-Dibenzoylbenzol (I. c.). 3. IV in  $CS_2$  mit Br versetzen, 45 Min. belichten, mit verd. Sodalslg., dann W. schütteln usw. Aus Lg. oder  $CS_2$ , F. 121°. — Verb.  $C_{32}H_{22}O_4N_4$  (V). Komponenten in A.-konz. HCl 2 Stdn. kochen, dann stehen lassen. Carminrote Nadelchen, F. 245—247°. Aus dem Filtrat mit W. Flocken, aus A. Krystalle mit  $1 C_2H_5 \cdot OH$ , F. 160—163°. Aus Bzl. gelbe Kryställchen mit  $1 C_6H_6$ , F. 77°. — *o*-Cyanbenzophenon,  $C_{13}H_9ON$ . Aus *o*-Aminobenzophenon auf dem Diazowege. Kp.<sub>11</sub> 218—225°, aus A. F. 86,5°. — 1-Oxy-1,3-diphenylisoidol,  $C_{20}H_{15}ON$  (VI). In äth.  $C_6H_5MgBr$ -Lsg. benzol. Lsg. des vorigen tropfen, 30 Min. kochen, mit  $NH_4Cl$ -Lsg. zers. usw., zähfl. Rohprod. mit Lg. verreiben. Aus Essigester, F. 196—198°. Liefert mit konz. HCl (W.-Bad, 8 Stdn.) *o*-Dibenzoylbenzol. — Imid des *o*-Benzoyltriphenylcarbinols,  $C_{26}H_{21}ON$  (VII). Aus dem Filtrat von VI beim Stehen. Aus A., F. 135—137°. — *N*-Benzoylderiv.,  $C_{33}H_{25}O_2N$ . Mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  u. 15%ig. KOH. Aus Bzl. u. A. Kryställchen, bei 225° sinternd, F. 240°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1566 bis 1574. 12/10. 1932. Tübingen, Univ.) LINDENBAUM.

N. M. Cullinane, Untersuchungen in der Diphenylenoxydreihe. III. (II. vgl. C. 1930. II. 3761.) Durch Weinternitrierung des 2-Nitrodiphenylenoxyds oder auch durch energ. Nitrierung des Diphenylenoxyds selbst entsteht ein Dinitroderiv. (I. Mitt.), welches durch Red. ein vom bekannten 2,7-Diaminodiv. verschiedenes Diamin liefert. Durch partielle Red. zum Nitroaminodiv. u. Eliminierung des  $NH_2$  wurde 3(=6)-Nitrodiphenylenoxyd erhalten, welches noch in 3-Bromdiphenylenoxyd (MAYER u. KRIEGER, C. 1922. III. 621) übergeführt wurde. Da die beiden  $NO_2$  nicht in demselben Kern stehen, so liegt 2,6-Dinitrodiphenylenoxyd vor. — Theoret. Erörterungen vgl. Original.

Versuche. 2,6-Dinitrodiphenylenoxyd. Aus 10 g 2-Nitroderiv. in fast sd. Eg. mit 50 ccm  $HNO_3$  (D. 1,5) (ca.  $1\frac{1}{2}$  Stde.). Aus Aceton hellgelbe Nadeln, F. 245°. — 2,6-Diaminodiphenylenoxyd,  $C_{12}H_{10}ON_2$ . Mit Sn oder Fe u. verd. HCl. Aus A. Platten, F. 152°. Mit  $FeCl_3$  tief blau. Chinoxalinrk. negativ. Diacetylderiv.,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , aus A. Platten, Zers. ca. 290°. — 2,7-Diaminodiphenylenoxyd, Nadeln, F. 150—152°, aber mit vorigem starke Depression. Mit  $FeCl_3$  tief blau. Diacetylderiv., aus A. Platten, F. 322°. Die Azofarbstoffe aus den beiden Isomeren färben Baumwolle verschieden. — 6-Nitro-2-aminodiphenylenoxyd,  $C_{12}H_8O_3N_2$ . Dinitroderiv. in A. u. etwas  $NH_4OH$  suspendiert, 2-mal mit  $H_2S$  gesätt., A. abdest., mit sd. verd. HCl ausgezogen, mit  $NH_4OH$



gefällt. Aus Aceton-A. gelblichorangene Nadeln, F. 268°. — 3(=6)-Nitrodiphenylenoxyd,  $C_{12}H_9O_3N$ . 5 g des vorigen in Gemisch von 25 cem W., 125 cem A. u. 25 cem 40%ig. Oleum eingetragen, 12 g  $NaNO_2$  zugegeben, 30 Min. gekocht, mit W. verd., Nd. mit sd. NaOH, HCl u. W. gewaschen u. mit Aceton ausgezogen. Aus A.-Aceton hellgelbe Nadelchen, F. 151°. — 3-Aminodiphenylenoxyd,  $C_{12}H_9ON$ . Aus vorigem mit Sn u. HCl über das Hydrochlorid (Blättchen). Aus verd. A. Platten, F. 125°. — 3-Bromdiphenylenoxyd. Aus vorigem auf dem Diazowege; mit W.-Dampf übergetrieben. Aus verd. A. Blättchen, F. 109°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 2365—67. Sect. Cardiff, Univ.)

## LINDENBAUM.

C. S. Marvel und G. S. Hiers, *Isatin*. Zu 90 g Chloralhydrat u. 1200 cem W. werden nacheinander zugegeben: 1300 g kristallisiertes Na-Sulfat; eine Lsg. von 46,5 g Anilin in 300 cem W. u. 51,2 g (43 cem) konz. HCl (D. 1,19) u. schließlich eine Lsg. von 110 g Hydroxylaminhydrochlorid in 500 cem W. (Mit einem Mekerobrenner wird dann so erhitzt, daß in ca. 40—45 Min. kräftiges Sieden einsetzt, u. nach 1—2 Min. starkem Kochen ist die Rk. beendet. Ausbeute 65—75 g Isonitrosoacetanilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ; NOH, F. 175°. — Zu 600 g konz.  $H_2SO_4$  (D. 1,84) von 50° werden unter Rühren 75 g trockenes Isonitrosoacetanilid so zugefügt, daß die Temp. nicht über 60—70° steigt, worauf ca. 10 Min. auf 80° erhitzt wird. Ausbeute an rohem Isatin 47—52 g. Durch Lösen von 200 g des Rohprod. in NaOH u. teilweise Neutralisation mit verd. HCl werden 150—170 g reines Isatin, F. 197—200° (korr.), erhalten. — Entsprechend kann 5-Methylisatin, F. 187°, aus p-Toluidin über Isonitrosoaceto-p-toluidin, F. 162°, erhalten werden. (Organic Syntheses. Sammelband I. 321—24. 1932.)

## BEHRLE.

Hermann Leuchs, Gerhard Wulko und Heinz Gerland, *Über Indolenine*. V. Anlagerung von Säurehalogeniden an Indolenine. (IV. vgl. C. 1931. II. 1572.) Die Rk. der Indolenine mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  u. Alkali ist in der III. Mitt. (C. 1929. I. 2534) wie folgt erklärt worden: Addition des  $C_6H_5 \cdot COCl$  am N, Wanderung des Cl zum  $\alpha$ -C-Atom, Austausch des Cl gegen OH. Um diese Theorie auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben Vff. einige Indolenine mit Säurehalogeniden in Abwesenheit von Alkali u. W. reagieren lassen. 3,3-Dimethylindolenin (Trimeres; III. Mitt.) reagiert leicht mit  $C_6H_5 \cdot COCl$ . Das Prod. kristallisiert zwar nicht, ist aber sicher das erwartete 3,3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin, denn das Cl ist glatt gegen OH,  $NH_2$  usw. austauschbar unter Bldg. der schon bekannten Verb. Mit  $CH_3 \cdot COCl$  u.  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  liefert das Indolenin ebenfalls harzige, mit p-Nitrobenzoylchlorid u. m-Brombenzoylbromid jedoch kristallisierte Additionsprodd. Auch 3-Methyl-, 3-Äthyl- u. 3-Phenyl-3,2-[o-benzylen]-indolenin (das erste neu dargestellt, die beiden anderen vgl. II. Mitt., C. 1928. I. 2257) lagern leicht Säurehalogenide an, u. zwar liefern die beiden ersten Basen amorphe, die dritte teilweise kristallisierte Prodd. In allen Additionsprodd. ist das 2-ständige Cl oder Br leicht austauschbar.

Versuche. 3,3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin. 3,3-Dimethylindolenin mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  vermischt (Erwärmung) u. mit Bzl. verd. Mit diesem Ansatz wurden folgende in der III. Mitt. beschriebene Verb. erhalten: 1. 2-oxyindolin. Durch Schütteln mit W. F. 202—204°. — 2. 2-methoxyindolin. In  $CH_3ONa$ -Lsg. eingetragen, später in n.  $KHCO_3$ -Lsg. gegossen, mit Bzl. ausgeschüttelt. Aus PAc., F. 71—72°. — 3. 2-aminoindolin. In  $CH_3OH \cdot NH_3$  gegossen, später aufgekocht, mit Bzl. u.  $NH_4OH$  aufgenommen, isoliert als Pikrat, F. 191—194°. Freie Base, F. 116°. — 4. 2-[benzoyloxy]-indolin. Mit Ag-Benzoat u. Glasperlen geschüttelt, h. filtriert u. verdampft. Aus Ä., F. 147—148°. — 5. Neu: 2-acetoxyindolin,  $C_{19}H_{19}O_3N$ . Mit Ag-Acetat wie vorst. Aus PAc. Oktacder, F. 156—157°. — 3,3-Dimethyl-1-acetyl-2-chlorindolin. Wie oben mit  $CH_3 \cdot COCl$ . Daraus wie oben: 2-oxyindolin, F. 118°, u. 2-aminoindolin, derbe Nadeln, F. 78—80° (beide vgl. III. Mitt.). — 3,3-Dimethyl-1-[p-nitrobenzoyl]-2-chlorindolin,  $C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$ . Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Aus Bzl. Prismen oder Blättchen (mit Bzl.), bei 105° sinternd, F. gegen 143°. Eine benzolfreie Form bildete Nadeln, F. 147—148°. — 2-oxyindolin,  $C_7H_9O_2N_2$ . Mit W. in sd. Bzl. Aus Bzl. Täfelchen, benzolfrei F. 167 bis 169°. — 3,3-Dimethyl-1-carbäthoxy-2-chlorindolin. Mit  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ . Daraus mit W. u. Bzl.: 2-oxyindolin,  $C_{13}H_{11}O_3N$ , aus PAc. Stäbchen, F. 84°. — 3,3-Dimethyl-1-[m-brombenzoyl]-2-bromindolin,  $C_{17}H_{15}ONBr_2$ . Mit m-Brombenzoylbromid (dieses aus Säure u.  $PBr_5$ ; Kp.<sub>38</sub> 156°). Nach Abpressen u. Waschen mit PAc. Krystalle, F. 114 bis 115° (i. V.).

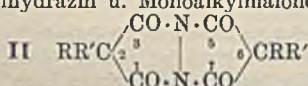
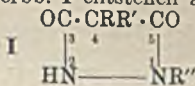
3-Methyl-3,2-[o-benzylen]-indolenin. 2-Methylhydrindon-(1)-phenylhydrazon mit 12-n. HCl 30 Min. gekocht, mit Ä., dann Chlf. ausgezogen, letzteres mit  $NH_4OH$  geschüttelt, ölige, nicht destillierbare Base in Ä. übergeführt in das Pikrat,  $C_{22}H_{18}O_7N_4$ ,

aus Aceton-Ä. gelbe Prismen, F. 146°. — 3-Methyl-3,2-[o-benzylen]-1-acetyl-2-acetoxy-indolin,  $C_{20}H_{19}O_3N$ . Aus vorigem mit Acetanhydrid u. Acetat bei 100° (1½ Stde.). Sechsecke, F. 122°. — 2-oxyindolin,  $C_{13}H_{11}O_2N$ . Aus vorigem mit Eg.-12-n. HCl (2:1) bei 70° (10 Min.). Aus Ä. Prismen, F. 199°. — 2-aminoindolin,  $C_{13}H_{13}ON_2$ . Aus vorvorigem mit  $CH_3OH-NH_3$  (100°, 4 Stdn.). Aus Ä. Prismen, F. 137°. — 3-Methyl-3,2-[o-benzylen]-1-benzoyl-2-chlorindolin. Aus obigem Indolenin mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  in Bzl. Daraus durch Schütteln mit W.: 2-oxyindolin,  $C_{23}H_{19}O_2N$ , aus Ä. Prismendrusen, F. 177°. — 3-Methyl-3,2-[o-benzylen]-1-[p-nitrobenzoyl]-2-chlorindolin. Analog. Daraus: 2-oxyindolin,  $C_{23}H_{18}O_4N_2$ , aus Ä. derbe, gelbliche Prismen, F. 197°. — 3-Äthyl-3,2-[o-benzylen]-1-benzoyl-2-chlorindolin. Analog. Daraus wie oben: 2-oxyindolin, aus Ä. derbe Rhomben, F. 145—146°. — 2-[benzoyloxy]-indolin, F. 179°. — 2-aminoindolin als Hydrochlorid, aus A.-Ä. Nadeln, F. 231—233°. Diese Verb. vgl. II. Mitt. — 3-Äthyl-3,2-[o-benzylen]-1-[p-nitrobenzoyl]-2-chlorindolin, grünliches Öl. Daraus: 2-oxyindolin,  $C_{24}H_{20}O_4N_2$ , gelbe Lanzetten, F. 156—157°. — 3-Äthyl-3,2-[o-benzylen]-1-benzolsulfonyl-2-chlorindolin. Mit  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ . Ölig. Daraus durch Schütteln in Bzl. mit n. NaOH: 2-oxyindolin,  $C_{24}H_{21}O_3NS$ , aus Bzl. Nadeln, F. 83—87° (Schäumen), getrocknet F. gegen 120°. — 3-Äthyl-3,2-[o-benzylen]-1-acetyl-2-chlorindolin. Daraus: 2-oxyindolin, F. 160°. — 2-acetoxyindolin, aus Ä. Prismen, F. 125°. — 2-aminoindolin, aus Ä. Tafeln u. Polyeder, F. 138°. Diese Verb. vgl. II. Mitt. — 3-Phenyl-3,2-[o-benzylen]-1-benzoyl-2-chlorindolin,  $C_{28}H_{20}ONCl$ , aus Bzl. Tafeln, F. 169—170°. — 2-oxyindolin,  $C_{28}H_{21}O_2N$ . Durch 5-std. Kochen in Bzl. mit W. oder n. NaOH. Aus Bzl. Nadeln, F. 192—193°. — 3-Phenyl-3,2-[o-benzylen]-1-[p-nitrobenzoyl]-2-chlorindolin,  $C_{28}H_{19}O_3N_2Cl$ , aus Bzl. Drusen, F. 185—186°. — 2-oxyindolin,  $C_{28}H_{20}O_4N_2$ , aus Ä. rhomb. Tafeln, F. 198 bis 200°. — Das  $CH_3 \cdot COCl$ -Additionsprod. kristallisiert nicht, lieferte aber, mit W. geschüttelt, 3-Phenyl-3,2-[o-benzylen]-1-acetyl-2-oxyindolin, Tafeln, F. 184° (II. Mitt.).

**A n h a n g:** *o*-Dibenzylacetophenon,  $C_{22}H_{20}O$ . Aus Dibenzylacetamid u. 4 Moll.  $C_6H_5MgBr$ ; 20 Stdn. gekocht, mit Eis u. HCl zers. Aus  $CH_3OH$ , F. 78°. — Phenylhydrizon,  $C_{28}H_{26}N_2$ , aus Eg., dann  $CH_3OH$  derbe, gelbliche Platten, F. 92—94°. — 3,3-Dibenzyl-2-phenylindolenin,  $C_{28}H_{23}N$ . Voriges in wenig absol. A. mit  $ZnCl_2$  im H-Strom 20 Stdn. gekocht, bei 0° mit 4-n.  $NH_4OH$  u. Ä. zers., Ä.-Lsg. mit 5-n. HCl, saure Lsg. mit Chlf. ausgezogen, nicht kristallisierendes Hydrochlorid zers. Aus Ä.-Pae. (1:4) Nadeln, F. 123—125°. — 2-Phenylhydrindon-(I). Am besten durch schnelles Lösen von  $\alpha$ -Phenylhydrozimtsäure in 10 Teilen  $H_2SO_4$  von 140° u. Gießen auf Eis. Wenn man bei dem Verf. über das Chlorid (v. AUWERS u. AUFFENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 107) zu wenig  $PCl_5$  oder  $SOCl_2$  verwendet, so bilden sich, da die Säure 1  $H_2O$  enthält, das Säureanhydrid u. eine Verb.  $C_{30}H_{24}O_2$ , aus Eg. oder Anilin Nadeln, F. 238°. Diese wird durch  $CH_3OH-NH_3$  bei 100° (5 Stdn.) zu  $\alpha$ -Phenylhydrozimtsäureamid, aus Ä. Nadeln, F. 132 bis 133°, aufgespalten u. dürfte eher nebenst. Konst. besitzen als die von BLUM-BERGMANN (C. 1932. I. 819) vorgeschlagene 6-Ringformel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 1586—93. 12/10. 1932. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

**G. Rossi und A. Benzi, Über eine Chromoisomerie des Nitrosoantipyrins.** Wenn grünes Nitrosoantipyrin, aus Antipyrin mit naszierender  $HNO_2$  hergestellt, einige Stdn. am Rückflußkühler mit A. zum Sieden erhitzt wird, geht es in eine orangegelbe Verb. derselben Zus. über, die ein Chromoisomeres des Nitrosoantipyrins ist; sie schm. nicht, sondern zers. sich bei 175°. Die Mol.-Gew.-Best. zeigt, daß die grüne Substanz polymerisierte Moll. enthält, die orangegelbe einfache. Beide Verb. geben mit konz.  $H_2SO_4$  eine braungelbe Färbung. (Gazz. chim. Ital. 62. 411—14. Juni 1932. Bologna, Univ.) FIEDLER.

**Arthur W. Dox, Alkylierte Diketopyrazolidine und Tetraketopyrazopyrazole aus Alkylmalonestern und Hydrazin.** Die Kondensation von Malonestern mit Hydrazinen kann zu Dihydraxiden,  $RR'(CO \cdot NH \cdot NHR'')$ , zu Diketopyrazolidinen (I) oder zu Tetraketopyrazopyrazolen (II) führen; in der Literatur sind Vertreter von allen drei Typen bekannt. Vff. haben gefunden, daß man durch Einw. von Hydrazinhydrat u.  $NaOC_2H_5$  aus Dialkylmalonestern die Verb. I, aus Monoalkylmalonestern die Verb. II erhält. Verb. I entstehen auch aus Phenylhydrazin u. Monoalkylmalonestern. Die

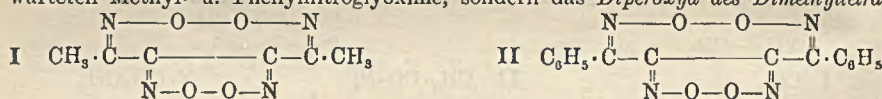






sich spontan isomerisiert zu *Benzoylcyanamid*. Dies ist eine indirekte Bestätigung dafür, daß das wahre *3-Benzoyl-5-oxydiazol-(1,2,4)* die vom Vf. früher (vgl. C. 1927. I. 2987) beschriebene Verb. vom F. 192—193° ist, die gegen sd. W. beständig ist u. die OH-Gruppe nicht durch Cl substituieren läßt. Den Verlauf der Rk. zwischen Benzoylaminofurazan u.  $C_2H_5OK$  erklärt Vf. folgendermaßen: *Benzoylaminofurazan* (I) isomerisiert sich zu *3-Benzoyl-5-aminooxodiazol-(1,2,4)* (II), u. dieses zu *5-Phenylloxodiazol-(1,2,4)-carbonsäureamid-(3)* (III), das dann zur Säure (IV) verseift wird. — *5-Phenylloxodiazol-(1,2,4)-carbonsäureamid-(3)*,  $C_9H_7O_2N_3$  (III), durch Erwärmen von *Benzoylaminofurazan* in alkoh. KOH auf 40—50°, F. 159—160°. — *5-Phenylloxodiazol-(1,2,4)-carbonsäure-(3)*,  $C_9H_6O_3N_2$  (IV), entsteht durch Erhitzen des Benzoylaminofurazans mit  $C_2H_5OK$  nach BOESEKEN u. ROSS VAN LENNEP (l. c.), oder besser mit alkoh. Kali. Wird auch durch Verseifen des Amids mit alkoh. Kali erhalten. Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. W., F. gegen 120° unter Gasentw. *K-Salz*. *Ag-Salz*,  $AgC_9H_5O_3N_2$ , beständig am Licht. — *Benzoylcyanamid*,  $C_8H_6ON_2$ , durch Kochen der oben genannten Säure mit W., F. 139 bis 140°. *Ag-Salz*,  $AgC_8H_5ON_2$ . *5-Phenylloxodiazol-(1,2,4)-carbonsäurechlorid-(3)*, durch Behandeln des K-Salzes der *5-Phenylloxodiazol-(1,2,4)-carbonsäure-(3)* mit  $POCl_3$ . *5-p-Tolylloxodiazol-(1,2,4)-carbonsäure-(3)*,  $C_{10}H_8O_3N_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , aus *p-Tolylaminofurazan* (vgl. C. 1928. I. 1875) mit alkoh. KOH. Beim Erhitzen spaltet die Verb.  $CO_2$  ab, u. geht, ohne zu schmelzen, in *p-Tolylcyanamid* über. — *Ag-Salz*,  $AgC_{10}H_7O_3N_2$ , beständig am Licht. — *p-Tolylcyanamid*,  $C_9H_8ON_2$ , F. 155—156° (Zers.). *Ag-Salz*,  $AgC_9H_7ON_2$ , F. gegen 260°, beständig am Licht. Die Verb. wurde auch durch 2-std. Erhitzen von Dinatriumcyanamid mit *p-Tolylchlorid* erhalten. (Gazz. chim. Ital. 62. 415—23. Juni 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**G. Ponzio**, *Untersuchungen über Dioxime*. 88. Mitt. (87. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. zwischen *Methyl-* u. *Phenylchlorglyoxim* u.  $AgNO_2$  entstehen nicht die erwarteten *Methyl-* u. *Phenylnitroglyoxime*, sondern das *Diperoxyd des Dimethyltetra-*



*ketontetraoxims* u. das *Diperoxyd des Diphenyltetraketontetraoxims*, die schon früher auf anderem Wege gewonnen wurden (vgl. C. 1925. I. 2071), u. denen Vf. vorläufig die Konst. I u. II zuteilt. — *Diperoxyd des Dimethyltetraketontetraoxims*,  $C_8H_6O_4N_4$  (I), durch Einw. von  $AgNO_2$  auf *Methylchlorglyoxim* in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Goldgelbe Blätter, F. 187° unter Explosion. — *Diperoxyd des Diphenyltetraketontetraoxims*,  $C_{16}H_{10}O_4N_4$  (II), analog aus *Phenylchlorglyoxim*. Gelbes Pulver, F. 162°, Zers. (Gazz. chim. Ital. 62. 424—27. Juni 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**G. Carbone**, *Untersuchungen über Dioxime*. 89. Mitt. (88. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt Jodglyoxime her, u. findet, daß diese ebensowenig wie die Chlorglyoxime mit  $AgNO_2$  Nitroglyoxime liefern. — *Methyljodglyoxim*,  $C_3H_5O_2N_2J = CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)J$ , durch Erhitzen von Methylchlorglyoxim in wasserfreiem Aceton unter Rückfluß mit  $NaJ$ , F. 173° (Zers.). Liefert mit  $Na_2CO_3$  das *Dioxim des Peroxyds des Diacetylglyoxim*,  $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot (C_2N_2O_2)C(:NOH) \cdot CH_3$ , F. 145°. Mit KCN entsteht *Methylcyanoglyoxim*,  $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot CN$ , F. 155°. Mit  $AgNO_2$  entsteht das in der vorigen Mitt. beschriebene *Diperoxyd des Dimethyltetraketontetraoxims* vom F. 187°. — *Ni-Salz*,  $NiC_6H_5O_4N_4J_2$ . *Diacetylderiv.*,  $C_7H_5O_4N_2J$ , F. 122° (Zers.). *Dibenzoylderiv.*,  $C_{17}H_{13}O_4N_2J$ , F. 190°, J-Abscheidung schon bei 180°. — *Phenyljodglyoxim*,  $C_8H_7O_2N_2J = C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot J$ , aus *Phenylchlorglyoxim* in wasserfreiem Aceton mit  $NaJ$ , F. 179° (Zers.). Liefert mit  $Na_2CO_3$  das *Dioxim des Peroxyds des Dibenzoylglyoxims*,  $C_8H_5 \cdot C(:NOH) \cdot (C_2N_2O_2)C(:NOH) \cdot C_6H_5$ , F. 156°. Mit  $Na$ -Acetat in essigsaurer Lsg. entsteht *Phenylcyanglyoxim*,  $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$ , F. 190°. Läßt man KCN auf *Phenyljodglyoxim* einwirken, so entsteht *Phenylcyanoglyoxim*,  $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot CN$ , F. 150°. Mit  $AgNO_2$  erhält man das in der vorigen Mitt. beschriebene *Diperoxyd des Diphenyltetraketontetraoxims*, F. 163° (Zers.). — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{22}H_{15}O_4N_2J = C_6H_5 \cdot C(:NOCOC_6H_5) \cdot C(:NOCOC_6H_5) \cdot J$ , F. 187°. — *p-Tolyljodglyoxim*,  $C_9H_7O_2N_2J$ , aus *p-Tolylchlorglyoxim* mit  $NaJ$ , F. 170° (Zers.). (Gazz. chim. Ital. 62. 428—31. Juni 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**M. Milone**, *Untersuchungen über Dioxime*. 90. Mitt. (89. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht u. vergleicht die Absorptionsspektren im Ultraviolett der isomeren *Methylarylperoxyde*, die bei der Dehydrogenation von  $\beta$ -*Methylarylglyoximen* entstehen, mit



den der entsprechenden Methylarylfurazane u. Methylaryloxidiazole-(1,2,4) u. Methylaryloxidiazole-(1,3,4). Es zeigt sich, daß die früher angenommenen Furoxan- bzw. Dioxidiazinstruktur für die isomeren Peroxyde bestätigt wird. Untersucht werden folgende Verb. : *Methylphenylfuroxan*, *Methylphenyldioxdiazin*, *Methylphenylfuran*, *Methyl-p-bromphenylfuroxan*, *Methyl-p-bromphenyldioxdiazin*, *Methyl-p-bromphenylfuran*, *Methyl-p-methoxyphenylfuroxan*, *Methyl-p-methoxyphenyldioxdiazin*, *Methyl-p-methoxyphenylfuran*, *Methyl-3,4-dimethoxyphenylfuroxan*, *Methyl-3,4-dimethoxyphenyldioxdiazin*, *Methyl-3,4-methylendioxyphenylfuroxan* u. *Methyl-3,4-methylendioxyphenyldioxdiazin*. Versuchsordnung u. Methode wurde früher (vgl. C. 1932. II. 61) beschrieben. Hergestellt wurden: *Methylphenylfuran*,  $C_9H_8ON_2 = CH_3(C_2N_2O) \cdot C_6H_5$ , aus  $\beta$ -Methylphenylglyoxim durch längeres Erhitzen auf dem W.-Bade mit 20% ig-NaOH u. nachfolgende W.-Dampfdest. Fl., die gegen 2° fest wird. Wurde von AVOGADRO (vgl. C. 1924. II. 2142) aus dem  $\alpha$ -Methylphenylglyoxim mit konz.  $H_2SO_4$  erhalten. — *Methyl-p-bromphenylfuran*,  $C_9H_7ON_2Br = CH_3(C_2N_2O) \cdot C_6H_4Br$ , durch Erhitzen von *Methyl-p-bromphenylfuroxan* vom F. 108—109° (vgl. C. 1928. II. 894) mit  $SnCl_2$  in Eg. u.  $HCl$ , F. 64°. (Gazz. chim. Ital. 62. 432—35. Juni 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

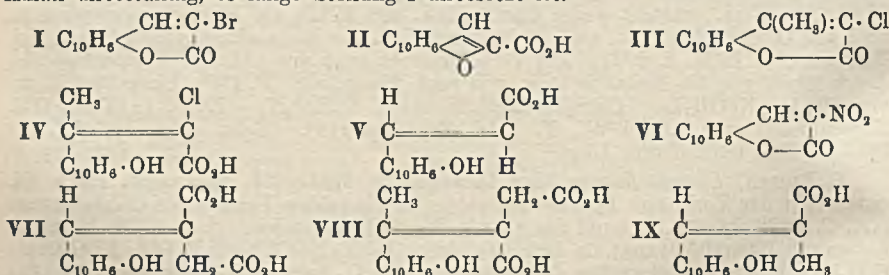
**G. Ponzio**, *Untersuchungen über Dioxime*. 91. Mitt. (90. vgl. vorst. Ref.) Wenn die von A. WERNER in seinem Lehrbuch der Stereochemie (Jena [1904], S. 259 u. 260) für die Dehydrogenationsprod. der Glyoxime  $R \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot R$  angenommene Furoxanformel (I) zutreffend wäre, so müßte es bei den aus asymm. Glyoximen entstehenden Verb. immer zwei Isomere geben, was auch zutrifft. Für die aus symm. hervorgehenden dagegen dürfte nur eine Verb. in Betracht kommen. Das ist nicht der Fall. Als Dehydrogenationsprod. des Dibenzoylglyoxims beobachtet man zwei

$$\begin{array}{ccc}
 O : \overset{\parallel}{N} - O - \overset{\parallel}{N} & C_6H_5 \cdot CO \cdot C - C \cdot CO \cdot C_6H_5 & C_6H_5 \cdot CO \cdot C - C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\
 \text{I} & \text{II} & \text{III}
 \end{array}$$

Isomere, denen Vf. die Formeln II u. III zuteilt. Das *Dibenzoylperoxyd* vom F. 87°, das bei der Einw. von NaOH *Benzoylmetazonsäure* liefert (vgl. C. 1931. II. 2454), dürfte die Formel II besitzen, während das *Dibenzoylperoxyd* vom F. 188° mit verd. NaOH *Cyanformhydroxysäure* ergibt, was auf Formel III hindeutet. — *4,5-Dibenzoyl-1,2,3,6-dioxidiazin*,  $C_{16}H_{10}O_3N_2$  (III), entsteht neben Dibenzoylfuroxan durch Einw. von  $HNO_3$  auf *Acetophenon* (vgl. HOLLEMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 2840 u. früher), oder auf *Oxalylacetylphenon* (WIEDMANN u. VIRGIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 2798). Die Verb. entsteht weder durch Einw. von  $HNO_3$  auf Isonitrosoacetophenon, noch auf Dibenzoylglyoxim, auch nicht durch Zers. von Benzoylmethylnitrosäure (vgl. RUGGERI, C. 1925. I. 2071). Die Verb. entsteht auch aus *Chlorisonitrosoacetophenon* durch Einw. von Na-Acetat in Ggw. von verd. Essigsäure. F. 188°. Liefert bei Einw. von 5% ig. NaOH-Lsg. *Cyanformhydroxysäure*,  $C_2H_2O_2N_2 = NC \cdot C(:NOH) \cdot OH$ . Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. W., F. 114°, Zers. bei 115°. (Gazz. chim. Ital. 62. 633 bis 639. Juni 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**G. Longo**, *Untersuchungen über Dioxime*. 92. Mitt. (91. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht das Verb. von *Phenylisocyanat* gegen die beiden Formen des *Chlorglyoxims* (vgl. C. 1932. II. 62). Sowohl das  $\alpha$ -, wie das  $\beta$ -*Chlorglyoxim* (vgl. C. 1930. II. 2250) liefern mit *Phenylisocyanat* ein *Dicarbanilderiv.*  $H \cdot C(:NOCONHC_6H_5) \cdot C(:NOCONH \cdot C_6H_5) \cdot Cl$ , was auf gleichwertige Oximgruppen deutet. Auch nach Substitution der OH-Gruppe in 1-Stellung behält das Cl-Atom die Eigg., die es in der ursprünglichen Verb. hatte, es läßt sich z. B. durch die Aminogruppe ersetzen. — *Dicarbanilderiv. des  $\alpha$ -Chlorglyoxims*,  $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl \cdot H_2O$ , durch Erhitzen von  $\alpha$ -*Chlorglyoxim* mit *Phenylisocyanat* auf dem W.-Bade, F. 156—157° (Zers.). Wird durch  $HCl$  isomerisiert u. in das *Dicarbanilderiv. des  $\beta$ -Chlorglyoxims* übergeführt. Diese Verb. entsteht auch durch Erhitzen von  $\beta$ -*Chlorglyoxim* mit *Phenylisocyanat*. Durch Einw. von Ammoniak entsteht *Aminoglyoxim* (vgl. C. 1930. II. 2252). — *Dicarbanilderiv. des Methylchlorglyoxims*,  $C_7H_{15}O_4N_2Cl$ , aus *Methylchlorglyoxim* mit *Phenylisocyanat*, F. 166° (Zers.). Liefert mit  $NH_4OH$  *Methylaminoglyoxim*, F. 184°. *Dicarbanilderiv. des Phenylchlorglyoxims*,  $C_{22}H_{17}O_4N_2Cl$ , aus *Phenylchlorglyoxim* mit *Phenylisocyanat*, F. 190° (Zers.). Liefert mit  $NH_4OH$   $\beta$ -*Phenylaminoglyoxim*, F. 196°. — *Dicarbanilderiv. des p-Tolylchlorglyoxims*,  $C_{22}H_{19}O_4N_2Cl$ , aus *p-Tolylchlorglyoxim* mit *Phenylisocyanat*, F. 180—181° (Zers.). Liefert mit  $NH_4OH$  *p-Tolylaminoglyoxim*, F. 174°. (Gazz. chim. Ital. 62. 640—44. Juni 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**Biman Bihari Dey, Rubugunday Hari Ramachandra Rao und Yegnarama Sankaranarayanan**, *Beständigkeit von Cumarinsäuren, welche sich von  $\beta,\alpha$ ; 1,2-Naphthopyronen ableiten.* (Vgl. C. 1932. II. 1019.) Die wenigen bekannten Beispiele von beständigen Cumarinsäuren (cis-o-Oxyzimtsäuren) lassen erkennen, daß diese Erscheinung durch den Eintritt von sauren Gruppen ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) verursacht wird, besonders, wenn sich letztere in Stellung 8 befinden. Alkyle wirken, im Benzol- oder Pyronring, im entgegengesetzten Sinn. Nun hat DEY (Journ. chem. Soc., London 107 [1915]. 1618) gefunden, daß gewisse Deriv. des  $\beta,\alpha$ ; 1,2-Naphthopyrons (kurz  $\beta$ -Naphthopyron), nämlich das 4-Methyl-, 3-Chlor-4-methyl- u. 4-Essigsäurederiv., von obiger Regel abweichen, indem sie trotz vorhandener Alkyle u. fehlender saurer Substituenten am Ring beständige Cumarinsäuren liefern. Besonders auffallend ist, daß die von analogen  $\alpha,\beta$ ; 1,2-Naphthopyronderiv. abgeleiteten cis-Säuren unbeständig sind. Die weitere Unters. hat ergeben, daß die Bldg. beständiger Cumarinsäuren nicht etwa für alle  $\beta$ -Naphthopyrone charakterist. ist, sondern mit der Ggw. eines Alkyls in Stellung 4 zusammenhängt. Dies geht aus der Einw. von Alkali auf 3-Brom- $\beta,\alpha$ ; 1,2-naphthopyron (I) u. 3-Chlor-4-methyl- $\beta,\alpha$ ; 1,2-naphthopyron (II) deutlich hervor. I liefert, wie andere 3-Halogencumarine, das Furanderiv. II, indem die zuerst gebildete Cumarinsäure zur Cumarsäure umgelagert u. dann HBr abgespalten wird. II wird dagegen zur beständigen Cumarinsäure IV hydrolysiert, welche unter gewöhnlichen Bedingungen kein HCl abspaltet. Dieses verschiedene Verh. kann nur auf das 4-ständige  $\text{CH}_3$  zurückgeführt werden. — Durch vorsichtige Nitrierung der Cumarsäure V entsteht infolge Umlagerung u. Ringschluß 3-Nitro- $\beta,\alpha$ ; 1,2-naphthopyron (VI), welches durch sd. 30%ig. KOH unter völliger Sprengung des Pyronringes zu 2-Naphthol-1-aldehyd (F. 81°) hydrolysiert wird. — Man muß den beständigen  $\beta$ -Naphthocumarinsäuren die cis-Konfiguration zuschreiben, denn sie werden sehr leicht in die Cumarine zurückverwandelt, wenn man sie über ihre FF. erhitzt, aus Eg. umkristallisiert oder einige Tage im Exsiccator stehen läßt. Auffallend ist jedoch, daß es bisher nicht gelungen ist, sie in ihre trans-Isomeren umzulagern. — Eine vergleichende Unters. mehrerer  $\beta,\alpha$ ; 1,2-Naphthopyrone läßt folgende Regeln erkennen: 1. Im Pyronring nicht substituierte  $\beta,\alpha$ ; 1,2-Naphthopyrone oder solche mit  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  in Stellung 3 liefern in n. Weise unbeständige Cumarinsäuren. 2. Solche mit  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  in Stellung 4 liefern beständige Cumarinsäuren, welche aber nicht in Cumarsäuren umgelagert werden können; ein 3-ständiger Substituent beeinflusst die Beständigkeit dieser Säuren nicht. 3. Ein 3-ständiger negativer Substituent (Halogen,  $\text{NO}_2$ ) macht den Pyronring gegen Alkali unbeständig, so lange Stellung 4 unbesetzt ist.

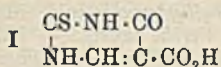


Versuche  $\beta,\alpha$ ; 1,2-Naphthopyron. Darst. aus Naphtholaldehyd verbessert durch Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 160° (3—4 Stdn.) u. Waschen mit 50%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Aus absol. A., F. 118°. — *trans*- $\beta$ -[2-Oxynaphthyl-(1)]-acrylsäure ( $\beta$ -Naphthocumarsäure),  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (V). Durch 5-std. Kochen des vorigen mit 40%ig. KOH u. Fällen mit Säure. Ausbeute gering, da das meiste Cumarin zurückgebildet wird. — *cis*- $\beta$ -[2-Oxynaphthyl-(1)]-crotonsäure (4-Methyl- $\beta$ -naphthocumarinsäure),  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Vgl. DEY (l. c.). Perlig glänzende Platten, F. 146° unter Rückbldg. des Cumarins (F. 180°). —  $\alpha$ -Chlorderiv.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$  (IV). Vgl. DEY. Glimmerartige Platten, F. 148° unter Rückbldg. des Cumarins (F. 135°). — ?-Nitro-4-methyl- $\beta,\alpha$ ; 1,2-naphthopyron,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Vorvorige in Acetanhydrid unter Eiskühlung mit rauch.  $\text{HNO}_3$  versetzt u. 12 Stdn. stehen gelassen. Aus Eg. gelbe Nadelchen, bei 268° sinternd, F. 273°. — *cis*- $\beta$ -[2-Oxy-?nitronaphthyl-(1)]-crotonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Durch Kochen des vorigen mit 2-n. Lauge usw. Gelbe Prismen, F. 271° unter Rückbldg. des vorigen. — *cis*- $\beta$ -[2-Oxynaphthyl-(1)]-glutaconsäure (DEY). Aus  $\beta$ -Naphthopyron-4-essigsäure (F. 191°). Hellgelbe Platten,



F. 174° unter Rückbildg. des Cumarins, weiter unter CO<sub>2</sub>-Verlust u. Bldg. von 4-Methyl-β-naphthopyron (F. 180°). — *trans*-β-[2-Oxynaphthyl-(I)]-itaconsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (VII). Aus β-Naphthopyron-3-essigsäure (C. 1932. I. 2717) nach dem Verf. von SEN u. CHAKRAVARTI (C. 1930. II. 1220) durch Kochen in verd. NaOH mit HgO; nach Ansäuern ausgefällt u. aus 2-n. NaOH umgefällt. Aus Eg. Platten, F. 79°. — *cis*-β-Methyl-β-[2-oxynaphthyl-(I)]-itaconsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (VIII). Aus 4-Methyl-β-naphthopyron-3-essigsäure (l. c.) durch Lösen in k. 2-n. NaOH u. Ansäuern nach 1 Stde. Platten, F. 154° unter Rückbildg. des Cumarins (F. 199°). — *trans*-β-[2-Oxynaphthyl-(I)]-methacrylsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (IX). Aus 3-Methyl-β-naphthopyron (BARTSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 1970) nach dem HgO-Verf. (vgl. oben). Aus verd. Eg. Platten, F. 138°. *Methylester*, aus CH<sub>3</sub>OH Plattenbüschel, F. 130°, unl. in Carbonat, l. in NaOH (hellgelb). — 3-Brom-β,α;1,2-naphthopyron, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br (I). Aus β-Naphthopyron u. Br in CS<sub>2</sub> im Quarzkolben am Sonnenlicht; nach Verdampfen Prod. in CH<sub>3</sub>OH mit 2-n. NaOH gekocht. Aus verd. A. seidige Nadeln, F. 165° (Zers.). — β-Naphthofuran-carbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (II). I in A. mit 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. KOH erhitzt, gebildetes K-Salz (gelbe Nadeln) mit h. verd. HCl zers. F. 192°. — 3-Nitro-β,α;1,2-naphthopyron, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N (VI). Durch Nitrieren von V wie oben. Aus viel Eg. orangefelbe Nadeln, F. 244°. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 281—89. Juni 1932. Madras, Presid. Coll.) LINDENBAUM.

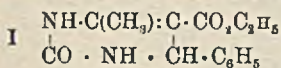
**Treat B. Johnson und Elmer F. Schroeder, Untersuchungen über Pyrimidine.** 129. Die Synthese von 2-Thioorotsäure. (128. vgl. CHI u. CHEN, C. 1932. II. 1180.) 2-Thioorotsäure (I) läßt sich bequemer als nach BACHSTÉZ (C. 1930. I. 3055) durch CANNIZZAROSCHE Umlagerung des entsprechenden Aldehyds darstellen, der von den Vff. C. 1931. II. 245 beschrieben worden ist. Dasselbe Verf. läßt sich auch auf den Uracil-4-aldehyd von JOHNSON u. CRETCHER (Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915] 2144) anwenden. Die Methode liefert zugleich auf bequeme Weise die prim. Alkohol-



deriv. des Uracils. Sowohl I, als der entsprechende Alkohol lassen sich in Orotsäure bzw. 4-Oxymethyluracil überführen. — Das von BACHSTÉZ als *N*-Benzylthioorotsäure (F. 264°) beschriebene Prod. der Rk. zwischen dem Na-

Salz der Orotsäure u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>Cl ist ein S-Deriv. — Aus 2-Thiouracil-4-aldehyd durch Einw. von starker KOH 2-Thio-4-oxymethyluracil, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (Nadeln aus W., F. 259° [Zers.]) u. 2-Thioorotsäure, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (I), Zers. bei 338—339°. — Orotsäure, aus I mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sowie bei der Einw. von starker KOH auf Uracil-4-aldehyd. Kristalle aus W., F. 345°. Mit CH<sub>2</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H ließ sich I nicht entschwefeln. — 4-Oxymethyluracil, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Thio-4-oxymethyluracil u. CH<sub>2</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H in sd. W. oder bei der Einw. von KOH auf Uracil-4-aldehyd. Prismen u. Tafeln aus W., F. 255—256°. — 2-Äthylmercapto-4-oxymethyluracil, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Na-Salz des 2-Thio-4-oxymethyluracils u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in A. F. 163°. Analog 2-Benzylmercapto-4-oxymethyluracil, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, Nadeln aus W., F. 156°. Die beiden Verbb. geben mit HCl 4-Oxymethyluracil u. Äthyl- bzw. Benzylmercaptan. — 2-Benzylmercaptoorotsäure (von BACHSTÉZ als *N*-Benzyl-2-thioorotsäure angesehen), aus I u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>Cl in wss.-alkoh. KOH. Prismen aus W., F. 265° (korr.). Gibt mit sd. konz. HCl Benzylmercaptan u. Orotsäure. Analog 2-Äthylmercaptoorotsäure, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (Prismen aus W., F. 248°) u. 2-Methylmercaptoorotsäure, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (Prismen aus W., F. 255°), die durch konz. HCl in Orotsäure u. Äthyl- bzw. Methylmercaptan gespalten werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 2941—45. Juli 1932.) OSTERTAG.

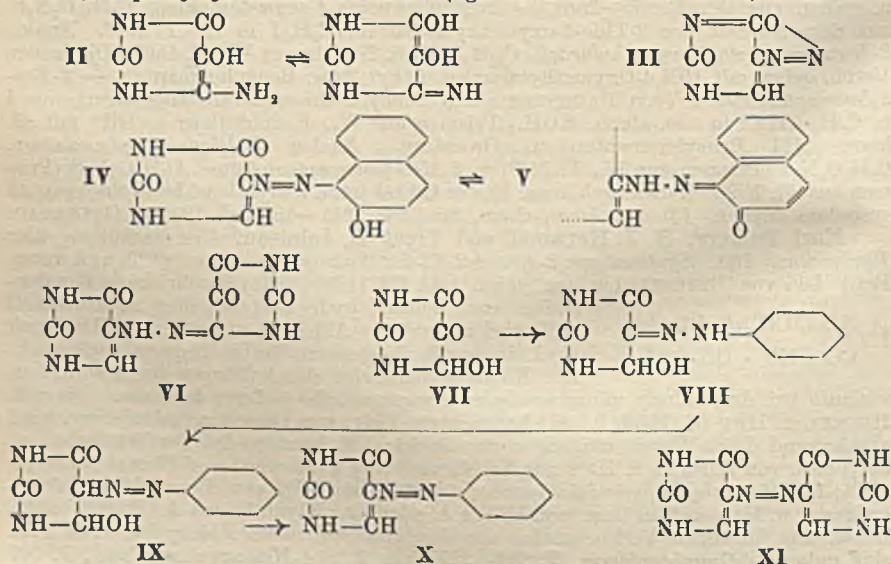
**Karl Folkers, H. J. Harwood und Treat B. Johnson, Untersuchungen über Pyrimidine.** 130. Synthese von 2-Keto-1,2,3,4-tetrahydropyrimidinen. (129. vgl. vorst. Ref.) Die von BIGINELLI (Gazz. chim. Ital. 23 [1893]. 360) beschriebene Kondensation von Benzaldehyd, Acetessigester u. Harnstoff



zu I wird auf weitere Aldehyde ausgedehnt. Hierdurch wird eine große Zahl neuer Verbb. bequem zugänglich. Die Kondensation wird durch Säuren beschleunigt u. verläuft bei Anwendung völlig neutraler Ausgangsstoffe äußerst langsam. Die von HINKEL u. HEY (C. 1930. I. 835) beobachtete Bldg. von Dihydropyridinderiv. wird anscheinend durch Verunreinigungen verursacht; Vff. konnten bei der Wiederholung der Verss. von HINKEL u. HEY nur Verbb. vom Typ I isolieren. — 4-Phenyl-6-methyl-2-keto-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carbonsäureäthylester (I), aus Benzaldehyd, Acetessigester u. Harnstoff in Ggw. von HCl in A. oder Eg. (Kristalle aus A., F. 202—204°. Darst. aus folgenden Verbb. analog aus den entsprechenden Aldehyden. Die F.F. sind uncorr. 4-Oxyphenylderiv., F. 227—229° (aus A.). 4-Methoxyphenylderiv., F. 201

bis 202° (aus A.). 4-Nitrophenylderiv., F 207—208,5° (aus A.). 3-Nitrophenylderiv., F. 226—227,5° (aus Butylalkohol). Styrylderiv., F. 238—239,5° (aus Butylalkohol). *β*-Phenäthylderiv., F. 179,2—180,2° (aus verd. A.). *n*-Hexylderiv., F. 151—152° (aus verd. A.). Methylderiv., F. 189—190° (aus verd. A.). Wurde auch in Dioxanlsg. (mit F. 181—184°) erhalten; HCl wird hier erst nach 1 Stde. zugesetzt; fügt man sofort HCl zu, so erhält man eine Verb. (F. 235,5—236,5°), die auch aus Acetaldehyd u. Harnstoff in verd. HCl erhalten wird. 3-Methoxy-4-oxyphenylderiv., F. 232—233° (aus A.). 3,4-Dimethoxyphenylderiv., F. 178—178,5°. 3,5-Dijod-4-oxyphenylderiv., F. 216° (aus Eg.). 2,4,6-Trimethoxyphenylderiv., F. 185—186,5° (aus A.). 2-Oxyphenylderiv., F. 201 bis 202° (aus A.). 2,4-Dioxyphenylderiv., F. 225,5—226,5° (aus A.). Farylderiv., F. 204,5 bis 205° (aus A.). 3,4-Methylendioxyphenylderiv., F. 187—188° (aus A.). 2,6-Dimethylheptadien-(1,5)-ylderiv., C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 150,5—151,5° (aus A.). Daneben entsteht ein Isomeres, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 110—111,5°. 4-Aminophenylderiv., aus der Nitroverb. u. H<sub>2</sub> + PtO<sub>2</sub> in Eg. F. 220—221° (aus verd. A.). 3-Aminophenylderiv., aus der Nitroverb. mit H<sub>2</sub> + PtO<sub>2</sub> in Eg. oder mit Zn-Staub u. konz. HCl in Eg. F. 208,2—209,5° (aus verd. A.). — 2-Keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carbonsäureäthylester, aus Methylharnstoff u. Acetessigester in sd. Eg. F. 253,8—256°. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 3751—58. Sept. 1932. New Haven [Conn.], Yale Univ.) OSTERTAG.

Marston T. Bogert und David Davidson, Azoderivate von Pyrimidinen. (Vgl. C. 1932. I. 2182.) Vff. erhielten durch Kupplung von Isobarbitursäure (I) mit aromat. Diazoniumsalzen stark gefärbte Prodd., denen sie die Struktur von Alloxan-6-arylhydrazonen zuschreiben. Aus Alloxan können die gleichen Prodd. nicht direkt gewonnen werden. Die reaktionsfähigen 5-Carbonylgruppen der Prodd. reagieren mit Carbonylreagenzien; Säuren spalten die Prodd. zu stabilen Alloxan-5-arylhydrazonen, Alkalien entfärben, wahrscheinlich unter Ringspaltung, Red. führt zu einem Gemisch von Isouramil (II) u. einem aromat. Amin. Die Alloxan-5-arylhydrazone mit einer Phenylgruppe sind im allgemeinen gelb, die entsprechenden 6-Verbb. tiefrot. — Vff. vermuten, daß das von JOHNSON u. Mitarbeitern (C. 1932. I. 77) beschriebene Diazo-uracilanthydrid (III) mit dem von BEHREND u. ERNERT (LIBIEGS Ann. 258 [1890]. 347) beschriebenen Prod. ident. ist u. daß dem Diazouracil, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, die Struktur eines Hydrates von III zuzuschreiben ist. — Vff. gelang die Kupplung von Diazouracil mit *α*-Naphthol, *β*-Naphthol u. *R*-Salz; die entstandenen Prodd. werden gemäß IV  $\rightleftharpoons$  V formuliert. Mit Isobarbitursäure konnte Diazouracil in alkal. Lsg. oder in Eg. zu einem Prod. VI gekuppelt werden, dessen schokoladenbraunes Na-Salz in wss. Lsg. tiefrot ist. — Während Isodialursäure mit Phenylhydrazin unter Isomerisierung zu Dialursäure 5,6-Diphenylhydrazinouracil bildet (vgl. LEVENE u. Mitarbeiter, C. 1927. I.





437), wird bei Verwendung von Phenylhydrazinhydrochlorid die Isomerisierung vermieden u. unter W-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten *Isodialursäure-5-hydrazon* *Uracil-5-azobenzol* erhalten (VII—X). — *5-Hydrazinouracil* lieferte erwartungsgemäß bei der Kupplung mit *Isodialursäure* (VII) *5,5'-Azouracil* (XI), dessen Konst. noch nicht sicher festgestellt ist.

**Versuche.** *Alloxan-6-phenylhydrazon*,  $C_{10}H_8O_3N_4$ , aus Anilin in verd. HCl, das mit  $NaNO_2$  u. Na-Acetat versetzt u. mit tropfenweise zugesetzter I in verd. NaOH verrührt wird. Rote Nadeln aus Eg., F.  $260^\circ$  (Zers.). — *Alloxan-6-phenylhydrazon-p-natriumsulfonat*,  $C_{10}H_7O_6N_4SNa$ , schokoladenbraunes Pulver. — *Alloxan-5-phenylhydrazonnatriumsulfonat*,  $C_{10}H_7O_6N_4SNa$ , aus vorst. 6-Verb. durch mehrstd. Erhitzen in W. auf  $100^\circ$ , gelbe Nadeln, färbt Wolle. — *Uracil-5-azo- $\alpha$ -naphthol*,  $C_{14}H_{10}O_3N_4$ , aus Diazouracil in wss. Suspension u.  $\alpha$ -Naphthol in verd. NaOH durch mehrstd. Rühren u. Zerlegen des ausgefallenen Na-Salzes durch Essigsäure oder aus Diazouracil in wss. Suspension durch Schütteln mit einer Suspension von  $\alpha$ -Naphthol u. wasserfreiem Na-Acetat in Eg.; dunkelrotbraunes Pulver, das aus A. kristallisierte. F.  $>300^\circ$ . — *Uracil-5-azo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{14}H_{10}O_3N_4$ , analog vorst. Verb., scharlachrotes Pulver, F.  $285^\circ$  (Zers.). — *Uracil-5-azo- $\beta$ -naphthol-3,6-dinatriumsulfonat*,  $C_{14}H_8O_5N_4S_2Na_2$ , analog vorst. Verb., rote Nadeln, die Wolle färbt. — *Uracilazoisobarbitursäure*, *6-Alloxan-5-uracilhydrazon*,  $C_8H_6O_5N_6$  (VI), aus Diazouracil u. Isobarbitursäure analog vorst. Verb.; schokoladenbraunes Pulver, F.  $>300^\circ$ . — *Uracil-5-azobarbitursäure*, *5-Alloxan-5-uracilhydrazon*,  $C_8H_6O_5N_6$ , analog vorst. Verb., orangegelbes Pulver, F.  $>300^\circ$ . — *Uracil-5-azobenzol*,  $C_{10}H_8O_2N_4$  (X), aus Isodialursäure u. Phenylhydrazin in W., das mit HCl schwach angesäuert ist; orangebraunes Pulver, das aus KJ J frei macht u. bei der Red. mit Al u. NaOH Anilin u. 5-Aminouracil liefert. — *Uracil-5-azobenzol-p-natriumsulfonat*,  $C_{10}H_7O_2N_4SNa$ , aus Isodialursäure u. Phenylhydrazin-p-sulfosäure analog vorst. Verb. durch Aussalzen, hellbraune Nadeln, die Wolle färben. (Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. 18. 215—22. März 1932. Columbia University.)

A. HOFFMANN.

**Oswaldo de Almeida Costa**, *Beitrag zur Kenntnis der Saponine*. Kurze Übersicht über Verf. zur Extraktion u. zum Nachweis von Saponinen. (Revista Soc. brasileira Chim. 2. 476—84. 1931.)

WILLSTAEDT.

**Alfred Winterstein und Gertrud Stein**, *Untersuchungen in der Saponinreihe*. XI. *Über die Oxytriterpensäureglykoside der Araliaceen*. (X. vgl. C. 1932. II. 1027.) Von den Saponinen der Araliaceen ist bisher das des Efeus am eingehendsten untersucht worden; sein Aglykon Hederagenin findet sich auch in den Seifennüssen (II. Mitt.; C. 1931. II. 1582). Über die Saponine anderer Araliarten bzw. ihre Aglykone vgl. VAN DER HAAR (C. 1923. I. 95), KUWADA (C. 1931. II. 2352), AOYAMA (C. 1931. I. 1764 u. früher) u. KOTAKE u. KIMOTO (C. 1932. I. 3184). Nach den Angaben dieser Autoren war zu vermuten, daß die verschiedenen Aglykone, nämlich Araligenin, Taraligenin u. Panaxsapogenin, einerseits unter sich, andererseits mit der Oleanolsäure (IV. u. V. Mitt., C. 1931. II. 1583. 1584) ident. sind. — Vff. haben aus den Blättern von *Aralia japonica* das Saponin isoliert u. hydrolysiert. Das Aglykon erwies sich als ein Gemisch u. konnte in *Hederagenin* (I) u. *Oleanolsäure* (II) zerlegt werden, deren Identifizierung mittels der früher (III., IV. u. V. Mitt.) beschriebenen Derivv. erfolgte. VAN DER HAAR u. KUWADA haben wahrscheinlich Gemische dieser beiden Saponine in Händen gehabt. — Für I schien Formel  $C_{31}H_{50}O_4$  festzustehen. Nachdem aber RUZICKA u. FURTER (C. 1932. I. 2840) u. Vff. (X. Mitt.) für II Formel  $C_{30}H_{48}O_3$  sichergestellt haben, lag die Annahme nahe, daß auch I die  $C_{30}$ -Formel besitzt. Tatsächlich ergab die Äquivalentgewichtsbest. in Chlf.-A. (1:4), in welchem das sonst wI. I II ist, für  $C_{30}H_{48}O_4$  scharf stimmende Werte, womit die frühere Annahme, daß I u. II sehr nahe verwandt sind, von neuem bestätigt wird. Die Formel von I läßt sich nach  $C_{27}H_{42}(-CH_2 \cdot OH) (>CH \cdot OH) (-CO_2H)$  auflösen; die 3 Gruppen sind benachbart, u. in  $\beta$ ,  $\gamma$  oder  $\delta$  zum  $CO_2H$  liegt eine Doppelbindung, II, in welchem das OH sekundär ist, enthält vielleicht nur  $CH_3$  an Stelle von  $CH_2 \cdot OH$ . Nicht nur die gleich leicht verlaufende Bromlacton- u. Lactonbildg. spricht für übereinstimmenden Molekülbau, sondern auch die molare Drehung beider u. ihrer Derivv. Besonders auffallend ist, daß in beiden Fällen beim Übergang in die Lactone die Drehung auf ca. 20% der ursprünglichen zurückgeht. — Das von KOTAKE u. TAGUCHI (C. 1932. I. 2332) aus einer anderen Araliart gewonnene Kalosapogenin ist wahrscheinlich mit I ident. Somit sind die in den verschiedenen Araliaceen enthaltenen Saponine im wesentlichen Glykoside der Mono- u. Dioxyltriterpensäuren II u. I. — Die Identität der in ver-

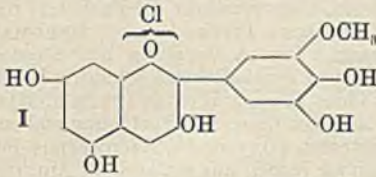
schiedenen Pflanzen (Nelken, *Viscum album*, Zuckerrübe, Guajacrinde, Calendula-  
blüten, Aralia) aufgefundenen II wurde nochmals mit aller Sicherheit nachgewiesen.  
Hämolyseverss. ergaben das überraschende Resultat, daß Calendulasaponin viel  
wirksamer ist als Guajacsaponin, u. daß das Gemisch der Glykoside von I u. II aus  
Aralia noch weniger wirksam ist als Guajacsaponin. Ob diese Unterschiede nur auf  
Verschiedenheiten in der Glykosidierung oder auf Beimengungen zurückzuführen sind,  
ist noch nicht zu sagen.

Versuche. Blätter mit Ä. extrahiert, dann mit 90%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  ausgekocht,  
diesen Auszug mit Ä. gefällt, Rohsaponin aus Ä. + Ä., dann Ä. gereinigt. Saponin wie  
früher (V. Mitt.) stufenweise mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HCl}$  hydrolysiert, Aglykon über das Na-Salz  
gereinigt. F. 295—315° (korr.). In  $\text{Chlf.}-\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1) gel., teilweise verdampft;  
beim Erkalten Ausfall von I; bei weiterem Einengen Gemisch von I u. II, schließlich II.  
— *Hederagenin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$  (I). Über 315° schm. Fraktionen mehrmals mit wenig Aceton  
ausgekocht u. h. abgesaugt. Aus  $\text{Chlf.}-\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 329—331° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} =$   
 $+70,1^\circ$  in  $\text{Chlf.}-\text{CH}_3\text{OH}$  (3:1). I aus Sapindussaponin zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +71,4^\circ$ . —  
*Methylester*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . Voriges acetyliert u. methyliert, *Diacylmethylester* [F. 190°  
(korr.)] mit alkoh. KOH verseift. Aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 236—238° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} =$   
 $+68,8^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — *Hederageninlacton*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ . I in  $\text{Eg.}-\text{HCl}$  10 Stdn. gekocht, mit W.  
gefälltes *Diacyllacton* [aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 244° (korr.)] mit alkoh. KOH verseift. Aus  
 $\text{Chlf.}-\text{Aceton}$ , F. 354° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +16,5^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — Drehung der Deriv. von I  
(aus Sapindus) in  $\text{Chlf.}$ : *Diacylderiv.*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +77,2^\circ$ . *Methylester*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +71,7^\circ$ .  
*Diacylmethylester*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +75,3^\circ$ . *Bromlacton*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +72,5^\circ$ . *Diacyllacton*,  
 $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +33,8^\circ$ . *Lacton*,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16,2^\circ$ . — *Oleanolsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  (II). Abtrennung  
letzter Reste von I gelingt durch Kochen mit Acetanhydrid, wobei das wl. gemischte  
Acetylderiv. von II ausfällt. F. 305—308° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +75,2^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — *Acetyl-*  
*deriv.*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 263—266° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +70,9^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — *Acetyl-*  
*methylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4$ , F. 220—222° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +70,0^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — *Methylester*,  
 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ , F. 199—201° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +74,3^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — *Bromlacton*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Br}$ .  
II in 90%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  + etwas  $\text{NaOH}$  gel., mit  $\text{NaOBr}$ -Lsg. versetzt. F. 238° (korr.),  
 $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +58,8^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  — *Acetyllacton*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . Darst. wie bei I. Aus  $\text{Chlf.}-\text{CH}_2\text{OH}$   
Blättchen, F. 354—355° (korr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +19,2^\circ$  in  $\text{Chlf.}$  (Ztschr. physiol. Chem. 211.  
5—18. 10/9. 1932. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.) LINDENBAUM.

Gertrude Maud Robinson und Robert Robinson, *Ein Überblick über die Antho-*  
*cyanine*. 1. Mitt. Um die Frage nach Bildungsweise u. biol. Funktion der Anthocyan-  
e sowie verwandte Probleme lösen zu können, haben Vff. nach einfacheren analyt.  
Unterscheidungsmethoden der verschiedenen Typen gesucht. Die Farbstoffe wurden  
aus frischen Blüten mit 1%ig. wss. Salzsäure extrahiert. Die Farbe der Blüten- u.  
Fruchtfarbstoffe selbst ist nicht entscheidend, da sich zwar vom Pelargonidin z. B. nie  
blaue Pigmente ableiten, da aber andererseits die sehr ähnlichen roten Farben von  
Phlox, Dianthus u. Linum auf Anthocyanine zurückzuführen sind, die sich vom  
Pelargonidin, Cyanidin bzw. Delphinidin ableiten. Besser ist schon die Farbe beim Kp.  
der sauren Lsgg. als Diagnostikum zu verwenden: In der Reihe Pelargonidin, Paconidin,  
Cyanidin, Malvidin u. Delphinidin verschiebt sich die Farbe unter diesen Bedingungen  
regelmäßig von orangerot nach blautrot. Es kommen nämlich in den Rohextrakten  
Co-Pigmente vor, die die Farben intensivieren u. etwas verändern können, z. B. Tannin  
(WILLSTÄTTER u. ZOLLINGER, LIEBIGS Ann. 412 [1916]. 195) oder Gallussäure (l. c.).  
Während die genannten Substanzen in der Tat für Oenin (u. auch Malvin) spezif. sind,  
gibt es sicher Co-Pigmente auch für andere Anthocyanine (vgl. unten); so ist das  
Glucosid von 2-Oxyxanthon (weniger die 4-Verb.) ein kräftig wirkendes Co-Pigment  
für Cyanin (nicht für Mekocyanin). Offensichtlich bilden sich wenig beständige Kom-  
plexe, u. zwar schon in den Blüten selbst, was z. T. die Farbvarietäten bedingt. Die  
violette innere Blüte der Fuchsia enthält etwas Tannin u. ist vor allem deswegen von  
der roten äußeren verschieden. Das Tannin kann dem sauren Extrakt mit Amylalkohol  
entzogen werden. — Die Acidität des Zellsaftes halten Vff. im allgemeinen nicht für  
wesentlich beteiligt an den Färbungen von Varietäten, sondern mehr die Bldg. von  
Komplexen mit organ. Substanzen oder auch Eisen. Eine Ausnahme bildet *Primula*  
*sinensis*, deren magentafarbene u. blaue Varietäten dasselbe Anthocyanin enthalten.  
Hier spielen offenbar genet. Faktoren mit; die viel intensiver farbigen magentafarbenen  
Individuen dürften den modifizierenden Faktor in zu geringer Menge enthalten. —  
Zur Identifizierung eines Anthocyanins haben Vff. die Farbrk. mit Alkali, die mit  $\text{FeCl}_3$ ,  
endlich die Verteilung zwischen unmischbaren Lösungsm. benutzt. Außer der schon



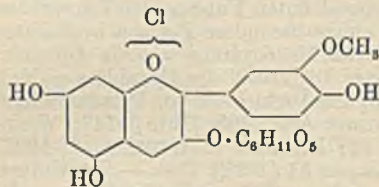
von WILLSTÄTTER erschlossenen Betanidingruppe u. dem gelben Anthocyanin von *Papaver alpinum* sind keine Anzeichen für neue Anthocyanotypen vorhanden. Petunidinchlorid (WILLSTÄTTER u. BURDICK, LIEBIGS Ann. 412 [1916]. 217) ist ident. mit dem synthet. 3'-O-Methyldephinidinchlorid (I) von BRADLEY, ROBINSON u. SCHWARZENBACH (C. 1930. II. 246), wie ausführlich gezeigt wird. Die Stellung des Zuckerrests im Anthocyan ergibt sich aus dem Vergleich mit reinen natürlichen oder synthet. Anthocyanen bekannter Natur (Monoglucosid, Biosid oder Diglucosid). Der Grundtyp sind die 3-Monoside, die 5-Stellung ist erst sekundär besetzt, wie aus der Tatsache folgt, daß einfache 5-Monoside in der Natur nicht vorkommen. Bei ausgedehnten Unterss. der Vff. wurden noch einige besondere Formen beobachtet



(noch nicht isoliert): Das Pelargonidinanalogon des Mekocyanins u. a. in *Gloxinia*, *Tropaeolum* u. den roten Anemonen, ein komplexes Diglucosid des Cyanidins u. Malvidins in *Coleus* bzw. *Salvia virgata nemorosa* (komplexe Diglucoside von Pelargonidin u. Delphinidin (WILLSTÄTTER u. MALLISON, LIEBIGS Ann. 408 [1915]. 147; WILLSTÄTTER u. MIEG, LIEBIGS Ann. 408 [1915]. 61; KARRER u. WIDMER, C. 1927. I. 1603. II. 2459; KONDO, Journ. pharmac. Soc. Japan 51 [1931]. 254). — Zur Unterss. der Anthocyane werden folgende Einzelheiten angegeben: *Pelargonin* (3,5-Dimonosid): violette Rk. mit wss. Soda, blaugrün auf Zusatz von Aceton.  $\frac{1}{2}$ –1 Min. kochen mit  $\frac{1}{4}$  Vol. konz. HCl u. Extraktion mit Amylalkohol gibt eine grüne Fluorescenz. — *Pelargonidin-3-glucoside*: violettrote Soda-Rk., beständig gegen Lauge. — *Paeonin* (3,5-Dimonosid) blaue Soda-Rk. — *Paeonidin-3-glucoside* (in der Natur nicht aufgefunden) prächtig violette, gegen Lauge beständige Soda-Rk. — *Cyanin*: blaue, alkalilabile Soda-Rk. — *Mekocyanin* (Chrysanthemin): blauviolette Soda-Rk., mit Lauge rein blau. — *Malvin* (3,5-Dimonosid): grünblaue Soda-Rk. — *Oenin* (Malvidin-3-glucosid): blauviolette, gegen Lauge stabile Soda-Rk. Für Delphinidinglucoside stehen Farbrrk. mangels synthet. Standards noch nicht fest. — *Anthocyanidine* gewinnt man aus den Anthocyanen durch 30 Sek. langes Kochen mit konz. HCl; Extraktion mit Amylalkohol, Waschen der oberen Schicht mit W. u. 1%<sub>ig</sub> HCl, Zusatz von viel Bzl. u. etwas 1%<sub>ig</sub> HCl. Zur Entfärbung der oberen Schicht braucht an Bzl. Delphinidin 3–4-mal das Vol. des Amylalkohols, Petunidin 4–5-mal, Cyanidin 5–6-mal, Malvidin 5–6-mal, Paeonidin 8–9-mal, Pelargonidin 10–11-mal. Zur wirklichen Identifizierung der erhaltenen Lsg. werden folgende Proben ausgeführt: 1. Extraktion mit Amylalkohol u. Zufügen von Na-Acetat, dann FeCl<sub>3</sub>. — 2. Schütteln mit dem gleichen Vol. eines Gemisches 1:5 von Cyclohexanol u. Toluol (dazu darf die Konz. des Anthocyanidins nicht < 4 mg in 100 cem sein); Unters. der oberen Schicht. — 3. Schütteln mit Luft u. dem halben Vol. 10%<sub>ig</sub> NaOH, dann Zusatz von HCl u. Amylalkohol; Beobachtung, ob das Anthocyanidin autoxydiert ist. — 4. Schütteln mit Pikrinsäure in einer Mischung 1:4 von Amylälthyläther u. Anisol. — *Pelargonidin*: 1. violettrot, mit FeCl<sub>3</sub> ebenso; 2. weitgehende Extraktion; 3. negativ; 4. vollständige Extraktion. — *Paeonidin* unterscheidet sich von Pelargonidin in der Farbe seiner sauren Legg. — *Cyanidin*: 1. rotviolett, dann leuchtend blau. 2. Rosenroter Extrakt. 3. Keine Rk. 4. unvollständige Extraktion. Cyanidin u. Malvidin sind leicht zu verwechseln. — *Malvidin*: 1. Blaueres Violett als Cyanidin, FeCl<sub>3</sub> ändert nicht. 2. Keine Extraktion. 3. Keine Rk. 4. Völlige Extraktion. — *Petunidin*: 1. Blauviolett, dann rein blau. 2. Keine Extraktion. 3. Zerstörung. 4. Kleinere Verteilung in der organ. Schicht als Cyanidin. Es ist am besten erkennbar durch sukzessive Extraktion mit kleinen Mengen Lösungsm. nach 4. — *Delphinidin*: 1. Blau. 2. u. 4. keine Extraktion. 3. Zerstörung. — *Hirsutidin*, das allerdings sehr selten ist, ist dem Malvidin äußerst ähnlich. — Nach den angegebenen Methoden wird eine sehr große Zahl von Pflanzen untersucht; die Ergebnisse können hier nicht wiedergegeben werden. — An Beobachtungen über Copigmente werden schließlich folgende mitgeteilt: Ohne Einfluß auf die Farbe verd. saurer Legg. von Oeninchlorid sind in kleinen Konz.: Alanin, Asparagin, Nicotin- u. Chinolinsäure, Anthranilsäure, m- u. p-Aminobenzoesäure, Phthalsäure, Benzilsäure. Glucose, Raffinose, Maltose, Stärke, Inulin, Methylglucosid, Rutin, Euxanthinsäure, Helicin, Pyridin, 2,4-Dioxychinolin, Brenzcatechin, Hesperidin. Schwach bläuernd wirken auf Oenin: Tyrosin, 2-Oxy-3-naphthoesäure, Protocatechualdehyd, Pyrogallol, Orcin, Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, Arbutin, Baptisin, 2-Oxyanthrachinon,  $\beta$ -Me-

thylglucosid,  $\beta$ -Naphtholglucosid, Catechin, mäßig wirken m- u. p-Oxybenzaldehyd,  $\beta$ -Resorcylsäure, Gentisinsäure, Protocatechusäure, Vanillin, Phloridzin, Aloin, Quercitrin, 4-Oxyxanthonglucosid, stark bläuend Aesculin, Gallussäureäthylester, Tannin u. besonders 2-Oxyxanthonglucosid. Letzteres intensiviert auch die Farbe von Cyanidinderivv. u. verschiebt sie nach Blau; weniger wirksam ist es in der Reihe des Chrysanthemins, noch weniger in der des Mekocyanins. Die Pelargoninlg. wird nur dunkel. Quercitrin bläut die Farbe von Oenin, aber verstärkt die Farbkraft nicht. (Biochemical Journ. 25. 1687—1705. 1931. Oxford, Dyson Perrins Lab.) BERGMANN.

**Kathryn E. Grove** und **Robert Robinson**, *Ein Anthocyanin aus Oxycoccus macrocarpus* pers. Vff. wollten zum Vergleich mit dem synthet. Idaelinchlorid (C. 1931. II. 3611) dieses Anthocyan aus *Vaccinium citis idaea* L. nach WILLSTÄTTER u. MALLISON (LIEBIGS Ann. 408 [1915]. 15) isolieren. Aus den ihnen zur Verfügung stehenden



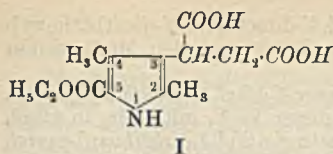
Preißelbeeren (*Oxycoccus Macrocarpus* Pers.) konnten sie jedoch nur ein anderes Anthocyan gewinnen, nämlich das 3- $\beta$ -Glucosidylpaconidinchlorid (Formel nebenst.), dessen Hydrolyse zum Paconidinchlorid führte u. das außerdem mit einem kürzlich synthetisierten Prod. (C. 1931. II. 3611) dieser Zus. ident. war. Das gleichfalls synthet. gewonnene 3- $\beta$ -Galactosidylpaconidinchlorid war dem Glucosid sehr

ähnlich, aber in seiner Verteilungszahl von ihm verschieden. Für das neue Anthocyan, das ein Methoxycallistephin bzw. Desmethoxyoenin darstellt, wird der Name Oxycoccicyanin vorgeschlagen. — Die Isolierung aus den Beeren erfolgte nach der Pikrinsäuremethode. Nach der Umkrystallisation aus 0,5%ig. HCl mit 5% alkoh. HCl prismat. Nadeln, im durchfallenden (auffallenden) Licht tiefrot (schwarz), von der Formel  $C_{22}H_{23}O_{11}Cl \cdot 3 H_2O$ . Bei 105° werden 2 Moll. W. abgegeben. Das synthet. Prod. hatte 2 Moll. W., die beide bei 110° im Hochvakuum abgegeben wurden. Doch sind solche Unterschiede nicht analogielos. Der Vergleich mit synthet. Oxycoccicyanin auf spektroskop. Wege zeigte Identität, aber auch die entsprechende Galactoseverb. war nur wenig verschieden. Der eindeutige Vergleich wurde mittels Farbrkk. nach ROBERTSON u. ROBINSON (C. 1929. II. 1164) durchgeführt. (Biochemical Journ. 25. 1706—11. 1931. Oxford, Dyson Perrins Labor.) BERGMANN.

**Hans Fischer**, **Paul Hartmann** und **Hans-Joachim Riedl**, *Synthese des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-bernsteinsäurepyrrols*. III. Mitt. *Über Vorarbeiten zur Ring-synthese von Porphyrinen mit substituierten und ungesättigten Seitenketten*. (II. vgl. C. 1930. II. 3032.) Nach der Synthese des Isouroporphyrins I (C. 1930. II. 3779) war die durch die Synthese des Isouroporphyrins II (C. 1927. II. 1707) gestützte Auffassung des natürlichen Uroporphyrins als eines [1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetramethylmalonsäure]-porphins endgültig widerlegt. Nachdem die Oxydation carbonylierte Hämaminsäure gibt, kommen nun mindestens zum Teil Bernsteinsäureseitenketten in Frage. — Beim Vers. den Bernsteinsäurerest nach FRIEDEL-CRAFTS in [2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy]-pyrrol einzuführen, erfolgte dessen Polymerisation zu einer Verb., F. 231°, es entstand nicht I. Im weiteren Verlauf der Vers. bestätigt sich die von BREDT u. KALLEN (LIEBIGS Ann. 293 [1896]. 338) in der Benzolreihe gewonnene Erkenntnis, daß die HCN-Anlagerung an ungesätt. Säuren 2 negative Reste am doppelt gebundenen C-Atom erfordert; gleichzeitig ist in der Pyrrolreihe die Besetzung der gegenüberliegenden  $\alpha$ -Stellung von Bedeutung. Ähnliche auch vom [2,4-Dimethyl-3- $\omega$ -dicyanvinyl-5-carbäthoxy]-pyrrol (VII) ausgehende Beobachtungen wurden schon früher bei dessen Hydrierung gemacht (C. 1928. II. 252.). VII lagert in alk. Medium HCN an zu XIII, das entsprechend früheren Beobachtungen (C. 1924. I. 2126) in Alkali l. ist. — Bei der Verseifung von XIII mit HCl-A. werden 2 CN-Gruppen verseift u. 1 CO<sub>2</sub> abgespalten. Aus [2,4-Dimethyl-3- $\omega$ -cyanarbäthoxyvinyl-5-carbäthoxy]-pyrrol (VIII) erhält man mit HCN Verb. XIV; auch hier wird mit A.-HCl nur eine CN-Gruppe verseift. Bei alk. Verseifung mit 1%ig. NaOH entstand aus XIII u. XIV [2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carboxy]-pyrrol. Nach DIELS u. ALDER (C. 1931. II. 437 u. C. 1932. I. 69) wurde dann Acetylendi-carbonsäure auf [2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy]-pyrrol zur Einw. gebracht u. so die entsprechende 3-Malein-bzw. Fumarsäure erhalten, die mit Na-Amalgam I ergibt, das sich mit NaOH zur Tricarbonsäure verseifen läßt.

Versuche. [2,4-Dimethyl-3-( $\alpha$ -cyan- $\omega$ -dicyan)-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol C<sub>14</sub>.





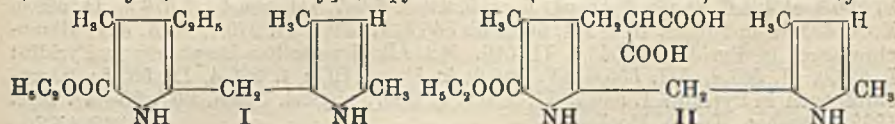
I

- VII wie I, jedoch in 3-Stellung  $-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$   
 VIII wie I, jedoch in 3-Stellung  $-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$   
 XIII wie I, jedoch in 3-Stellung  $-\text{CHCN} \cdot \text{CH}(\text{CN})_2$   
 XIV wie I, jedoch in 3-Stellung  $-\text{CHCN} \cdot \text{CHCN} \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

$\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$  (XIII), aus A. F. 163°. — [2,4-Dimethyl-3-bernsteinsäuremononitril-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  F. 185°; mit Diazomethan entsteht daraus [2,4-Dimethyl-3-bernsteinsäuremonomethylestermononitril-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 166°. — [2,4-Dimethyl-3-( $\alpha$ -cyan- $\omega$ -dicyan)-vinyl-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ , Darst. aus XIII mit  $\text{Br}_2$ , citronengelbe Nadeln, F. 194°. — [2-Carbomethoxy-3-( $\alpha$ -cyan- $\omega$ -dicyan)-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , Darst. aus [2-Carbomethoxy-3- $\omega$ -dicyanvinyl-4-methyl-5-carbäthoxy]-pyrrol mit KCN in A.; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  derbe Prismen, F. 167°. Bei Verseifung mit NaOH entsteht [2,5-Dicarboxy-3-formyl-4-methyl]-pyrrol,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A. kurze Prismen. — [2,4-Dimethyl-3-( $\alpha$ , $\omega$ -dicyan- $\omega$ -carbäthoxy)-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol (XIV),  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$ , hellgelbe Prismen, F. 108°. Bei der Verseifung mit A.-HCl entsteht [2,4-Dimethyl-3-bernsteinsäuremononitril-carbäthoxy-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus A. kleine farblose Prismen, F. 183°; mit 4 Mol konz. alkoh. KOH entsteht aus XIV (unter Abspaltung von HCN) [2,4-Dimethyl-3-( $\omega$ -cyan- $\omega$ -carboxy)-vinyl-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , ll. in h. A. F. 241°; mit 6 Mol alkoh. KOH entsteht aus XIV [2,4-Dimethyl-3-( $\omega$ -cyan- $\omega$ -carboxy)-vinyl-5-carboxy]-pyrrol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , wl. in h. A., F. 240°. *Schiffsche Base* des [2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxy]-pyrrols,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , schwach gelbe, derbe Prismen, F. 138°, gibt mit KCN [2,4-Dimethyl-3-anilidoacetonitril-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , zwl. in k. A., derbe, bräunliche Prismen, F. 133°. — [2,4-Dimethyl-3-( $\alpha$ -cyan- $\omega$ -dicyan)-äthyl]-pyrrol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4$ , Darst. aus dem entsprechenden 3- $\omega$ -Dicyanpyrrol mit KCN, aus A. derbe Prismen, F. 188°. — [2,4-Dimethyl-3- $\omega$ -dicyanvinyl-5-carboxy]-pyrrol,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ , Darst. aus [2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carboxy]-pyrrol mit Malonitril, aus A. Prismen, F. 204°. — [2,4-Dimethyl-3-( $\alpha$ , $\omega$ -dicyan- $\omega$ -carbäthoxy)-äthyl-5-carboxy]-pyrrol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ , Darst. mit KCN, aus A. u. Aceton-W. F. 180°. — [2,4-Dimethyl-3-methylbarbitursäure-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ , Darst. aus [2,4-Dimethyl-3- $\beta$ -methylmalonester-5-carbäthoxy]-pyrrol mit Harnstoff bei 105–110°, aus h. A. farblose Prismen, F. 240°; aus dem gleichen Pyrrrol mit  $\text{NH}_2$  bei 130° entsteht das *Monosäureamid* des [2,4-Dimethyl-3- $\beta$ -methylmalonmonoäthylester-5-carbäthoxy]-pyrrols,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus A. lange Prismen, F. 191°. — [2,4-Dimethyl-3-maleinsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , aus Eg. F. 257°. — [2,4-Dimethyl-3-bernsteinsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ , aus A.-W. F. 240° (Zers.). — [2,4-Dimethyl-3-bernsteinsäure]-pyrrol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , aus Sprit F. 172–173° (Zers.). — Auch der Acetylendicarbonsäureester läßt sich umsetzen mit [2,4-Dimethyl-5-carboxy]-pyrrol u. ebenso [2-Methyl-5-carboxy]-pyrrol mit Acetylendicarbonsäure. (LIEBIGS Ann. 494. 246–63. 29/4. 1932. München, Techn. Hochsch.)

NEUMANN.

Hans Fischer und Hans-Joachim Riedl, *Synthese von 1,4,5,8-Tetraäthyl-2,3,6,7-tetramethylmalonsäureporphin*. 44. Mitt. Über Porphyrinsynthesen. (43. vgl. C. 1932. I. 1250.) Zum weiteren Studium homologer Porphyrine (vgl. C. 1928. II. 254) wird das neue homologe Isouroporphyrin synthetisiert. Aus dem [2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol (C. 1927. I. 454) wird mit Methoxymethylmalonester das [2-Methyl-3- $\beta$ -methylmalonester-4-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, daraus über den Brommethylkörper durch Verkochen mit W. das [3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dicarbäthoxy]-2,2'-pyrrromethan erhalten, dessen schlecht krystallisierendes Na-Salz mit HCOOH in das Porphyrin übergeführt wird. — Bei der Bromierung von [3,4'-Diäthyl-4,3',5'-trimethyl-5-carbäthoxy]-2,2'-pyrrromethan mit 2  $\text{Br}_2$  tritt Br in die Seitenkette ein. — Der Vers. [3-Äthyl-4,3',5'-trimethyl-5-carbäthoxy]-2,2'-pyrrromethan (I) (C. 1929. II. 3141) in 4'-Stellung mit Methoxymethylmalonester zu kondensieren, führt zu [3,3'-Diäthyl-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy]-2,2'-pyrrromethan (C. 1926. II. 206). Aus dem Pyrro-



XIV. 2.

211

methan II entsteht analog [3,3'- $\beta$ -Methylmalonester-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy]-2,2'-pyrromethen (C. 1927. II. 1707). Dieses Verh. erläutert gut den Mechanismus der reduktiven Spaltung von Pyrrolfarbstoffen.

Versuche. [2-Methyl-3- $\beta$ -methylmalonäthylester-4-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $C_{18}H_{27}O_6N$ , aus A.-W. Prismen, F. 75°. Bromierung dieser Verb. mit 1 Br<sub>2</sub> in absol. Ä. ergibt [2-Brommethyl-3- $\beta$ -methylmalondiäthylester-4-äthyl-5-carbäthoxy]-pyrrol,  $C_{18}H_{26}O_6NBr$ , aus Ä.-Pae. rhombocdr. Prismen, F. 86°. — [3,3'-Di- $\beta$ -methylmalondiäthylester-4,4'-diäthyl-5,5'-dicarbäthoxy]-2,2'-pyrromethan,  $C_{35}H_{50}O_{12}N_2$ , aus Spirit Prismen, F. 106°. — [1,4,5,8-Tetraäthyl-2,3,6,7-tetramethylmalondimethylester]-porphin,  $C_{55}H_{62}O_{12}N_4$ , aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH wetzsteinförmige Krystalle, F. 229°; Spektrum in (Chlf.)-Ä. VI 500,4, V 533,3, IV 571,8, III (599,6), II (515,1), E.-A. 438. — Cu-Komplexsalz,  $C_{52}H_{60}O_{16}N_4Cu$ , aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH rote, prismat. Nadeln, F. 248°; Spektrum in Chlf. I 565,4, II 529,2, E.-A. 420,0. — Zn-Komplexsalz,  $C_{52}H_{60}O_{16}N_4Zn$ , rotviolette, prismat. Nadeln, F. 264—265°; Spektrum in Chlf.: I 573,8, II 536,9, E.-A. 435. — Fe-Komplexsalz,  $C_{52}H_{60}O_{16}N_4FeCl$ , aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH dunkelbraune, prismat. Nadeln, F. 174°; Spektrum in Ä. + Hydrazinhydrat: I 549,8, II 518,1, E.-A. 435. — [3,4'-Diäthyl-4,3',5'-trimethyl-5-carbäthoxy]-2,2'-pyrromethenbromhydrat,  $C_{19}H_{27}O_2N_2Br$ , Darst. aus dem Methan mit 1 Br<sub>2</sub>, aus Chlf.-Pae. Prismen, F. 169° (Zers.). — [3,4'-Diäthyl-4,3'-dimethyl-5-carbäthoxy-5'-brommethyl]-2,2'-pyrromethanbromhydrat,  $C_{19}H_{26}O_2N_2Br_2$ , Darst. aus dem Methan mit 2 Br<sub>2</sub>, aus Eg. Prismen, F. 142° (Zers.). (Ztschr. physiol. Chem. 207. 193—201. 4/5. 1932. München, Techn. Hochschule.)

Karl Zeile, *Synthetische Beiträge zur Konstitution des Cytochroms*. Cytochrom ist nach KEILIN (C. 1925. II. 1770) ein Komplex von 3 Hämochromogenderiv. (Komponente a, b, c) u. hat nach der weiten Verbreitung im Tier- u. Pflanzenreich eine sicher wesentliche Bedeutung. HILL u. KEILIN (C. 1931. I. 1303) erhielten bei der Enteisung der aus Hefe abgetrennten Komponente c mit Eg.-HBr ein von Hämatoporphyrin nicht unterscheidbares Porphyrin. Mit HCl-SO<sub>2</sub> unter Luftabschluß wurde aber nie Porphyrin erhalten, das im Gegensatz zu den bisher bekannten beim Abstumpfen der mineralischen Lsg. nicht in den überstehenden Ä. geht, sondern in der wss. Phase stabil gel. bleibt. Vf. beschreibt synthet. Vers. zur Gewinnung sich derart verhaltender Porphyrine. Nach KEILINS Vorgang wird Häm in Pyridin der mehrfachen Red. u. Oxydation mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> unterworfen u. dabei ein neues Häm in erhalten, das unl. in Pyridin, ll. in neutralem oder schwach saurem Medium ist. Das durch Enteisung erhaltene Porphyrin löst sich als trockene Substanz spielend in W. Aus Hämatohäm in erhält man ein dem neuen Häm in allen Eigg. gleiches Prod. In beiden Fällen ließ sich aber kein Hämatoporphyrin bei der Einw. von Eg.-HBr erhalten. Aus den schwer deutbaren Analysenergebnissen geht lediglich eine weitgehende Veränderung des Ausgangsmaterials hervor. — Bei der Umsetzung des HBr-Addukts des Protoporphyrins mit Glykollmethylester entstand ein mit dem der Komponente c zugrundeliegenden Porphyrin in Spektral- u. Löslichkeitseigg. übereinstimmendes Porphyrin (I), indes ließ sich auch dieses nicht mit Eg.-HBr zu einem ätherlöslichen Prod. aufspalten. Dies gelang an den Kondensationsprodd. mit Pyridin, Kollid u. Chinolin. In Spektrum u. Löslichkeit der Komponente c gleichende Prodd. ließen sich dann mit verschiedenen N-Basen erhalten.

Versuche. Das Chlorhydrat des neuen Porphyrins aus dem neuen Häm in zeigt in feuchtem Pyridin folgendes Spektrum: V. 507,0, IV. 541,0, III. 569,0, I. 624,1, II. (597,8), in 1/10-n. HCl: II. 553,5, I. 597,5, E.-A. 443,0. Absorption des Hämochromogens in Pyridin: I. 551,2, II. 522. — [1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-di- $\alpha$ -(N-glycinmethylester)-äthyl-6,7-dipropionsäure]-porphin,  $C_{40}H_{48}O_8N_6$  (I), Darst. ausföhrlich im Original; aus Eg.-Ä. Prismen F. 164° (korr.). Spektrum in Eg.-haltigem Ä.: V. a) 506,0, b) 500,4, c) 494,0, d) 488,7, IV. 541,5 . . . 522,2, I. 625,7, III. 586,4 . . . 576,8, II. 599,0, E.-A. 433,5; in 20%ig. HCl: III. 565,7 bis 546,3, I. 600,1, II. 579,7, E.-A. 427; Hämochromogen in Pyridin: I. 548,9, II. 519. Mit Alkali versetztes Porphyrin in Pyridin: I. 623,0, II. 567,8, III. 535,6, IV. 503,0; in 1/10-n. HCl: I. 596,4, II. 552,5; Hämochromogen in Pyridin: I. 549,7, II. 520,5. (Ztschr. physiol. Chem. 207. 35—47. 20/4. 1932. München, Techn. Hochsch.)

NEUMANN.



## E. Biochemie.

**M. Behrens**, *Untersuchungen an isolierten Zell- und Gewebsbestandteilen. I. Mitt. Isolierung von Zellkernen des Kalbsherzmuskels.* Es wird ein neues Verf. beschrieben, einzelne, differente Organteile oder Zellteile voneinander zu trennen, ohne daß eine Veränderung der Bestandteile, Auslaugen etc. zu befürchten ist. Das Prinzip beruht auf Trocknung in gefrorenem Zustand u. Trennung der gemahlenden Teile nach dem spezif. Gewicht. In einem speziellen Teil wird die Darst. von Kernen u. Protoplasma der Kalbsherzen beschrieben u. Angaben über den P- u. N-Geh. dieser Teile gebracht. (Ztschr. physiol. Chem. 209. 59—74. 1932. Gießen, physiol.-chem. Inst.) OPPENH.

**W. J. V. Osterhout**, *Untersuchungen an großen Zellen.* Kurze Zusammenfassung der Unterss. über die Natur der Protoplasmaoberfläche, die Kinetik des Eindringens, die Anhäufung von Elektrolyten u. die bioelektr. Phänomene. (Austral. Journ. exp. Biol. med. Science 9. 135—39. 1932. ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) KRÜGER.

**Friedl Weber**, *Plasmolysepermeabilität bei Kälte.* Die Durchlässigkeit von Helodeazellen für Harnstoff ist während der Plasmolyse (durch 2-mol. Harnstofflg.) bei 2° viel größer als bei 20°. (Protoplasma 15. 517—21. 1932. Graz, Univ., Pflanzenphys. Inst.) KREBS.

**Friedl Weber**, *Plasmolyse und „Surface precipitation reaction“.* Spirogyra- u. Alliumzellen vertragen Plasmolyse mit 2-mol. Harnstofflg. nicht, wenn sie mit K-Oxalat vorbehandelt sind. CaCl<sub>2</sub> hebt die K-Oxalatwrkg. auf. (Protoplasma 15. 522—31. 1932. Graz, Univ., Pflanzenphysiol. Inst.) KREBS.

**Alfred Fröhlich**, *Einfluß des Theophyllins auf die Durchlässigkeit der Gewebe mariner Tiere.* Das Eindringen von Ferrocyankalium, Säurefuchsin u. Pikrotoxin wird durch Vorbehandlung mit Theophyllin erleichtert. Sudan III u. Bordeauxrot werden von den vorbehandelten u. Kontrolltieren in gleicher Weise aufgenommen, Methylgrün u. Methylengrün färbten die Kontrollen stärker. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 166. 85—94. 1932. Neapel, Zool. Stat.) OPPENHEIMER.

**Ch. Dhéré**, *Kritische und praktische Bemerkungen über die Beobachtung roter Fluoreszenz in der Biologie.* Vf. weist darauf hin, daß in biolog. Verss. auch die infraroten Strahlen zu berücksichtigen sind u. erörtert deren Ausschaltung durch Filter. (Compt. rend. Soc. Biol. 108. 864—67. 1931.) KREBS.

**A. E. Braunstein und Anastasie Potozky**, *Untersuchungen über den Chemismus der mitogenetischen Strahlung. I. Mitt. Oxydationsreaktionen als Quelle mitogenetischer Strahlung.* Zahlreiche anorgan. Oxydationsrkk. (mit Chromsäure, Fe<sup>++</sup>, Hg<sup>++</sup>, HNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) beschleunigten durch Fernwrkg. (Strahlung) die Sprossung von Hefe. (Biochem. Ztschr. 249. 270—81. 5/7. 1932. Moskau, Volkskomm. f. Gesundheitswesen, Biochem. Inst.) KREBS.

**Anastasie Potozky**, *Untersuchungen über den Chemismus der mitogenetischen Strahlung. II. Mitt. Die mitogenetischen Spektren der Oxydationsreaktionen.* Die ultraviolette Chemilumineszenz von anorgan. Oxydationsrkk. wurde mittels eines Quarzspektrographen zerlegt. Zum Nachweis der Strahlung dienten Hefekulturen nach GURWITSCH. Die biolog. akt. Strahlung liegt zwischen 1900 u. 2500 Å. (Biochem. Ztschr. 249. 282—87. 5/7. 1932.) KREBS.

**G. Frank und S. Rodionow**, *Physikalische Untersuchung mitogenetischer Strahlung der Muskeln und einiger Oxydationsmodelle.* Mit Hilfe eines Photoelementes mit Al-Kathode konnte die Intensität von ultravioletten „mitogenet.“ Strahlen des Muskels, Herzens u. anorgan. Oxydationsrkk. gemessen werden. Arbeitender Muskel gab pro qcm Oberfläche 600 bis 200 Quanten pro Minute ab. (Biochem. Ztschr. 249. 323—43. 5/7. 1932. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) KREBS.

**W. Dorfman und W. Sarafanow**, *Mitogenetische Strahlung und Befruchtung.* Nach der Befruchtung scheint die mitogenet. Strahlung von Seeigeleiern zuzunehmen. (Protoplasma 15. 616—19. 1932. Moskau, Inst. f. neuro-humorale Physiol.) KREBS.

E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

**G. Bredig und Franz Gerstner**, *Asymmetrische Katalyse mit organischer Faser. (Ein neues Fermentmodell.)* (Vgl. BREDIG u. MINAJEW, C. 1932. II. 2315.) Organ. Faser von bekannter Zus. (reine Baumwolle) wurde durch Einführung einer Diäthylaminogruppe in einen sehr wirksamen Katalysator verwandelt. Dieser spaltet aus

*β*-Ketocarbonsäure, z. B. aus Bromcamphocarbonsäure CO<sub>2</sub> katalyt. ab u. bildet wie Emulsin aus Blausäure u. Benzaldehyd katalyt. Mandelsäurenitril, von dem ein erheblicher Teil linksdrehend ist. — Dieser Katalysator stellt also ein neues organ., stereochem. relativ-spezif. Enzymmodell von bekannter Zus. u. von Faserstruktur dar, welches, wie nach heutigen Anschauungen die Enzyme, „aus einem kolloiden Träger u. einer darauf verankerten spezif. aktiven Gruppe“ besteht u. in seinem Verh. auch etwas an intracelluläre Enzyme erinnert. (Biochem. Ztschr. 250. 414—29. 19/7. 1932. Karlsruhe i. B., Inst. für physikal. Chemie.) KOBEL.

**F. Freiherr v. Falkenhausen**, Darstellung und enzymatische Spaltung verschiedener Amylphosphorsäuren. Im Anschluß an die Arbeiten von NEUBERG über Spezifität der Phosphatase (vgl. z. B. IMANISHI, C. 1932. II. 552) wurde die Spaltung der Phosphorsäureester des Gärungsamylalkohols u. des synthet. gewonnenen d,l-2-Methylbutanols-(1) durch Takaphosphatase untersucht. Die ursprüngliche Absicht, die Spaltung der einzelnen opt.-akt. Komponenten des letztgenannten Esterphosphats gesondert zu verfolgen, ließ sich wegen der schweren Zugänglichkeit der Substrate nicht durchführen. NEUBERG u. JACOBSON (C. 1928. II. 2370) haben bereits gezeigt, daß die Spaltung der Phosphorsäureester des sek. n-Amylalkohols, des Methylpropylcarbinols, asymm. erfolgt, derart, daß die zuerst in Freiheit gesetzten Anteile des Amylalkohols einen Überschuß an linksdrehender Komponente enthielten, während die letzten Fraktionen rechtsdrehend waren. Während zunächst Gemische der sek. u. prim. Ester verwendet wurden, wurden später die Salze der Mono-d,l-amyolphosphorsäure in reiner Form dargestellt. Hierzu wurde im Anschluß an LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 134 [1865]. 347) eine Suspension des Natriumalkoholats im Toluol in einen Überschuß von POCl<sub>3</sub> in Toluol eingetropt. Aus den Reaktionsprodd. in der Toluollsg. ließ sich durch Ausziehen mit A. das Na-Salz der Mono-d,l-amyolphosphorsäure analysenrein gewinnen, während aus der Toluollsg. das Tri-d,l-phosphat isoliert wurde. Das Estergemisch u. der einheitliche prim. Ester wurden gleichartig gespalten, u. zwar, wie alle bisher geprüften aliph. Phosphorsäureester, die noch Säurefunktion besitzen, rasch u. vollständig. Der neutrale Tri-d,l-amyolphosphorsäureester bleibt ungespalten. Die natürlich vorkommende linksdrehende Komponente wird etwas schneller in Freiheit gesetzt als ihr opt. Antipode, so daß die zunächst abgespaltenen Amylalkoholfractionen eine geringfügige Linksdrehung zeigen, die allmählich in eine Rechtsdrehung umschlägt. — Der Phosphorsäureester des Isoamylalkohols wird kaum schneller gespalten als der des d-Amylalkohols. — Na-Salz der Mono-d,l-amyolphosphorsäure, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, ll. in W., zeigt nach der TRAUBESchen Tropfenmethode Oberflächenspannung α = 61,20 dyn/cm; Ba-Salz, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>PO<sub>4</sub>Ba, in W. etwas l., fast unl. in A. — Tri-d,l-sek.-butylcarbinolphosphorsäureester, C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>PO<sub>4</sub>, brennend schmeckendes Öl; d<sub>19</sub><sup>4</sup> = 0,9538; Kp.<sub>4</sub> 141—142°; wird durch Natronlauge nur langsam gespalten. (Biochem. Ztschr. 253. 152—60. 21/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie, u. Zürich, Univ.) HESSE.

**Eiji Ochiai**, Gewinnung und enzymatische Hydrolyse von l- und d,l-Difenchylpyrophosphorsäure. Nach früheren Arbeiten von NEUBERG (vgl. IMANISHI, C. 1932. II. 552) haben sich von den Pyrophosphorsäureestern die neutralen Salze vom Bau (RO)(MO)PO—O—OP(MO)(RO) als spaltbar durch Takaphosphatase erwiesen (R bedeutet die Gruppe eines Homologons). Als Vertreter der hydroaromat. Reihe wurden die entsprechenden Abkömmlinge des l-Fenchols u. des d,l-Fenchols synthet. bereitet. Die in Form der Na-Salze angewendeten Verb. zerfallen unter dem Einfluß der Phosphatase in die letzten Komponenten. Beide Substrate werden verhältnismäßig langsam zerlegt; der Spaltungsgrad betrug für beide Substanzen 56—57%. Die d,l-Verb. wird asymm. gespalten, wobei ein Fenchylalkohol erhalten wird, der zu rund 50% opt. akt., u. zwar linksdrehend ist. — l-Difenchylpyrophosphorsäure, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>2</sub> = C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>, weiße, seidige Nadeln; F. 176°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -13,92° (in Methanol); l. in Bzl., wl. in Aceton. — d,l-Difenchylpyrophosphorsäureester, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>, Nadeln, F. 176° (d. h. ebenso wie der F. der l-Komponente). (Biochem. Ztschr. 253. 185—92. 21/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

**René Dubos**, Faktoren, die von Einfluß sind auf die Ausbeute an spezifischem Enzym in Kulturen des Bacillus, der das Kapselpolysaccharid der Pneumokokken Typus III zersetzt. Über die Auffindung eines Bacillus „SIII“ u. die Gewinnung eines darin enthaltenen Enzyms, die beide das spezif. Polysaccharid der Kapseln der Pneumokokken vom Typus III zu zers. vermögen, ist schon berichtet worden (C. 1932. I. 1112). Jetzt werden nähere Angaben über die besten Methoden zur Gewinnung des



Enzyms gemacht. Das Enzym tritt während der Kultivierung des Bacillus „S III“ nur dann in der Lsg. auf, wenn diese eine geringe Menge des spezif. Polysaccharids oder der daraus gewonnenen Aldobionsäure enthält. Durch Konz. des Polysaccharids, die 0,3—0,4% übersteigen, wird das Wachstum des Bacillus verhindert. Durch Zusatz von 0,03% Hefeextrakt zur Nährlsg. wird die Zers. des spezif. Polysaccharids befördert u. eine 10-fache Enzymsausbeute erzielt. Durch Züchtung in sehr flacher Schicht u. demgemäß bessere Belüftung wird das Bakterienwachstum u. die Enzymsausbeute sehr erheblich erhöht. Die Optimaltemp. für das Wachstum der Bakterien liegt bei 37°, die für die Ausbeute an Enzym bei 30°. Durch Kaolin, Aluminiumhydroxyd oder Knochenkohle wird das Enzym bei alkal. pH adsorbiert. Jedoch wurde noch kein geeignetes Eluens aufgefunden. Auch die Konz. durch Fällung mit A. u. Aceton ist nicht geeignet, da das Enzym schnell inaktiviert wird. Gute Resultate wurden hingegen mit der Konz. der Enzymlysg. im Vakuum u. mit Ultrafiltration erhalten, wobei das Enzym von der Kolloidmembran quantitativ zurückgehalten wird. Der Verwendung der unter Hefezusatz hergestellten Enzymlysg. zum Schutze von Mäusen gegen Pneumokokkeninfektionen stellte sich der Umstand entgegen, daß die so hergestellten Lsgg. tox. wirkende Substanzen enthielten. Diesem Übelstand kann anscheinend dadurch abgeholfen werden, daß die Enzymlysgg. bei pH = 5,5 mit Aluminiumhydroxyd C behandelt werden, wobei nur die tox. Substanzen adsorbiert werden. (Journ. exp. Med. 55. 377—91. 1/3. 1932. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. Forsch.)

CHARGAFF.

**Kenneth Goodner, René Dubos und Oswald T. Avery**, *Die Wirkung eines spezifischen Enzyms auf die Hautinfektion von Kaninchen mit Pneumokokken des Typus III.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Wrkg. von Lsgg. des das *Kapselpolysaccharid* der *Pneumokokken* Typus III spezif. zers. Enzyms auf mit diesen Pneumokokken experimentell infizierte Kaninchen untersucht. Es wurde gezeigt, daß durch intravenöse Injektion dieses Enzyms Heilung dieser sonst letal verlaufenden Infektionen bewirkt wird. Damit ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, daß dem Kapselpolysaccharid eine wichtige Rolle bei dem Zustandekommen von Pneumokokkeninfektionen zukommt, da das Enzym ausschließlich das Polysaccharid anzugreifen vermag. (Journ. exp. Med. 55. 393—404. 1/3. 1932. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. med. Forsch.)

CHARGAFF.

**Kurt G. Stern**, *Der isoelektrische Punkt der Katalase. 2. Mitt. über Katalase.* (1. vgl. C. 1932. I. 1676.) Nach ZEILE u. HELLSTRÖM (C. 1931. I. 953) besteht Katalase aus einer Farbstoffkomponente u. einem kolloiden Träger. Die Farbstoffkomponente ist die gleiche wie im *Hämoglobin*. Aus der Verschiedenheit der katalyt. Wrkg. ist daher auf eine Verschiedenheit der kolloiden Träger zu schließen. Alle Anzeichen sprechen dafür, daß auch bei der Katalase als kolloider Träger ein Protein fungiert, das aber nicht mit dem Globinrest des *Hämoglobins* ident. sein kann. Dieses Protein verbleibt nämlich in Lsg. bei Eingriffen, welche das *Hämoglobin* entfernen bzw. zerstören. Aufschlüsse über die Natur der Eiweißkomponente sind unter anderem von einem Vergleich ihres isoelekt. Punktes u. ihres Mol.-Gew. mit den entsprechenden Konstanten des *Hämoglobins* zu erwarten. Der isoelekt. Punkt des *Hämoglobins* wurde von MICHAELIS bei pH = 6,8 gefunden; der isoelekt. Punkt des Globins, eines Albumins, liegt bei pH = 7. Der isoelekt. Punkt der Katalase wurde von MICHAELIS u. PECHSTEIN (Biochem. Ztschr. 53 [1913]. 320) auffallenderweise bei pH = 5,37 gefunden. Vf. prüften diesen Befund nach, u. zwar unter Benutzung von Phosphatpuffern an Stelle der von MICHAELIS benutzten Acetatpuffer. Während sich bei MICHAELIS eine isoelekt. Zone von pH = 5,22 bis 5,51 ergab, findet Vf. mit den Phosphatpuffern einen scharfen Umkehrpunkt bei pH = 5,58 als geometr. Mittel aus pH = 5,60, wo das Enzym noch deutlich anod. wanderte, u. aus pH = 5,55, wo es bereits kathod. wandert. Der isoelekt. Punkt der Katalase ist um mehr als eine Zehnerpotenz nach der sauren Seite gegenüber dem *Hämoglobin* verschoben. Er rückt damit in die Nähe des isoelekt. Punktes des denaturierten Serumalbumins (pH = 5,4). Dieser Befund legt nahe, daß in dem Proteinrest der Katalase die freien sauren (COOH)-Gruppen die freien bas. (NH<sub>2</sub>- bzw. Guanidin)-Gruppen überwiegen, während beide im *Hämoglobin* etwa in gleicher Anzahl vorhanden sind. — Bei vergleichenden katalyt. Vers. mit Katalase u. *Hämoglobin* ist zu berücksichtigen, daß bei pH = 7 (dem Wirkungsoptimum des Enzyms) dieses in Form seiner akt. Anionen, das *Hämoglobin* dagegen in Gestalt nichtdissoziierter Zwitterionen vorliegt. (Ztschr. physiol. Chem. 208. 86—90. 24/5. 1932.)

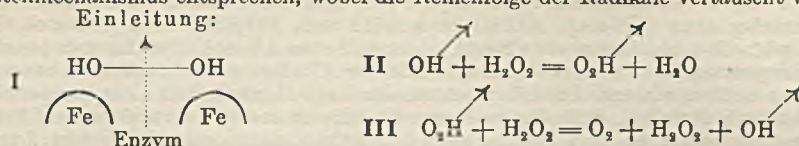
HESSE.



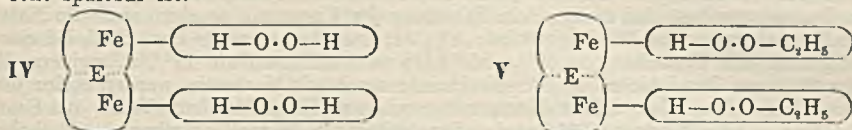
**Kurt G. Stern**, *Über die Hemmungstypen und den Mechanismus der katalytischen Reaktion*. 3. Mitt. *über Katalase*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei der Störung einer beliebigen enzymat. Rk. können I. chem. u. II. physikal. Mechanismen unterschieden werden. Die chem. Mechanismen zerfallen in: A. Reversible Prozesse, auch Hemmungsvorgänge genannt u. B. Irreversible Prozesse. Bei I. A. ist zu unterscheiden: a) Hemmung durch Affinität, auch kompetitive Hemmung genannt, wobei Affinität des Hemmungskörpers 1. zum Enzym u. 2. zum Substrat vorliegen kann, u. b) nicht kompetitive Hemmung (Salzeffekte, Hemmung durch indifferente Nichtleiter usw.); zu I. B. gehören: Zerstörung des Enzyms oder Substrates durch Hitzeinaktivierung, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> u. andere Ionen in nichtoptimalen Konz., Oxydationsmittel, starker Substratüberschuß (nicht bei allen Enzymen) usw. — Als physikal. Mechanismen gelten: A. Bindung oder Verdünnung des Rk.-Mediums (W.); B. Diffusionshemmung (durch Membranen oder Viscositätserhöhung); C. Hemmung durch Verdrängungsvorgänge (Narkotika u. capillarakrt. Substanzen im allgemeinen); D. Entfernung eines Rk.-Partners durch Bindung an ein Adsorbens. — Die aufgeführten Möglichkeiten werden am Beispiel der Rk. zwischen Leberkatalase u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erläutert. — Zu A. a) 1.: Katalase folgt nur in stark verd. Lsgg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (um 0,01-mol.) der Gleichung für eine Rk. 1. Ordnung. Bei höheren u. niedrigeren Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fällt die Rk.-Konstante ab. Das scheinbare Temp.-Optimum der Katalase zwischen 0 u. 10° erklärt sich dadurch, daß die Zerstörung des Enzyms durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen größeren Temp.-Koeff. besitzt als die enzymat. Rk. Obwohl die irreversible Schädigung des Enzyms durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selbst bei einer Konz. von 1-n. unterhalb 10° kaum merklich ist, wird die katalat. Rk. bei 0° durch Substratkonz. oberhalb etwa 4-n. gehemmt. Es muß also zwischen Enzymzerstörung u. Hemmung infolge Substratüberschuß unterschieden werden. Die Katalase steht hinsichtlich ihrer Affinität zum Substrat den Hydrolasen näher als den sogenannten Desmolasen. Die MICHAELIS-Konstante (= Parameter der Aktivitäts-ps-Kurve) findet Vf. gleich 0,033-mol. (EULER u. JOSEPHSON, C. 1927. I. 2553; 0,025-mol.). Oberhalb der Sättigungsgrenze des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (um 0,4-n.) wird eine (mit der Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ansteigende) Hemmung der katalat. Rk. gefunden, obwohl Zerstörung des Enzyms nach Möglichkeit durch die Vers.-Bedingungen (0°, p<sub>H</sub> = 7, ausreichende Pufferung, niedrige Salzkonz., Messung der Anfangsgeschwindigkeit bei 2 Min. Vers.-Dauer) ausgeschaltet wurde. Es wird angenommen, daß bei übermäßigem Substratangebot zu den beiden Rkk.:  $E + S \rightleftharpoons ES$  u.  $ES \rightarrow E + P$  als dritter Vorgang die Rk.  $ES + S \rightleftharpoons ES_2$  hinzukommt, wo ES<sub>2</sub> nur in ES u. S, nicht jedoch in E u. 2 P zerfallen kann (E = Enzym, S = Substrat, P = Spaltprodd.). Der Parameter des absteigenden Kurvenastes der Aktivitäts-ps-Kurve (welche die gleiche Form hat wie für die Beziehung zwischen Dissoziationsrest eines amphoteren Elektrolyten u. der [H] bekannt ist) ist dann ein Maß der Affinität des Komplexes ES zum überschüssigen Substrat, d. h. die MICHAELIS-Konstante für die Rk.  $ES + S \rightleftharpoons ES_2$ . Diese zweite MICHAELIS-Konstante der Katalase hat einen Wert von etwa 0,4-mol., der die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. bei der halben maximalen Hemmung des Enzyms durch sein Substrat darstellt. — *Alkylperoxyde* werden von Katalase nicht angegriffen. Jedoch wird die katalat. Spaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch *Äthylhydroperoxyd* erheblich gehemmt, u. zwar bei niedrigen Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stärker als bei höheren. Bei maximaler Sättigung des Enzyms mit Substrat ist die Hemmung fast völlig zurückgedrängt. Bei überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entspricht die Hemmung der durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> allein bewirkten Hemmung. Demnach ist die Hemmung durch Äthylhydroperoxyd kompetitiver Natur: Das monosubstituierte Peroxyd konkurriert mit dem Substrat unter Bldg. einer nicht spaltbaren Enzym-Hemmungskörperverb. In höheren Konz. des Substrats ist das Gleichgewicht zwischen den 3 Komponenten zugunsten des spaltbaren Katalase-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplexes verschoben. — *Diäthylperoxyd* verhält sich indifferent; erst bei Konz. von 0,88-mol. scheint eine leichte Hemmung einzutreten. *Methylperoxyd*, welches durch Katalase nicht gespalten wird, reagiert mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in bisher unbekannter Weise. — Vf. gibt folgende Theorie der katalat. Rk. u. ihrer Hemmung durch Affinität zum Enzym im Anschluß an WIELAND (C. 1922. II. 172) bzw. HABER u. WILLSTÄTTER (C. 1932. I. 778). Wenn man Katalase nach ZEILE u. HELSTRÖM (C. 1931. I. 953) als eine dem Hämoglobin verwandte Verb. (vgl. vorst. Ref.) betrachtet, so kann angenommen werden, daß auch bei Katalase die Neigung besteht zur Bldg. assoziierter Komplexe aus mehreren Einzelmolekülen. Die Bedingungen für einen erfolgreichen Stoß, d. h. für die Einleitung einer Radikalkette (vgl. HABER-WILLSTÄTTER) sind gegeben, wenn ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül zwei benachbarte Fe-Atome im Enzymkomplex unbesetzt vorfindet.



Es kommt dann zur vorübergehenden Anlagerung von  $H_2O_2$  an die beiden Fe-Atome u. einer darauffolgenden katalyt. Aufspaltung in zwei ungeladene Hydroxyle. Der weitere Verlauf der Rk. könnte dann dem von HABER u. WILLSTÄTTER angenommenen Kettenmechanismus entsprechen, wobei die Reihenfolge der Radikale vertauscht wäre:



Die Hemmung der katalat. Rk. durch überschüssiges  $H_2O_2$  u. durch monosubstituierte Peroxyde erklärt sich dann folgendermaßen: Bei übermäßigem Substratangebot nimmt die Wahrscheinlichkeit, daß ein mit dem Enzymkomplex zusammenreffendes  $H_2O_2$ -Molekül zwei benachbarte Fe-Atome unbesetzt findet, wie es zur Spaltung erforderlich ist, ab. Es kommt zur „Aufrichtung“ der  $H_2O_2$ -Moleküle auf der Enzymoberfläche unter Bindung nur einer Hydroxylgruppe (vgl. Figur IV), so daß also die doppelte Anzahl Substratmoleküle auf der gleichen Enzymoberfläche Platz findet. Dieser Zustand entspricht dem Komplex  $ES_2$ , der entsprechend der obigen Theorie nicht direkt spaltbar ist.



Kompetitive Hemmung des Enzyms durch monosubstituierte Peroxyde kommt so zustande, daß es von vornherein zur „aufgerichteten“ Bindung des Peroxyds an das Enzym mittels der erhalten gebliebenen OH-Gruppe kommt (V). Diese Bindung ist nicht sehr fest, wie die Zurückdrängung der Hemmung durch steigende Mengen  $H_2O_2$  beweist. Die hierbei eintretende Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen spaltbaren u. nicht spaltbaren Enzym- $H_2O_2$ -Komplexen zuungunsten der letzteren wird weiterhin durch die geometr. Bedingung für einen erfolgreichen, d. h. zur Verb. führenden Stoß zu begründen sein: Zur Abschirmung des Fe-Atoms durch die heterocycl. N-Atome des Porphyrins kommt, daß das Auftreffen des Peroxydmoleküls mit der erhalten gebliebenen OH-Gruppe zum Enzym gewendet sein muß. — Der Befund von ZEILE u. HELLSTRÖM (l. c.), daß zur quantitativen Überführung des Enzym-Eisens in die enzymat. inakt. HCN-Verb. annähernd äquimolare HCN-Mengen ausreichen, wird bestätigt. Zu der Vorstellung dieser Autoren, daß die Bindung des Substrates u. des Hemmungskörpers an zwei verschiedenen Stellen des Enzymmoleküls erfolge u. daß das Gleichgewicht zwischen Enzymkörper u. Enzym unabhängig von der Rk. zwischen Enzym u. Substrat durch eine für die Enzym-HCN-Verb. charakterist. Dissoziationskonstante geregelt wird, wird folgendes bemerkt: Bei der HCN-Hemmung der Katalase kann trotz Unabhängigkeit von der Substratkonz. es sich dennoch um eine Hemmung durch Affinität des Hemmungskörpers zur enzymat. wirksamen Gruppe (= Fermenteisen) handeln, falls nämlich die Erhöhung der Peroxydkonz. nicht gleich der Erhöhung der W.-Konz. im System die HCN-Gruppe vom Fe abzulösen vermag. Es wird auf die analogen Verhältnisse beim sauerstoffübertragenden Ferment der Atmung verwiesen. Für die Hemmung durch Blausäure bzw. Sulfhydrylkörper werden folgende Werte für  $C_{50\%}$  (das ist die zur halbmaximalen Hemmung erforderliche Konz.) ermittelt: HCN  $6,3 \cdot 10^{-6}$  n.;  $Na_2S$   $8 \cdot 10^{-6}$  n.;  $NaSH$   $3,2 \cdot 10^{-5}$  n.; l-Cysteinchlorhydrat  $3,2 \cdot 10^{-3}$  n.; SH-Glutathion  $5 \cdot 10^{-3}$  n. Der Mechanismus der Hemmung durch SH-Körper ist der gleiche wie derjenige durch HCN: das Ferricisen des Fermenthämins wird komplex gebunden u. so in seinen katalyt. Funktionen behindert. — Zu I. A. a) 2.: Zusatz von *Molybdänsäure* bewirkt eine mit der Konz. der  $MoO_3$  ansteigende Hemmung, die zu völliger Sistierung der Rk. führt, wenn eine der Konz. des  $H_2O_2$  äquimolare Menge  $MoO_3$  zugesetzt ist. Das Gleiche gilt für *Na-Wolframat*. Zu dieser Klasse von Hemmungskörpern zählen überhaupt alle Verb. (z. B. auch der Ce-, Ti- u. Ta-Reihe), die befähigt sind, bei  $pH = 7$  beständige Komplexe mit  $H_2O_2$  zu bilden. — Zu I. A. b): Als nichtkompetitive Hemmungsmechanismen werden die Hemmungen durch Neutralsalze u. organ. Nichtelektrolyte untersucht, wobei folgende Werte für  $C_{50\%}$  gefunden werden: Elektrolyte:  $NaNO_3$

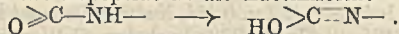
0,035-n., NaBr 0,04-n., NaCl 0,12-n. (Mittelwert), KCNS 0,032-n., KClO<sub>3</sub> 0,045-n., KCl 0,076-n., NH<sub>4</sub>Cl 0,2-n., CaCl<sub>2</sub> 0,027-n., MgCl<sub>2</sub> 0,048-n.; [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hemmt kaum bei gesätt. Lsg. = 0,6-n.; Na-Oxalat keine Hemmung in gesätt. Lsg.; NaF hemmt zu 23% in 1-n. Lsg.]. — Nichtelektrolyte: CH<sub>3</sub>OH 2,13-mol., A. 6,3-mol., Glycerin 5,88-mol., Rohrzucker etwa 0,87-mol., HCHO etwa 0,018-mol., CH<sub>3</sub>CHO etwa 0,03-mol., Paraldehyd > 10-mol., Aceton etwa 3-mol., Harnstoff etwa 3,7-mol., Pyridin etwa 5-mol. — Die Hemmung der Katalase durch Chloride der Alkalien u. Erdalkalien ist etwa von gleicher Größenordnung. Die näher untersuchte NaCl-Hemmung ist nicht kompetitiv u. nimmt nach der alkal. Seite der p<sub>H</sub>-Kurve ab. Sie ist aus drei verschiedenen Effekten zusammengesetzt: p<sub>H</sub>-Verschiebung nach dem sauren, nicht-optimalen Gebiet; irreversible Enzymzerstörung durch NaCl-Konz. ~ > 0,5-n.; echter reversibler Neutralsalzeffekt, dessen Angriffspunkt nicht die Vereinigung des Enzyms mit dem Substrat, sondern eines der folgenden Glieder der Rk.-Kette zu sein scheint. — Zu I. B.: Von den irreversiblen Prozessen wird nur der Effekt von Schwermetallsalzen u. Natriumnitrat untersucht. Die Werte für C<sub>50</sub>% sind: FeSO<sub>4</sub> 6,3 · 10<sup>-3</sup>-n., CuSO<sub>4</sub> 8 · 10<sup>-3</sup>-n., HgCl<sub>2</sub> 10<sup>-4</sup>-n., Thoriumdioxysol 2 · 10<sup>-1</sup>-n. Die wahrscheinlich auf Oxydation beruhende Wrkg. des Nitrates ist so, daß NaNO<sub>3</sub> in 0,1- u. 0,05-n. Lsg. das Enzym in 6 Min. vollständig bzw. fast vollständig zerstört; 0,01-n. NaNO<sub>3</sub> bewirkt in der gleichen Zeit keine Desaktivierung. — Zu II.: Verss. mit viscositätserhöhenden Körpern (*Glycerin, Ovalbumin*) ergaben, daß nicht allein Erhöhung der Viscosität, sondern auch die Natur des Zusatzkörpers von Wichtigkeit ist: 8% Albumin hemmen um etwa 27% bei einer Steigerung der Viscosität um 50%; 35% Glycerin hemmen um 12% u. steigern die Viscosität um das 7-fache. — Für die Hemmung durch Narkotica werden außer den oben für A., Acetaldehyd bzw. Harnstoff gegebenen Werten folgende Werte für C<sub>50</sub>% erhalten: Chloralhydrat 0,016-mol., Paraldehyd > 10-mol., Tribromäthylalkohol (Avertin) 5 · 10<sup>-4</sup>-mol., Methylharnstoff 0,064-mol., Phenylharnstoff 0,14-mol., Phenylsulfonharnstoff etwa 0,0002-mol., Äthylurethan etwa 3,7-mol. Da das Ausmaß der Hemmung bei steigender Substratkonz. abnimmt, ergibt sich, daß die Hemmung der Katalase durch diese Körperklasse wohl die gleiche Ursache hat wie ihre narkot. Wirksamkeit: Sie blockieren vermöge ihrer Capillaraktivität die katalyt. wirksamen Oberflächen. Im Falle der Katalase wird also dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch das Narkotikum der Zutritt zur Enzymoberfläche verwehrt. Bei steigender Konz. an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird das Narkotikum allmählich verdrängt u. schließlich das Fe vom Substrat erreicht. Bei sinkender Substratkonz. tritt der umgekehrte Vorgang ein. — Die Hemmung der Katalase bei Zusatz von CaCl<sub>2</sub> oder FeSO<sub>4</sub> zu dem mit Phosphat gepufferten System beruht wahrscheinlich zum Teil auf Adsorption an die entstehenden Ndd. — Die oben gemachte Annahme der Aufspaltung des an zwei Fe-Atome angelagerten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in zwei ungeladene Hydroxyle findet eine Stütze durch den Nachweis der OH-Gruppe zukommenden Banden im Spektrum des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UREY, DAWSEY u. RICE, C. 1929. II. 260). Nach diesen Autoren kann H—O—O—H dissoziieren in HO—OH, H—OOH bzw. O—H<sub>2</sub>O. Die dritte Art wäre unwahrscheinlich. Für die Änderung der freien Energie berechnet Vf. statt der von UREY angegebenen Werte (ca. 39 cal, ca. 67 cal oder weniger, bzw. 55,8 cal) folgende Werte: ca. 49 cal, ca. 67 cal, bzw. ca. 35 cal. Der Zerfall in 2 Hydroxyle erfordert 18 cal weniger als der Zerfall in H u. O<sub>2</sub>H. (Ztschr. physiol. Chem. 209. 176—206. 20/7. 1932. Berlin, Rud. Virchow-Krankenh.) HESSE.

**K. Linderström-Lang**, Studien über proteolytische Enzyme. IX. Über die Spaltung von *Leucyldecarboxyglycin* durch *Darmerepsin*. (VIII. vgl. SATO, C. 1931. II. 1864.) Es wird der Befund von WALDSCHMIDT-LEITZ u. BALLS (C. 1930. II. 2789) bestätigt, wonach die zur Spaltung von *Leucyldecarboxyglycin* befähigte Enzymkomponente nicht mit der Aminopolypeptidase ident. ist. Möglicherweise ist diese Enzymkomponente aber ident. mit der sog. *Peptidase II* (auch versuchsweise *Aminoleucylpeptidase* genannt) von LINDERSTRÖM-LANG (C. 1931. I. 3365). (Compt. rend. Lab. Carlsberg 19. Nr. 3. 1—8. 1931. Kopenhagen, CARLSBERG-Lab.) HESSE.

**Max Bergmann, Leonidas Zervas, Hans Schleich und Fritz Leinert**, Über proteolytische Fermente, Verhalten von *Prolinpeptiden*. Zur Erweiterung der Kenntnis des Verh. solcher Peptide, welche keinen H in Peptidbindung haben, wird Synthese u. fermentatives Verh. von *Glycyl-l-prolin* (I), von *d-Alanyl-l-prolin* (II) u. von *Glycyl-sarkosin* (III) beschrieben. Die Synthese von I erfolgt durch Vereinigung von *Carbo-benzoxxyglykokoll* (C. 1932. II. 1309) in Form seines Säurechlorides mit l-Prolin in wss.-alkal. Medium u. katalyt. Hydrierung des entstandenen *Carbobenzoxxyglycyl-l-prolin*, welches (unter Verlust des Carbobenzoxxyrestes in Form von Toluol + CO<sub>2</sub>)



in I übergeht. Verb. II entsteht analog aus Carbobenzoxylanin u. Prolin, Verb. III aus Carbobenzoxylglykokoll + Sarkosin. — *N-Carbobenzoxylglycyl-l-prolin*,  $C_{15}H_{18}O_6N_2$ , rhomboedr. Krystalle, F. 156° (korr.). — *Glycyl-l-prolin*,  $C_7H_{12}O_3N_2$ , kleine, ziemlich hygroskop. Prismen, F. 185° (korr.);  $[\alpha]_D^{20} = -113,8^\circ$  (in W.), ll. in W.; sl. in A. — *d-Carbobenzoxyl-d-alanylchlorid*, aus Carbobenzoxyl-d-alanin u.  $PCl_5$ , unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit; erstarrt bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$  zu Tafeln, die gegen 35° schmelzen. Zers. sich bald zu Benzoylchlorid u. Kohlensäure-d-alaninanhydrid. — *d-Alanyl-l-prolin*,  $C_8H_{14}O_3N_2$ , hygroskop. Prismen, F. 178° (korr.);  $[\alpha]_D^{25} = -114,4^\circ$  (in W.) nur in W. ll. — *Carbobenzoxylglycylsarkosin*,  $C_{13}H_{16}N_2O_5$ , Tafeln, F. 102° (korr.), nach Umkrystallisieren aus Äthylacetat. — *Glycylsarkosin*,  $C_5H_{10}N_2O_3$ , weiße Blättchen, F. 220° (korr.). — Vff. machen darauf aufmerksam, daß das von ihnen erhaltene Glycyl-l-prolin u. Alanyl-l-prolin nicht mit den gleichbenannten Prodd. von ABDERHALDEN u. ZUMSTEIN (C. 1931. I. 2769) übereinstimmen, was verständlich ist bei der Einfachheit des Carbobenzoxylverf. gegenüber dem komplizierten Ablauf der Aminierung von Halogenacylprolinen. Das Glycylsarkosin schm. um 20° höher als das Präparat gleichen Namens von LEVENE, SIMMS u. PFALTZ (C. 1924. II. 2580); bei dem komplizierteren Rk.-Verlauf bedarf das „Glycylsarkosin“ von LEVENE noch genauer Festlegung. — Die Enzymverss. ergaben, daß die vorliegenden Prolinpeptide entweder von *Aminopolypeptidase* oder einem anderen, noch unbekanntem Enzym gespalten wird; Dipeptidase aus Hefe spaltet nicht. Das fragliche Ferment ist sicher verschieden von *Prolinase* nach GRASSMANN, welche Peptide vom Typus des Prolylglycyls spaltet. Hefendipeptidase ist auch auf Glycylsarkosin unwirksam, während Glycylglycin angegriffen wird. Demnach ist für die Wrkg. der Dipeptidase H in Peptidbindung erforderlich. Zur Erklärung der Notwendigkeit des Peptidwasserstoffes kann man daran denken, daß die Dipeptidasewrkg. eingeleitet wird durch Isomerisation der Lactamform des Dipeptids in die Lactimform:



Die Spaltung der hier beschriebenen Proinderivv. ist das erste Beispiel dafür, daß eine fermentative Proteolyse ohne die bisher stets beobachtete äquivalente Freilegung von Carboxyl u. VAN SLYKE-Stickstoff erfolgt. Diese Inkongruenz ist bei allen Proteinen zu erwarten, die erhebliche Mengen von Prolin u. Oxyprolin in N-Peptidbindung enthalten. (Ztschr. physiol. Chem. 212. 72—84. 11/10. 1932. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Lederforschung.) HESSE.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Johannes Richter**, *Die Atmung der Pflanze*. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 291—96. 15/5. 1932.) LINSER.

**M. Bridel und C. Bourdoul**, *Über die Entwicklung der Kohlenhydrate während der Samenbildung bei zwei Erbsensorten*. Die chem. Unters. reifer Samen der beiden Erbsensorten „Le Délicieux“ (I) u. „Très hâtif d'Arras“ (II) zeigte, daß I viel mehr durch Invertin u. Emulsin spaltbare Stoffe, jedoch viel weniger Stärke enthielt als II. Die daraufhin vorgenommene Unters. der in 6 verschiedenen Reifestadien geernteten Samen der beiden Pflanzen erwies, daß die Entw. bei I in einem viel früheren Stadium aufhört als bei II, bei der man im Laufe einer viel längeren Entw. eine Abnahme des Saccharosegeh. u. Zunahme des Stärkegeh. von 7,51 auf 20,60% beobachtete. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 214—23. 1932.) PANTKE.

**James D. Reid**, *Die Desinfektionswirkung verschiedener organischer Säuren*. Die baktericiden Eigg. der *Essig-, Propion-, Butter- u. Valeriansäure* nehmen mit steigendem Mol.-Gew. zu. Die Oberflächenspannung muß für die Stärke der Desinfektionswrkg. eine Bedeutung haben. *Glykolsäure* u. *Milchsäure* sind stärker wirksam, als die entsprechenden, nicht hydroxylierten Säuren. Bei den zweibas. Säuren (*Ozal-, Malon-, Bernsteinsäure*) nimmt die Desinfektionskraft mit steigender C-Zahl ab. *Aconitinsäure* ist wesentlich wirksamer als *Citronensäure*. Wachstumshemmende Wrkg. in Pepton-Bouillonkultur geht der bakterienabtötenden Wrkg. der einzelnen Säurereihen nicht parallel. (Amer. Journ. Hygiene 16. 540—56. Sept. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., Dep. of Bacteriol.) OPENHEIMER.

**E. Jacobsthal**, *Vergleichende bakteriologische Untersuchungen über die Anwendung von Lysoform und Sagrotan in der Geburtshilfe*. Vergleichende Prüfung von *Carbol, Lysoform u. Sagrotan* im Suspensionsvers. gegenüber Keimen, die in der Geburtshilfe besondere Bedeutung besitzen u. zwar neben *Staphylokokken, Streptokokken,*

*B. coli*, *B. Proteus* u. *Bact. pyocyaneum* auch anaerobe Streptokokken u. Gasbakterien. Von den 3 Mitteln war Sagrotan am schnellsten u. stärksten wirksam; die Wrkg. der beiden anderen war wechselnd, keineswegs war Lysoform immer besser als Phenol, sondern bei *Coli*, *Pyocyaneus* *Proteus* u. anaeroben Streptokokken schwächer. Dagegen ist — infolge der Formaldehydkomponente — die entwicklungshemmende Wrkg. des Lysoforms vielfach fast gleich derjenigen des Sagrotans. Die Arbeit enthält eine method. wichtige Auseinandersetzung über die Frage der Einsaatgröße; die Einsaat von Bakterienbrei nach DENGLER wird abgelehnt, da der Eiweißmenge an sich schon desinfektionswidrige Eigg. zukommen. Vorläufiger Bericht über ein Verf. zur Best. der Tiefenwrkg. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 113. 781—92. 19/3. 1932. Hamburg, Krankenh. St. Georg.)

SCHNITZER.

**W. V. Cruess, P. H. Richert und J. H. Irish, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Giftigkeit einiger Konservierungsmittel für Mikroorganismen.** Es wurden bei verschiedenem  $p_H$  die Konz. einiger Konservierungsmittel untersucht, die nötig waren, um das Wachstum von Hefe-, Schimmelpilzen u. Bakterien zu unterdrücken. Die untersuchten Substanzen waren: *Natriumbenzoat*, *Natriumsalicylat*, *Natriumsulfit* u. *Kaliumacetat*. Bei  $p_H = 5-9$  waren die notwendigen Konz. bedeutend höher, als bei  $p_H = 2-4,5$ . Bei *NaCl* u. *Formaldehyd* war die Veränderung des  $p_H$  fast ohne Einfluß. Verss. an Lebensmitteln bestätigten diese Befunde. Die zur Konservierung derselben nötige Konz. von *Natriumbenzoat* war beim Neutralpunkt 200-mal so groß wie bei  $p_H = 3$ . (Hilgardia 6. 295—314. 1931.)

CHARGAFF.

**W. V. Cruess, Wasserstoffionenkonzentration und konservierende Wirkung.** (Vgl. vorst. Ref.) *Natriumbenzoat* u. andere Konservierungsmittel, die Salze schwacher Säuren sind, sollen zur Konservierung nicht saurer Lebensmittel nicht verwendet werden, da sie nur im sauren Bereich hinlänglich keimtötend wirken. So konnte der *Bac. botulinus* bei  $p_H = 7,4$  noch bei Ggw. von 0,8% *Natriumbenzoat* sich vermehren u. Toxin bilden, während bei  $p_H = 4,7$  u. 0,1% *Natriumbenzoat* kein Wachstum eintrat. (Ind. engin. Chem. 24. 648—49. Juni 1932. Berkeley, California, Fruit Products Lab. d. Univ. of Calif.)

CHARGAFF.

**W. V. Cruess und J. H. Irish, Weitere Beobachtungen über die Beziehung zwischen  $p_H$ -Wert und der Giftigkeit von Konservierungsmitteln für Mikroorganismen.** (Vgl. vorst. Ref.) (Journ. Bacteriol. 23. 163—66. 1932. Univ. of California, Fruit Products Lab.)

CHARGAFF.

**Porter S. Dickinson, Über die Wirkung des Salvarsans auf die Spirochäten im Gehirn von Recurrensratten bei Benutzung verschiedener Recurrensstämme und Variationen des Behandlungstermins.** 2 Recurrensstämme, u. zwar *Sp. Duttoni* (Hamburg), der beim Menschen salvarsanresistent ist, u. *Sp. Angola* (Hamburg), der beim Menschen salvarsanempfindlich ist. Im Rattenvers. verhielten sich beide Stämme gleich: Einmalige subcutane Salvarsaninjektion von 24,6 mg pro 100 g Ratte zu verschiedenen Zeitpunkten (2 Tage, 8 Tage, 3 u. 8—9 Wochen nach der Infektion) beseitigte in keinem Falle die Restspirochäten im Gehirn. Die 4-malige Behandlung mit der halben Dosis wirkte nur in der Frühperiode auf die Gehirnspirochäten (Beginn der Behandlung 2 Tage nach der Infektion). Im ganzen war also nur in 6,25% Abtötung der Spirochäten im Gehirn zu erzielen. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 113. 682—89. 19/3. 1932. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie.)

SCHNITZER.

**C. H. Werkman und G. F. Gillen, Trimethylenglykol erzeugende Bakterien.** (Vgl. C. 1932. II. 2324.) Es wird über eine Reihe von Bakterien berichtet, die aus Glycerin *Trimethylenglykol* zu erzeugen vermögen. Vff. schlagen für diese Bakteriengruppe den Namen *Citrobacter* vor. (Journ. Bacteriol. 23. 167—82. 1932. Ames, Iowa State College.)

CHARGAFF.

**J. A. Crowder und R. J. Anderson, Ein Beitrag zur Chemie des *Lactobacillus acidophilus*.** I. Vorkommen von freier optisch aktiver *Dioxysteearinsäure* in dem aus *Lactobacillus acidophilus* extrahierten Fett. Das mit A. u. Ä. aus *Lactobacillus acidophilus* extrahierte Rohfett enthält beträchtliche Mengen von freier *Dioxysteearinsäure*,  $C_{18}H_{32}O_4$  (I). I ist rechtsdrehend, wird aber sehr leicht racemisiert. Höchste beobachtete Drehung  $+7,78^\circ$ ; undeutliche Nadeln aus Äthylacetat; F.  $106-107^\circ$ ; Inaktivierung durch Kochen mit verd. Alkali. Ba-Salz: lange, seidenartige Nadeln aus 60%ig. A. von F.  $208-209^\circ$ . Durch Red. mit HJ wird I quantitativ in Stearinsäure übergeführt. (Journ. biol. Chemistry 97. 393—401. Aug. 1932. New Haven, Yale Univ., Department of Chemistry.)

KOBEL.

**Henry Brahmaer, Einiges über Hefesyntese.** Vf. erörtert die Verhältnisse bei



der Hefeferzeugung: Die chem. Zus. der Hefe, die Zusammenhänge zwischen Kohlehydraten u. Hefebldg., die Rolle des O<sub>2</sub>, die energet. Verhältnisse, die Zusammenhänge zwischen N u. Hefebldg., die Bedeutung des P u. der anderen Bestandteile der Hefe. Vf. bespricht dann noch die Ergebnisse von JONÁŠ (C. 1931. II. 3221.) (Teknisk Tidsskr. 62. Nr. 15. Kemi 25—30. Nr. 20. Kemi 36—40. 1932.) WILSTADT.

**Fritz Windisch**, *Die Bedeutung des Sauerstoffs für die Hefe und ihre biochemischen Wirkungen.* (Wehschr. Brauerei 49. 137—40. 145—49. 153—56. 161—66. 169—74. 30/4. 1932. — C. 1932. I. 2966.) KOBEL.

**Arthur W. Walker**, *Vergärung von Glucosaminhydrochlorid durch Bakterien.* Die Vergärung des Glucosamins ist insofern von Interesse, als diese Substanz Kohlenhydrat u. Aminogruppe enthält. ABDERHALDEN (Ztschr. f. Physiol. 87 [1913]. 214) fand Glucosamin durch Bact. tenuis vergärb. MEYER (Biochem. Ztschr. 58 [1914]. 415) fand Glucosamin durch die gleichen Bakterien vergärb., welche auch Glucose vergären, was NOBLE u. KNOCHE (Journ. Bacteriol. 15 [1928]. 53) bestätigen, ausgenommen für *B. mesentericus* u. vielleicht *B. proteus*. Vf. stellte fest, daß *B. coli* u. *B. mucosus capsulatus* auf Nährböden, die nur anorgan. Salze u. Glucosaminhydrochlorid enthalten, sehr gut wachsen. Dabei wurde eine Ansammlung von NH<sub>3</sub> aus Zers. des Glucosamins stammend, beobachtet. Wahrscheinlich ist der erste Schritt der Vergärung von Glucosamin stets die Freilegung von Hexose, welche dann vergoren wird. Zur Entscheidung, ob diese Hexose Glucose oder Mannose ist, wurde die Vergärung dieser Zucker u. des Glucosamins vergleichend untersucht. Die Ergebnisse waren nicht eindeutig. *B. mesentericus* vergärt *Glucose*, nicht aber *Mannose* u. Glucosaminhydrochlorid. *B. anthracis* vergärt *Glucose* u. Glucosaminhydrochlorid, nicht aber *Mannose*. *Hefe* vergärt *Mannose* u. *Glucose*, nicht aber Glucosaminchlorhydrat. Demnach hängt die Vergärung des Glucosaminchlorhydrats nicht allein von der Natur der Hexose ab, sondern auch von anderen Faktoren. Möglicherweise ist die Ggw. der NH<sub>2</sub>-Gruppe u. besonders das die NH<sub>2</sub>-Gruppe tragende C-Atom hierfür von Bedeutung. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 1078—80. 1931. Northwestern Univ.) HESSE.

**Konrad Bernhauer und Zofia Scheuer**, *Zum Chemismus der durch Aspergillus niger bewirkten Säurebildungsvorgänge.* VI. Mitt. *Über die Bildung der Glykol- und Glyoxylsäure aus essigsäuren Salzen.* (V. vgl. C. 1931. II. 3009.) Von 28 geprüften *Aspergillus niger*-Stämmen bildeten 11 aus *Ca-Acetat* (I) u. *Na-Acetat* (II) *Glykolsäure* (III); *Glyoxylsäure* (IV) wurde gebildet durch 16 von 28 Stämmen aus I u. durch 18 von 26 Stämmen aus II. III verschwindet rasch aus den Pilzkulturen u. es tritt dann IV auf. Bldg. von *Oxalsäure* (V) aus II wurde bei 20 von 26 Stämmen konstatiert. Verss. zur Klärung der Frage, ob die V-Bldg. aus *Essigsäure* (VI) vornehmlich über III oder über *Bernsteinsäure* (VII) führt, ergaben unter Verwendung von 3 *Aspergillus niger*-Stämmen, daß aus II im Durchschnitt die höchsten Ausbeuten an V erzielt wurden; aus *Na-Glykolat* entstanden nur durch einen Pilz geringe Mengen V; aus *bernsteinsäurem Na* wurde durch einen Pilz mehr V gebildet als aus II, durch die anderen jedoch wesentlich weniger. — Als Anhaltspunkte für den Chemismus der *Citronensäure* (VIII)-Bldg. ergaben die Verss., daß die primären Abbauprodukte der VI, also VII sowie III, nicht nur in V, sondern auch in VIII umgewandelt werden können. (Biochem. Ztschr. 253. 11—15. 21/9. 1932. Prag, Biochem. Abt. des Chem. Labor. der Deutschen Univ.) KOBEL.

**Konrad Bernhauer und Norbert Böckl**, *Zum Chemismus der durch Aspergillus niger bewirkten Säurebildungsvorgänge.* VII. Mitt. *Über die Umwandlung von Alkohol in Citronensäure.* (Unter Mitwirkung von **Hans Siebenäuger**.) (VI. vgl. vorst. Ref.) Von 28 *Aspergillus niger*-Stämmen besaß eine sehr große Anzahl das Vermögen zur Bldg. von *Citronensäure* (I) aus A. Die Ausbeute an I betrug bis über 25% der Theorie (bezogen auf angewendeten A.). Neben I wurde aus A. auch *Oxalsäure* gebildet, doch meist in geringerer Menge. Außerdem konnten in den A.-Verss. vielfach *Apfelsäure*, *Weinsäure* u. eine in der Hitze FRÖHLINGSche Lsg. stark reduzierende Substanz (vielleicht Zucker) nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 253. 16—24. 21/9. 1932. Prag, Biochem. Abt. des Chem. Labor. der Deutschen Univ.) KOBEL.

**Konrad Bernhauer und Norbert Böckl**, *Zum Chemismus der durch Aspergillus niger bewirkten Säurebildungsvorgänge.* VIII. Mitt. *Über die Umwandlung von Aconitensäure in Citronensäure und weiteres über den Abbau der Essigsäure.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Durch 7-tägige Einw. von fertigen Pilzdecken von *Aspergillus niger* Stamm XIX auf 5,6%ig. *Na-Acetat*lsg. wurde eine Lsg. gewonnen, die nach analyt. Bestst. in 3 l 10,88 g

*Oxalsäure* (I) u. 11,0 g *Citronensäure* (II) enthielt u. aus der 6,55 g II, 0,2 g *Fumarsäure*, sowie 0,8 g *Äpfelsäure* aus 31 isoliert werden konnten. — Bei Einw. der Pilzdecken von 7 *Aspergillus niger*-Stämmen auf das K-Salz der *Aconitsäure* wurde in allen Fällen II gebildet; die Mengen II waren meist gering, nur in einem Falle (Stamm III) waren über 20% der Theorie an II entstanden, ohne daß dabei auch nur eine Spur I gebildet worden war, während die anderen Pilze vielfach sehr reichliche Mengen I erzeugten. Daneben trat stets, besonders bei Stamm III, starkes Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg. auf. Der gleiche Pilz vermag auch umgekehrt II in *Aconitsäure* umzuwandeln. (Biochem. Ztschr. 253. 25—30. 21/9. 1932. Prag, Biochem. Abt. des Chem. Labor. der Deutschen Univ.)

KOBEL.

**Konrad Bernhauer und Hermann Thelen**, *Zum Chemismus der durch Aspergillus niger bewirkten Säurebildungsvorgänge*. IX. Mitt. *Über die Abfangung von Acetaldehyd in den Pilzkulturen*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Bei Wahl des geeigneten Pilzstammes von *Aspergillus niger* (Stamm XIII), Verwendung fertiger schwächer entwickelter Pilzdecken u. geringerer Zuckerkonz. für die Verss., sowie Arbeiten bei 30—31° gelang es, mit Natriumsulfit im Gegensatz zu den früheren sehr geringen Ausbeuten von BERNHAUER u. SCHÖN (C. 1929. I. 1707) die Mengen an abgefangenem *Acetaldehyd* bis gegen 20% der Theorie, bezogen auf den verschwundenen Zucker (wobei der größte Teil des Zuckers noch für die Mycelbildg. verbraucht wurde) zu steigern. Bei Betrachtung der *Acetaldehydbildg.* in 2-tägigen Zwischenräumen betrug die *Aldehydausbeute* sogar bis 60% der Theorie. In Verss., in denen *Acetaldehyd* abgefangen wurde, wurden *Oxal-* u. *Citronensäure* nicht gebildet; dagegen entstanden diese beiden Säuren unter gleichen pH-Bedingungen ohne Sulfit in reichlichem Ausmaß. Die neuen Befunde berechtigen zu der Annahme, daß auch bei der Säurebildg. durch Pilze aus Zucker der Weg über die durch das NEUBERGSche Abbauschema gekennzeichneten Stufen führt. (Biochem. Ztschr. 253. 30—36. 21/9. 1932. Prag, Biochem. Abt. des Chem. Labor. der Deutschen Univ.)

KOBEL.

**K. Bernhauer, N. Böckl und H. Siebenäuger**, *Über die Säurebildung aus Zucker durch Aspergillus niger*. V. Mitt. *Die Bildung von Äpfelsäure neben Citronensäure*. (IV. vgl. C. 1928. II. 1341.) Alle 28 zur Verfügung stehenden *Aspergillus niger*-Stämme bildeten in Zuckerkulturen neben *Citronensäure* (I) auch *Äpfelsäure* (II). Dagegen gelang in den Kulturfl. zumeist kein Nachweis von Bernstein-, Fumar- u. Weinsäure. Aus Kulturfl., die neben etwas unverändertem Zucker fast nur I enthielten, gelang es, II mit Ä. zu extrahieren u. über das *Mercuriofumarat* in *Fumarsäure* überzuführen. In 6,5 l Kulturfl. (aus 975 g Rohrzucker) wurden neben etwa 500 g I ca. 2 g II gefunden. (Biochem. Ztschr. 253. 37—41. 21/9. 1932. Prag, Biochem. Abt. des Chem. Labor. der Deutschen Univ.)

KOBEL.

**O. E. May, G. E. Ward und H. T. Herrick**, *Die Wirkung organischer Reizmittel auf die Bildung der Kojisäure durch Aspergillus flavus*. (Vgl. C. 1931. I. 2217.) Die Bldg. der Kojisäure durch *Aspergillus flavus* in synthet. Nährboden bei Ggw. von Dextrose wird durch Zusatz von *Äthylenchlorhydrin* 100 mg pro l deutlich gesteigert. Dies war unter 40 geprüften Verbb. die einzige, die dazu befähigt war. Die übrigen (Harnstoffe, Thioharnstoffe, Thiole, Phenol u. Phenolderivv., aliph. Halogenverbb.) waren indifferent oder wirkten hemmend, wie z. B. *Thioharnstoff*, *Thioglykolsäure*, *Natriumthiocyanat*, *Chloraceton*, o- u. p-*Chlorphenol*. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 86. 129—34. 22/6. 1932. Washington, Dep. of Agricult.)

SCHNITZER.

### E. Tierphysiologie.

**Immo v. Hattingberg**, *Gaswechseluntersuchungen an Kaltblüterspeicheldrüsen*. *Pilocarpin, Adrenalin, Atropin* verändern den Gaswechsel der überlebenden Schlangenspeicheldrüse. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 166. 333—47. 25/6. 1932. Berlin, Univ., Physiol. Inst.)

OPPENHEIMER.

**Erich Schilf**, *Einfluß von Acetylcholin, Adrenalin, Histamin und Thymianextrakt auf die Bronchialschleimhautsekretion; zugleich ein Beitrag zur Messung der Bronchialschleimhautsekretion*. Die Bronchialsekretion wird durch Histamin verringert, durch Acetylcholin u. Thymianextrakt vergrößert u. durch Adrenalin nicht beeinflusst. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 166. 22—25. 21/5. 1932. Berlin, Univ., physiol. Inst.)

OPPENHEIMER.

**Soitiro Yokota**, *Über den Einfluß der Funktion der endokrinen Drüsen auf die Zuckerausscheidungsschwelle*. Die Hyperfunktion der Nebennierenrinde oder der Prähypophyse setzt die Zuckerausscheidungsschwelle herab; die Hyperfunktion von Neben-



nierenmark, Schilddrüse u. Hinterlappen steigert sie. Entfernung der Nebennierenrinde erhöht die Ausscheidungsschwelle, Entfernung des Nebennierenmarkes u. der Schilddrüse setzt sie herab. (Journ. Biochemistry 15. 65—110. März 1932. Nagasaki, Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

**S. Loewe, W. Raudenbusch, H. E. Voss und F. Lange**, *Sexualhormonvorkommen bei Totalkastraten*. Ein l Ochsenharn enthält  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  M. E. Thelykinin (weibliches Sexualhormon); 1 kg Kapaunenkot enthält  $>10 < 20$  M. E. Thelykinin, also etwa  $\frac{1}{100}$  desjenigen von Hennen. Männliches Hormon war in 1 kg Kapaunenkot nicht nachweisbar, dagegen schon in  $\frac{1}{2}$  kg Hennenkot. — Stierharn enthält sehr geringe Mengen männliches Hormon; in 5 l sind kaum 1 Einheit enthalten. (Biochem. Ztschr. 250. 50—52. 19/7. 1932. Mannheim, Städt. Krankenanst. Hauptlabor.) WADEHN.

**Bernhard Zondek**, *Überführung des Harnfolliculins in eine mit Äther extrahierbare Form*. Die von STAMMLER u. DJATLOWA (vgl. C. 1932. I. 2340) beschriebene Methode zur Überführung des Harnfolliculins in eine mit Ä. extrahierbare Form ist bereits früher vom Vf. in seinem 1931 erschienenen Buch „Die Hormone des Ovariums u. der Hypophysenvorderlappen“ bekannt gegeben worden. (Klin. Wchschr. 11. 812. 7/5. 1932. Berlin.) WADEHN.

**Thales Martins und Arnoldo Rocha**, *Die Regulation der Hypophyse durch den Hoden*. Parabioseverss. in Kombination mit Transplantationen weisen darauf hin, daß der Hoden ein spezif. Hormon produziert, das die Funktion der Hypophyse (Sekretion des Vorderlappensexualhormons) reguliert. Das regulierende Hormon wird bereits im infantilen Hoden gebildet u. ist mit dem männlichen Sexualhormon nicht ident. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 510—11. 1931.) WADEHN.

**I.-I. Nitzescu und N. Munteanu**, *Über den Wirkungsmechanismus des Pituitrins. Über die Wirkung des Extrakts und von Substanzen des Hinterlappens der Hypophyse auf den Milchsäurespiegel des Blutes*. Pituitrin u. Pitressin steigerten den Milchsäuregeh. des Blutes. Das Maximum lag 20—30 Min. nach der Injektion, fiel also mit dem Gipfel der Hyperglykämie zusammen. Pitocin wirkte ähnlich aber schwächer. — Die Milchsäuresteigerung ist im venösen Blut viel stärker als im arteriellen. Sie stammt aus einer erhöhten Milchsäureproduktion des Muskels. (Compt. rend. Acad. Sciences 106. 499—501. 1931.) WADEHN.

**Walther Oesterreicher**, *Vermehrte Ausscheidung von Hypophysenvorderlappenhormon (Prolan) im Harn in der Involutionsperiode bzw. im Senium*. Die Prolanunterss. bei alten Frauen (bis 91 Jahre) erweisen, daß die nach dem Erlöschen der Ovarialfunktion vermehrte Prolanausscheidung bis an das Lebensende anhält. (Klin. Wchschr. 11. 813—14. 1932. Halle, Univ., Psychiatr. u. Nervenklin.) WADEHN.

**Hugo Magistris**, *Über die Biochemie der Nebennierenrinde*. 1. Mitt. *Darstellung und Nachweis des Hormons der Nebennierenrinde*. In Anlehnung an die Darstellungsmethoden von SWINGLE u. PFIFFNER werden Extrakte aus der Nebenniere gewonnen (vgl. C. 1932. II. 1794), die die Lebenszeit einzeitig, beiderseitig epinephrektomierter Kaninchen durch Wochen hindurch zu erhalten vermögen. (Biochem. Ztschr. 248. 39 bis 54. 14/5. 1932. Buenos Aires, Biolog. Lab. d. Endokrinolog. Inst. ZIMASA.) WADEHN.

**S. W. Britton und H. Silvette**, *Über die anscheinend überragend wichtige Funktion der Nebenniere*. In Anbetracht der geringen Größe der Nebennieren u. der Raschheit u. der Sicherheit, mit der der Tod nach ihrer Entfernung eintritt, darf man diese Drüsen wohl als die wichtigsten chem. Fabriken im Körper betrachten. Das wichtigste Faktum nach Epinephrektomie ist nicht die Veränderung in der Harn-N-Ausscheidung oder die Alteration der Sexualsphäre, sondern eine schwere Störung des Kohlehydratstoffwechsels. Blutzucker, Leber- u. Muskelglykogen sind stark vermindert, der Milchsäuregeh. des Blutes vermehrt. Diese Veränderungen sind so schwer, wie sie sonst nur nach Insulin- u. Strychninkrämpfen zu beobachten sind. Sie geben allein schon die Erklärung für den Verfall u. Tod des Tieres. Injektionen von Glucose oder von Adrenalin vermögen nur sehr unvollkommen den Glykogenvorrat wieder zu heben u. den Blutzucker zu steigern. Rindenextrakt nach SWINGLE u. PFIFFNER hingegen vermochte den n. Zustand voll wieder herzustellen. (Science 75. 644—46. 1932. Univ. of Virginia, Medic. School, Physiolog. Lab.) WADEHN.

**William R. Meeker**, *Ein Vergleich der vasokonstriktorischen Wirkung von Adrenalin und von Ephedrin bei der Zufügung zur Lösung eines Lokalanästhetikums*. Die Zufügung von 10 Tropfen Adrenalin 1:1000 zu 100 ccm Novocainlsg. brachte einen ganz wesentlich länger anhaltenden Effekt zustande wie die Zufügung von 10 Tropfen 3%/ig. Ephedrinlsg. Die vasokonstriktor. Wrkg. des Ephedrins ist in diesem Belang also minimal;



eine Kombination Adrenalin + Ephedrin ist zwecklos. (Journ. Lab. clin. Med. 17. 773—77. 1932. Mobile, Alabama.) WADEHN.

**H. D. Bouman**, *Kurze Mitteilung betreffs der Wirkung von Adrenalin auf das Herz.* (Vgl. C. 1931. II. 3114.) Nur dann, wenn der elektr. Reiz eine Extrasystole am Froschherzen auslöste, deren Kontraktion größer ist als die übrigen Kontraktionen, hatte auch Adrenalin eine kontraktionsverstärkende Wrkg. Adrenalin wirkt also nur dann auf das Herz, wenn dieses hypodynam. ist u. der n. Herzreiz einen submaximalen Wert hat. (Arch. Néerland. Sciences exact. nat. 17. 35—40. 1932. Amsterdam, Univ., Physiolog. Inst.) WADEHN.

**C. N. H. Long und Eleanor M. Venning**, *Über die angebliche Vermehrung des Plasmafettes nach Adrenalininjektion.* Bei fehlerfreier Methodik ist eine Vermehrung des Fettgeh. nach Adrenalininjektion nicht festzustellen. Saure Zersetzungsprodd. der Glucose, die im Laufe der Best. auftreten, sind irrtümlicherweise, z. B. von HIMWICH u. SPIERS (vgl. C. 1931. II. 2176), als Fettsäure mit bestimmt worden. (Journ. biol. Chemistry 96. 397—404. 1932.) WADEHN.

**Lucille L. Reed, William E. Anderson und Lafayette B. Mendel**, *Über Faktoren, die die Verteilung und die Art des Fettgewebes bei der Ratte beeinflussen. II. Die Wirkung der Ovariectomie und der Fütterung mit Thyroxin.* Der Gesamtfettgeh. war bei Ratten 7—14 Wochen nach der Entfernung der Ovarien nur unwesentlich größer als bei Kontrollen; an den Genitalgeweben war etwas weniger, im subcutanen Fettgewebe mehr Fett als n. — Thyroxinfütterung senkte das Gesamtfett auf etwa die Hälfte, die Verteilung blieb aber dieselbe. Das Depotfett hatte eine höhere JZ. als bei Kontrollen. Die Tiere hatten ein Futter, das reich an Coosol war. (Journ. biol. Chemistry 96. 313 bis 323. 1932. New Haven, Yale Univ., Lab. of Physiol.) WADEHN.

**Th. von Fellenberg und F. Grüter**, *Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Schilddrüsenexstirpation für sich allein, bei Nachbehandlung mit Hypophysenvorderlappen-Gesamtextrakt und bei Vorbehandlung mit Placentaextrakt und Corpus luteum-Brei auf die Milchsekretion von Ziegen.* Das bei verschiedenen Säugern im allgemeinen ziemlich enge Verhältnis Äq. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Äq. CaO (etwa 1,4), unabhängig vom absol. Geh. dieser Mineralstoffe in der Milch, steht in Beziehung zur Schilddrüsenfunktion u. wurde bei Walliser Schwarzhalsziegen gegenüber anderen Ziegenrassen stark erhöht (2,14—2,35) gefunden. Lebertran senkt, Weißkohl (kropferzeugendes Futter) erhöht es, ebenso Thyreoidektomie, die den P-Geh. der Milch mäßigt, den CaO-Geh. sehr stark erniedrigt, den Cl-Geh. erhöht. Wenn akzessor. Schilddrüsen die Funktion der entfernten Hauptdrüse übernehmen, wird die Milchzus. nach kurzer Zeit wieder n. u. die infolge der Thyreoidektomie eingetretene gelbe Färbung wieder weiß. Behandlung mit Hypophysenvorderlappenextrakt vermehrt die Mineralstoffe der Milch, ohne das Verhältnis P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CaO zu beeinflussen. Behandlung der Tiere mit fötalem Placentaextrakt oder mit Corpus luteum u. Placentaextrakt rufen in der Milch keine deutlichen Veränderungen hervor. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 23. 224—43. 1932. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

**Osman James Walker**, *Die Verteilung des Jods in Alberta in Beziehung zur Häufigkeit des Kropfes. I. Jod in der Wasserversorgung.* Best. des Jodgeh. in zahlreichen Wässern der Provinz Alberta nach der etwas modifizierten Methode von MC CLENDON. Der Jodgeh. der Oberflächenwässer ist im allgemeinen geringer als 1  $\gamma$  Jod/l, der der Tiefenwässer schwankt zwischen 0 u. 660  $\gamma$  Jod/l. An Hand der geolog. Karte wird gezeigt, daß der Jodgeh. der Tiefenwässer in Beziehung zum durchströmten Gestein steht. — Auf Grund der Beobachtungen von Landärzten u. Tierärzten, Unterss. an Schulkindern u. dgl. wird eine Skizze für die Kropfverteilung in der Provinz Alberta aufgestellt. Es kann keine Beziehung zwischen Jodgeh. des Trinkwassers u. Kropfhäufigkeit eines Gebietes gefunden werden; hierfür können zahlreiche Faktoren, wie die verschiedenartige Bevölkerung der Provinz, der Austausch von Lebensmitteln innerhalb der verschiedenen Gebiete u. die vielfache Benutzung von jodiertem Kochsalz, als Erklärung herangezogen werden. (Canadian Journ. Res. 7. 137—48. Aug. 1932.) ROMAN.

**H. Jensen und E. A. Evans jr.**, *Die chemische Untersuchung des Insulins.* Im wesentlichen bereits C. 1932. II. 733 referiert. (Journ. biol. Chemistry 97. Nr. 1. XLVIII—L. Juli 1932.) WADEHN.

**Joseph H. Rose und Aaron S. Schwartzman**, *Galaktosetoleranz normaler und diabetischer Individuen und die Wirkung von Insulin auf den Galaktosestoffwechsel.* Nach Zufuhr von 1 g Galaktose pro kg Körpergewicht änderte sich die Galaktosemenge im Blut bei Gesunden nicht anders als bei Diabetikern. Auch der Gesamtblutzucker



zeigte nur in 3 von 10 Fällen eine abnorme Steigerung infolge fermentativer Umwandlung von Galaktose in gärfähigen Zucker. — Bei Kaninchen zeigte sich, daß Galaktose nicht antagonist. zu *Insulin* wirkt. Tox. Insulindosen beeinflussten die Galaktoseausscheidung aus dem Blut nicht. *Insulin* greift also nicht in den Galaktosestoffwechsel ein. — So erklärt es sich, daß Diabetiker Galaktose ebenso gut vertragen wie Gesunde. (Journ. biol. Chemistry 96. 717—35. 1932. Washington, Univ. Med. School. Bioch. Dept.) F. MÜLLER.

**Jean La Barre und Carlos de Cespédès**, *Unterdrückt die gewaltsame Steigerung des Blutzuckers durch Glucoseinjektion die Vermehrung der Magensaftsekretion, die sonst nach Insulin auftritt?* Wird durch Glucoseinjektion der durch *Insulin* gesenkte Blutzuckerspiegel zur Norm erhöht, so sinkt die vermehrte Magensaftsekretion zu n. Werten ab. Sie ist also durch die Hypoglykämie bedingt. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 482 bis 483. 1931.) WADEHN.

**A. Terbrüggen und H. Heinlein**, *Hypoglykämie nach experimenteller Röntgenbestrahlung des Pankreas*. Bei Kaninchen wurde die operativ freigelegte Bauchspeicheldrüse mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Nach einigen Tagen tritt bei diesen Tieren eine starke Hypoglykämie auf, die tödlich enden kann. Histolog. fanden sich die Inselzellen gut erhalten oder hypertroph., das andere Pankreasgewebe degeneriert. Bei der letalen Hypoglykämie tritt völliger Glykogenschwund in Leber, Muskulatur u. den übrigen Organen auf. Traubenzuckerinjektion beseitigte die Symptome u. füllte Leber u. Muskel mit Glykogen auf. (Klin. Wchschr. 11. 1139—42. 1932. Greifswald, Univ., Patholog. Inst.) WADEHN.

**Herbert I. Coombs und Kenneth Wade Thompson**, *Plasmaprotein und der Chloridgehalt der Cerebrospinalflüssigkeit*. Wird durch „Plasmapherese“, d. h. durch größere Blutentnahme u. Reinjektion der gewaschenen Blutkörperchen der Proteingeh. des Plasmas erniedrigt, so nimmt auch der Chloridgeh. der Hirnrückenmarksl. ab, so daß sich die n. Spanne zwischen beiden Werten gleichfalls verringert. Die Hirnrückenmarksl. wird daher als ein Dialysat des Plasmas angesehen. (Journ. exp. Med. 56. 449—53. 1/9. 1932. Boston, Harvard med. school.) SCHNITZER.

**Charles Achard, Augustin Boutaric und Madeleine Gautrot**, *Untersuchungen über optische Dichte und Viscosität von Heilserum*. Unters. an Antipneumokokken-, Antirühr-, Antitetanus-, Antidiphtherie-, Antigasbrand- u. Antischlangenserum in n. u. erhitztem (55—62°) Zustand. Best. der opt. D. in rotem Licht mit dem VERNER-Photometer u. der relativen Viscosität nach der EINSTEINSCHEN Formel  $\eta - \eta_0/\eta_0$  u. des Faktors  $w = 1/h \cdot \eta - \eta_0/\eta_0$ , wobei  $\eta_0$  die Viscosität des Lösungsm.,  $\eta$  diejenige der kolloidalen Lsg. u.  $h$  die opt. D. bedeutet. Heilsera sind bei 62° höher viscos als n. Serum. Durch Erwärmen nimmt die Viscosität zu. Die opt. D. der Heilsera ist etwas geringer als die eines n. Serums. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 2249—53. 27/6. 1932. Paris.) SCHNITZER.

**W. R. Bloom**, *Ernährung und Blutfettstoffe*. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 701—02. 1931. Univ. Rochester, School Med. — C. 1932. I. 3458.) SCHWAIBOLD.

**Marie Swartz Rose und Ella Mc Collum Vahlteich**, *Faktoren in der Nahrung, welche die Hämoglobinregeneration beeinflussen*. I. Weizenvollmehl, weißes Mehl, präparierte Kleie und Hafermehl. Ratten wurden durch Milchfütterung anäm. gemacht. Hämoglobinregeneration erfolgte, wenn ihnen Vollweizen- oder Hafermehl in Mengen von 1,5—6 g täglich entsprechend 0,048—0,192 mg Fe gegeben wurde, im Laufe von 6 Wochen. Auch präparierte Kleie hatte Erfolg entsprechend ihrem Fe-Geh. — Zusatz von Cu oder Fe als  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{FeCl}_3$  wirkte weniger intensiv als Steigerung der Weizenmehlmenge. Dabei erwies sich Fe allein als noch wirksamer als Cu, aber als weniger wirksam als Fe + Cu. — Wenn 0,2 mg Fe täglich in den genannten Getreidepräparaten der Milch zugesetzt war, fand die Hämoglobinregeneration im Laufe von 6 Wochen sicher statt. Ein HCl-Extrakt aus Weizen- oder Haferasche wirkte weniger als die Stoffe selbst. (Journ. biol. Chemistry 96. 593—608. 1932. New York, Columbia Univ., Nutrition Lab.) F. MÜLLER.

**Sidney Bliss und M. L. Thomason**, *Über den Eisenmangel bei der weißen Ratte und der weißen Maus*. (Vgl. C. 1932. II. 1932.) Mehrere Gruppen von Ratten u. Mäusen erhielten eine eisenarme Fütterung durch ein künstliches bzw. natürliches Futtermisch. In allen Fällen traten pellagraähnliche Erscheinungen auf, die durch Zugabe von Eisencitrat nicht geheilt werden konnten, wohl aber durch zusätzliche Verfütterung von gekochter oder getrockneter Leber bzw. getrocknetem Hundeblood bzw. Hämoglobin in Mengen, daß der negative Eisenstoffwechsel positiv wurde. Zugabe von

krystallisiertem Hämin bei der eisenarmen Fütterung wirkte prophylakt. gegen die Pellagra. Vff. sehen daher im Eisenmangel die Ursache der Pellagra. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 636—38. 1931. Tulane Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

**J. L. St. John, O. Johnson, J. S. Carver und S. A. Moore,** *Über eine Methode zur Bestimmung des biologischen Wertes von Protein bei der Untersuchung der Geflügelernährung.* Der Stickstoffstoffwechsel junger wachsender Hühner wurde eingehend untersucht. U. a. wurde gefunden, daß innerhalb der ersten 12 Wochen nach dem Schlüpfen keine Veränderung des Kot- u. Harnstickstoffes auftritt, die mit dem Alter parallel geht. Es wird auf Grund der Verss. eine Methode angegeben, mit der die biolog. Werte der verfütterten Proteine berechnet werden können. (Journ. Nutr. 5. 267—76. 1932. Pullman, Washington, Agricult. Exp. Station.) SCHWAIBOLD.

**Maurice Péhu,** *Über das Trockenmilchfieber.* Die verschiedenen besprochenen Theorien über das — harmlos verlaufende — Fieber treffen sich in einer Störung der Wasserzirkulation im Organismus, anscheinend im Zusammenhang mit dem beträchtlichen Wärmewert u. dem niedrigen W.-Geh. des Milchpulvers. (Lait 12. 603—10. Juli/Aug. 1932. Debrousse, Lyon, Hôpital.) GROSZFELD.

**R. Adams Dutcher,** *Einige neue Ergebnisse der physiologischen Chemie.* Bericht über die letzten Ergebnisse bzgl. der Vitamine A, B, C u. D, bzgl. der physiol. Oxydationsvorgänge u. bzgl. der Enzyme, wobei besonders das Ureaseproblem u. die Arbeiten von DUBOS u. AVERY (C. 1932. I. 1112) behandelt werden. (Journ. chem. Education 9. 1365—72. Aug. 1932. Pennsylvania State Coll.) BERGMANN.

**Hellmut Haubold,** *Über den Einfluß von bestrahltem Ergosterin auf Struktur und Verkalkung des Tuberkels bei der experimentellen Meerschweinchentuberkulose.* Vigantol steigert die Verkalkung der verkästen Tuberkel um das fünffache, fördert außerdem die bindegewebige Abkapselung der Tuberkel. — Es wurde 20 Tage lang mit nicht-tox. Dosen behandelt. Die behandelten Tiere nahmen gleichmäßiger u. stärker an Gewicht zu als die Kontrolltiere. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 89. 633—43. 5/7. 1932. Freiburg i. Br., Pathol. Inst.) F. MÜLLER.

**F. E. Chidester, A. L. Ashworth, G. A. Ashworth und I. A. Wiles,** *Jod im Lebertran.* Kurze Zusammenfassung der Arbeiten von CHIDESTER u. Mitarbeitern, sowie vorläufige Mitteilung der Arbeiten der Vff. über die Rolle des Jods bei der Behandlung von Mangelkrankheiten (besonders Rachitis). (Nature 130. 544—45. 8/10. 1932. Morgantown [U. S. A.], Depart. of Zoology, Univ. of West Virginia.) ROMAN.

**George R. Cowgill,** *Vitamin B<sub>1</sub> und seine klinische Bedeutung.* Krit. Besprechung insbesondere der Erscheinungen des prakt. gänzlichen Mangels (Beriberi) u. des teilweisen Mangels (Anorexie, vermindertes Wachstum). (Journ. Amer. med. Assoc. 98. 2282—88. 25/6. 1932. New Haven, Yale Univ.) SCHWAIBOLD.

**H. R. Rony, B. Mortimer und A. C. Ivy,** *Fetttransport durch das Lymphsystem im Hunger und bei Phlorrhizinvergiftung.* In der Lymphe von Hunden findet sich im Hunger u. nach Phlorrhizinvergiftung reichlich Fett u. zwar mehr echtes Fett als Cholesterin. Das meiste ist mobilisiertes Reservefett. — Daß mobilisiertes Fett in Zucker umgewandelt u. dann so transportiert wird, erscheint unwahrscheinlich, da der Zuckergeh. der Lymphe im Hunger u. nach Phlorrhizinvergiftung erheblich niedriger als im Blut u. auch niedriger als in der n. Lymphe ist. (Journ. biol. Chemistry 96. 737—43. 1932. Chicago, Northwestern Univ. Med. School. Physiol. and Pharmac. Dept.) F. MÜLLER.

**Joseph P. Chandler und Howard B. Lewis,** *Vergleichende Untersuchungen über den Stoffwechsel von Aminosäuren. V. Die Oxydation von Phenylalanin und Phenylbrenztraubensäure im Kaninchenkörper.* (IV. vgl. C. 1931. II. 3509.) Bei Ernährung mit Kohl u. Hafer scheiden Kaninchen im Harn etwa gleiche Mengen von Phenylacetursäure u. von Hippursäuren aus. — Nach Verfütterung oder subcutaner Injektion von 2 g Phenylalanin oder der äquivalenten Menge von Phenylbrenztraubensäure fanden sich im Harn beträchtliche Mengen der letztgenannten, u. zwar mehr bei *d,l*-Phenylalanin als bei *l*-Phenylalanin. — Bisweilen wurde eine geringe Zunahme der Phenylacetursäure ohne Zunahme der Hippursäure im gleichen Falle konstatiert. — Phenylalanin wird zunächst oxydativ desaminiert, dann  $\alpha$ -oxydiert, ohne daß weitere Aufspaltung erfolgt. Der Benzolring wird nicht geöffnet. (Journ. biol. Chemistry 96. 619—36. 1932. Ann Arbor, Physiol. chem. Lab. Med. School.) F. MÜLLER.

**Hisashi Mikami,** *Studien über den Gallensäurenstoffwechsel.* (Begonnen und geleitet von S. Nakagawa.) VI. *Über die Beziehung zwischen Gallensäurensekretion und Blockierung des retikuloendothelialen Systems.* VI. untersuchte an Gallenblasen-



fistelhunden die Sekretion der Galle bei Blockierung des reticuloendothelialen Systems durch Tusche, Elektralgal, Lithioncarmin u. Kongorot. Er fand Abnahme der Gallensäuresekretion, die um so länger dauerte, je größer die Menge der injizierten Blockierungsmittel war. Die Bilirubinsekretion verhielt sich bei den verschiedenen Blockierungsmitteln ungleichmäßig. Bei der Blockierung besteht eine auffallende Dissoziation zwischen Gallensäuren u. Bilirubin, u. zwar wird die Gallensäuresekretion in höherem Maße angegriffen. Die Eliminierung ins Blut gebrachter Gallensäuren erfolgte bei der Blockierung langsamer als sonst. (Journ. Biochemistry 15. 129—49. 1932. Sapporo, Kaiserl. Univ., Med. Klin.) PANTKE.

**Rudolf Schoenheimer** und **Leo Hrdina**, *Ätiologie der Gallensteine. I. Chemische Ursachen. Cholesterin* ist in der Galle in Form einer labilen Komplexverb. an die Gallensäuren gebunden. Von *Chol.*, *Desoxychol.*, *Glykochol.* u. *Taurocholsäure* sind derartige Komplexverb. erhalten worden. Treten in der Galle aus irgendwelchen Gründen die Gallensäuren aus der Lsg. aus, so wird Cholesterin niedergeschlagen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 944—45. 1931. Univ. of Chicago, Dep. of Surg.) OPPENHEIMER.

**Edmund Andrews**, **Rudolf Schoenheimer** und **Leo Hrdina**, *Ätiologie der Gallensteine. II. Rolle der Gallenblase.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Gallenblasenschleimhaut hat ein großes Adsorptionsvermögen für Gallensäuren, vor allem im erkrankten Zustand. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 945—46. 1931.) OPPENHEIMER.

**Edmund Andrews**, **Rudolf Schoenheimer** und **Leo Hrdina**, *Ätiologie der Gallensteine. III. Gallensaures Salz-Cholesterinverhältnis in Fällen menschlicher Gallenstein-erkrankung.* (II. vgl. vorst. Ref.) (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 947—48. 1931.) OPP.

**S. Kawaguchi**, *Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Lichtstrahlen auf den Gesamtholesteringehalt der Haut.* (Vgl. C. 1931. I. 309.) Sofort nach der Bestrahlung durch Höhen-sonne ist in der bestrahlten Haut des Kaninchens der *Cholesterin*, *Cholesterinester*- u. *W.-Geh.* erhöht. (Journ. Biochemistry 15. 111—14. März 1932. Fukuoka, Kaiserl. Kyushu Univ., Med.-Chem. Inst. der Med. Fakultät.) KOBEL.

**M. Giuffrè** und **P. Gorini**, *Über den Mechanismus der Wirkung der Ultraviolettbestrahlung. Beeinflussung der Harnsäureausscheidung.* Bei Säuglingen, die purinfreie Nahrung erhielten, findet nach Ultraviolettbestrahlung mit der Hg-Lampe eine der Bestrahlungsintensität proportionale Vermehrung der Harnsäureausscheidung statt. Bei gewöhnlicher Kost u. kleiner Strahlungsintensität nimmt die Ausscheidung ab. Vff. schließen auf eine Beschleunigung des Stoffwechsels der Nucleoproteine durch die Strahlenwrkg. (Pediatria 40. 513—25. 1932. Rom, Univ. Kinderklin.) GEHRKE.

**Tadasu Itoh**, *Experimentelle Beiträge zur Pathogenese des Phenylhydrazinikterus.* Der durch *Phenylhydrazin* bewirkte Ikterus wird nicht beeinflusst durch Milzexstirpation, Unterbindung der Milzvenen, Thoracicusfistel, Blockade des reticuloendothelialen Systems, völlige Sperrung der Leberzirkulation, ECKSche Fistel. — Nur wenn die Leberausscheidung gleichzeitig gestört ist, erzeugt Steigerung der Bilirubinbldg. Ikterus. — Bei der Phenylhydrazinvergiftung ist nicht die Zunahme der Bilirubinbldg., sondern die Störung der Leberfunktion die Hauptsache. Es handelt sich um einen „Retentionsikterus.“ (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 89. 513—28. 1932. Mukden, Pathol. Univ. Inst.) F. MÜLLER.

**C. Heymans**, **Jean J. Bouckaert** und **L. Dautrebande**, *Sinus caroticus und die Reizwirkung von Nicotin und Lobelin auf die Atmung.* Nicotin u. Lobelin reizen das Atemzentrum durch Vermittlung der reflexogenen Zonen des Sinus caroticus. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 469—71. 1931.) WADEHN.

**David I. Macht** und **Helen M. Cook**, *Pharmakologisches über Cimicifuga.* Pharmakolog. Unters. von Cimicifugazubereitungen ergeben, daß der ihnen zugesprochene therapeut. Wert jeder wissenschaftlichen Grundlage entbehrt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 324. April 1932.) P. H. SCHULTZ.

**E. Starkenstein**, *Zur Methodik der Prüfung schmerzstillender Mittel im Tier-versuch.* Die Ergebnisse der Prüfung der Schmerzstillung im Tierexperiment sind nicht auf die Verhältnisse beim Menschen übertragbar, wohl aber die durch Kombinationen erzielbare Entgiftung. Hinweis auf die Bedeutung der Applikationsart solcher Kombinationen am Beispiel: Pyramidon-Veronal. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 165. 325—38. 1932. Prag, Deutsche Univ., Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

**G. Leslie Watt**, *Amylnatrium in der Behandlung von eklamptischen Anfällen.* Gute Erfolge mit Amyln-Na bei Eklampsie. (Canadian med. Assoc. Journ. 27. 51—54. Juli 1932. Toronto.) WADEHN.

**Peter Adler**, *Die Beeinflussung der Galvanotaxis und Galvanonarkose bei Fischen durch Narkotica und Coffein*. Die zur Galvanonarkose notwendige Schwellenstromdichte wird durch *Chloreton*, *A.*, *Athylurethan* oder  $MgCl_2$  herabgesetzt, durch *Coffein* erhöht. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 230. 113—28. 1932. Wien, Univ., Physiol. Inst.)  
OPPENHEIMER.

**Neil H. Blackie** und **J. C. Hossack**, *Die Behandlung der Migräne mit Emmenin*. (Vorl. Mitt.) Fälle von Migräne, die auf ovarieller Dysfunktion beruhen, werden durch Emmenin von den Beschwerden befreit. (Canadian med. Assoc. Journ. 27. 45—47. Juli 1932. Manitoba, Boniface Hosp. Dep. of Med.)  
WADEHN.

**H. W. Brown**, *Wirkung von Hexylresorcin auf Ascaris- und Hakenwurmier*. In 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. Hexylresorcin gehen Ascariseier in 5 Min. zugrunde. 0,1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsgg. in 0,2 $\frac{1}{2}$ %ig.  $NaHCO_3$  töten in 1—2, spätestens in 5 Stdn. die Eier ab, wogegen *Resorcin* u. *Hexylresorcin* in 30 $\frac{1}{2}$ %ig. Glycerin die Eier nicht schädigen. Ankylostomumeeier entwickeln sich nicht mehr nach Zusatz einer 0,05 $\frac{1}{2}$ %ig. Hexylresorcinlg. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 1036—39. 1931. VANDERBILT Univ., Med. School, Dep. of Pharmacol.)  
OPPENHEIMER.

**C. Amsler**, *Zur Pharmakologie und Pathogenese der Entzündung*. I. Mitt. Über die durch Vergiftung mit *Morphin* erhöhte Entzündungsbereitschaft. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 166. 295—300. 1932. Riga, Univ., Pharmakolog. Inst.)  
OPPENHEIMER.

**Hedwig Langecker**, *Zur experimentellen Mutterkornvergiftung*. Mit *Ergotamin* gelingt es nicht, Mutterkornvergiftungen zu erzeugen, die bei Ratten u. Meerschweinchen mit der Droge selbst erzeugbar sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 165. 291 bis 298. 1932. Prag, Deutsche Univ., Pharmakol. Inst.)  
OPPENHEIMER.

**Ernst Leupold**, *Örtlicher Stoffwechsel und Gewebsreaktion. Erzeugung tumorartiger Gewebsneubildungen durch anorganische Salze*. Erzeugung von Papillomen an der Zunge des Kaninchens durch lokale Einspritzung von hypoton.  $CaCl_2$ -Lsgg., von  $MgCl_2$  u. anderen Salzen, auch von salzfreiem W. — Am Ohr entstehen fibromartige Granulome. — Die Salze wirken nur als Wachstumsreiz, ohne ein fortschreitendes Wachstum zu unterhalten. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 89. 542—74. 5/7. 1932. Köln, Pathol. Inst.)  
F. MÜLLER.

**Hans Schlottmann** und **Werner Rubenow**, *Über Phenol- und Schwefelsäureausscheidung im Urin normaler und geteilter Kaninchen*. Nach bis zu 7-monatiger Teerpinselung waren im Harn von Kaninchen keine Unterschiede im Phenol- u.  $H_2SO_4$ -Geh. gegen Urin n. Tiere festzustellen. (Ztschr. Krebsforsch. 36. 459—66. 1932. Berlin, Univ., Krebsinst.)  
KREBS.

**C. C. Twort** und **J. D. Fulton**, *Studien über die Konzentration des aktiven carcinom-erregenden Prinzips in Ölen und Teeren*. Die carcinom-erzeugende Substanz in Teeren u. Ölen wird durch Oxydation, Red., Behandlung mit Kieselsäure-Gel, ultraviolettes Licht, Radiumemanation,  $H_2SO_4$  oder Hg-Acetat zerstört. (Ztschr. Krebsforsch. 35. 543—73. 1932. Manchester Krebs Komitee [England].)  
KREBS.

**Pierre Delbet** und **Palios**, *Magnesiumsalze und experimenteller Krebs*. Bericht über 1 Versuch am experimentellen Teerkrebs des Kaninchenohres. Von der Versuchsreihe blieben nur 5 Tiere ausreichend lange in Beobachtung. 2 Kontrollen erkrankten an Krebs, die mit Mg-Salzlsg. behandelten 3 Tiere zeigten Rückbildg. der nicht-krebsigen Papillome u. keine echte Krebsbildg. (Bull. Acad. Méd. [3] 105. 95. 508—09. 1931. Paris.)  
SCHNITZER.

**A. Lacassagne** und **J. Loiseleur**, *Über das Fehlen einer elektiven Wismut-speicherung in Carcinomen*. In Leber u. Niere wurde nach intramuskulärer Injektion von „Wismut-Diasporal 360 radioaktiv“ bei Mäusen u. Kaninchen mehr Bi abgelagert als in malignen Tumoren. (Compt. rend. Soc. Biol. 107. 462—64. 1931. Lab. Pasteur de l'Institut, du radium.)  
KREBS.

**Z. Zakrzewski**, *Untersuchungen über den Einfluß von Heparin auf das Wachstum der Sarkomzellen in vitro*. Heparin hemmt das Wachstum von in vitro-Kulturen des JENSENSchen Rattensarkoms (FISCHER u. PARKER). (Ztschr. Krebsforsch. 36. 513—28. 14/6. 1932. Krakau, Univ., Inst. f. allg. u. exp. Pathol.)  
KREBS.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Edward Kremers**, *Phytochemische Literatur*. Histor. Rückblick. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 360—65. April 1932.)  
P. H. SCHULTZ.



**Frederick B. Kilmer**, *Belladonna-Monographien*. Übersicht der älteren Literatur. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 366—75. April 1932.) P. H. SCHULTZ.

**Herman D. Jones**, *Chemische Studien über den frischen Saft der Maquey-Pflanze*. Vorläufiger Bericht. Analyse des frischen Saftes von Agave Atrovirens Karw. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 354—56. April 1932.) P. H. SCHULTZ.

**John Rae**, *Tinctura Cocci*. Beim Entfetten von Cochenille mit Pae. nimmt dieser einen Farbstoff auf, der in W. u. in  $NH_3$  unl. ist. Eine Tinktur, die der offiziellen an Färbekraft um 60% überlegen ist, erhält man durch Maceration von entfetteter Cochenille mit 25%ig. A. Übergießen mit sd. W. u. Maceration nach Zusatz von A. verbessert die Färbekraft nicht. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 403 bis 405.) HERTER.

**J. R. Walmsley**, „*Französische Jodtinktur*“ (*Liquor Jodi simplex*). Infolge der Rk. zwischen J u. A. sinkt der Geh. an J einer reinen Lsg. von J in A., es entstehen HJ, Aldehyd, Eg., weiter aus diesem u. A. auch Essigester. Die Rk. setzt schon während des Lösungsvorgangs ein u. dauert nach über 3 Monaten noch an. Sie verläuft im Licht etwas schneller als im Dunkeln. Genaues Zahlenmaterial im Original. Zusatz von KJ verhindert die Rk. u. wird deshalb für Jodtinktur empfohlen. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 309—13.) HERTER.

**F. J. Todd**, *Lösung von Wismut- und Ammoniumcitrat*. Die offizielle Lsg. von Bi- u.  $NH_4$ -Citrat ist nur beständig, wenn sie mindestens 0,1 u. höchstens 0,5% freies  $NH_3$  enthält. Es wird eine, auch in anderen Punkten verbesserte, Herstellungsvorschrift gegeben, die diesem Umstand Rechnung trägt. Weiter wird ein Verf. zur Best. des freien u. des gebundenen  $NH_3$  mitgeteilt. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 468—73.) HERTER.

**S. Webster-Jones und A. J. Jones**, *Wismutnatriumtartrat und Mixtura Bismuthi composita acida cum Pepsino*. Unterss. über die Eigg. von Bi-Na-Tartrat verschiedener Herst. führen zu einer Vorschrift für ein Präparat, das sich zur pharmazeut. Verwendung eignet, da es sich in W. klar löst u. auf Zusatz von Säuren nicht ausflockt. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 369—72.) HERTER.

**A. H. Clark**, *Acetylsalicylsäure und ihre Lösung in Kaliumcitratlösung*. Die „Hydrolyse“ von Acetylsalicylsäure in Kaliumcitratlsg. wird durch Zusatz von Zucker oder Glycerin zurückgedrängt. Die geringste Veränderung in diesem Sinne erleidet eine Mischung von 1 Teil Säure, 3 Teilen Citrat u. 15—20 Teilen W. nach Sättigung mit Zucker. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 383—85. April 1932.) P. H. SCHULTZ.

**K. W. Merz**, *Die neueren Cocainersatzmittel*. Angaben über Psikain, Tutokain, Perkain, Pantokain u. Larokain. (Apoth.-Ztg. 46. 1643—45.) SCHÖNFELD.

**C. A. Rojahn und Heinrich Filsz**, *Heilit*. Die von der Firma WÄGNER & GOEDICKE, Salzwedel, hergestellte Einreibung „Heilit“ ist eine 4—5% Salicylsäuremethylester u. zusammen 8—9% Eucalyptol, Campher (0,6%) u. Menthol enthaltende Lsg. in etwa 40%ig. wss. Isopropylalkohol. (Apoth.-Ztg. 47. 48—49. 302. 1932. Halle, Univ.) SCHÖNFELD.

**E. Schönberner**, *Schlankheitspflege und Schlankheitspflegemittel*. (Seifensieder-Ztg. 59. 527—28. 17/8. 1932.) SCHÖNFELD.

**H. Stanley Redgrove**, *Haarpflegemittel aus Isopropylalkohol*. Vorschriften. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 129. 51. 16/7. 1932.) ELLMER.

**Adolf Schnitzler**, *Das Dauerwellen*. (Seifensieder-Ztg. 59. 417—18. 431—32. 449—50. 463—64. 481—82. 27/7. 1932.) SCHÖNFELD.

**Welwart**, *Über Haarglanzmittel*. Saure Haarglanzmittel führen auf dem mit seifenhaltigem Shampoo u. härterem W. gereinigten Haar zur Bldg. freier Fettsäuren, die infolge Luftydation dem Haar einen ranzigen Geruch erteilen. Dieser Nachteil kann durch Zusatz geeigneter Kolloide zum Haarglanzmittel vermieden werden. Durch Zusatz geeigneter Kolloide zum Shampoo kann die Bldg. von Kalkseifen auf dem Haar verhindert u. die Bldg. von durch Hydrolyse entstandenen freiem Alkali vermieden werden. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 208. 10/6. 1932.) ELLMER.

**H. Müller**, *Haarfärbemittel*. Zusammenstellung der im Handel befindlichen Haarfärbemittel (Zuss.). (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 225—26. 25/6. 1932.) ELLMER.

**H.-S. Redgrove**, „*Platin*“-Blond. Zur Erreichung der Farbnance wird das Haar mit  $H_2O_2$  entfärbt u. in einer zweiten Operation mit einer sehr verd. wss. Lsg. von Methylenblau oder Nigrosin getönt. (Parfümerie mod. 26. 173—75. April 1932.) ELLM.

**Sabouraud**, *Enthaarungsmittel*. Übersicht. (Journ. Pharmac. Alsace Lorraine 58. 331—38.) SCHÖNFELD.

**Albert Ellmer, Enthaarungsmittel.** Depilatorien zur lokalen Entfernung von Haaren, zur Entfernung dichten Haares, ihre Bereitung, Anwendung u. Wrkg. Grundstoffe, Füllmittel u. Zusätze gegen Hautirritation. Vorschriften. (Riechstoffind. 7. 69—70. 80—81. Juni 1932.)  
ELLMER.

**Welwart, Zahnpasten und Zahnpulver auf neuer Grundlage.** Es wird die zahnsteinlösende Wrkg. verschiedener *Sulfuricinoleate* in Ggw. der zur Herst. von Zahnpasten u. Zahnpulvern verwendeten Rohstoffe beschrieben u. hervorgehoben, daß die zahnsteinlösende Wrkg. der *Sulfuricinoleate* nicht mit dem steigenden Geh. derselben an Sulfogruppen zunimmt, sondern von dem Kolloidcharakter abhängt. Es wurden weitere Kolloidgruppen ermittelt, die ein weit erheblicheres Zahnsteinlösendungsvermögen besitzen als die wirksamsten *Sulfuricinoleate*. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 187—88. 26/6. 1932.)  
ELLMER.

**Norman Glass und A. J. Jones, Helles Kresol und Lysol.** Manche Proben *Kresolseife (Lysol)* lösen sich nicht klar in W., manche geben mit 1,5 Vol. W. eine Gallerte, die klar oder trübe sein kann. Nach den Verss. der Vff. kommen als Gründe hierfür in Betracht zu hoher Geh. des Kresols an über 205° sd. Anteilen, zuviel m-Kresol u. ein unrichtiges Verhältnis zwischen m-Kresol u. Fettsäure. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 373—78.)  
HERTER.

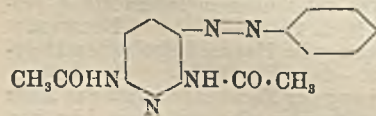
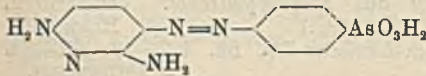
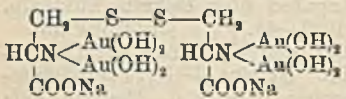
**W. Bonde, Beitrag zur Verwendbarkeit von Nipazol und Nipagin als Konservierungsmittel für sterile Injektionslösungen.** Über die entwicklungshemmende Wrkg. von Nipazol-Nipaginlsgg. auf eine große Reihe von Mikroorganismen wird berichtet. Von einer sterilisierenden Wrkg. schlechthin kann bei den angewendeten Konz. nicht gesprochen werden. 6 Tabellen. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 273—76. 5/5. 1932.)  
P. H. SCHULTZ.

**E. R. Squibbs & Sons, New York, übert. von: Walter G. Christiansen, Bloomfield, New Jersey, und Werner M. Lauter, Akron, Ohio, V. St. A., Herstellung einer Wismut-Thioglykolsäureverbindung.** Man schüttelt 5 g *Thioglykolsäure*, 3,2 g *Bi-Hydroxyd* u. 25 ccm W. bei W.-Badtemp., filtriert u. versetzt mit 3 g  $\text{CaCO}_3$ . Nach Erwärmen filtriert man, versetzt das Filtrat mit dem doppelten Vol. 95%ig. A. u. wäscht den Nd. mit 70%ig., dann 95%ig. A. nach. Das *Prod.*, Zus.  $\text{Bi}_2(\text{SCH}_2\text{COO})_6\text{Ca}_3$ , gibt bei 102° Bisulfid, ist ll. in W., gegen  $\text{CO}_2$  beständig; es soll therapeut. verwendet werden. (A. P. 1 859 288 vom 23/3. 1929, ausg. 24/5. 1932.)  
ALTPETER.

**Kuni Yoshioka, Osaka, Japan, Herstellung einer Goldverbindung des Cystins.** Man löst *Cystin* in verd. NaOH, setzt eine Lsg. von  $\text{AuCl}_3$  zu u. fällt mit A. Das *Prod.* hat die nebensteh. Zus., zers. sich bei 190°, ist ll. in alkal. W.; es soll zur Bekämpfung von Tuberkulose Verwendung finden. (A. P. 1 869 834 vom 12/3. 1928, ausg. 2/8. 1932.)  
ALTPETER.

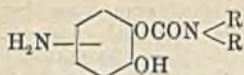
**Pyridium Co., übert. von: Edmond T. Tisza und Bernard Joos, New York, V. St. A., Herstellung von p-Arsinsäurephenylazo-2,6-diaminopyridin.** Man diazotiert *p-Aminophenylarsinsäure* in HCl mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. u. fügt die Diazolsg. zu einer salzsauren Lsg. von *2,6-Diaminopyridin*. Nach 1-std. Stehen ist die Verb. der nebensteh. Zus. ausgefallen u. wird nach Absaugen u. Waschen mit W. im Vakuum getrocknet. Sie bildet mit Säuren oder Alkalien Salze; das *Na-Salz* wird durch überschüssige konz. NaOH gefällt u. schm. über 275°. Das *Hydrochlorid* zers. sich bei 262°. Die Verb. sollen therapeut. verwendet werden. (A. P. 1 874 655 vom 7/5. 1929, ausg. 30/8. 1932.)  
ALTPETER.

**Pyridium Co., übert. von: Edmond T. Tisza und Bernard Joos, New York, V. St. A., Herstellung von Acylaminoazopyridinverbindungen.** *3-Phenylazo-2,6-diaminopyridin* wird in Lsg. mit Eg.-Anhydrid 20 Min. am Rückfluß gekocht, wobei die Verb. nebensteh. Zus. erhalten wird. Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 213—214°, swl. in k. oder h. W., k.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , leichter l. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — Ebenso lassen sich Benzoylverb. u. dgl. herstellen. Die Prodd. sollen therapeut. verwendet werden. (A. P. 1 874 656 vom 11/7. 1929, ausg. 30/8. 1932.)  
ALTPETER.





**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Walter Herrmann** und **Hans Hilmer**, Frankfurt a. M.-Höchst), Herstellung von *o*-Dioxybenzocarbaminsäureesterarsinsäuren und -stibinsäuren, dad.



gek., daß man Aminodioxybenzocarbaminsäureester der allgemeinen Zus. I, worin R Alkyl bedeutet oder beide R einem Ringsystem angehören, diazotiert u. mit Arsenit bzw. Antimonit zur Rk. bringt. — Hierzu vgl. E. P. 359 610;

**C. 1932. I. 583.** Nachzutragen ist, daß *3,4*-Dioxybenzoldiäthylcarbaminsäureester-*1*-arsinsäure sich bei 192° zers. — *3,4*-Dioxybenzocohlensäurepiperidid-*1*-arsinsäure zers. sich bei 125° unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung. Die Verb. sind therapeut. verwendbar. (**D. R. P. 559 733** Kl. 12o vom 12/5. 1931, ausg. 30/9. 1932.) **ALTPETER.**

**Knud Helholt**, Aagyhøj, *Überführen von Vitaminen aus einem Öl in ein anderes.* Das Vitamin wird in ein weder verseifbares noch flüchtiges Öl, wie Paraffinöl, übergeführt. Beispiel: Zu 100 kg Dorschlebertran gibt man 1 kg Paraffinöl. Das Gemisch wird sodann in bekannter Weise mit Ca(OH)<sub>2</sub> in Stickstoffatmosphäre bei 90° nicht übersteigenden Temp. verseift. Das Paraffinöl mit den darin gel. Vitaminen wird sodann mit Aceton extrahiert. Hierauf wird die Acetonmischung mit 100 kg Erdnußöl u. dest. W. versetzt. Nach dem Zusatz des W. scheidet sich prakt. das gesamte Acetongemisch ab. Es bilden sich zwei getrennte Schichten, so daß die Abtrennung des vitaminhaltigen Öles glatt vonstatten geht. Das Öl wird im Vakuum bei 50° mit strömendem W.-Dampf dest. (**N. P. 47 343** vom 8/2. 1929, ausg. 6/1. 1930.) **DREWS.**

**Wisconsin Alumin Research Foundation**, übert. von: **Edwin B. Hart**, Wisconsin, V. St. A., *Mittel zur Verhütung und Behandlung der Blutarmut.* Das Mittel besteht aus der Fe- u. Cu-Salze enthaltenden Asche von Pflanzenstoffen, wie Salat, Kohlrüben u. dgl. oder tierischen Stoffen, wie Leber, Gehirn, Eigelb u. dgl. (**A. P. 1 877 237** vom 18/6. 1928, ausg. 13/9. 1932.) **SCHÜTZ.**

**Henry C. Fuller**, Washington, V. St. A., *Heilsalbe.* Die Salbe besteht aus 30 Teilen *Campher*, 20 Teilen *Eucalyptol*, 10 Teilen *Salol*, 10 Teilen *Methylsalicylat*, 20 Teilen *Orthophenylphenol*, 5 Teilen *Menthol* u. 7 Teilen *Thymol*. (**A. P. 1 870 107** vom 21/2. 1930, ausg. 2/8. 1932.) **SCHÜTZ.**

## G. Analyse. Laboratorium.

**Otto H. A. Schmitt** und **Francis O. Schmitt**, *Ein aperiodischer Präzisions-thermostat.* Bei der **C. 1931. II. 1027** referierten Anordnung traten Temp.-Schwankungen auf, die für volumetr. Respirationsunterss. an tier. Geweben noch zu groß waren. Vff. beschreiben einen abgeänderten Thermostaten für den Temp.-Bereich 10—40°, der diese Temp.-Schwankungen vermeidet. (Rev. scient. Instruments 3. 467—73. Sept. 1932. St. Louis [Missouri], WASHINGTON Univ., Dept. of Zoology.) **SKALIKS.**

**Immanuel Estermann** und **Harold T. Byck**, *Hochvakuumdiffusionspumpen von hoher Pumpgeschwindigkeit.* Es werden Diffusionspumpen beschrieben, welche durch ihre Konstruktion die hohe Pumpgeschwindigkeit der großen Metallpumpen u. die leichtere Herstellbarkeit u. den geringeren Preis der Glaspumpen erreichen. Die äußeren Teile (Siedegeßäß, Kondensator etc.) sind aus Glas hergestellt, die Teile im Diffusionsbereich aus Metall. (Rev. scient. Instruments 3. 482—87. Sept. 1932. Berkeley, Univ. of California.) **SKALIKS.**

**E. L. Harrington**, *Ein neuer Typus einer Vakuum- oder Zirkulationspumpe.* Es wird eine Pumpe beschrieben, bei der eine spiralförmige Röhre direkt oder indirekt (mit Hilfe eines elektr. Drehfeldes) in Rotation versetzt wird. Die Pumpe wirkt ähnlich wie eine ARCHIMEDESsche Wasserschraube, die in der Spirälöhre befindliche Fl. dient hier allerdings nur als Transportmittel für das Gas. Die Fl. kann beliebig, für jeden Spezialzweck passend, gewählt werden. Die Pumpgeschwindigkeit ist nicht so groß wie die einer großen Hg-Diffusionspumpe, dafür bietet die neue Pumpe eine Reihe von Vorzügen (keine Heizung oder Kühlung, Reversibilität, Anwendbarkeit bei korrosiven Gasen, Dämpfen u. Fl., keine Wartung, plötzliches Beginnen oder Beendigen des Pumpens). Das erreichte Vakuum ist mit einem Mc LEOD-Manometer nicht mehr meßbar. (Rev. scient. Instruments 3. 476—81. Sept. 1932. Saskatoon [Canada], Univ. of Saskatchewan.) **SKALIKS.**

**W. Pupp**, *Sicherungsanlage für unbeaufsichtigten Dauerbetrieb von Hochvakuum-pumpen.* Eine vollkommene automat. arbeitende Anlage wird beschrieben, die sowohl die Pumpe selbst, wie die Vers.-Apparatur vor auftretenden Zufälligkeiten schützt u.

sich im prakt. Betrieb mehrfach bewährt hat. (Physikal. Ztschr. 33. 530—31. 15/7. 1932. Berlin, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) SKALIKS.

**R. Rinkel**, *Bestimmung von Elektrometerkapazitäten*. Es wird ein einfaches Verf. beschrieben, das die Best. der Elektrometerkapazität in Abhängigkeit vom Ausschlag ermöglicht. (Physikal. Ztschr. 33. 544—45. 15/7. 1932. Köln, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**L. F. Curtiss**, *Ein Vakuumröhren-Verstärker für schwache Stromstöße*. Ein fünfstufiger Verstärker wird beschrieben, der für die automat. Registrierung der primären Ionisationsstöße geeignet ist, die bei Passieren von Korpuskularstrahlen durch eine Ionisationskammer auftreten. Eine verbesserte Ionisationskammer wird angegeben. (Bureau Standards Journ. Res. 9. 115—20. Aug. 1932.) SKALIKS.

**A. Occhialini und G. Melchiori Ranghiasi**, *Eine vereinfachte Methode zur photographischen Messung der Länge von Spektrallinien*. Vff. geben ein Verf. für die Praxis an, bei dem durch Bewegung von Platte u. Linse eine Anzahl von Spektren entsteht. Die Häufigkeit des Auftretens einer bestimmten Spektrallinie gibt dabei ein relatives Maß für ihre Länge u. damit für ihre Intensität. Z. B. enthält die Aufnahme des Spektrums einer Pb-Sn-Legierung mit 5% Sn die Linie 4585 Å an 13 Stellen. Die Abhängigkeit der Linienhäufigkeit von der Sn-Konz. wurde untersucht. Als Ergebnis der Unters. an dem Dreistoffsystem Bi-Sb-Pb wird folgende Tabelle angegeben:

Bi %	Sb %	Pb %	Häufigkeit der Linien		
			4561	4693	4265
1	1	98	8	7	9
1	3	96	8	9	11
1	5	94	8	11	12

Die Vff. schließen daraus auf die Möglichkeit, noch Unterschiede in der Zus. einer Legierung, die weniger als 1% betragen, feststellen zu können. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 15. 875—76. 3/6. 1932.) SCHNURMANN.

**Pierre Lacroute**, *Über die Aufstellung eines großen Rowlandgitters und über seine Nachteile*. Es wird eine Methode beschrieben, die Lichtstärke eines Gitters in der ROWLAND-Aufstellung mit Hilfe von zylindr. Linsen wesentlich zu vergrößern. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 1803—05. 23/5. 1932.) BORIS ROSEN.

**E. Kahane und J. Rabaté**, *Polarimetrische Analyse ternärer Systeme. Anwendung auf eine Mischung von drei Sterinen*. Man kann im Prinzip aus den Drehungen eines Gemisches dreier Substanzen bei drei Wellenlängen ( $\lambda, \lambda', \lambda''$ ) die Mengen der einzelnen Körper berechnen, wenn die (ihrerseits natürlich bekannten) Dispersionen durch eingliedrige DRUDESCHE Formeln darstellbar sind:  $[\alpha_1] = A_1/(\lambda^2 - \lambda_1^2)$ ,  $[\alpha_2] = A_2/(\lambda^2 - \lambda_2^2)$ ,  $[\alpha_3] = A_3/(\lambda^2 - \lambda_3^2)$ . Es wird abgeleitet, daß das stets dann möglich ist, wenn  $\lambda \neq \lambda', \lambda' \neq \lambda'', \lambda'' \neq \lambda, \lambda_1 \neq \lambda_2, \lambda_2 \neq \lambda_3, \lambda_3 \neq \lambda_1$ . Ein Gemisch von Rohrzucker, Glucose u. Amygdalosid ließ sich so nicht analysieren, weil das Dispersionsverh. der drei Stoffe zu ähnlich ist. — Im Fall eines Gemisches von Cholesterin, Ergosterin u. Zymosterin zeigt sich die Unbrauchbarkeit der rein „dispersometr.“ Methode — die berechneten u. die gefundenen Werte stimmen kaum größenordnungsmäßig überein. Vff. haben nach Literaturdaten noch die folgenden ternären Systeme durchgerechnet: hydriertes Pinen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen—Camphen, Limonen,  $\beta$ -Pinen—Äthylidencampher, Menthol, Myrtenol— $\alpha$ -Methylvinylcarbinol, 2-Methylcyclohexanon,  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -pentanol; stets ergab sich dasselbe. Offenbar ist das zur Berechnung zu verwendende Gleichungssystem nicht mathemat. unbestimmt, aber doch nahe daran. Hingegen zeigt sich, daß, wenn man für die drei unbekannt. Konz. folgende drei Gleichungen benutzt: zwei polarimetr. Bestst. bei verschiedenen Wellenlängen wie oben u. eine gravimetr. derart, daß das Gewicht des Gemisches gleich der Summe der Gewichte der Komponenten ist — die Konz. der Komponenten recht genau berechnet werden können. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 808—21. Mai 1932. Paris, Lab. de Toxicologie, Fac. de Pharmacie et de Physique végétale, Mus. d'Histoire naturelle.) BERGMANN.

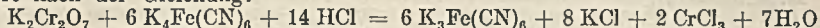
**Santiago A. Celsi**, *Ermittlung der wahren Reaktion eines Mediums. Elektrometrische, colorimetrische und spektrophotometrische Methoden*. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 20. 389—406. 479—98. 737—44. 21. 1—13. Jan. 1932.) WILLSTAEDT.

**S. Saito**, *Die direkte Titrationsmethode nach einem neuen Prinzip. I. Prinzip und Verfahren*. Mathemat. Ableitung des Rk.-Mechanismus bei Fällungstirationen.



(Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 19. 43—48. Aug. 1932. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Research.) ECKSTEIN.

**F. Sierra und F. Burriel**, *Über die Titration mittels Chromat mit Adsorptions-indicator und ihre Anwendung.* (Vgl. C. 1932. II. 1205.) Vff. titrieren Ferrocyanide mit 0,1 n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. unter Verwendung von Benzidinetacetat (0,4%ig. essigsäure Lsg.) als Indicator: 50 ccm etwa 1%ig.  $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. werden mit 25 ccm 2 n. HCl u. 1 ccm Indicatorlsg. versetzt u. nach Verd. auf 100—150 ccm durch tropfenweise Zugabe der  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. unter starkem Röhren titriert. Beim Umschlagpunkt nimmt die grünlichgelbe Lsg. dunkelbraune Farbe an unter Bldg. eines reichlichen lilafarbenen Nd. Der bei der Berechnung zu verwendende Faktor der  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. muß aus Verss. mit bekannten Mengen  $K_4Fe(CN)_6$  bestimmt werden, da er nicht ganz dem theoret. Wert nach der Gleichung:



entspricht. — Nach demselben Verf. können Kationen, die unl. Ferrocyanide bilden, durch Titration des  $Fe(CN)_6^{4-}$ -Überschusses in der Lsg. bestimmt werden. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 441—44. 15/6. 1932. Madrid, Naturw. Fak., Lab. f. chem. Analyse.) R. K. MÜLLER.

**E. Casati**, *Ein in ein Sauerstoffstromcalorimeter umwandelbares Lewis-Thompson-Calorimeter.* Vf. führt seitlich des Rohres u. entlang der Glocke des THOMPSON-Calorimeters ein Zuführungsrohr für  $O_2$ , das mit einer Konusverb. am Boden des App. mündet. Das Calorimeter kann so zur Verbrennung von Brennstoffen sowohl mit zugemischten Oxydationsmitteln wie im  $O_2$ -Strom dienen. Vf. teilt einige Heizwert-Best.-Ergebnisse an verschiedenen Kohlen mit. (Annali Chim. appl. 22. 566—70. Aug. 1932. Florenz, Chem. Lab. d. Provinz.) R. K. MÜLLER.

**J. Böeseken und H. D. Muller**, *Über die genaue Bestimmung sehr kleiner Mengen schwefelhaltiger Gase ( $H_2S$ ,  $SO_2$  und  $CS_2$ ) in der Atmosphäre, wenn sie sich nebeneinander darin befinden.* Vf. teilen eine große Anzahl Luftanalysen mit, die sie an verschiedenen Orten bei verschiedenem Barometerdruck u. wechselnden Windrichtungen vorgenommen haben. Sie schicken innerhalb einiger Stunden 300—500 l Luft durch ein System von Absorptionsröhren, in denen  $H_2S$  durch feuchtes, frisch gefälltes  $AgCl$ ,  $SO_2$  durch  $MnH_2(MnO_3)_2$  u.  $CS_2$  durch  $C_2H_5ONa$  absorbiert wird. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. ([4] 12) 1117—24. Delft-Palestro.) DÜSING.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**J. Bougault und E. Cattelain**, *Eliminierung des Phosphations als Bleiphosphat in der Salzanalyse auf nassem Wege.* (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 1093—95. — C. 1932. I. 2208.) SCHÖNFELD.

**Zygmunt Perkowski**, *Trennung der Phosphorsäure von Calcium und Magnesium mit Hilfe von Ammoniummolybdat.*  $P_2O_5$  wird nach WOY gefällt. Das saure Filtrat wird zwecks Best. des Ca u. Mg vom Mo befreit. Das saure Filtrat wird mit  $NH_3$  bis zur Nd.-Bldg. versetzt,  $(NH_4)_2S$  hinzugefügt u. nach 15—20 Min. konz. HCl zugegeben. Der Nd. des Mo-Sulfids wird mit verd. HCl ausgewaschen u. das Mo- u. P-freie Filtrat eingeengt u. mit  $NH_4$ -Oxalat das Ca ausgefällt. Im Filtrat wird das Mg mit  $Na_2HPO_4$  u.  $NH_3$  ausgefällt u. schließlich als  $Mg_2P_2O_7$  gewogen. (Przemysl Chemiczny 16. 160—61. 1932. Warschau.) SCHÖNFELD.

**Mototarō Matsui, Tōkichi Noda und Seikichi Miyagi**, *Kontinuierliche Analysenmethode für Ammoniumsalzlösungen.* (Vgl. C. 1931. I. 1495.) Vff. kondensieren das aus kontinuierlich fließender  $NH_3$ -Lsg. mit einem konstanten  $O_2$ -Strom ausgetriebene Gas mit zutropfendem W. in einem Schlangenrohr u. bestimmen im Auffanggefäß die Leitfähigkeit der gebildeten Lsg. Es wird die Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung der Einstellung von der Gas- u. Fl.-Geschwindigkeit bestimmt. Zweckmäßig wird das Meßgefäß so klein u. eng wie möglich gewählt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 429—33 B. Sept. 1932. Tokyo, Univ., Coll. of Technol.) R. K. MÜLLER.

**G. Ericson und C. Benedicks**, *Kritische Untersuchung über die Anwendbarkeit der Vakuumextraktionsmethode zur Bestimmung von Sauerstoff in Eisen und Stahl.* Vff. prüfen die quantitative Ausbeute bei Zufuhr bekannter O-Mengen. Sie geben eine neue Versuchsanordnung an, die frühere Fehlerquellen vermeidet. In dieser neuen Form ist die Methode der Vakuumextraktion nicht nur für reine Fe-C-Legierungen als zuverlässig anzusehen, sondern auch für Spezialstäble. (Jernkontorets Annaler 115. 549—87. 1931. Stockholm, Metallograph. Inst.) WILLSTAEDT.

**J. E. Orlow**, *Eine Schnellmethode zur Analyse von Manganat-Permanganatmischungen*. Die Methode gestattet, in einem Gemisch von  $K_2MnO_4$ ,  $KMnO_4$ , koll.  $MnO_2$ ,  $KOH$  u.  $K_2CO_3$  alle Bestandteile einzeln zu bestimmen. Die Gesamtmenge des akt.  $O_2$  wird jodometr. ermittelt, die Gesamtalkalität acidimetr. mit alizarinsulfosaurem Na als Indicator, die Summe von  $KMnO_4 + K_2MnO_4$  durch Zentrifugieren der mit  $CaCl_2$ -Lsg. versetzten Fl. u. Best. des akt.  $O_2$  in der zentrifugierten Lsg. Das Verhältnis zwischen  $K_2MnO_4$  u.  $KMnO_4$  wird in der abzentrifugierten Lsg. colorimetr. bestimmt. Die Vergleichslsgg. bestehen aus Gemischen genau eingestellter alkal.  $K_2MnO_4$ - u.  $KMnO_4$ -Lsgg., von denen die letzteren bei jeder Unters. frisch hergestellt werden müssen. (Ztschr. analyt. Chem. 90. 35—38. 1932. Moskau, Chem.-Pharm. Forschungsinst.) ECKSTEIN.

**E. Kronmann**, *Zur analytischen Chemie des Rheniums*. Vf. beschreibt eine der von GEILMANN u. WEIBKE (C. 1931. II. 1605) beschriebenen ähnliche Apparatur zum Aufschluß Re-haltiger Mineralien u. zur Dest. des Re. Die Vorteile des App. bestehen 1. in der raschen u. vollständigen Zers. des gepulverten Materials u. der Möglichkeit, die flüchtigen Prodd. quantitativ aufzufangen; 2. in der vollständigeren Abtrennung des Re; 3. in der Möglichkeit, die Dest. mit nur geringen Fl.-Mengen auszuführen. Der App. besteht aus einem 3-l-Rundkolben (Dest.-Kolben), mit dem das besonders konstruierte Absorptionsgefäß fest u. doch elast. verbunden ist. (Ztschr. analyt. Chem. 90. 31—34. 1932. Moskau, Inst. für seltene Elemente.) ECKSTEIN.

**A. Wogrinz**, *Über die Bestimmung des Silbers in Lösungen von Kaliumsilbercyanid*. Vf. fällt das Ag aus der alkal. Lsg. mit Al-Bronze, löst das Metall in  $HNO_3$  u. titriert nach Zusatz von  $Fe(NH_4)(SO_4)_2$  mit 0,1-n.  $NH_4CNS$ -Lsg. Die Red. der mit Säure ausgefallenen Halogenide des Ag im  $H_2$ -Strom u. die Best. als Metall gibt zu hohe Werte. Auch in diesem Falle ist das Metall in  $HNO_3$  zu lösen u. nach einem der üblichen Verff. zu titrieren. (Ztschr. analyt. Chem. 89. 120—21. 1932. Wien.) ECKSTEIN.

**J. Guzmán**, *Makroelektroanalyse und rasche Trennung von Kupfer und Nickel*. Für die Makroelektroanalyse, worunter Vf. eine solche versteht, bei der  $>1$  g Metall abgeschieden wird, ist die Anwendung großer Elektroden u. hoher Stromstärken, also großer regulierbarer Widerstände erforderlich. Als Kathode verwendet Vf. engmaschiges Cu-Gewebe von 400 qcm Fläche auf einem rechteckigen Rahmen oder Fe, als Anode mit  $HNO_3$  passivierten Fe-Draht oder Cr-Stahldraht oder spiralförmigen Pt-Draht. Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie von 18 V, die mit einem Widerstand von Graphitpulver reguliert wird, Stromstärke 4—5 Amp., für Metallmengen zwischen 1 u. 2 g genügt unter diesen Bedingungen eine Elektrolysedauer von 30—40 Min. — Bei der Elektrolyse von Cu (mit  $HNO_3$ , D. 1,2, gel.) in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von  $(NH_4)_2SO_4$  werden sowohl mit Fe- wie mit Pt-Anode gute Ergebnisse erzielt, ebenso bei der Elektrolyse von Ni in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von  $NO_3^-$ . Cu wird auch in in salpetersaurer Lsg. (Pt-Anode) rasch u. vollständig niedergeschlagen. Bei gleichzeitiger Ggw. von Cu u. Ni wird zunächst Cu in salpetersaurer Lsg. mit Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$  innerhalb 25 Min. abgeschieden — Prüfung auf Cu-Freiheit mit  $NH_3$  oder mit  $K_4Fe(CN)_6$  in essigsaurer Lsg. — dann wird Ni in ammoniakal. Lsg. elektrolysiert. Vf. wendet das Verf. auch zur elektroanalyt. Best. von Co, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Sn, Sb u. Fe an. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 433—40. 15/6. 1932. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Ernst Tschopp und Emilio Tschopp**, *Über die Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu „Molybdänblau“ und über die quantitative Bestimmung von Phosphat- neben Silicat- und Arsenationen in der Biologie*. Es wird zunächst eine umfangreiche Literaturangabe über die Best. des Phosphations als Phosphormolybdänsäure — direkt oder colorimetr. — gemacht. Das colorimetr. Verf. beruht auf der Red. der Phosphormolybdänsäure zu „Molybdänblau“ mit Hilfe eines organ. Red.-Mittels. Vff. untersuchten eine große Anzahl solcher Red.-Mittel u. benutzten schließlich besonders das billige Monomethyl-p-aminophenolsulfat, das auch die Red., d. h. die Best. der Heteropolysäuren von Arsensäure u. Kieselsäure gestattet. In diesem Falle muß einmal mit Oxalsäure versetzt werden, da die Heteropolysäure der Molybdänoxalsäure weniger beständig ist als die Silicomolybdänsäure, andererseits wird durch reichlichen Zusatz von Bisulfat vor dem Molybdänsäurezusatz die Bldg. von Silico- bzw. Arsenmolybdänsäure verhindert. Auf diese Weise kann man sowohl die l.  $SiO_2$  neben Phosphat- u. Arsenationen, als auch das Phosphation neben  $SiO_2$  u. Arsenationen bestimmen. Die Best. des Phosphations in eiweißfreien Medien macht keine besonderen Schwierigkeiten, während zur Trennung der verschiedenen Phosphate in eiweißhaltigen Materialien



besondere von Vff. angegebene Verff. angewandt werden müssen. (Helv. chim. Acta 15. 793—809. 1/7. 1932. Basel, Biolog. Inst. d. „Ciba“, u. Buenos-Aires.) WOECKEL.

**B. S. Evans**, *Eine Methode, um Proben von Bleilegierungen zur Zinn- und Antimonbestimmung schnell in Lösung zu bringen*. Besonders zeitraubend bei der Analyse von Pb-Sn-Legierungen ist das Lösen der Proben. Es wird deshalb vorgeschlagen, ein Gemisch von  $\text{HClO}_4$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu benutzen. Das Verf. bei einer Pb-Sn-Legierung würde sich dann folgendermaßen gestalten: Das zerspannte Analysenmaterial wird in eine Flasche gebracht, auf die ein Kühler gesetzt werden kann. Dieser ist durch einen durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der mittels eines Gummischlauches mit einem 10 ccm  $\text{HCl}$  (1:1) enthaltenden MITSCHERLICH-Absorptionsrohr verbunden ist. In einem Becherglas werden 15 ccm  $\text{HClO}_4$  (60%ig.) u. 10 ccm sirupöser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  so lange erhitzt, bis dichte weiße Nebel entweichen. Nach einigem Abkühlen wird dieses Gemisch über das Analysenmaterial gegossen u. die Flasche sofort verschlossen. Bei einer Einwaage von etwa 2 g 10—15 Min. gekocht, bis alles in Lsg. ist. Nach dem Abkühlen wird alles mit etwas W. u. einem Gemisch von  $\text{HCl}$  (1:1) u.  $\text{SO}_2$ -Lsg. in einen Red.-Kolben gespült. Dann wird mit Na-Hypophosphit u. darauf mit  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. versetzt. Nach 15 Min. langem Kochen unter  $\text{CO}_2$ -Durchleiten u. nach Abkühlen wird in bekannter Weise titriert. Ist kein Sn, dagegen aber Sb anwesend, so kann man die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  fortlassen, desgleichen das U-Rohr mit der  $\text{HCl}$ . Der sich bildende weiße Nd. wird dann mit aufgesetztem Kühler unter Kochen in  $\text{HCl}$  gel., mittels  $\text{SO}_2$  reduziert u. nach kräftigem Kochen mit Bromat titriert. (Analyst 57. 554—59. Sept. 1932. Woolwich, Research Department.) WOECKEL.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**C. Griebel**, *Acetaldehyddampf als Fixierungsmittel für Catechingerbstoffe in der botanischen Histologie*. Bei der Unters. der Zus. des Inhalts der Gerbstoffidioblasten zeigte sich, daß man mit dampfförmigem Acetaldehyd innerhalb einiger Stunden die Koagulation des Inhalts der Gerbstoffidioblasten herbeizuführen vermag. Dasselbe gelingt auch mit anderen aliphath. Aldehyden, z. B. mit den Dämpfen von Formaldehyd, Isobutylaldehyd u. Acrolein. Weiter ergab sich, daß durch Behandeln mit Aldehyddämpfen alle Phloroglucin enthaltenden Gerbstoffe, also die Catechingerbstoffe im weiteren Sinne, am Ort ihres Vork. fixiert, während hierbei die reinen Gallusgerbstoffe nicht fixiert werden, wobei übrigens beiden Gerbstofftypen die Reaktionsfähigkeit gegen Fe-Salze erhalten bleibt. Bei den Anthocyanen konnte eine Fixierung mit Aldehyddampf nur dann beobachtet werden, wenn in den betreffenden Zellen zugleich ein Catechingerbstoff vorhanden war. (Ztschr. wiss. Mikroskopie 48. 466—73. März 1932. Berlin, Preuß. Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie.) DÜSING.

**Miklós Janicsek**, *Methode zur Bestimmung der Assimilationsstärke und deren Anwendung bei der Stärkebestimmung einiger Pflanzenblätter, mit besonderer Berücksichtigung der Gehaltsveränderung der Alkaloide*. 1. *Stärkebest.* Die Blätter werden durch Extraktion mit A. von den Farbstoffen u. reduzierenden Stoffen befreit; die zurückbleibende Stärke wird als Jodstärke colorimetr. bestimmt. Stammlsg. aus Weizenstärke. — 2. Der *Alkaloidgeh.* der Blätter von *Datura Stramonium* u. *D. metel* steigt nachts an, um tagsüber wieder zu sinken. Jedoch ist die Schwankung nur relativ: die bei Tageslicht gebildete Stärke löst sich nachts an, die entstandenen Zuckerlsgg. wandern aus den Blättern zu anderen Pflanzenteilen, wodurch eine Gewichtsabnahme der Blätter entsteht, was die relative Erhöhung des Alkaloidgeh. zur Folge haben kann. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 283—92. Aug. 1932. Budapest, Kgl. ungar. Heilpflanzenversuchsstat.) SAILER.

**Niroichi Doi**, *Über eine Mikromethode zur Bestimmung des wahren Zuckergehaltes im Blut*. Best. der Gesamtrhd. u. der Restrd. nach Vergären mit Hefe in 0,2 ccm Blut nach der Methode von HAGEDORN u. JENSEN, wobei jedoch die Enteiweißung nach FOLIN-WU vorgenommen wird. (Journ. Biochemistry 15. 427—38. Juli 1932. Kobe, Präfektur-Krankenhaus, Biochem. Lab.) PANTKE.

**Lt. Gschwind**, *Über „Urocit“, eine Mikroschnellmethode zur Harnuntersuchung*. Es werden Einwände gegen die Zuverlässigkeit der Harnunters. mit dem „Urocit“ benannten Harnanalysenbesteck gemacht. (Pharmac. Acta Helv. 6. 246—51.) SCHÖNF.

**Max Klingenuß** und **Marc Reinert**, *Die quantitative Bestimmung von Dialkylbarbitursäuren im Harn*. Isolierung von Dialkylbarbitursäuren gelingt vollständig u. einfacher, wenn man sie dem Harn bei schwach alkal. Rk. entzieht, als bei dem

älteren Verf. der Pb-Acetatfällung bei saurer Rk. Angabe der Arbeitsvorschrift, welche 10—100 mg pro l quantitativ zu isolieren u. identifizieren erlaubt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **165**. 416—19. 1932. Basel, Wiss. Labor. d. Fa. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.)  
 OPPENHEIMER.

**Justin-Mueller**, *Eiteriger Harn und Eiteralbumin*. Im eiter. Harnnd. wurden durch  $\text{NH}_3$  Krystalle von  $\text{NH}_4\text{-Mg-Phosphat}$  abgeschieden. Durch den  $\text{NH}_3$ -Zusatz wird ein großer Teil der Leukocyten zerstört. Nach Ansäuern mit Essigsäure werden die durch  $\text{NH}_3$  noch nicht zerstörten Leukocyten u. Mk. sichtbar. Die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  u. Essigsäure ist ein gutes Mittel zur Erkennung des Eiters u. Mk. Der Albumingeh. des eiter. Harns nimmt mit Fortschritt der Krankheit ab u. zeigt nicht mehr die Eigg. des patholog. Albumins. Das offenbar durch Hydrolyse modifizierte Albumin wird durch k. Essigsäure gefällt u. in der Wärme wieder gel. Schließlich zeigt der Harn nur noch eine schwache Biuretrk., während der (mengenmäßig abnehmende) Nd. eine starke Rk. zeigt. Ausführung der *Biuretrk.*: 2 ccm Fl. in 1 ccm NaOH (36/38 Bé) werden mit 10—15 Tropfen 0,5%ig.  $\text{CuSO}_4$  unterschichtet. An der Trennungsfläche erscheint eine Rosafärbung. Die Ggw. von Mg im Eiternd. ist wohl auf Absorption des Harn-Mg durch die Leukocyten zurückzuführen. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **14**. 478—82.)  
 SCHÖNFELD.

**L. W. Rising** und **E. V. Lynn**, *Toxikologischer Nachweis von Morphin und Cocain*. Entgegen der bisher geltenden Auffassung betonen Vff. die Haltbarkeit von Morphin u. Cocain in biol. Material. Die Ggw. der gebräuchlichen Konservierungsmittel stört die Analyse nicht. Vff. empfehlen als Konservierungsmittel „cavity fluid“ u. geben die Vorschrift an. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **21**. 334—37. April 1932.)  
 P. H. SCHULTZ.

**N. Zaharescu-Karaman** und **Zénobie Rosenthal**, *Zum Schwangerschaftsnachweis*. Die ASCHHEIM-ZONDEK-Rk. liefert ausgezeichnete Resultate. Sie ist besonders deutlich bei Injektion von 0,5 ccm Harn u. Ablesung nach 96 Stdn. (Compt. rend. Soc. Biol. **107**. 397. 3/6. 1932.)  
 WADEHN.

**H. Simonnet**, *Biologische Schwangerschaftsdiagnostik*. Es wird die Technik der Unters. des Sexualhormones für die biolog. Schwangerschaftsdiagnostik beschrieben. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **14**. 292—98. 340—51.)  
 SCHÖNFELD.

**A. Ionesco-Matiu** und **A. Popesco**, *Mercurimetrische Bestimmung einiger Arzneimittel*. (Bull. Sciences pharmacol. **38**. 71—76. — C. 1932. I. 1808.)  
 SCHÖNFELD.

**A. Ionesco-Matiu** und **A. Popesco**, *Bestimmung von Citraten, Salicylaten und Benzoaten nach der mercurimetrischen Methode*. (Bulet. Soc. Chim. Romania **13**. 11—16. — C. 1931. II. 3519.)  
 SCHÖNFELD.

**A. Ionesco-Matiu** und **A. Popesco**, *Bestimmung von Hypophosphiten und Arseniten nach der mercurimetrischen Methode*. (Bulet. Soc. Chim. Romania **13**. 17—22. — C. 1931. II. 91.)  
 SCHÖNFELD.

**Axel Hoffmann**, *Über den Unterschied zwischen Ferrum reductum und Ferrum pulveratum*. Nach den vorhandenen Angaben in den Pharmakopöen der verschiedenen Länder ist eine Beurteilung nur schwer möglich. Auf Grund eigener Verss. zeigt Vf., daß Bestst. des Totaleisens u. metall. Fe, sowie deren Differenz, mkr. Unterss., Vergleichung der Verbrennungsprodd. u. die Ausschüttelungsmethode nach SIEGERT (C. 1931. II. 3642) sowohl zur Unterscheidung, wie zum Nachweise von Verfälschungen geeignet sind. Tabellen, Abbildungen im Original. (Dansk Tidsskr. Farmaci **6**. 19—33. 1932. Kopenhagen, Pharm. Inst., Abt. f. organ. Chemic.)  
 E. MAYER.

**Arthur Osol**, *Eisenchloridtinktur*. Zur Best. von Ferrospuren in  $\text{FeCl}_3$ -Tinkturen werden je 5 ccm Tinktur mit 10 ccm W. + 2—3 Tropfen konz. HCl versetzt u. hierauf 0,05, 0,1, 0,15 usw. ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  hinzugefügt. Durch Zusatz von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wird festgestellt, welche Mindestmenge  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zur Oxydation des Fe<sup>+</sup> ausgereicht hat. Die  $\text{FeCl}_3$ -Tinkturen wurden nach der U. S. P. u. nach KRANTZ jr. (Bull. **38**. Sub-Committee Anorg. Chemicals Nr. 7. 1931) untersucht. Ausführung der Methode von KRANTZ: 5 ccm  $\text{FeCl}_3$ -Tinktur, 20 ccm W., 3 g KJ u. 3 ccm HCl werden mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. Beide Methoden liefern ident. Werte, wenn nur Spuren Ferro enthalten sind. Bei Ggw. größerer Ferromengen muß der Fe-Best. nach der Jodidmethode die Oxydation des Fe<sup>+</sup> vorangehen. In farblosem Glas wird  $\text{FeCl}_3$ -Tinktur durch Sonnenlicht reduziert; in braunen Flaschen findet keine Red. statt. Ebenso erfolgte Red. durch Ultraviolettbestrahlung. Wss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsgg. werden durch Ultraviolettbestrahlung nur schwach reduziert. (Amer. Journ. Pharmac. **103**. 638—43. Philadelphia.)  
 SCHÖNFELD.



**John C. Krantz jr. und C. Jelleff Carr**, *Bemerkung über die Titration von Borsäure*. Drei Methoden zur Titration von Borsäure werden auf ihre Eignung als Arzneibuchmethode untersucht. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 350—53. April 1932.) P. H. SCHULTZ.

**E. Rupp und G. Hamann**, *Gehaltsbestimmung von Jodkaliumsalbe*. 2 g Salbe werden mit 10 ccm W. versetzt u. die Salbe über kleiner Flamme geschmolzen. Nach Erkalten wird filtriert, der Fettkuchen nochmals nach Zugabe von 5 g W. geschmolzen, das Fett mit W. abgespült. Zum wss. Filtrat gibt man 5 ccm  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., DAB., löst nach 2-std. Stehen das J in 10 ccm Chlf. u. titriert sodann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. 2 g Salbe sollen nicht über 12,6 u. nicht unter 11,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat erfordern. Vereinfachte Methode: 2,5 g Salbe u. 24,5 g W. werden bis zum Durchschmelzen erwärmt, nach Erkalten 20 g des W.-Extraktes durch ein Watteflöckchen in einen Kolben hineingewogen, 6,5 g  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. zugekocht u. wie oben weiter verfahren. Zur Best. des Mindest-KJ-Geh. eignet sich folgende colorimetr. Prüfung: 2 g Salbe + 100 g W. werden bis zum Schmelzen erwärmt, nach Erkalten 50 g wss. Lsg. im Colorimeterglas mit 2 g KBr, 0,05 g  $\text{NaNO}_2$  u. 2—3 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeschüttelt u. zu 100 aufgefüllt. Die Jodfarbe darf nicht heller sein, als die einer ebenso behandelten Lsg. von 0,095 g KJ. Das  $\text{FeCl}_3$  ist völlig chlorid- u. bromidfrei. (Apoth.-Ztg. 46. 1642—43. Breslau, Univ.) SCHÖNFELD.

**G. R. A. Short**, *Die Wertbestimmung von Drogen, die ätherische Öle liefern*. Man übergießt die Drogen in einem Fraktionierkolben mit W. u. dest. aus der oberen Öffnung in einen mit Ablaufbahn versehenen Vorstoß, der mit W. u. 5 ccm PAc. beschickt ist. Der Vorstoß hat kurz über dem Hahn einen seitlichen Ansatz, der mit dem Ansatzrohr des Kolbens verbunden ist, so daß das übergehende W. in den Kolben zurückfließt. Man kommt so mit einem Minimum an PAc. aus, dessen Vertreibung sonst stets erhebliche Verluste an äther. Öl bedingt. Genaue Beschreibung u. Abbildung im Original. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 444—50.) HERTER.

**Lad. Ekkert**, *Beitrag zu den Reaktionen des Tropacocains*. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 340—41. 2/6. 1932. — C. 1932. I. 2746.) SAILER.

**Lad. Ekkert**, *Beitrag zu den Reaktionen des Istizins und der Chrysophansäure*. Farbenrkk. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + W.,  $\text{SbCl}_5$  bzw. p-Dimethylamidobenzaldehyd +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Pharmaz. Zentralhalle 73. 486—87. 4/8. 1932. Budapest, Univ.) SAILER.

**Lad. Ekkert**, *Beitrag zu den Reaktionen des Veronals, Luminals, Atophans und Novatophans*. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 487—88. 4/8. 1932. — C. 1932. II. 1484.) SAILER.

**Lad. Ekkert**, *Beitrag zu den Reaktionen einiger Guajacolpräparate*. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 504—05. 11/8. 1932. — C. 1932. II. 1484.) SAILER.

**P. A. W. Self und C. E. Corfield**, *Die Wertbestimmung der China-Galenica, die für die britische Pharmakopoe vorgeschlagen sind*. Vorschriften zur Best. der Gesamtalkaloide in den China-Galenicis nach den Vorschlägen für die neue brit. Pharmakopoe durch Ausschütteln mit Chlf. Bei genauer Innehaltung der Vorschriften entstehen keine Emulsionen. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 335—39.) HERTER.

**V. Brustier und Pierre Domergue**, *Über die Bestimmung des Chinins in Pillen mit Bindemitteln*. Da polarimetr. u. gravimetr. Best.-Methoden des Chinins ungenügende Resultate lieferten, wird die Säure des Chininsalzes ermittelt. Die Pillen werden mit überschüssigem reinem MgO u. 20%ig.  $\text{MgNO}_3$ -Lsg. zerrieben u. die Mischung zur Trockne verdampft. Nach dem Veraschen wird der Rückstand mit w. W. erschöpfend extrahiert u. in dem Filtrat Cl' nach VOLHARD bzw.  $\text{SO}_4$  als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Die Ergebnisse sind gut. (Journ. Pharm. Chim. [8] 16 (124). 112—15. 1/8. 1932.) ERLB.

**L. A. Haddock und Norman Evers**, *Die Bestimmung von Strychnin in Eastons Sirup*. Die Methode von EVERS (C. 1922. IV. 657) zur Trennung von Strychnin u. Chinin durch Ausschütteln mit Chlf. in salzsaure Lsg. wird dadurch verbessert, daß die Lsg. nur 0,5-n. an HCl gemacht u. gleichzeitig halb mit NaCl gesätt. wird. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 4. 314—19.) HERTER.

**C. Risch**, *Wertbestimmung der Tinctura Valerianae mittels Diaphanometrie*. (Vgl. C. 1932. I. 3207.) Einzelheiten der Methodik u. der Ergebnisse der umfangreichen Unterss. im Original. (Pharmaz. Ztg. 77. 616—17. 638—41. 18/6. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**Ludwig Ebert und Ernst Waldschmidt**, Deutschland, *Analysenmethode*. Zur Best. des Geh. eines Stoffes in einer Mischung mit Hilfe der DE. mißt man die Differenz der DE. zwischen einem homogenen Lösungsm. einerseits u. der mit diesem Lösungsm.

versetzten zu untersuchenden Substanz andererseits. (F. P. 727 584 vom 28/11. 1931, ausg. 20/7. 1932. D. Prior. 28/11. 1930.) GEISZLER.

**Carl Christian Höffer**, Berlin, *Verfahren und Einrichtung zum Messen des Widerstandes von Elektrolyten* unter Verwendung von vier Elektroden, von denen zwei zur Stromzuführung u. zwei als Spannungsanoden dienen, dad. gek., daß die Elektroden mit einem an sich bekannten, die Elektroden umgebenden durchbrochenen Leiter mechan. starr verbunden sind, u. daß die Spannung an den Spannungssonden durch Kompensation gemessen wird. — Ohne Verwendung eines besonderen Abfüllgefäßes zur Messung der Leitfähigkeit der Lauge ist es möglich, die Best. in beliebigen Gefäßen mit hoher Genauigkeit vorzunehmen. (D. R. P. 549 980 Kl. 21e vom 30/10. 1928, ausg. 9/5. 1932.) GEISZLER.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Otto Hardung**, *Gärungskohlensäure und Trockeneis*. Verwertung der CO<sub>2</sub> von Brauereien nach dem Verf. der MASCHINENFABRIK ESSLINGEN, Herst., Eigg. u. Verwendung von Trockeneis. (Engin. Progress 13. 217—20. Okt. 1932. Berlin.) R.K.M.

**Commercial Solvents Corp.**, Terre Haute, übert. von: **William J. Edmonds**, Terre Haute, *Lagern von flüssiger Kohlensäure*. Die fl. CO<sub>2</sub> ist in einem von einem ebenfalls druckfesten Gefäß umgebenen Behälter untergebracht. Der Zwischenraum zwischen den beiden Behältern ist mit porigem Isolationsmaterial, wie Kork o. dgl., ausgefüllt. In letzterem ist eine den inneren Druckbehälter umgebende Rohrschlinge eingelagert, durch welche die entweichenden CO<sub>2</sub>-Gase strömen u. dabei erwärmt werden, so daß eine Bldg. von fester CO<sub>2</sub> bei der Expansion auf atmosphär. Druck nicht eintritt. Statt durch die Rohrleitung kann das Gas unmittelbar durch den Zwischenraum der beiden Behälter geleitet werden. In der Rohrschlinge nimmt das Gas eine Temp. von ca. 20—30° an. Durch die Verdampfung wird die fl. CO<sub>2</sub> stets auf einer solchen niedrigen Temp. gehalten, wie sie dem Kp. bei dem in Frage kommenden Druck entspricht. Zweckmäßig wird der Innenbehälter vor der Füllung auf ca. —25° F gekühlt, die Temp. der fl. CO<sub>2</sub> bei einem Druck von 200 Pfund. In gleicher Weise können auch andere Gase, wie NH<sub>3</sub>, Methan u. Äthan, gelagert werden. (A. P. 1 876 047 vom 18/7. 1928, ausg. 6/9. 1932.) DREWS.

**Dryice Corp. of America**, New York, übert. von: **Charles L. Jones**, Pittsburgh, *Verfestigen von Kohlensäure*. Der für die Verfestigung benutzte App. soll einem inneren Druck von über 75 Pfund je Quadratzoll widerstehen. Das Verf. selbst wird so durchgeführt, daß die fl. CO<sub>2</sub> in den Behälter gegen einen über 75 Pfund je Quadratzoll betragenden Druck eingeführt wird. Alsdann wird zur Verminderung des Druckes entlüftet, so daß die Fl. beim Tripelpunkt zum Sieden kommt u. hierbei teilweise kristallisiert. (A. P. 1 877 180 vom 13/3. 1929, ausg. 13/9. 1932.) DREWS.

**Hj. Sandholm**, Oslo, *Reinigen und Anfeuchten von Luft und Gasen*. Das hierzu verwendete Filter besteht aus Gummischwamm. (N. P. 47 313 vom 15/8. 1927, ausg. 28/12. 1931.) DREWS.

**Harvel Corp.**, Newark, N. J., übert. von: **Mortimer T. Harvey**, East Orange, N. J., *Regelung des Feuchtigkeitsgehaltes in Tabakblättern u. a. Stoffen, wie Zucker, Nahrungsmittel, Celluloid, Kautschuk*, unter Verwendung von bei 200—300° F entwässertem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in Pulverform u. durch Zusatz von W. (A. P. 1 874 989 vom 9/5. 1930, ausg. 30/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Edward Metcalfe-Shaw**, San Diego County., Californien, V. St. A., *Verfahren zum Eindampfen einer Flüssigkeit* in dünner Schicht auf Heizflächen, bei dem Fl. oder halbste M. derart über die Fläche geführt wird, daß sie von Schaufeln oder Schabern gleichzeitig an mehreren Stellen erfaßt u. auf benachbarte, beim Vorhergehenden Arbeitsgang freigelegte Stellen der Heizfläche gelangt. Es sollen Fl. u. Gemische von Salbenkonsistenz für Zwecke der Verdampfung, Dest., Eindickung behandelt werden. (D. R. P. 555 076 Kl. 12 a vom 4/12. 1929, ausg. 21/7. 1932.) JOHOW.

**Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges.**, Mainz (Erfinder: **Erich Kächler**, Budenheim), *Verfahren zum Eindampfen von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß kon. gestaltete Drehrohre verwendet werden, deren erweiterte Enden an den Eintrittsstellen für die Heizgase oder Heizflammen liegen. (D. R. P. 555 805 Kl. 12 a vom 12/9. 1930, ausg. 28/7. 1932. Zus. zu D. R. P. 553 814; C. 1932. II. 1211.) JOHOW.



**Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges.**, Mainz (Erfinder: **Erich Küchler**), Verfahren zum Eindampfen von Flüssigkeiten unter Verwendung von Drehrohrverdampfern, die aus zwei selbständig angetriebenen Verdampfperteiien bestehen, von denen das an der Eintrittsseite der Heizflammen u. Heizgase gelegene Verdampfperteil einen wesentlich größeren Durchmesser besitzt, als das an der entgegengesetzten Seite liegende Verdampferrohr. (D. R. P. 558 637 Kl. 12 a vom 12/9. 1930, ausg. 9/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 553 814; C. 1932. II. 1211.) JOHOW.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, (Erfinder: **Wilhelm Gumz**, Berlin), Verfahren zur Durchführung eines reinen Dampfkraftprozesses in Kraftanlagen, insbesondere ortsbeweglichen Kraftanlagen, z. B. Lokomotiven mit Stoffen, deren Wärmeinhalt bei jedem Druck kleiner ist als der von Wasserdampf von entsprechendem Druck, dad. gek., daß als umlaufendes Arbeitsmittel diejenigen Homologen des Benzols dienen, deren Festpunkt unter 0° liegt, z. B. *Toluol*, *Benzol*. Ein Teil des nach Arbeitsleistung kondensierten Arbeitsmittels dient als Heizmittel für den Dampferzeuger. (D. R. P. 553 163 Kl. 46 d vom 7/8. 1926, ausg. 22/6. 1932.) JOHOW.

**Schmidt'sche Heißdampf G. m. b. H.**, Kassel-Wilhelmshöhe (Erfinder: **Charles W. Gordon**, Pleasantville, New York, V. St. A.), Verfahren zur mehrstufigen Zwischenüberhitzung von Arbeitsdampf mittels Heizdampf, dad. gek., daß in der ersten Stufe hochgespannter kondensierender Wasserdampf in gesätt. oder überhitztem Zustand Verwendung findet u. in der darauffolgenden Stufe der kondensierende Dampf eines das Phenyl Radikal  $C_{10}H_7$  enthaltenden Stoffes, also beispielsweise *Diphenyl* oder *Diphenyloxyd*; während im Falle einer noch weiteren Stufe kondensierender Dampf von Quecksilber benutzt wird. (D. R. P. 558 475 Kl. 14 h vom 20/7. 1930, ausg. 7/9. 1932. A. Prior. 2/8. 1929.) JOHOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Manfred Dunkel**, Köln-Lindenthal, und **Ernst Roell**, Ludwigshafen), Wärmeträger zur Erzeugung von hohen Temperaturen und zum Betrieb von Dampfkraftmaschinen, die Stoffe vom Typus des *Diphenyls* enthalten, gek. durch die Verwendung halogenierter Deriv. mehrkerniger Kohlenwasserstoffe im Gemisch, z. B. *Chlordiphenyl*. (D. R. P. 554 875 Kl. 12 a vom 15/1. 1931, ausg. 18/7. 1932. Zus. zu D. R. P. 548 981. C. 1932. I. 3476) JOHOW.

**Peter Schlumbohm**, Berlin, Kälte-träger für den Betrieb von Kühleinrichtungen, bei denen ein Kälte-träger im Kreislauf verdampft und kondensiert wird, dad. gek., daß der Kp. des Kälte-trägers oberhalb von etwa +60° u. daß der E. des Kälte-trägers unterhalb von -80° liegt. Verwendung von *Äthylalkohol* als Kälte-träger. (D. R. P. 550 116 Kl. 12 a vom 2/10. 1929, ausg. 9/5. 1932.) JOHOW.

**Gustav Erdbrügger**, Bad Oeynhauscn, und **Fritz Schiemann**, Hannover, Frostschutzmittel bzw. Auftaumittel zum Schutze von Metallen, bestehend aus einem Gemisch von gereinigtem u. zerkleinertem Carnallit mit Mineralöl. (D. R. P. 559 401 Kl. 22 g vom 22/1. 1929, ausg. 20/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**Hugo Stoltzenberg**, Schutzanzüge gegen Benetzung mit Hautgiften. Beschreibung von Schutzanzügen für Totalschutz des Körpers gegen Lost. (Chem.-Ztg. 56. 751—52. 21/9. 1932. Hamburg.) HELLRIEGEL.

**Seyffardt**, Die unbrennbaren Lösungsmittel (*Asordin*, *Tetra* und *Tri*). Die unbrennbaren Lösungsm. *Trichloräthylcn*, *Tetrachlorkohlenstoff* u. *Asordin* (I. G. FARBEN-INDUSTRIE) vom Standpunkt der Gewerbehygiene. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 457 bis 458. 21/9. 1932.) FRIEDEMANN.

**Lucien Leroux**, Der persönliche Schutz durch die Gasmasken. Zusammenfassende Beschreibung der verschiedenen Atemschutzgeräte, ihrer Wrkg.-Weise u. ihrer Anwendung in Krieg u. Frieden. (Rev. gén. Sciences pures appl. 43. 457—77. August 1932.) HELLRIEGEL.

**J. Behn Nielsen**, Das Verhalten der Gasmaskenkohle gegenüber Phosgen und Chlor. Verss. zur Best. des Einflusses, den Kohle- u. Luftfeuchtigkeit, Gaskonz. u. Kohle-menge auf die Adsorptionsfähigkeit von Kohle gegenüber einem Phosgen- bzw. Chlor-luftstrom haben, führen zu folgenden Feststellungen: Bei Berührung mit Kohle wird Phosgen durch vorhandene Feuchtigkeit unter Bldg. von HCl hydrolysiert. Die verschiedenen Konz. entsprechenden Phosgenkapazitäten ändern sich bei trockener Kohle u. trockener Luft nach der Formel FREUNDLICHs. Bei trockener Kohle u.

Luft, die Feuchtigkeit im Unterschuß enthält, konnte eine hydrolysierende, eine HCl u. eine  $\text{COCl}_2$  sorbierende Kohleschicht nachgewiesen werden. Die Resistenzzeit der Kohle wächst mit steigender Kohlefeuchtigkeit, weil das W. gebildete HCl auflöst. Bei niedrigen Kohlefeuchtigkeiten wird die Kohleschicht zuerst von HCl, bei hohen zuerst von  $\text{COCl}_2$  durchbrochen. Trockene Kohle erreicht bei niederen  $\text{COCl}_2$ -Konz. u. großen Feuchtigkeitsgehh. der Luft verhältnismäßig große Resistenzzeiten, weil die Kohle dann mehr Zeit zur Feuchtigkeitsaufnahme hat als bei hohen  $\text{COCl}_2$ -Konz. — Die Hydrolyse des  $\text{Cl}_2$  verläuft bis zur Ausbildung eines von Temp.,  $\text{Cl}_2$ -Konz. u. Luftfeuchtigkeit abhängigen Gleichgewichtszustands. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit ist für die Abhängigkeit der Kapazität von der  $\text{Cl}_2$ -Konz. die Adsorptionsisotherme gültig. Durch geringe Mengen Feuchtigkeit im  $\text{Cl}_2$ -Luftstrom wird die Aufnahmefähigkeit u. Resistenzzeit der Kohle für  $\text{Cl}_2$  gesteigert. Die Schicht wird zunächst von HCl u. erst später von  $\text{Cl}_2$  durchbrochen. Bei hoher Kohlefeuchtigkeit tritt der Durchbruch von  $\text{Cl}_2$  u. HCl ungefähr gleichzeitig ein. Manche Kohlesorten zeigen ein nur kleines Hydrolysevermögen; die Resistenzzeit dieser Kohlearten ist nur in geringem Umfang von Feuchtigkeitsgeh. der Kohle abhängig. Zwischen Hydrolysevermögen u. Kapazität besteht keine Gesetzmäßigkeit. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 27. 136—39. 170—73. 208—11. 244—48. 280—84. Aug. 1932.) F. BECKER.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Herstellung von für Atemapparate geeigneten Sauerstoffpräparaten*. Den verwendeten Alkalisuperoxyden werden geringe Mengen von W. einverleibt. Die Superoxyde werden frühestens nach der Zuführung des W. einem Preßdruck von mindestens 50 kg/qcm unterworfen. Die Zuführung des W. kann auch mit Hilfe krystallwasserhaltiger Salze erfolgen. In diesem Falle werden die Massen erwärmt. Das Pressen erfolgt dann vor dem Erwärmen. (Hierzu vgl. E. P. 280 554; C. 1928. I. 1447.) (Schwz. P. 153 814 vom 12/12. 1930, ausg. 16/6. 1932. D. Prior. 30/12. 1929.) DREWS.

**Roland Grassberger** und **Alfred Luszczak**, Die Verhütung von Unfällen im Betriebe von Schwefelbädern auf Grundlage e. an d. Gericht erstatteten Gutachtens. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1932. (82 S.) gr. 8°. = Abhandlungen aus d. Gesamtgebiete d. Hygiene. H. 11. M. 3.60.

### III. Elektrotechnik.

**M. C. Holmes**, *Allgemeine Theorie über den Einfluß von Inhomogenitäten auf den Spannungszusammenbruch von Isolationssystemen*. Theoret. Behandlung von hintereinander u. parallel geschalteten Isolationssystemen. (Journ. Franklin. Inst. 213. 57—61. Jan. 1932. Morgantown, W. Va., West Virginia Univ.) DÜSING.

**Dean Harvey**, *Prüfung von Papier für elektrische Isolierung*. (Electric Journ. 29. 417—19. Sept. 1932.) LESZYNSKI.

**Krebs & Co. G. m. b. H.**, Berlin, *Zelle für Schmelzflußelektrolysen*, besonders für NaOH u. KOH, gek. durch eine mit einer Heizvorr. versehene Kathode. — Ein Erstarren der Schmelze zwischen Anode u. Kathode bei Betriebsunterbrechungen wird vermieden. (D. R. P. 556 103 Kl. 40 c vom 10/5. 1930, ausg. 2/8. 1932.) GEISZLER.

**Globar Corp.**, Niagara Falls, N. Y., übert. von: **Akt.-Ges. Kummeler & Matter** und **Ferdinand Eichenberger**, Aarau, Schweiz, *Elektrisches Widerstandselement*, erhalten aus einem Formstück, das im wesentlichen aus  $\text{SiC}_2$  besteht u. daneben ein Prod. enthält, das aus  $\text{SiC}_2$  u. elementarem Si besteht. Letzteres ist durch Erhitzen von  $\text{SiC}_2$  in Si-Dampf bei 3000° erhalten worden. (Can. Pat. 295 375 vom 9/8. 1923, ausg. 3/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Globar Corp.**, Niagara Falls, N. Y., übert. von: **Akt.-Ges. Kummeler & Matter** und **Ferdinand Eichenberger**, Aarau, Schweiz, *Elektrisches Widerstandselement*, bestehend aus  $\text{SiC}_2$ , dessen Enden metall. Silicium u. daher eine erhöhte Leitfähigkeit besitzen. Zunächst wird ein Formstück aus metall. Silicium hergestellt, das in Ggw. von Kohle erhitzt wird. Nachher werden die Enden auf etwa 2200° erhitzt, z. B. durch Erzeugung von Lichtbogen. (Can. P. 295 376 vom 4/6. 1925, ausg. 3/12. 1929.) M. F. M.

**Globar Corp.**, Niagara Falls, New York, übert. von: **Akt.-Ges. Kummeler & Matter** und **Ferdinand Eichenberger**, Aarau, Schweiz, *Elektrisches Widerstands-*



*element*, erhalten aus SiC<sub>2</sub> durch Umwandlung ganz oder teilweise in metall. Si oder Legierungen desselben. Formstücke aus SiC<sub>2</sub> werden in einem Gemisch von Sand, Holzkohle u. geeigneten Metallen oder Metalloxyden auf eine so hohe Temp. u. solange erhitzt, bis das SiC<sub>2</sub> ganz oder teilweise in Si u. C zerlegt ist. (Can. P. 295 377 vom 4/6. 1925, ausg. 3/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Dow Chemical Co.**, Midland, Mich., übert. von: **Ralph M. Hunter**, und **Louis E. Ward**, Midland, *Behandlung von Kohle- oder Graphitelektroden für die Elektrolyse* von wss. Lsgg., besonders von NaCl-Lsgg. zur Herst. von NaOH u. Cl<sub>2</sub>. Die Elektroden werden mit einem trocknenden Öl, wie Chinaholzöl, getränkt u. mit trockenem Cl<sub>2</sub> behandelt. Ein Eindringen des Elektrolyten in die Elektrodenmasse soll verhindert werden. (A. P. 1 868 206 vom 16/6. 1930, ausg. 19/7. 1932.) GEISZLER.

**Canadian Westinghouse Co., Ltd.**, Hamilton, übert. von: **Malcolm N. Rich**, East Orange, *Herstellung eines Wolframdrahtes von gleichmäßigem Querschnitt*. Von der Oberfläche des Drahtes werden zunächst sämtliche Verunreinigungen, wie C, Carbide, Oxyde o. dgl., entfernt. Alsdann folgt erneutes Ziehen des Drahtes u. erneute Beseitigung der Verunreinigungen. (Can. P. 294 704 vom 15/10. 1926, ausg. 12/11. 1929.) DREWS.

**Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Marcello Pirani** und **Adolf Fehse**, Berlin), *Verfahren zum gasdichten Verbinden von Quarz- oder Glaskörpern mit Metallkörpern*, dad. gek., daß aus pulverförmigem Quarz oder Glas u. pulverförmigem Metall durch geeignetes Mischen, Übereinanderschichten u. Pressen ein Pulverpreßkörper hergestellt wird, der sich von einem Ende bis zum anderen Ende allmählich oder stufenweise vom reinen Quarz oder Glas zum reinen Metall ändert, u. daß dieser Pulverpreßkörper dann durch Temp.-Erhöhung in einen gasdichten Sinterkörper oder zementierten Sinterkörper verwandelt wird, worauf endlich am einen Sinterkörperende der Quarz- oder Glaskörper angeschmolzen u. am anderen Sinterende der Metallkörper in beliebiger bekannter Weise angebracht werden kann. Zweckmäßig wird das geschichtete Pulvergemisch oder auch das bereits vorgepreßte Pulvergemisch gleichzeitig gepreßt u. erhitzt. Dazu 3 Abb. von Verbindungskörpern aus Quarz u. Mo. (D. R. P. 557 205 Kl. 32 b vom 1/7. 1931, ausg. 19/8. 1932.) EBEN.

**Patent Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, und **General Electric Co. Ltd.**, London (Erfinder: **Marcello Pirani**, Berlin), *Leuchtröhre*. Zur Ergänzung der beim Betrieb der Röhre verbrauchten Füllgase verbindet man die Röhre mit einem Gasbehälter, aus dem das Füllgas durch ein Ventil, das durch den Röhrenstrom gesteuert wird, in die Röhre strömt. Das Ventil besteht aus einer mit einer Platte aus elast. Stoff, z. B. Gummi, verschließbaren Capillare, die sich an ihrem anderen Ende zu einem Trichter erweitert, dessen Rand an der Innenwand des Verbindungsrohres zwischen Leuchtröhre u. Gasbehälter angeschmolzen ist. Die Platte wird durch einen Bimetallstreifen gehalten, der mit einem Heizdraht umwunden ist. Wenn sich infolge des Verbrauchs an Füllgas die Stromaufnahme der Leuchtröhre ändert, dann fließt Strom durch den Heizdraht. Durch die Erwärmung biegt sich der Bimetallstreifen u. hebt die Verschlußplatte der Capillare ab, so daß Gas aus dem Behälter in die Röhre strömen kann. Wenn genügend Gas in der Röhre vorhanden ist u. n. Stromverhältnisse wieder hergestellt sind, dann wird der Strom zur Heizspirale des Bimetallstreifens wieder unterbrochen. Der Streifen kühlt ab, biegt sich gerade u. verschließt die Capillare wieder. (Aust. P. 4672/1931 vom 26/10. 1931, ausg. 17/3. 1932.) GEISZLER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Franz Michel Penning**, Eindhoven, Holland), *Verfahren zur Beeinflussung des Stromes oder der Spannung in einem elektrischen Stromkreis mittels Bestrahlung einer in dem Stromkreis liegenden, mit einem Gas, das metastabile Atome bilden kann, gefüllten Entladungsröhre*, dad. gek., daß die mit einem geringen Zusatz eines anderen durch metastabile Atome des Hauptgases ionisierbaren Gases verschene Entladungsstrecke der Entladungsröhre mit Licht von derartiger Wellenlänge, das durch die in metastabilem Zustande befindlichen Atome des Hauptgases adsorbiert werden kann, u. von derartiger Intensität bestrahlt wird, daß die Ionisation des Zusatzgases u. somit die Leitfähigkeit der Gasstrecke herabgesetzt wird. Als Hauptgas wird z. B. reines Neon, als Zusatzgas eine kleine Argonmenge verwendet. — Werden die Atome des Hauptgases durch Licht getroffen, so werden sie in einen nicht metastabilen Zustand von höherer Energie übergeführt. In diesem Zustand ist die Lebensdauer dieser Atome so kurz, daß die Möglich-

keit eines Zusammenstoßes mit einem Atom der Beimischung überaus klein ist. Daher verringert sich sofort die Ionisierung in der Röhre u. damit der Entladungsstrom. Ebenso wird infolge von Bestrahlung die Durchschlagsspannung einer Entladungsröhre mit der erwähnten Gasmischung erhöht. Da das Maß, in dem der Strom herabgesetzt bzw. die Durchschlagsspannung erhöht wird, vom Wesen der Lichtschwankungen abhängt, hat man in den Strom- bzw. den Spannungsveränderungen ein Mittel, um die Lichtschwankungen zu registrieren oder anderswo wieder zu erzeugen. (D. R. P. 557 630 Kl. 21 g vom 20/4. 1928, ausg. 25/8. 1932. N. Prior. 29/3. 1928.) HEINRICHS.

## V. Anorganische Industrie.

**Mototarō Matsui und Hirono Katō**, *Über den Kammerprozeß*. 23. *Physikalische und mechanische Proben an Bleiblechen*. (22. vgl. C. 1931. I. 3494.) Vff. bestimmen Dicke, D., Härte, Zugfestigkeit (auch nach Wärmebehandlung bei 100°), F. u. den Beginn der plötzlichen Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  (252—300°) bei einigen Pb-Blechen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 304—06 B. Juli 1932.) R. K. MÜLLER.

**Mototarō Matsui und Hirono Katō**, *Über den Kammerprozeß*. 24. *Korrosionsprüfung an Bleiblech mit Schwefelsäure*. (23. vgl. vorst. Ref.) Bericht über Korrosionsverss. an einigen Pb-Proben mit k. u. h.  $H_2SO_4$ , nitrosor  $H_2SO_4$  u. nitrosen Gasen zwischen Pb-Kammer u. GAY-LUSSAC-Turm. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 307—08 B. Juli 1932. Tokyo, Univ., Coll. of Technol.) R. K. MÜLLER.

**A. E. Korvezee**, *Die Katalyse des Deaconprozesses*. (Vgl. C. 1932. I. 483.)  $CuCl_2$  ist bei den Temp. des DEACON-Verf. in Ggw. einer im Gleichgewicht befindlichen Mischung von  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$  u.  $H_2O$  beständig, wenn kein zu hoher Überschuß an  $HCl$  oder  $O_2$  vorliegt. Bei Annäherung der Gaszus. an ein Gemisch von  $HCl$  u.  $H_2O$  wird neben dem im Gleichgewicht befindlichen Gas eine fl. Phase erreicht u. zwar um so rascher, je höher die Temp. u. je niedriger der Druck ist. Bei geringen Mengen  $Cl_2$  im Ausgangsgas wird das Gebiet des  $Cu_2OCl_2$  oder sogar des  $CuO$  erreicht. Vf. untersucht die in Ggw. verschiedener Gasgemische von 0,5 at Druck stabilen Phasen;  $O_2$  wandelt  $CuCl_2$  in  $Cu_2OCl_2$  um,  $HCl$  bewirkt die Umwandlung von  $Cu_2OCl_2$  in  $CuCl_2$  u.  $H_2O$ ,  $H_2O$  kann mit  $CuCl_2$  unter Bldg. von  $Cu_2OCl_2$  u.  $HCl$  oder  $CuCl$ ,  $O_2$  u.  $HCl$  reagieren,  $CuCl_2$  wird zers. in  $CuCl$  u.  $Cl_2$  u.  $CuCl$  kann von  $O_2$  wieder oxydiert werden. Es ergibt sich, daß der DEACON-Prozeß, je nach der Zus. der Gase, entweder auf der Bldg. von Zwischenverb. oder auf der Überlagerung verschiedener Rkk. beruht; in letzterem Falle wäre die Krystalloberfläche der eigentlich katalyt. wirksame Faktor; es folgt aber aus der Ähnlichkeit der chem. Eigg. der katalyt. wirksamen Stoffe ( $CuCl_2$ ,  $MgCl_2$ , Chloride der seltenen Erden), daß es sich um chem. Katalyse, also eine Katalyse mit Zwischenverb. handelt. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 815—34. 15/7. 1932. Delft, Techn. Hochsch., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**Sojiro Oka**, *Die Krystalle von Ammoniumsulfat und ihre hygroskopischen Eigenschaften*. Vf. untersucht 11 Proben techn.  $(NH_4)_2SO_4$ -Krystalle verschiedener Form, die in der Hygroskopizität keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Bei in Ggw. verschiedener Mengen  $H_2SO_4$  dargestellten  $(NH_4)_2SO_4$ -Krystallen nimmt die Hygroskopizität mit dem Säuregeh. zu. Größe u. Gestalt der Krystalle sind ohne Wrkg. auf die Hygroskopizität. Durch Ggw. von Fremddionen ( $Al^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ) wird das Krystallwachstum nicht beeinflußt. Bei einer relativen Feuchtigkeit von 73% sind nur Krystalle von hohem Säuregeh. hygroskop., bei 83 u. 92% dagegen alle Krystalle. Es ergibt sich, daß Hygroskopizität u. Backen beim Lagern in n. Fällen nur von der relativen Feuchtigkeit abhängen. Vf. zeigt mit einer graph. Darst., unter welchen Verhältnissen in verschiedenen Gegenden Japans Hygroskopizität zu erwarten ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 385 B—86 B. Aug. 1932. Tokyo, Techn. Lab.) R. K. MÜLLER.

**Alfred Rieche**, Erlangen, *Haltbarmachung von Wasserstoffsperoxyd- oder anderen akt. Sauerstoff enthaltenden Lösungen*, 1. dad. gek., daß man 0,01—10% (berechnet auf 100%ig.  $H_2O_2$ ) von solchen in W. l. Verb. zusetzt, die frei von arom. gebundenem Hydroxyl sind u. ätherartig gebundenen  $O_2$  enthalten. — 2. dad. gek., daß Mischungen ätherartiger Verb. verwendet werden. — 3. dad. gek., daß man andere Stabilisatoren in Gemeinschaft mit ätherartigen Verb. verwendet. — Geeignete Stoffe sind *Diäthyläther* u. seine Homologen, sowie *Alkyläther* mit Oxygruppen, ferner einfach u. mehrfach alkylierte oder arylierte höhere u. mehrwertige *Alkohole*, welche z. T. auch acyliert



sein können. Hierher gehören auch die Äther des *Glykols*, *Acetylglykols*, *Glycerins* u. der Kohlenhydrate. Besonders wirksam sind *Aryläther* der mehrwertigen Alkohole sowie Kohlenhydrate mit u. ohne aliph. oder olefin. Seitengruppen oder Alkoxygruppen oder Halogen im arom. Rest, wie z. B. *Glycerinphenyläther* u. seine Alkoxy- bzw. Halogensubstitutionsprodd. u. Glycerin- oder Glykoläther des *Oxyallylbenzols*. Auch ringförmige Verb. wie *Dioxan*, wirken stabilisierend. Schließlich können auch Mischungen verschiedener ätherartiger Verb. benutzt werden. (D. R. P. 560 124 Kl. 12 i vom 12/3. 1931, ausg. 28/9. 1932.) DREWS.

**Dow Chemical Co.**, Midland, übert. von: **Edwin O. Barstow** und **Grayton F. Dressel**, Midland, *Herstellung von reinem Chlorgas*. Das 80—90% Cl enthaltende Cl-Luftgemisch wird bei den atmosphär. Druck nicht wesentlich übersteigenden Drucken auf Temp. von ca. —25° gekühlt. Anschließend erfolgt weitere Kühlung auf Temp. von —30 bis —34°. Die Kühlung wird durch zuvor hergestelltes, unter Minderdruck verdampfendes fl. Cl bewirkt. Ein Teil des im Gasgemisch enthaltenen Cl wird hierbei verflüssigt u. von den unkondensierten Gasen getrennt. Der verflüssigte Anteil wird unter Minderdruck verdampft, während die hierbei erzeugte Kälte zur Kühlung des zu trennenden Gasgemisches dient. Das verdampfte Cl sowie die nicht kondensierbaren Gase werden getrennt zum Anfangsstadium des Verf. zurückgeleitet u. dort zur Kühlung der ankommenden Gase benutzt. (A. P. 1 876 551 vom 11/9. 1929, ausg. 13/9. 1932.) DREWS.

**Soc. Européenne de l'Ammoniaque**, Paris, *Ausführung von chemischen exothermischen Reaktionen unter Druck und hohen Temperaturen*. Innerhalb des Kontakt-raumes wird ein Kreislauf aus größeren Gasmenigen zustande gebracht, als die mit dem Katalysator in Berührung kommende Gasmenge; der Überschuss der Gase wird nach erfolgter teilweiser oder vollständiger Erhitzung aus der Katalysatorkammer abgeleitet. (Tschechosl. P. 35 770 vom 18/11. 1927, ausg. 10/4. 1931. F. Prior. 24/12. 1926. Zus. zu Tschechosl. P. 32 698; C. 1932. II. 754.) SCHÖNFELD.

**Gustav Hilger**, Deutschland, *Gewinnung von Ammoniak*. Techn. reiner N<sub>2</sub> wird in der erforderlichen Menge zugleich mit W.-Dampf in den Verkokungsraum für bituminöse Brennstoffe geführt. Auf diese Weise soll die NH<sub>3</sub>-Ausbeute bei der trockenen Dest. von Brennstoffen erhöht werden. Die NH<sub>3</sub>-Bldg. kann auch außerhalb des Verkokungsraumes erfolgen. Die im Endprod. der Kokerei enthaltene Wärme wird für die Durchführung des Verf. nutzbar gemacht. (F. P. 730 032 vom 27/12. 1930, ausg. 5/8. 1932. D. Prior. 19/3. u. 31/3. 1930.) DREWS.

**Verein für Chemische und Metallurgische Produktion**, Aussig a. E., *Krystallisiertes Ammoniumchlorid*. In eine k. gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. wird NH<sub>3</sub> u. HCl-Gas eingeleitet, das durch die Rk.-Wärme gel. NH<sub>4</sub>Cl wird durch Kühlung abgeschieden. (Tschechosl. P. 36 154 vom 14/2. 1929, ausg. 25/5. 1931.) SCHÖNFELD.

**Oberphos Co.**, übert. von: **Beverly Ober**, **Edward Hyatt Wight** und **Mark Shoeld**, Baltimore, V. St. A., *Aufschluß von Rohphosphaten*. Rohphosphat wird je nach der verwendeten Aufschlußsäure u. der Höhe der verwendeten Temp., den Druck- u. Zeitbedingungen des Aufschlusses mehr oder weniger fein gepulvert, mit der erforderlichen Menge Mineralsäure, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gemischt u. die Mischungen auf der einen Seite eines heizbaren, gedrehten Druckgefäßes durch dessen hohle Achse zugeführt. Das Druckgefäß wird während der ganzen Dauer des Aufschluß- u. Trockenvorganges in Drehung, die Temp. während des Aufschlusses bei 120—150° gehalten. Der im Gefäß herrschende Druck wird durch Erhitzen, teilweises Ablassen der Luft bzw. Gase durch Hähne od. dgl. geregelt. Nach beendetem Aufschluß wird unter Evakuieren getrocknet. Die Erzeugnisse werden in Form kugelförmiger Körner erhalten. (Aust. P. 2902/1931 vom 3/7. 1931, ausg. 28/7. 1932.) KÜHLING.

**Tennessee Copper and Chemical Corp.**, New York, übert. von: **Ralp H. Mc Kee**, Jersey City, V. St. A., *Aufschluß von Rohphosphaten*. Die Ausgangsstoffe werden mit der erforderlichen Menge Mineralsäure vorzugsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, behandelt; die Erzeugnisse bei Temp. von 100—125° bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. von 3 bis 4% getrocknet u. dann rasch abgekühlt. Während des Trocknens u. Abkühlens werden die Erzeugnisse zerkleinert. Der erforderliche Zeitaufwand ist geringer als bei den bekannten Phosphataufschlußverf. (A. P. 1 875 879 vom 27/10. 1927, ausg. 6/9. 1932.) KÜHLING.

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Oslo, *Gewinnung von Ammoniumphosphaten*. Das Verf. benutzt die bei der Alkalichloridelektrolyse erhaltenen Nebenprodd. H<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub>; es ist durch die Kombination folgender Maßnahmen gekennzeichnet:

a) Elektrolyse des Alkalichlorids zwecks Gewinnung von Ätzalkali, Cl<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>; b) Verwendung des nach a) erhaltenen H<sub>2</sub> zur NH<sub>3</sub>-Synthese; c) Verwendung des nach a) erhaltenen Cl<sub>2</sub> zur Herst. von POCl<sub>3</sub>, aus welchem sodann H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. HCl gewonnen werden:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2 + 6 \text{CO} + 6 \text{Cl} \rightarrow 3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{POCl}_3 + 6 \text{CO}_2$ ,  $2 \text{POCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 6 \text{HCl}$ ; d) das unter c) erhaltene CO<sub>2</sub> wird mittels C in CO übergeführt, welches dann wieder bei der Gewinnung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. POCl<sub>3</sub> benutzt wird; e) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. NH<sub>3</sub> werden zu NH<sub>4</sub>-Phosphat, z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, vereinigt. (N. P. 47 380 vom 8/2. 1928, ausg. 20/1. 1930.)

DREWS.

**Gustav Hilger**, Gleiwitz, *Azotierkörper zur Durchführung der Azotierung in Azotiergroßöfen* unter Zuleitung des Stickstoffs durch auflockernde Schichten in entgegengesetzter Richtung zum Fortschreiten der Rk.-Zone u. unter Anwendung der gleichzeitigen Flächenzündung an verschiedenen Stellen bei Vermeidung der Überschneidung von Glühzonen, dad. gek., daß in ihm konzentriert, beiderseits freie oder durch Wellpappe begrenzte, mit körnigen Stoffen gefüllte Ringkanäle, die außer der an sich bekannten Mittel- u. Außenheizung der Heizung dienen, zur Abgrenzung von ringförmigen Zonen beliebig bestimmbarer Breite vorgesehen sind, während innerhalb dieser Zonen gleichartige, jedoch lediglich der Stickstoffzufuhr dienende Ringkanäle oder lediglich Wellpappinge an denjenigen Stellen angebracht sind, an welchen andernfalls die einander entgegenwandernden Glühzonen sich treffen würden. — 8 weitere Ansprüche. (D. R. P. 559 832 Kl. 12 k vom 20/1. 1931, ausg. 26/9. 1932.)

DREWS.

**Gustav Hilger**, Gleiwitz, *Anheizen von Carbidkörpern erheblicher Größe*, die durch aus körnigem Koks, Halbkoks o. dgl. bestehende, die Heizelektroden enthaltende Ringkanäle in ringförmige Zonen gleicher Breite unterteilt sind, so daß die mittleren Zonen beiderseitig von Heizkanälen umgeben sind, 1. dad. gek., daß die zur Zuführung des Heizstromes dienenden, vertikal beweglichen, isolierten Tauchelektroden zunächst so tief in das Heizbad herabgelassen werden, daß der Stromübergang nur durch die untersten Schichten desselben zu der die Genelektrode bildenden Grundplatte erfolgt, u. hierauf einzeln oder gemeinsam allmählich nach oben gezogen werden, bis die völlige Durchwärmung des Besatzes auf die Heiztemp. erreicht ist. — 2. Heizelektrode zum Heizverf. nach 1., dad. gek., daß der Stromleiter längsverschiebbar in einer aus Porzellan o. dgl. bestehenden Isolierhülle untergebracht ist, um den Stromübergang an unerwünschten Stellen zu verhindern. — 3. Heizelektrode nach 2. dad. gek., daß der Stromleiter aus gestampfter, stromleitender M. oder auch aus elast. u. biegungsfähigem Metall besteht. (D. R. P. 560 125 Kl. 12 k vom 25/1. 1931, ausg. 28/9. 1932.)

DREWS.

**Stoody Co.**, Whittier, übert. von: **Winston F. Stoody**, Whittier, und **Thor Relling**, Belvedere Gardens, *Herstellung von Metallcarbiden*. Eine Paste aus Kohle mit dest. Petroleumöl wird nach inniger Mischung mit fein verteiltem Metall gesintert. Die Gewinnung von Wolframcarbid wird beschrieben. (A. P. 1 876 175 vom 28/5. 1930, ausg. 6/9. 1932.)

DREWS.

**Metallgesellschaft A.-G.**, Frankfurt a. M., *Entfernen von Krystallwasser aus Salzen*. Man arbeitet im Vakuum unter Vermeidung des Schmelzens des Salzes, wobei man zur Erhitzung den entweichenden überhitzten Dampf benutzt. Es ist die Entwässerung von MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O u. MgCl<sub>2</sub> beschrieben. (F. P. 731 144 vom 8/2. 1932, ausg. 29/8. 1932. D. Prior. 16/2. 1931.)

DREWS.

**Magnesium Development Corp.**, Delaware, übert. von: **Karl Staib**, Bitterfeld, *Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid aus Magnesiumoxyd*. Fein verteiltes MgO wird in einem aus vorzugsweise gleichen Teilen CO u. Cl<sub>2</sub> bestehendem Gasstrom suspendiert. Zur Einleitung der Rk. wird der Rk.-Raum auf eine Temp. von ca. 700° erhitzt. Die Rk.-Wärme genügt zur Aufrechterhaltung der Umsetzung. (A. P. 1 876 084 vom 2/3. 1927, ausg. 6/9. 1932. D. Prior. 6/3. 1926.)

DREWS.

**Magnesium Development Corp.**, Delaware, übert. von: **Karl Staib**, Bitterfeld, *Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid aus Magnesiumoxyd*. Ein Gemisch von ca. 4 Teilen fein gemahlenem MgO mit ca. 1 Teil verkoktem Torf oder Holzkohle wird in einem auf ca. 700° erhitzten Rk.-Raum in einem Strom von Cl-Gas suspendiert. Die Rk.-Wärme ist zur Aufrechterhaltung der Temp. ausreichend. Das geschm. MgCl<sub>2</sub> wird aus dem Rk.-Raum abgezogen. (A. P. 1 876 085 vom 6/3. 1928, ausg. 6/9. 1932. D. Prior. 6/3. 1926.)

DREWS.

**Dow Chemical Co.**, Midland, übert. von: **Edwin O. Barstow** und **Sheldon B. Heath**, Midland, *Entwässern von Magnesiumchlorid*. Mindestens 4, aber weniger, als 6 Moll. Krystallwasser enthaltendes MgCl<sub>2</sub> wird im Gegenstrom derart mit h. Ver-



brennungsgasen behandelt, daß das Chlorid eine Temp. von ca. 300° annimmt. Das Endprod. weist einen W.-Geh. von ca. 1 Mol auf. (A. P. 1 874 735 vom 24/6. 1929, ausg. 30/8. 1932.) DREWS.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel und Basel)**, Basel, *Ausfällung von Tonerde aus Alkalialuminatlösungen*. In die entsprechenden Lsgg. wird Alkalicarbonat eingetragen. (Hierzu vgl. E. P. 371 259; C. 1932. II. 586.) (Schwz. P. 154 164 vom 22/11. 1930, ausg. 1/7. 1932.) DREWS.

**Claude G. Miner**, Berkeley, *Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Stickstoffverbindungen*. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o. dgl. wird zusammen mit C-haltigem Material in einer HCl u. N enthaltenden Atmosphäre auf Temp. von 1500—1800° gebracht. (A. P. 1 875 348 vom 2/1. 1929, ausg. 6/9. 1932.) DREWS.

**Aluminium Ltd.**, Canada, *Gewinnung von Fluoraluminiumverbindungen*. Man läßt HF oder H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> enthaltende Gase auf trockne, reaktionsfähige Al-Verbb. enthaltende Stoffe einwirken. Eine geeignete Al-Verb. ist Al(OH)<sub>3</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In entsprechender Weise können auch andere Metallsalze oder -verbb. in Fluoride übergeführt werden. Die Einleitung des F enthaltenden Gases erfolgt mit solcher Geschwindigkeit, daß die im allgemeinen exotherm verlaufende Rk. nicht zum Stillstand kommt. Zur Vermeidung des Zusammenbackens wird das mit der F-Verb. zu behandelnde Material in Form von Stücken oder Körnern zur Anwendung gebracht. Für die Herst. von AlF<sub>3</sub> verwendet man vorzugsweise bei 300—850° calciniertes Al(OH)<sub>3</sub>. Die zweckmäßigste Temp. für die Herst. von AlF<sub>3</sub> liegt bei etwa 700°. (F. P. 730 427 vom 19/1. 1932, ausg. 12/8. 1932. A. Prior. 29/1. 1931.) DREWS.

**Burgess Battery Co.**, Madison, übert. von: **Oliver W. Storey**, Madison, *Herstellung von Mangandioxyd*. Für die elektrolyt. Herst. von MnO<sub>2</sub> verwendet man eine wss. Lsg. von gereinigtem neutralem Mn-Sulfat, welche CuSO<sub>4</sub> in solchen Mengen enthält, daß dadurch eine bemerkenswerte Herabsetzung der für die Heißelektrolyse erforderlichen Spannung bewirkt wird. Z. B. enthält die zu elektrolysierende Lsg. im Liter wenigstens 100 g Mn-Sulfat u. wenigstens 0,1% MgSO<sub>4</sub>. (A. P. 1 874 827 vom 12/5. 1931, ausg. 30/8. 1932.) DREWS.

**Jean Eugène Martial Amigues**, Frankreich, *Gewinnung von Cuprihydroxyd*. Die Herst. erfolgt auf elektrolyt. Wege, wobei man als Elektrolyt eine Lsg. von NaNO<sub>3</sub> verwendet. Die erforderliche Konz. des Elektrolyten (100 g je Liter) wird vorteilhaft durch kontinuierlichen Zusatz von HNO<sub>3</sub> aufrecht erhalten. Die Stromdichte soll ca. 5 Amp. je qdm betragen. Die günstigste Temp. liegt bei ca. 40°. Bei 60° geht das Hydrat in das entsprechende Oxyd über. Das Hydroxyd wird nach dem Dekantieren gewaschen u. gegebenenfalls in Säuren gel. (F. P. 731 347 vom 13/2. 1932, ausg. 1/9. 1932.) DREWS.

**Stahlchemie G. m. b. H.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erich Renkwitz**, Aschaffenburg), *Herstellung eines basischen Ferriarsenits*, 1. dad. gek., daß vorzugsweise sehr verd. bas. Ferrisalzlsgg. mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u./oder Salzen der arsenigen Säure erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß die Erhitzung vorzugsweise durch längere Zeit hindurch unter Druck bewirkt wird. (D. R. P. 558 641 Kl. 12 i vom 19/2. 1931, ausg. 9/9. 1932.) DREWS.

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

**A. I. Awgustinnik und A. G. Feigelsson**, *Die Volumengewichte einiger in der keramischen Manufaktur gebräuchlicher Materialien*. Es werden die Vol.-Gewichte einiger keram. Materialien, wie Schamotte, Kaoline, Quarze u. Sand verschiedenen Vork. u. Mahlfeinheit, bestimmt. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 7—8. Leningrad.) KLEVER.

**S. Almasow-Manewitsch**, *Anwendung von Schlacken der Nichteisenmetallurgie in der keramischen Industrie*. Vorl. Mitt. Die Verss. zur Verwendung eines Zusatzes (bis zu 50%) der Schlacke eines elektrolyt. Kupferschmelzwerkes der Zus. PbO (6%), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%), CuO (5%), SiO<sub>2</sub> (35%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40%), ZnO (10%) u. SnO<sub>2</sub> (2%) für keram. Glasuren ergaben bei oxydierendem Brand in Muffeln befriedigende Resultate. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 8.) KLEVER.

**W. P. Subtschaninow und S. A. Lewenstein**, *Der Einfluß eines variablen Gehalts von Oxyden auf die Eigenschaften von bleifreien Fayenceglasuren*. Vff. untersuchten systemat. eine Reihe von 75 Glasuren mit wechselndem Geh. an K<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> u. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Glasuren wurden auf Feldspatfayencescherben von verschiedener

Porosität aufgetragen u. bei Temp. zwischen 1140 u. 1230° gebrannt. Auf Grund der erhaltenen Vers.-Resultate werden die günstigsten Bedingungen für das Aufbringen der Glasur, die vorteilhafteste Mahlfineinheit festgestellt u. der Einfluß der einzelnen Oxyde auf die Eigg. der Glasur ermittelt. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 4—7. Leningrad, Keram. Forsch. Inst.) KLEVER.

**Johan Palm**, *Isoliermaterialien für Öfen*. Überblick mit Tabelle über die wichtigsten Eigg. der Wärmeisoler- u. Ofenbaumaterialien. (Jernkontorets Annaler 116. 351 bis 375. 1932.) R. K. MÜLLER.

**M. F. Schur** und **P. W. Wassiljew**, *Schutzmasse für Glasschmelzhäfen*. Die für die Vers. angewandte M. bestand zu 94% aus der Tigelmasse (TSCHASSOW-JAHRSCHER Ton) u. zu 6% aus feingemahlenem Feldspat. Die mit dieser M. verschmierten Tigel zeigten gegenüber einer Emailleschmelze eine etwa doppelt so starke Widerstandsfähigkeit. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 26—27. Leningrad.) KLEVER.

**Eberhard Zschimmer**, *Theorie und Praxis der Glasschmelzkunst*. (Vgl. C. 1932. II. 2507.) Vf. bespricht die Grundlagen des Hüttenprozesses. 3° C ist äquivalent 0,2% Na<sub>2</sub>O. Die Vor- u. Nachteile der heute üblichen Öfen, ihre Strömungs- u. Läuterungsbedingungen, sowie der Drehofen der Zukunft werden besprochen. (Sprechsaal 65. 690—93. 22/9. 1932.) SALMANG.

**Wolossewitsch** und **Sagniborodow**, *Die Anwendung von Alkaliersatzmitteln im Chwalowsky-Glaswerk im Jahre 1931*. Es wird über die Anwendung von Cr-halt. Sulfat, Mirabilit u. vulkan. Asche als Ersatz für die Alkalien bei der Glasschmelze berichtet. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 21—22.) KLEVER.

**L. Lifschitz** und **Meilman**, *Anwendung von Schmelzen von Gesteinen und Sulfaten im Merefjansky-Glaswerk*. Es werden die betriebstechn. Ergebnisse der Glasschmelzen unter Anwendung von Nephelinen (Mariupol), vulkan. Asche u. von Sulfat-Sulfatabfällen mitgeteilt. Die Verwendbarkeit der Stoffe als Alkaliersatz wird festgestellt. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 23—26.) KLEVER.

**S. W. Rodin**, *Glasschmelzversuche mit dem Sulfat des Sacksees*. Einige Glasschmelzvers. mit dem Sulfat des Sacksees (93,92% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Schlacke, Sand, Holzkohle u. gegebenenfalls mit Sodazusatz zeigten die Anwendbarkeit des Sulfats zur Herst. von Gebrauchsglas. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 20—21. Moskau.) KLEVER.

**N. W. Ssolomin**, *Über die Anwendung von Manganoxydul bei der Glasschmelze*. Vf. untersuchte eine Reihe von Gläsern mit einem Geh. von MnO (bis zu 20%), die unter Anwendung von Red.-Mitteln (Kohle) geschmolzen wurden. Es zeigte sich, daß das MnO die Viscosität der Gläser stark herabsetzt. Bei einem Geh. von 5% MnO wird die Schmelztemp. um 100° herabgesetzt. Weiter wurden der Ausdehnungskoeff. des Glases, die Erweichungstemp. u. die D. der Gläser bestimmt. Es wird ferner auf die Möglichkeit des Ersatzes von Alkali durch MnO u. auf die Verwertbarkeit der Mn-halt. Abfälle der Mn-Industrie hingewiesen. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 3. 28—30.) KLEVER.

**M. M. Kasanski** und **W. W. Witschass**, *Die kalten und heißen Glasschneidmethoden*. Die Untersuchung der Vor- u. Nachteile des h. u. k. Schneidens von Glas führte zu dem Ergebnis, daß dem k. Verf., vorwiegend vom wirtschaftlichen Standpunkte, der Vorzug zu geben ist. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 16—17. Leningrad.) KLEVER.

**E. A. Chwass**, *Der Einfluß der thermischen Behandlung auf das Funktionieren von Thermometern*. Die Unters. des Einflusses der therm. Nachwrkkg. der Verarbeitung der Gläser zu Thermometern auf das Funktionieren derselben ergab, daß, außer den Capillarkräften, die therm. Nachwrkkg. eine wesentliche Rolle spielen, so daß bei der Herst. der Thermometer diese Erscheinung berücksichtigt werden muß. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 2. 17—20. Moskau.) KLEVER.

**Haegermann**, *Zur Kenntnis des Tonerdezementes*. Diskussion zu VIERHELLER u. WEISE (C. 1932. II. 2509; vgl. auch C. 1932. II. 1220). (Tonind.-Ztg. 56. 805—06. 8/8. 1932.) SALMANG.

**Lucien Dethioux**, *Über einen gegen Säuren beständigen Sandstein*. Beschreibung eines belg. Sandsteins mit 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der sehr säurebeständig ist. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10. 517—27. Juni 1932.) SALMANG.

**F. Levy**, *Asphalte und Straßenbaustoffe*. Zusammenstellung der neuesten Arbeiten



auf dem Gebiet der Asphalt- u. Straßenbaustoffe. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 18. 391—403. Mai 1932.)  
HOSCH.

**R. C. Kennan**, *Behandlung von Pyrometern, welche in der Glas-, Keramik- und Emailindustrie gebraucht werden.* (Ceramic Ind. 19. 131—35. Sept. 1932. Philadelphia, Pa., Brown Instrument Co.)  
SALMANG.

**W. N. Segshda**, *Verfeinerung der Methodik zur Prüfung von feuerfesten Materialien bezüglich der Deformation unter Belastung bei hohen Temperaturen.* Die Verss. zur Ermittlung der geeignetsten Bedingungen zur Unters. der Deformation von feuerfesten Massen unter Belastung bei hohen Temp., die als Standardmethoden verwendbar wären, führten zu nachstehenden Resultaten: Bei der Auswahl der Geschwindigkeit der Temp.-Steigerung erscheint eine Steigerung von 5° in der Minute am vorteilhaftesten. Als Belastung wird als Standard 2 kg/cm<sup>2</sup> vorgeschlagen. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramika i Steklo] 1932. Nr. 2. 9—10. Leningrad, Staatl. Keram. Forsch.-Inst.)  
KLEVER.

**F. Krautschneider**, *Aus der Praxis des Straßenbaues.* Vf. berichtet über nützliche Verbesserungen an zwei bekannten App. für Straßenbaustoffprüfungen. (Petroleum 28. Nr. 36. Asphalt u. Straßenbau 7—8. 7/9. 1932.)  
HOSCH.

**Ignaz Kreidl**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Trübungsmitteln oder zur Erhöhung der Deckkraft bekannter Trübungsmittel für Gläser und Emailen*, dad. gek., daß die Verb. der Gruppe aller jener Metalle oder Metalloide, die durch weiße u. glühbeständige Oxyde charakterisiert sind, nachdem sie in kolloidalen Zustand (Gel) gebracht worden sind, in Ggw. von C oder C abspaltenden Substanzen (z. B. Teer) erhitzt werden. — So wird z. B. MgO durch den Zusatz von C zu einem Trübungsmittel. (Oe. P. 128 849 vom 4/1. 1927, ausg. 25/6. 1932.)  
GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Übel**, Leverkusen), *Verfahren zur Erzielung einer Ton- und Steinzeug ähnlichen Wirkung durch Email*, dad. gek., daß der schwerer als das Deckemail schmelzende Grund genau im Farbton des betreffenden Tons bzw. Steinzeugs gefärbt wird u. eine anders gefärbte Überzugsglasur verwendet wird, die so durchscheinend ist, daß an den Stellen, an denen die Überzugsglasur dünner liegt, die Farbe des Grundemails zutage tritt. (D. R. P. 555 477 Kl. 48 c vom 16/2. 1929, ausg. 22/7. 1932.)  
GEISZLER.

**„Miag“ Mühlenbau und Industrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Trocknen, Glühen, Sintern od. dgl. von Kalk, Tonerde, Gips, Zement usw.* Die zu trocknenden, glühenden usw. Stoffe werden, z. B. in Form von Schlämmen in gedrehte, gelochte Zylinder eingeführt, welche teilweise mit Hohlkörpern (Raschigringen, -zylindern od. dgl.) gefüllt sind u. von Heizgasen durchzogen werden. Es wird das Zusammenballen der zu trocknenden usw. Stoffe vermieden u. dadurch Brennstoff erspart. (F. P. 731 331 vom 12/2. 1932, ausg. 1/9. 1932. D. Prior. 22/9. 1931.)  
KÜHLING.

**A/S Dalen Portland-Cementfabrik**, Brevik, *Herstellung von Zement.* Die Zementklinker werden in Ggw. von Hämatiterz gemahlen. Man erhält auf diese Weise einen dauerhaft gefärbten Zement. (N. P. 47 408 vom 12/3. 1928, ausg. 20/1. 1930.)  
DREWS.

**Carl Pontoppidan**, Dänemark, *Herstellung von Zement u. dgl.* Die Abhitze der zum Sintern von Zement oder zu ähnlichen Zwecken verwendeten Drehrohröfen wird von unten her in Kammern geleitet, denen von oben her die später in den Drehrohröfen zu sinternden bzw. zu glühenden Stoffe oder Stoffgemische zugeführt werden. Die so vorgewärmten Stoffe oder Stoffgemische werden mittels Förderschnecke od. dgl. vom Boden der Vorwärmkammer aus den Drehrohröfen zugeführt. (F. P. 731 269 vom 11/2. 1932, ausg. 31/8. 1932. E. Prior. 13/2. 1931.)  
KÜHLING.

**Royal W. Gelder**, Greceley, V. St. A., *Magnesiacement.* Dolomit wird bei Temp. von 900—1000° gebrannt, bis das MgCO<sub>3</sub> völlig, CaCO<sub>3</sub> größtenteils in das entsprechende Oxyd übergegangen ist. Das Erzeugnis wird hydrolysiert, gepulvert u. bei Temp. bis zu 700° mit einem Gemisch von SO<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> behandelt. Das SO<sub>2</sub> wird nur von dem Mg(OH)<sub>2</sub> aufgenommen. Der beim Behandeln des so erhaltenen Gemisches mit einer wss. Lsg. von MgCl<sub>2</sub> entstehende Sorelzement ist wetterbeständig. (A. P. 1 876 909 vom 26/7. 1927, ausg. 13/9. 1932.)  
KÜHLING.

**Kikujiro Morita**, Paris, *Herstellung von mit Zement abbindenden Belagsplatten aus Glas*, dad. gek., daß ein von glaskorrodiierenden Bestandteilen freies Gemisch eines Natriumsilicats u. eines durch Erwärmung in ein mit Glas abbindendes Metallsilicat umwandelbaren Metalloxyds, z. B. ZnO, auf die gläserne Belagsplatte aufgestrichen u. diese hierauf auf etwa 100° erhitzt wird. — Es wird z. B. ein aus 10 Tln.

Natriumwasserglas von 32° B<sub>é</sub> u. 3 Tln. ZnO bestehendes Gemisch auf die Glasplatte aufgetragen u. das Erzeugnis erst einige Stdn. bei 40° u. anschließend kürzere Zeit auf 100° erwärmt. (D. R. P. 560 320 Kl. 80b vom 13/6. 1931, ausg. 30/9. 1932.) KÜH.

**Rockland & Rockport Lime Corp.**, übert. von: **George B. Wood**, Rockland, V. St. A., *Wandbeläge u. dgl.* Sand bzw. gepulverter kryst. Kalkstein oder Marmor von nicht zu großer Feinheit u. Ca(OH)<sub>2</sub> werden innig gemischt u. die Korngröße des Ca(OH)<sub>2</sub> so bemessen, daß die Gemenge sich nicht entmischen. Den Gemischen wird eine beschränkte Menge Gips u. die erforderliche Menge W. zugesetzt u. das Ganze auf die zu belegenden Wände u. dgl. aufgetragen. Es werden rasch u. rissfrei abbindende Erzeugnisse erhalten. (A. P. 1 876 122 vom 2/5. 1930, ausg. 6/9. 1932.) KÜ.

**Insulex Corp.**, Chicago, übert. von: **Louis E. Armstrong**, Fort Dodge, V. St. A., *Isolierende Wandbeläge u. dgl.* Zwischen 2 Papierschichten wird eine im wesentlichen aus abgebandenem Gips bestehende Schicht geringerer Dicke u. über der inneren Papierschicht eine erheblich dickere Schicht von abgebandenem porigem Gips angeordnet, welche durch Aufgießen einer mit W. angerührten Mischung von Gips, CaCO<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Erhärten des Breies erhalten worden ist. Eine dritte Faserschicht schließt die porige Gipsschicht ab. Die Erzeugnisse besitzen hohe Schall- u. Hitzeisolierfähigkeit. (A. P. 1 875 364 vom 9/10. 1930, ausg. 6/9. 1932.) KÜHLING.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Glatte Gipsbeläge auf festen Trägern.* CaSO<sub>4</sub> wird so fein gepulvert, daß es durch ein Sieb von mindestens 75—85 Maschen läuft, mit Stoffen, welche, wie K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. ZnSO<sub>4</sub>, das Abbinden beschleunigen, gegebenenfalls gröber gekörnten Füllstoffen, wie Quarz u. Sand, u. der erforderlichen Menge W. gemischt u. die Mischung auf den Träger aufgestäubt. Es werden von Hohlräumen freie Beläge erhalten. (F. P. 730 357 vom 23/1. 1932, ausg. 11/8. 1932. E. Prior. 4/2. 1931.) KÜHLING.

**Jean Charles Seailles**, Frankreich, *Leichte Baustoffe u. dgl.* Gips wird mit zweckmäßig 50—100° h. W. verrührt, dem ein oder mehrere bas. Stoffe, wie NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, oder kalkhaltige Bindemittel, wie Zement, Aluminiumzement, bas. Schlacke u. gegebenenfalls Stoffe zugesetzt sind, welche, wie Alaun, Borax, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Leim o. dgl. die Eigg. des Gipses beeinflussen. Sobald die Mischungen viscoso Beschaffenheit angenommen haben, werden sie in Formen gegossen. (F. P. 730 011 vom 3/4. 1931, ausg. 5/8. 1932.) KÜHLING.

**Canada Gypsum and Alabastine Ltd.**, Paris, Ontario, übert. von: **George Miller Thomson**, Caledonia, Ontario, *Herstellung von Isolierpappe.* Papier wird mit einer plast. M. überzogen, die aus einem rasch abbindenden zementösen Material u. aus Fasermaterial besteht. Evtl. wird auch Leim zugegeben. (Can. P. 295 518 vom 13/9. 1927, ausg. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Canada Gypsum and Alabastine Ltd.**, Paris, Ontario, übert. von: **George Miller Thomson**, Caledonia, *Isoliermaterial*, bestehend aus hauptsächlich sphär. Körpern von trockenem, rasch abbindendem zementösem Material. (Can. P. 295 519 vom 3/10. 1927, ausg. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Canada Gypsum and Alabastine Ltd.**, Paris, Ontario, übert. von: **George Miller Thomson**, Caledonia, *Herstellung von Isoliermaterial*, bestehend aus kleinen Körpern, die erhalten werden durch Eintragen von einem rasch abbindenden zementösen Material in eine Form mit gitterähnlicher Einteilung u. durch Ausstoßen der erhärteten kleinen Formkörper aus den Gitterfeldern. (Can. P. 295 520 vom 24/7. 1928, ausg. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Canada Gypsum and Alabastine Ltd.**, Paris, Ontario, übert. von: **Leo Vance Robinson** und **George Miller Thomson**, Caledonia, *Isoliermaterial*, bestehend aus rasch abbindendem zementösem Material, z. B. Gips, u. Stärke in Form von „aerated starch“. (Can. P. 295 521 vom 3/10. 1927, ausg. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Comp. Internationale des Pieux Armés Frankignoul** (Soc. an.), Belgien, *Schutzschichten auf Betonflächen*, besonders Hafenumauern. Auf aus der zu schützenden Oberfläche herausragenden Drahtstiften werden Metallsiebe befestigt u. dann eine etwa 1 cm dicke Schicht aufgebracht, welche aus Zement, Kieselsgur u. Stahlkörnern in folgendem Verhältnis besteht: 600 Teile Zement, 36 Teile Kieselsgur u. 3,2 Teile Stahlkörner. — Die Erzeugnisse sind wasserdicht, widerstehen dem Angriff von Ölen, Säuren u. Atmosphärrillen, verwerfen sich u. reißen nicht u. sind gegen mechan. Einww. beständig. (F. P. 730 873 vom 22/7. 1931, ausg. 25/8. 1932.) KÜHLING.

**Insulex Corp.**, übert. von: **William K. Nelson**, Chicago, Ill., *Wärme- und Schallisoliermaterial*, bestehend aus einem mit W. abbindenden Mittel, wie Gips, dem



gasentwickelnde Substanzen, wie  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $\text{CaCO}_3$  u. die Gasbläschen emulgierende u. in feiner Form festhaltende Substanzen, wie Seife, Saponin u. Talk, Gummi arabicum oder Ruß, zugesetzt wird. (A. P. 1871193 vom 11/5. 1925, ausg. 9/8. 1932.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Stöwener, Ludwigshafen a. Rh., und Josef König, Uerdingen), *Herstellung poröser Massen* nach Patent 557 542, dad. gek., daß als wasserglashaltige M. das beim vollständigen Aufschließen der  $\text{SiO}_2$  von  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Stoffen mit Alkalien entstehende Stoffgemisch ohne Abtrennung unl. Bestandteile aus der Aufschlußflg. verwendet wird. — Die porösen Endprodd. können in e i n e m Arbeitsgange erzeugt werden. (D. R. P. 559 876 Kl. 80 b vom 15/6. 1929, ausg. 24/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 557 542; C. 1932. II. 3007.) KÜHLING.

Friedrich Markus, Prag, *Verfahren zur Herstellung elastischer Wege, Spielplätze u. dgl.* aus keram. M. u. Wasserglas-Kalksteinpulvermischung, dad. gek., daß als keram. M. schwach gebrannter Ton u. als Bindemittel die Wasserglas-Kalksteinpulvermischung zur Verwendung gelangt. — Der Ton erlangt durch Brennen bei etwa 600—700° eine gewisse chem. Reaktivität; ebenso verändern sich auch andere Bestandteile des Tons, z. B. Eisen- u. Kalkverbindungen, zu chem. reakt. Stoffen. Gleichzeitig wird der Ton durch das Brennen stark porös u. schwach hydraul. (Oe. P. 129 871 vom 15/3. 1932, ausg. 25/7. 1932.) HEINRICHS.

Wilhelm Benade und Helmuth v. Bezold, Berlin, *Verwendung von durchgebranntem Kohleschiefer zum Belegen von Tennisplätzen*, dessen Anteil an unverbrennbarem Rückstand 50—90 Gewichts-% beträgt. — Bei hoher u. dauernder Wasserdurchlässigkeit weisen die mit durchgebranntem Kohleschiefer belegten Tennisplätze den lästigen Übelstand des Färbens der Deckenmasse nicht auf. (D. R. P. 559 808 Kl. 80 b vom 8/3. 1928, ausg. 24/9. 1932.) KÜHLING.

Frederic E. Schundler, übert. von: Paul S. Denning, Joliet, V. St. A., *Färben von körnigen und anderen Stoffen*, wie Steinklein. Die zu färbenden Stoffe werden mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder anderen, wl. Stoffen, welche Alkalisilicatlsgg. fällen, gemischt, die Mischungen mit einer Suspension eines Deckfarbstoffes u. eines kolloiden Tons, vorzugsweise Bentonit, in einer Alkalisilicatlsg. gemengt u. das Ganze durch allmähliches Erhitzen auf 310° getrocknet. (A. P. 1 876 629 vom 21/6. 1929, ausg. 13/9. 1932.) KÜHLING.

Frederic E. Schundler, übert. von: Paul S. Denning, Joliet, V. St. A., *Färben von körnigen und anderen Stoffen*, wie Steinklein. Ein Deckfarbstoff wird mit geglühtem  $\text{MgO}$  innig gemischt u. der Mischung eine Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  zugegeben oder der Deckfarbstoff wird innig mit Zement gemischt, die Mischung mit dem zu färbenden Stoff u. gegebenenfalls W. verrührt u., wenn erwünscht unter Erwärmen, getrocknet. (A. P. 1 876 630 vom 3/3. 1930, ausg. 13/9. 1932.) KÜHLING.

Neuberger Chemical Corp., übert. von: John W. Clark, New York, *Bodenbelagmassen*. Bitumen, besonders Asphalt, wird mit Rohpetroleum gemischt, aus der Mischung werden durch Dest. im Vakuum bei etwa 70—100° die leichter sd. Anteile abgetrieben; die Mengen von Bitumen u. Rohpetroleum werden so gewählt, daß der nach der Dest. zurückbleibende Teil des Rohpetroleums 8—25% des Bitumens beträgt. Das mit dem entstandenen Erzeugnis zu mischende Steinklein wird getrocknet u. in h. Zustande mit dem ebenfalls h. bituminösen Destillationsrückstand gemischt. (A. P. 1 875 802 vom 10/3. 1930, ausg. 6/9. 1932.) KÜHLING.

Philip Carey Mfg. Co., Ohio, übert. von: Albert C. Fischer, Chicago, *Baumaterial*. Zerkleinerte *Kautschukpflanzen*, z. B. Guayulestrauch, werden, evtl. nach Zusatz anderer Faser- u. Füllstoffe wie Ton, Baryt usw. sowie Rohkautschuk oder Zugerat, mit einem wasserfesten Bindemittel, wie Blasasphalt, Bitumen, Kautschukharz gemischt u. zu Dach- oder Bodenplatten, Dichtungsmittel, Isolierplatten, Röhren u. dgl. geformt. (A. P. 1 844 467 vom 11/11. 1927, ausg. 9/2. 1932.) PANKOW.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. Cochet und J. Houdin, *Über die Phosphate des Harnstoffs und des Guanylharnstoffs*. Die Ergebnisse von MATIGNON, DODÉ u. LANGLADE (C. 1932. II. 2448) werden bestätigt u. das Dreieckdiagramm für das System W.—Harnstoff—Phosphorsäure angegeben. Harnstoffphosphat stellt das Düngemittel Phosphazot dar. Guanylharnstoff reagiert mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beim Kochen auf dem W.-Bad unter Bldg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

NH·C(NH<sub>2</sub>)·NH·CO·NH<sub>2</sub>, einem weißen Salz, F. 178°, bei Zimmertemp. löst 1 Liter W. 86,9 g. (Compt. rend. Acad. Sciences 195. 324—26. 25/7. 1932.) L. WOLF.

**Tsutomu Shoji und Eizaburo Suzuki**, *Über die Änderung des Gehalts von Superphosphat an wasserlöslicher Phosphorsäure beim Lagern im Haufen*. VII. Reaktion zwischen Monocalciumphosphat und Eisenoxyd. (VI. vgl. C. 1932. II. 757.) Bei Behandlung von Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bleibt der größte Teil des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unverändert in dem gebildeten Superphosphat. CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> reagiert mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. prakt. nicht, bei 60° wird ein Teil des wasserl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in die unl. Form umgewandelt. Natürliches Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert langsamer als auf chem. Wege hergestelltes, jedoch in gleicher Richtung. Das molare Verhältnis zwischen dem umgewandelten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. dem in Rk. getretenen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt 3:1. Beim Lagern von Superphosphat aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigem Rohphosphat ist bei höherer Temp. eine allmähliche Verschlechterung des Geh. an wasserl. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu erwarten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 417—21 B. Sept. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Ödön Villax**, *Ergebnisse über die praktisch wertvolle, modifizierende Variabilität einiger perennierender Kleearten*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. II. 1223 ref. Arbeit. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 304—09. Aug. 1932.) SAILER.

**Walter Obst**, *Eiweißreiches Qualitätsfutter aus eigenen Ernten*. Vf. empfiehlt systemat. N-Düngung unter gleichzeitiger entsprechender Anpassung der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- u. K<sub>2</sub>O-Gaben zur Erzielung eiweißreicher Futtermittel auf heim. Scholle. (Kunstdünger u. Leim 29. 227—30. Juli 1932.) GRIMME.

**Sándor Arany**, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der ungarischen Tieflandböden*. III. Alkali-(Szik-)Böden. Wasserlösliche Salze. (II. vgl. C. 1931. II. 616.) Best. der chem. Zus., der Phenolphthalein- u. Methylorangealkalität u. des pH-Wertes im H<sub>2</sub>O-Auszug (1:5) an mehreren Alkaliböden der ungar. Tiefebene. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 243—68. Juli 1932. Debrecen, Kgl. ungar. Landw. Versuchsstat.) SAILER.

**G. W. Scott Blair und F. Yates**, *Die Einwirkung klimatischer Veränderungen auf die Plastizität des Bodens*. (Journ. agricult. Science 22. 639—46. Juli 1932. Rothamsted, Experimental Station.) SCHULTZE.

**E. Pannewitz**, *Ein Beitrag zur Auswahl und Behandlung der Petrolbasis flüchtigen Präparate*. Gegen die Befunde GOTHARDS (C. 1932. II. 1224), insbesondere die Verwendbarkeit von Crackprodd., wird Stellung genommen; es gibt Druckfraktionen, die als Basis für die Herst. von Insektenvertilgungsmitteln gut zu gebrauchen sind. (Seifensieder-Ztg. 59. 565. 31/8. 1932.) SCHÖNFELD.

**Ch. Cornu**, *Benetzende und haftende Kupferbrühen. Ihre Prüfung nach der Tropfenzahlmethode*. Beschreibung der Prüfung für den Winzer zur Beurteilung der Wirksamkeit der Prodd. (Progrès agricole viticole 98 (49). 279—84. 18/9. 1932.) GROSZELD.

**János di Gléria und László Ztormann**, *Die Bestimmung der Ungesättigtheit der Böden mittels Ammonabsorption*. Der mittels Ammonabsorption bestimmte Sättigungsgrad ist charakteristischer u. von der Anfangskonz. des absorbierenden Stoffes unabhängiger als der durch die HISSINKSche, GEDROIZSche bzw. konduktometr. Methode bestimmte. Einzelheiten im Original. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 270—78. Juli 1932. Budapest, Techn. Hochsch.) SAILER.

**Eumenes Marcondes de Mello**, *Wahrscheinliche Fehlerquellen bei der pH-Bestimmung im Boden und Mittel zu ihrer Verminderung*. Nach Diskussion einiger Literaturangaben schlägt Vf. für die Filtration von Bodensuspensionen eine Vorr. vor, die aus einem ca. 3 cm weiten, am vorjüngten unteren Ende mit Filtrierpapierstücken gefüllten Glasrohr besteht, auf das eine Kugel mit Natronkalk aufgesetzt ist; das Filtrierrohr mündet in ein Reagensglas. (Revista Soc. brasileira Chim. 3. 5—7. März 1932.) R. K. M.

**K. Solon**, *Die Bestimmung des Kali- und Phosphorsäuregehalts bei Bodenuntersuchungen nach Neubauer*. Die K<sub>2</sub>O- u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Best. kann nach Abscheidung der Kieselsäure in einem Analysengang erfolgen, ohne daß bei Verwendung der Perchloratmethode eine Trennung von Phosphorsäure u. Kalium erforderlich ist. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Best. nach LORENZ. Die K<sub>2</sub>O-Best. als KClO<sub>4</sub> wird dadurch abgekürzt, daß zur Abscheidung der Sulfate nur ein ganz geringer Überschuß von BaCl<sub>2</sub> benutzt wird, wodurch sich eine Ausfällung des überschüssigen BaCl<sub>2</sub> erübrigt. Die Zulässigkeit der neuen Arbeitsweise wird durch Zahlenmaterial belegt. (Dtsch. Zuckerind. 57. 739—40. 759—60. 20/8. 1932. Zuckerfabrik Wolmirstedt.) W. SCHULTZE.

**N. W. Lobanow und A. M. Sweschnikow**, *Beiträge zu Neubauers Methode der Bestimmung des Bedürfnisses von Podsolböden an phosphorsaurem Dünger*. I. Die



NEUBAUERSche Methode (C. 1924. I. 954) ist in der von ihm vorgeschlagenen Form zur Prüfung des Düngedarfs des Bodens ungeeignet. Eine Änderung muß vor allem am W.-Regime vorgenommen werden. Die optimale Feuchtigkeit, bei der die Pflanzen die Höchstmenge an  $P_2O_5$  aufnehmen, beträgt 60—80% der totalen Feuchtigkeitsaufnahme des Gemisches von Boden u. Sand. Das von NEUBAUER angenommene Verhältnis von Bodenmenge zur Zahl der Pflanzen pro Gefäß führt zu falschen Resultaten, da die Grenze der  $P_2O_5$ -Extraktion nicht erreicht wird. Diese Grenze ist nur bei maximaler Pflanzenanzahl auf minimaler Bodenmenge zu erreichen. Die Erntezeit ist auf 21—25 Tage auszudehnen. Vermischen von Boden mit Sand ist nur bei schwerem Lehmboden von Bedeutung. Zwischen dem  $P_2O_5$ -Geh. der Blätter u. Wurzeln wurde sowohl auf Boden wie auf Sand eine enge Beziehung festgestellt. Je weniger  $P_2O_5$  der Boden enthält, um so vollständiger wird das  $P_2O_5$  von den Pflanzen aufgenommen. Bei Anpassung an die besonderen Eigenheiten des Bodens kann die NEUBAUERSche Methode gute Übereinstimmung mit dem Feldvers. ergeben. (Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosniesinsk [russ.: Iswestija Iwanowo-Wosnessenskogo Politechnitscheskogo Instituta] 16. 9—22. 1930.) SCHÖNFELD.

Walter Deckert, *Der Gasrestnachweis bei Äthylenoxyddurchgasungen (T-Gas)*. (Vgl. C. 1931. I. 346. 1932. I. 1287.) Der von antlicher Seite vorgeschriebene  $(CH_2)_2O$ -Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure ist abhängig von der Temp. u. von der Ggw. überschüssiger  $H_2SO_3$ , die beim Hindurchpumpen von Luft durch das Reagens leicht entfernt wird. Vf. schlägt vor, diese Rk. durch die Bldg. von Glykolchlorhydrin — aus  $(CH_2)_2O$  u. Cl<sup>-</sup> im Überschuß in der Wärme — zu ersetzen. Es werden zwei Konstruktionen von Nachweisgeräten beschrieben, in denen 200 bzw. 25 cem  $(CH_2)_2O$ -haltige Luft durch 5 bzw. 2 cem 22%/ig., mit Bromthymolblau oder Phenolphthalein versetzte NaCl-Lsg. gesaugt werden; wenn in der Lsg. beim Erhitzen binnen 1 bzw.  $\frac{3}{4}$  Min. kein Farbumschlag eintritt, kann Freigabe der durchgasteten Räume erfolgen. Bei höheren  $(CH_2)_2O$ -Konz. wird die Reagensfl. zweckmäßig mit beiden Indikatoren gleichzeitig versetzt, für die bestimmten Färbungen entsprechenden  $(CH_2)_2O$ -Konz. wird eine Tabelle gegeben.  $CO_2$  stört nicht; bei Ggw. von  $NH_3$  kann als Indikator ein Tropfen konz.  $CuSO_4$ -Lsg. verwendet werden: mit 0,1 mg  $(CH_2)_2O$  wird beim Erwärmen  $Cu(OH)_2$  als deutliche Trübung erhalten. Es lassen sich auch Reagensstreifen aus Papier oder aus gesintertem Glas verwenden. (Angew. Chem. 45. 559—62. 27/8. 1932. Hamburg, Hygien. Staatsinst., Abt. f. Gewerbe-, Bau- u. Wohn-Hygiene u. Schäd.-Bek.) R. K. MÜLLER.

Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Deutschland, *Verwertung basischer Phosphorschlacken*, besonders Thomasschlacken. Die Schlacken werden gekörnt oder gepulvert u. mit solchen Mengen einer Säure, wie  $HNO_3$ , oder der Lsg. eines sauren Salzes behandelt, daß der freie CaO neutralisiert u. gegebenenfalls Phosphate des Ca oder Mg zitratt. werden. Hierauf wird mit W. ausgelaugt u. der Rückstand mit schwachen anorgan. oder organ. Säuren, besonders  $H_2SO_4$  bzw.  $SO_2$  behandelt. Die nun erhaltenen Lsgg. bzw. l. Prodd. enthalten die Hauptmenge der  $P_2O_5$ , des Fe, Mn u. V andererseits der ursprünglichen Schlacke u. werden auf  $P_2O_5$  einerseits u. Fe, Mn u. V weiter verarbeitet. (F. P. 731 206 vom 9/2. 1932, ausg. 31/8. 1932. D. Prior. 9/2. 1931.) KÜHLING.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Deutschland, *Düngemittel*.  $MgCl_2$  enthaltendes KCl wird geschmolzen, durch Zentrifugieren der Schmelze in die Form größerer oder kleinerer Kügelchen gebracht u. diese mehr oder minder rasch abgekühlt. Infolge der Zers. des  $MgCl_2$  während des Schmelzvorganges u. der verringerten Oberfläche werden lagerbeständige u. streubare Düngemittel erhalten. (F. P. 731 188 vom 9/2. 1932, ausg. 30/8. 1932. D. Prior. 6/10. 1931.) KÜHLING.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G., Schweiz, *Herstellung von Calciumnitratdoppelsalzen*. Zur Verbesserung der Haltbarkeit u. der Streufähigkeit werden die als Düngemittel dienenden Doppelsalze durch Verschmelzen o. dgl. mit inerten, nicht hygroskop. fein verteilten Stoffen, insbesondere mit gepulvertem  $CaCO_3$ , überzogen. Ferner eignen sich  $CaSO_4$  u.  $CaCN_2$ . (F. P. 40 191 vom 8/5. 1931. ausg. 7/6. 1932. Schwz. Prior. 13/5. 1930. Zus. zu F. P. 686 728; C. 1930. II. 3329.) DREWS.

Ralp H. Mc Kee, Jersey City, V. St. A., *Treiben von Pflanzen*. Die Pflanzen oder Pflanzensamen werden den durch Erhitzen erzeugten Dämpfen von Schieferöl-

fraktionen ausgesetzt. Sie entwickeln sich bzw. blühen dann zu beliebigen Jahreszeiten. (A. P. 1 875 473 vom 11/12. 1929, ausg. 6/9. 1932.) KÜHLING.

**Josef Krauss**, Hohenheim b. Stuttgart, *Extraktionsmittel für Kalium zur Feststellung der Düngerbedürftigkeit von Kulturböden*, bestehend aus einer Lsg. von hohem Geh. an NaCl, dad. gek., daß die Lsg. MgO als Bodenkörper u. außerdem ein komplexes Quecksilbersalz enthält. — Durch das Extraktionsmittel wird dem zu untersuchenden Boden das Kali in alkal. Rk. unter gleichzeitiger bzw. vorheriger Fällung der vollständige Abtrennung des K störend beeinflussenden Bodenbestandteile, insbesondere des  $NH_4$  u. Mn derart entzogen, daß nach einmaliger Filtration das K direkt ausgefällt werden kann. Bestimmten so gewonnenen Filtratmengen wird ein Fällungsmittel, z. B. *Kobaltnatriumnitrit*, zugegeben, wodurch farbige Ndd. entstehen, aus deren Farbton der Kalizustand u. damit die Düngerbedürftigkeit des Bodens feststellbar ist. Das komplexe Quecksilbersalz bewirkt, daß das etwa vorhandene  $NH_4$ , das die Fällung des K mit *Kobaltnatriumnitrit* stören würde, als unl. Amidoquecksilberverb. abgeschieden wird. (D. R. P. 558 268 Kl. 421 vom 14/2. 1930, ausg. 5/9. 1932.) HEINRICHS.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

—, *Vom Aachener Gießereinstitut*. Beschreibung des neuen Instituts. (Gießerei 19 (5). 261—62. 8/7. 1932.) EDENS.

**E. Piowarsky**, *Lehre und Forschung im Gießereinstitut der Technischen Hochschule zu Aachen*. Vortrag über die Forschungsergebnisse des Gießereinstituts während der letzten 3—4 Jahre u. über die Ergebnisse der Arbeiten auf dem Gebiete des Grau-, Hart- u. Tempergusses, des Stahlgusses u. der Nichteisengußarten. (Gießerei 19 (5). 262—69. 8/7. 1932.) EDENS.

**E. Kothny**, *Die bisherige Entwicklung der Elektrohoheisen-, Stahl- und Stahlguß-erzeugung*. (Elektrowärme 2. 160—63. Juli 1932. Brünn.) EDENS.

**Dániel Diószeghy**, *Über die Reduktionswärmewerte und die Thermochemie des Hochofens*. Polcm. Bemerkungen zu den Angaben SVEHLA's (C. 1932. II. 2717), insbesondere über die Reduktionswärmewerte der Eisenoxyde. (Bányászati és Kohászati Lapok 65. 334—37. 1/9. 1932. Sopron [Ungarn], Berg- u. Hüttenmänn. Hochsch.) SAILER.

**Gyula Svehla**, *Bemerkungen zum Aufsatz: „Über die Reduktionswärmewerte und die Thermochemie des Hochofens“ von Diószeghy*. Erwiderung an DIÓSZEGHY (vgl. vorst. Ref.). (Bányászati és Kohászati Lapok 65 337—38 1/9. 1932. Ózd [Ungarn].) SAILER.

**J. Holm**, *Über Ausdehnung des Gußeisens*. Über die Berechnung des Ausdehnungskoeff. von Gußeisen bei 825° nach dem Verf. von KENT u. über die Beziehungen zwischen den Ausdehnungskoeff. des Gußeisens u. des beim Emaillieren verwendeten Emails. (Emailwaren-Ind. 9. 291—92. 16/9. 1932.) EDENS.

**Charles O. Burgess**, *Über den Einfluß geringer Chromgehalte auf die Qualität von Gußeisen*. An 2 Gußeisensorten mit rund 2,9% Gesamt-C-Geh., einem Gußeisen mit rund 3,8% C u. einem im Hochfrequenzofen umgeschmolzenen Gußeisen mit rund 2,5% C wird der Einfluß geringer Cr-Zusätze von 0,25 bis 0,50% auf die Härte (unter Berücksichtigung des Einflusses des Querschnitts), ferner auf Biegefestigkeit u. Zugfestigkeit, außerdem auf die Hitzebeständigkeit, Bearbeitbarkeit, endlich auf das Gefüge untersucht. Härte u. Festigkeitseigg. werden durch Cr-Zusatz verbessert, ohne daß die Bearbeitbarkeit wesentlich leidet, während auch die Hitzebeständigkeit verbessert wird, was auf eine erhöhte Stabilität des Perlits bzw. Zementits bei höheren Temp. zurückgeführt wird. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers Nr. 492. 11 Seiten. 1932. New York, Union Carbide Carbon Res. Lab., Inc.) EDENS.

**F. R. Hensel und T. F. Hengstenberg**, *Über den Einfluß von Schlackenzeilen auf die Festigkeitseigenschaften und die dynamischen Eigenschaften von Schweißisen und ähnlichen Materialien*. An verschiedenen Schweißisen- u. schlackenreichen Eisensorten wird der Einfluß der Schlackenzeilen u. deren Richtung im Material auf die Festigkeitseigg., Härte, Kerbzähigkeit, Schwingungsfestigkeit untersucht. Die Verss. werden durch Unterss. an zementiertem Material ergänzt, ferner wird der Einfluß von örtlichen Spannungen auf die Dauerfestigkeit untersucht. Liegen die Schlackenzeilen in der Längsrichtung des Materials bzw. der Proben, so ist kaum ein Einfluß auf die Eigg. festzustellen; liegen sie jedoch quer zur Beanspruchungsrichtung, so ist ihr Einfluß sehr erheblich. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers Nr. 488. 27 Seiten. 1932. East-Pittsburgh, Pa., Res. Lab., Westinghouse Electric Mfg. Co.) EDENS.



**J. H. Hruska**, *Über die Beziehungen zwischen der Ofengröße und der Stahlqualität bei der Erzeugung von basischem Elektrostahl.* Die Beziehungen zwischen der Ofengröße u. der Größe der reagierenden Badoberfläche bzw. dem Verhältnis Badoberfläche zu Badgewicht werden besprochen, ferner wird auf die Beziehung dieses Verhältnisses zur Rk.-Geschwindigkeit eingegangen. Schließlich wird die Abhängigkeit der Stahlqualität von der Ofenleistung diskutiert. (Fuel and Furnaces 10. 189—96. März 1932.) EDENS.

**H. M. Heyn**, *Ununterbrochene Gaszementation. Ein neues Verfahren.* Eine Besprechung des sogenannten *Eutectol-Verf.*, das darin besteht, im ununterbrochenen Betrieb mit einem Mischgas aus KW-Stoffgas mit 8—10% CO<sub>2</sub> u. Ofenabgasen zu zementieren. Die Theorie des Verf. u. die Einzelheiten des Betriebs werden erörtert. (Steel 90. Nr. 26. 23—25. 27/6. 1932. Toledo, O., Surface Combustion Corp.) EDENS.

**R. J. Cowan**, *Über die Zementation im ununterbrochenen Gasstrom.* (Fuels and Furnaces 10. 393—97. Juni 1932. — C. 1932. I. 2374.) EDENS.

**D. W. Murphy, W. P. Wood und W. E. Jominy**, *Über das Verzundern von Stahl bei erhöhten Temperaturen durch Reaktion mit Gasen und über die Eigenschaften der entstehenden Oxyde.* Es wird über Verss. berichtet, welche die Einflüsse auf die Oxydation von Stahl bei Temp. zwischen 1095 u. 1315° untersuchen, wobei gezeigt wird, daß die Wrkg. komplexer Atmosphären auf Stahl aus der Kenntnis der Gleichgewichte innerhalb der Systeme Fe—O—C u. Fe—O—H vorausgesagt werden kann. Hinsichtlich der Einflüsse auf die Verzunderung wird festgestellt, daß dieselbe mit steigendem C-Geh. von 0,3 bis 1,1% abnimmt, ferner daß sie durch eine Verringerung der Gasgeschwindigkeit vermindert wird, außerdem, daß die Verzunderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Verzunderungsdauer abnimmt, endlich, daß der Grad der Verzunderung der Oberfläche proportional u. abhängig von der Diffusion der betreffenden Gase ist. Der Einfluß der Temp. wird auch untersucht. — Es wird eine neue Methode zur Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen der Rkk.  $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$  im Temp.-Gebiet von 1095 bis 1425° besprochen. Der F. von FeO wird aus den Ergebnissen der Unterss. beider Rkk. zu  $1360 \pm 10^\circ$  bestimmt, die Schmelzwärme zu 28000 cal/Mol  $\pm$  5000 cal. An Hand von Röntgenunterss. wird festgestellt, daß FeO auch oberhalb des F. stabil ist u. eine Gitterkonstante von 4,289 Å unterhalb u. oberhalb (?) des F. besitzt. Das Vorhandensein einer festen Lsg. von Fe oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in FeO konnte nicht nachgewiesen werden. Zum Schluß wird gezeigt, wie man auf Grund der Kenntnis der Gleichgewichte in den Systemen Fe—FeO—CO—CO<sub>2</sub> u. Fe—FeO—H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O auf die zundernde Wrkg. einer N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O enthaltenden Atmosphäre schließen kann. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 19. 193 bis 232. Jan. 1932. Michigan, Univ.) EDENS.

**E. F. Davis**, *Die Herstellung und Wärmebehandlung von Stahlblechen und Bandstahl.* Fortsetzung der C. 1932. II. 1229 ref. Arbeit. (Fuels and Furnaces 10. 399—400. 404. 465—70. 1932.) EDENS.

**Samuel J. Rosenberg**, *Die Verschleißfestigkeit von Kohlenstoffstählen.* (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 19. 247—70. Jan. 1932. Washington, D. C., U. S. Bur. Stand. — C. 1932. II. 601.) EDENS.

**Erich Eichwald**, *Vergütungsstähle.* Übersicht über die genormten u. ungenormten Vergütungsstähle (tabellar. zusammengestellt), ihre physikal. Eigg., ihre Wärmebehandlung u. Verwendung. (Automobiltechn. Ztschr. 35. 363—69. 10/8. 1932. Berlin-Wittenau.) EDENS.

—, *Die Sicromalstähle als hitzebeständige Werkstoffe.* Über die Eigg. u. Verwendung des hitzebeständigen Sonderstahls „Sicromal“, der ein verhältnismäßig niedriglegierter Cr—Al-Stahl ist u. in 5 verschiedenen Gütegraden (bis 600, 800, 900, 1000, 1200° hitzebeständig) hergestellt wird. (Emailwaren-Ind. 9. 284—86. 9/9. 1932.) EDENS.

**Tomas Whittle**, *Ausbeutung der chilenischen Quecksilberbergwerke.* Überblick über die chilen. Hg-Vorkk., den Stand u. die Aussichten ihrer Ausbeutung. (Bolet. minero Soc. Nacional Minería 44 (48). 3—6. Jan./Febr. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Thomas Mc Knight**, *Speziallegierungen für die moderne Salpetersäurefabrikation.* Für die Kontaktapp. der NH<sub>3</sub>-Oxydation werden Ni oder Ni-Legierungen mit 3% Si verwendet, für die HNO<sub>3</sub>-Konz.-Anlage Si-reiche Fe-Legierungen oder Cr- bzw. Cr-Ni-Legierungen. Bei letzteren werden die Schwierigkeiten im Gießen u. Schweißen u. in der Kaltbearbeitung als Nachteil empfunden. (Chem. metallurg. Engin. 39. 490—92. Sept. 1932. Wilmington, Del.) R. K. MÜLLER.

**E. F. Bachmetew**, *Röntgenuntersuchungen der gepreßten Metallteile aus leichten Aluminiumlegierungen*. Unters. über die Möglichkeit der Anwendung der Röntgenanalyse auf den Prozeß der Pressung von leichten Al-Legierungen. Feinere Defekte in den gepreßten Teilen lassen sich auf röntgenanalyt. Wege nicht nachweisen (Durchstrahlung). Erfolgreicher ist die Methode der Unters. der Röntgenstrukturbilder. Auf Grund bestehender Vorstellungen über die relativ langsame Kaltverformung u. Rekristallisation im k. verformten Metall gibt die Röntgenstrukturanalyse Aufschluß über die Vollständigkeit des Rekristallisationsvorganges bei verschiedener therm. Bearbeitung u. dgl. Jedoch bedarf die Aufklärung der Abhängigkeit der verschiedenen, bei der Pressung beteiligten Faktoren noch weiterer Unters. (Werke zentr. acrohydrodynam. Inst. USSR. 110. 24 Seiten. 1931.) SCHÖNFELD.

**R. R. Clarke**, *Grundlagen des Messingschmelzens*. (Vgl. C. 1932. I. 1574.) Für das Schmelzen von Messing verwendete Ofenarten sind Tiegelgeschmelzöfen mit Koks-, Gas- oder Ölheizung u. Flammenöfen. Gattierung der Legierung. Verwendete Schmelzdecken. Schmelz- u. Gießtemp. Für das Einschmelzen von Messing verwendete Elektroöfen. (Metal Ind. [New York] 30. 62—63. Metal Ind. [London] 41. 147—48. 1932.) NIKLAS.

**M. Straumanis und J. Weerts**, *Über die Ausscheidung der  $\alpha$ -Phase im  $\beta$ -Messing*. Die Vorgänge bei der Ausscheidung der kub.-flächenzentrierten  $\alpha$ -Phase aus der Cu-reichen kub.-raumzentrierten  $\beta$ -Phase der Cu-Zn-Legierungen wurden an Einzelkristallen röntgenograph. u. mkr. untersucht. — Die  $\alpha$ -Kristallite sind, unabhängig von der Art der Wärmebehandlung, zum Gitter des  $\beta$ -Kristalls in 24 verschiedenen Lagen streng gesetzmäßig orientiert, u. zwar nach einfachen Zusammenhängen zwischen den dichtest belegten Flächen u. Geraden der beiden Gitter. Der Gitterbau kann modellmäßig durch Schiebungsvorgänge beschrieben werden u. ist in kristallograph. Hinsicht reversibel. Orientierung u. Umbaumechanismus stellen die Umkehrung der bei der Umwandlung Austenit  $\rightarrow$  Martensit von KURDJUMOW-SACHS (C. 1930. II. 2564) gefundenen Zusammenhänge dar. — Bei starker Unterkühlung u. starker Übersättigung (Anlassen homogen abgeschreckter  $\beta$ -Kristalle auf niedrige Temp.) wird die Form u. Anordnung der  $\alpha$ -Kristallite entsprechend der Symmetrie des  $\beta$ -Gitters durch den Schiebungsmechanismus geregelt, wobei offenbar größere Bereiche schlagartig in die neue Struktur umklappen (plattenförmige Ausscheidungen). Bei höheren Temp. entstehen geregelte Wachstumsformen in größerer Lagenmannigfaltigkeit, die mit der Orientierung u. Anordnung der Keime zusammenhängt (stäbchenförmige Ausscheidungen). — Gitterbau u. Konz.-Änderung verlaufen bei niedrigen Temp. weitgehend getrennt. (Ztschr. Physik 78. 1—16. 18/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) SKALIKS.

**F. A. W. Livermore**, *Bemerkungen über Manganbronze*. Geschichte der Mn-Bronze, ihre Zus. u. Herst. einer Fe-Mn-Cu-Vorlegierung. Gattierung einer Charge für den Flammofen. Festigkeitseigg. der Mn-Bronze. (Metal Ind. [London] 41. 175—76. 19/8. 1932.) NIKLAS.

**G. Tammann**, *Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung*. (Vgl. C. 1932. II. 2520.) Übersicht über Unters. über die Änderung der Eigg. von kaltverformtem Cu, Ag, Au, Al, Fe, Ni, Pd u. Pt beim Erhitzen. Die Erholung von der Kaltbearbeitung vollzieht sich in den Metallen, die zur gleichen natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören u. die sich in ihrer Verbindungsfähigkeit mit anderen Metallen sehr ähnlich verhalten, in der gleichen Weise. Gehören die Metalle zu verschiedenen Gruppen des period. Systems, so treten sehr erhebliche Unterschiede in der Erholung der Eigg. auf. Durch die Kaltbearbeitung geht eine Veränderung in den Atomen vor sich. Bei hinreichender Temp.-Erhöhung kehren die veränderten Atome in ihren ursprünglichen Zustand zurück, die Erholung beruht also auf atomaren Vorgängen. (Ztschr. Metallkunde 24. 220—23. Sept. 1932. Göttingen.) TRÖMEL.

**Henry R. Power**, *Über Schleifpulver*. Es wird über die Zus. u. die Wrkg. verschiedener beim Schleifen verwendeter Fll. berichtet. (Metal Clean. Finish. 4. 359—60. Juni 1932. Niagara Falls, N. Y., Carborundum Co.) EDENS.

**C. R. Austin und W. S. Jeffries**, *Preßschweißung von niedrig gekohlten Stählen mit theoretischen Betrachtungen des Vorganges einer solchen Schweißung*. (Journ. Amer. Weld. Soc. 2. Nr. 6. 24—33. Nr. 7. 30—37. Juni 1932. — C. 1932. II. 1230.) EDENS.

**Juljan Daliński**, *Beizen von Eisen und Stahl*. Unters. über die Wrkg. einiger Sparbeizzusätze. (Przemysl Chemiczny 16. 155—60. 1932.) SCHÖNFELD.



**Lawrence E. Stout**, *Kontrolle galvanischer Bäder. I—IV. Arbeitsweise u. Analyse des sauren Cu-Bades u. der Ni-Bäder.* (Metal Clean. Finish. 4. 269—72. 343—44. 411—14. 463—66. Juni 1932.) KUTZELNIGG.

**R. J. Piersol**, *Stromkontrolle bei der Verchromung.* Besprechung der elektrotechn. Ausrüstung eines Verchromungsbetriebes. (Metal Clean. Finish. 4. 277—80. Mai 1932.) KUTZELNIGG.

**Soji Hori**, *Über Korrosionsversuche an Eisen und Stahl in destilliertem Wasser, Leitungs- und Seewasser.* An Gußeisen mit 2,7% C, Schmiedeeisen mit 0,03% C u. an 5 Stählen mit 0,08—1,40% C wird der Gewichtsverlust durch Korrosion in dest. W., in Leitungs- u. Seewasser während 3—52 Wochen verfolgt. Die Ergebnisse werden in Gewichtsverlust (bezogen auf 1000 qmm)—Zeit-Kurven ausgewertet. Es zeigt sich, daß die Korrosion in dest. W. mit der Korrosionsdauer stetig zunimmt, während in Leitungs- und Seewasser die Korrosion zunächst zunimmt, um bei längerer Einw.-Dauer wieder abzunehmen. Andererseits nimmt die Korrosion mit steigendem C-Geh. auf ein Maximum bei 1% C zu u. nimmt bei höheren C-Gehh. wieder ab. Das Gußeisen verhält sich wie ein Stahl mittleren C-Geh. Die Korrosion wird nicht nur durch die Zus. des Materials, sondern auch durch den O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- oder CaCO<sub>3</sub>-Geh. des W. u. durch die Natur der Korrosionsprodd. wesentlich beeinflusst. (Ryojun College Engin. Publ. Nr. 1. 1—27. 1930.) EDENS.

**Axel Sigurd Burman**, **Huddinge**, und **Ivar Rennerfelt**, **Djursholm**, Schweden, *Herstellung von reinen Metallverbindungen oder Metallen* aus Rohmaterial, das sowohl amphotere Metalle, wie Al, Be, Sn, Zn, Cr, Mn, Mo, V, W u. nicht amphotere Metalle, wie Fe, Cu, Ni, Co, enthält, durch Behandlung mit HCl, wobei die Metallchloride entstehen. Nach Zusatz eines Alkali- oder Erdalkalichlorids wird das Prod. in einem beheizten Rk.-Raum der Einw. von SO<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub> + O unterworfen, wobei eine gleichzeitige Verdampfung u. Calcinierung bei konstant erhöhter Temp. stattfindet. Dabei wird die gebildete HCl entfernt u. die Sulfate werden zersetzt. Die dabei freiwerdende SO<sub>3</sub> resp. SO<sub>2</sub> wird wieder verwendet. Z. B. wird aus Fe-halt. Ton reines Aluminium gewonnen. Das Beispiel ist eingehend beschrieben. (E. P. 373 217 vom 16/2. 1931. ausg. 16/6. 1932. Schwed. Prior. 17/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Oxythermique**, **Luxemburg**, *Schmelzen hochschmelzender Stoffe.* Das Schmelzen hochschm. Stoffe, wie Fe oder Stahl, bzw. ihre Herst. in geschmolzenem Zustand aus Rohstoffgemischen erfolgt mittels h. Gase in Schachtöfen, welche, trotzdem die zunächst aus CO u. H<sub>2</sub> bestehenden Heizgase ganz oder teilweise zu CO<sub>2</sub> verbrannt werden, mit Kohle oder Koks, in Form von Briketten, gefüttert sind. Zu diesem Zwecke wird das Schmelzgut in einiger Entfernung von den Ofenwänden in Form einer Säule durch den Schachtöfen geführt, die von den Heizgasen umspült u. in einer oberhalb des Schmelzraumes liegenden Zone des Ofens dadurch erzeugt wird, daß das Rohgut von den, gegebenenfalls durch Gase von etwas niedriger Temp., verd. Heizgasen zusammengebacken wird. Die Heizgase werden in benachbarten Öfen bzw. Regeneratoren erzeugt u. zweckmäßig im Kreislauf geführt. Gegebenenfalls kann der Schmelzvorgang u. die Erzeugung der Heizgase auch in einem Ofen erfolgen. Beim Schmelzen von Stahl ist der Sammelraum für die Schmelze mit Graphit ausgekleidet. Der Sockel des Schmelzofens besteht aus gekühlten Eisenblöcken, die durch Graphit verbunden sind. (F. P. 730 811 vom 1/2. 1932, ausg. 24/8. 1932. D. Priorr. 4/2., 26/8. u. 31/12. 1931.) KÜHLING.

**Granular Iron Co.**, **New York**, übert. von: **John W. Hornsey**, **Oakes-in-Norton**, *Gewinnung von Eisen aus oxydischen Erzen.* Das zerkleinerte Erz gelangt nach dem Erhitzen in einem Drehrohr in ein weiteres, zur Red. bestimmtes Drehrohr. Hier wird alsdann kohlehaltiger Brennstoff in die Zone eingeführt, in welcher eine zur sofortigen Bldg. von naszierendem C u. naszierendem H ausreichende Temp. herrscht. Die benötigte Temp. wird in diesem Drehrohr durch Innenheizung erzeugt, während die Heizung des ersten Drehrohres durch die aus dem zweiten Drehrohr entweichenden Gase erfolgt. Auch in diesem Falle findet Innenheizung Verwendung. (Hierzu vgl. F. P. 640 917; C. 1928. II. 1713.) (Can. P. 293 647 vom 11/9. 1925, ausg. 1/10. 1929.) DREWS.

**Kaiser Wilhelm Institut für Eisenforschung**, **Düsseldorf**, übert. von: **Walter Luyken**, **Düsseldorf**, *Magnetische Aufbereitung von Eisenerzen.* In bekannter Weise durch Erhitzen auf 400—700° in Ggw. von C enthaltenden Reduktionsmitteln auf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> abgeröstete Eisenerze, besonders Rot- u. Brauneisenerze, werden einer Nach-

behandlung unterworfen, bestehend in einer Erhitzung auf 220—500° in Ggw. eines gasförmigen Oxydationsmittels. Das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> soll zu ferromagnet. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert werden. Das so erhaltene Prod. wird magnet. aufbereitet. Durch die oxydierende Behandlung soll alles vorhandene Fe in eine magnet. Verb. übergeführt werden, was bei der reduzierenden Röstung auf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nicht mit gleicher Vollkommenheit erreichbar ist. (A. P. 1 865 869 vom 8/10. 1931, ausg. 5/7. 1932. D. Prior. 10/8. 1928.) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: Carl Müller, Mannheim, Leo Schlecht und Emil Keunecke, Ludwigshafen, *Getrennte Gewinnung von Eisen, Nickel, Kobalt oder anderen carbonylbildenden Metallen*. Die einige der genannten Metalle enthaltenden Materialien werden bei zwischen 50 u. 400° liegenden Temp. u. erhöhten Drucken mit CO behandelt. Die gleichzeitig entstandenen Carbonyle werden durch Fraktionierung getrennt, wobei man in einer Atmosphäre von CO arbeitet. (Hierzu vgl. E. P. 296 558; C. 1929. I. 438.) (Can. P. 294 151 vom 16/2. 1928, ausg. 22/10. 1929.) DREWS.

Orkla Grube-Aktiebolag, Lökken Verk, *Trennung von Kobalt und Eisen aus stark eisenhaltigen Extraktionslaugen von chlorierend gerösteten Kiesabbränden*, die nach Entfernung des Cu u. Ausfrieren des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurückbleiben, gek. durch Anwendung von NaClO<sub>3</sub> als Oxydationsmittel. Eine Lauge, enthaltend etwa 15 g Fe, 0,6 g Co, 100 g Zn u. 10 g S/l wird bei 60° mit NaClO<sub>3</sub> (0,23 kg pro kg. Fe) behandelt zwecks Oxydation des Fe, hierauf mit Ca(OH)<sub>2</sub> versetzt. Das Fe fällt aus mitsamt dem S als bas. Fe-Sulfat (neben CaSO<sub>4</sub>). (Tschechosl. P. 35 639 vom 7/6. 1929, ausg. 25/3. 1931.) SCHÖNFELD.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Ausscheidungshärtungsfähige Eisen- oder Stahlegierung*. Legierungen mit einem Geh. an Ta, Nb, Ce oder Ur in Mengen von 0,1—8% werden von der Gießtemp. oder von einer zwischen 700 u. 1300° liegenden Glühtemp. mit einer solchen Geschwindigkeit abgekühlt, daß der erstarrte Mischkristall mit den genannten Zusatzelementen übersätt. ist u. dann bei 150—800° angelassen. Anstatt die Legierungen von der Glühtemp. schnell abzukühlen u. anzulassen, kann man eine Vergütung auch durch langsames Abkühlen ohne eine Anlaßbehandlung erreichen. Dieses Verf. eignet sich besonders für rostfreie Ni- oder Ni-Cr-Fe- oder Stahlegierungen mit 6—40% Cr, 25—0,5% Ni u. bis 1,0% C sowie den oben angegebenen Zusatzelementen. Die mechan. Eigg. der Legierungen, besonders die Härte, Festigkeit u. Streckgrenze werden verbessert. Gemäß E. P. 374 953 sollen Si-freie Fe- oder Stahlegierungen mit einem Geh. an Ti bis 1% der gleichen Wärmebehandlung unterworfen werden. Eine etwaige Anlaßbehandlung wird bei einer Temp. zwischen 250 u. 650° durchgeführt. (E. P. 374 541 und 374 953 vom 19/3. 1931, ausg. 7/7. bzw. 14/7. 1932. D. Prior. 22/1. 1931.) GEISZLER.

Hirsch, Kupfer- und Messingwerke Akt.-Ges., Finow, Mark, *Korrosionsfeste Chrom, Mangan und Kohlenstoff enthaltende Eisenlegierung* mit mindestens 60% Fe u. 0,1—9% C. Das Verhältnis der Gehh. von Cr zu Mn soll 13 zu 3 betragen. Die Legierung kann außerdem noch Mo, W, Ta, Ce, Cu, Zr, Ti, Ni oder Co einzeln oder gemeinsam in einer Gesamtmenge von bis zu 2% enthalten. Die Widerstandsfähigkeit des Werkstoffes wird auch durch eine Wärmebehandlung nicht verändert. (E. P. 377 663 vom 22/1. 1931, ausg. 25/8. 1932. D. Prior. 30/12. 1930.) GEISZLER.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn, Hanau a. M., *Eisen-Nickel-Titanlegierungen als Werkstoff mit möglichst niedrigem Ausdehnungskoeffizienten*. Es werden Legierungen mit 30—47% Ni (vorzugsweise 35—36% Ni), 0,1—1% Ti, Rest Fe für den angegebenen Zweck in Vorschlag gebracht. (D. R. P. 556 372 Kl. 18 b vom 28/12. 1929, ausg. 6/8. 1932.) GEISZLER.

Paul Richard Kuehnrich, Ecclesall und Darwins Ltd., Templeborough, *Wärmebehandlung von Eisen- und Stahlegierungen*. Die im Hauptpatent beschriebene Wärmebehandlung soll auf Legierungen sonst gleicher Zus. angewendet werden, deren C-Geh. unter 1% liegt. Der Widerstand der Legierungen gegen korrodierende Einflüsse soll erhöht werden. (E. P. 376 467 vom 15/6. 1931, ausg. 4/8. 1932. Zus. zu E. P. 338 912; C. 1931. I. 1510.) GEISZLER.

Follansbee Brs. Co., Pittsburgh, Pen., übert. von: Robert E. Reno jr., Follansbee, *Wärmebehandlung von Eisen-Siliciumlegierungen*, die für magnet. Zwecke verwendet werden. Der in Blechform gebrachte Werkstoff wird in einem ununterbrochen betriebenen Glühofer auf etwa 835° erhitzt u. in der Kühlzone des Ofens auf etwa 390° abgekühlt. Hierauf werden die Bleche etwa 9 Stdn. bei mindestens 950° in einer kohlen- reduzierenden Atmosphäre geglüht, im Ofen auf 450° u. dann in reduzierender



Atmosphäre auf 165° abgekühlt. Nach der ersten Wärmebehandlungsstufe sollen die Bleche gebeizt u. getrocknet werden. Der so behandelte Werkstoff weist geringe Wattleistungen auf. (A. P. 1 869 078 vom 18/4. 1930, ausg. 26/7. 1932.) GEISZLER.

**Ford Motor Co.**, Dearborn, Mich., übert. von: **Russell H. Mc Carroll** und **Gosta Vennerholm**, Dearborn, *Wärmebehandlung von Gußeisen* von eutekt. Zus. mit mindestens 1,75, vorzugsweise 2,5—2,9% Si u. einen C-Geh. von 2,0—3,7%. Das Metall wird, um eine schnelle Abkühlung u. damit eine feinkörnige graphit. Struktur zu erreichen, in Eisenformen gegossen. Das Gußstück wird dann zur Zers. des Fe<sub>3</sub>C 1 bis 3 Stdn. lang auf 890—945° erhitzt u. langsam von dieser Temp. abgekühlt. Nach der mechan. Bearbeitung wird der fertige Gegenstand nochmals auf eine Temp. zwischen 860 u. 890° erhitzt u. rasch abgekühlt. (A. P. 1 871 544 vom 26/12. 1930, ausg. 16/8. 1932.)

**International Nickel Co. Inc.**, New York, übert. von: **Paul D. Merica**, Westfield und **James S. Vanick**, Elizabeth, New Jersey, *Gußeisenlegierung*, bestehend aus über 50% Fe, 2—4% C, sowie Ni, Cu u. Cr. Der Ni-Geh. soll zwischen 10 u. 20% liegen. Cu soll zu mindestens 1% in der Legierung enthalten sein. Der Höchstgeh. an Cu beträgt 75% des vorhandenen Ni. Cr kann bis zu 10% vorhanden sein. Außerdem kann die Legierung 0,25—3% Si enthalten. Sie ist widerstandsfähig gegen die Einw. von Chemikalien u. gegen Oxydation. (A. P. 1 867 018 vom 3/7. 1926, ausg. 12/7. 1932.)

**Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb**, Dortmund (Erfinder: **Wilhelm Teerjung**, Dortmund), *Verfahren und Vorrichtung zum Betriebe von Schmelzöfen, besonders Siemens-Martinöfen*, um das Schmelzgut mit geringer Gasgeschwindigkeit unter oxydierender Wrkg. des Gas-Luftstromes einzuschmelzen u. später unter Verminderung der Wärmezufuhr, jedoch mit erhöhter Gasgeschwindigkeit, weiter zu behandeln, dad. gek., daß k. hochwertiges Gas, z. B. Koksofengas, in mindestens zwei in ihrer Höhe zueinander u. zur Feuerbrücke veränderlichen gleichen oder ungleichen Teilströmen dem Bade in entsprechender Menge u. unter entsprechendem Winkel zugeführt wird. — Zur Durchführung des Verf. verwendet man drehbare Düsen, die zwei oder mehrere parallele oder in der Düsenmündung exzent. auslaufende Gaskanäle besitzen. Durch Drehung der Düse wird der O<sub>2</sub>-Geh. der Flamme geändert. (D. R. P. 557 598 Kl. 18 b vom 27/5. 1930, ausg. 25/8. 1932.)

**Frederick J. Griffiths**, Massillon, übert. von: **Frederick Charles Langenberg**, New York, und **Marcus Aurelius Grossmann**, Canton, Ohio, *Herstellung von Stahl*. Zu der M. des geschm. Metalles, dessen C-Geh. geringer ist als 0,05%, gibt man solche Mengen von Mn oder dessen Fe-Legierungen, daß dadurch der O<sub>2</sub>-Geh. des Endprod. unter 0,03% gebracht wird. (Can. P. 293 646 vom 12/1. 1928, ausg. 1/10. 1929.)

**Martinel Steel Co., Ltd.**, Liverpool, übert. von: **Francis Grimshaw Martin**, Higher Bebington, und **Arthur Thomas Wall**, Oxtou, *Herstellung von nicht brüchigem, kalt bearbeitbarem Stahl*. Der Stahl, dessen C-Geh. über 0,15%, vorzugsweise annähernd 0,30%, beträgt, wird nach dem Erhitzen auf 800—900° aus dem Ofen entfernt u. der Einw. starker Luftströme, welche die gesamte Oberfläche bestreichen, ausgesetzt. An Stelle der Luftbehandlung kann Eintauchen in Öl oder in eine andere Fl. treten. Die Elastizitätsgrenze wird auf diese Weise erhöht. (Can. P. 293 592 vom 3/5. 1926, ausg. 1/10. 1929.)

**William Herbert Hatfield** und **Harry Green**, England, *Versticken von austenitischen Stahllegierungen*, besonders von rostfreien Cr- u. Cr-Ni-Stählen. Die Legierungen werden vor der Behandlung mit zersetzbarer N<sub>2</sub>-Verb. enthaltenden Gasen, z. B. NH<sub>3</sub>, der Einw. von naszierendem H ausgesetzt, indem man sie mit HCl abbeizt oder in einem Elektrolyten als Kathode schaltet. Durch die Vorbehandlung soll eine Oxydschicht entfernt u. dadurch das Eindringen des N<sub>2</sub> in das Metall erleichtert werden. (E. P. 877 244 vom 25/2. 1931, ausg. 18/8. 1932.)

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Herstellung von Metallschwamm*, besonders Eisenschwamm in einem ununterbrochen betriebenen Drehofen, in dem zur Verbrennung der Gase, die aus den dem Eisenerz zugesetzten festen oder fl. Reduktionsmitteln gebildet wurden, mit oxydierender Flamme gearbeitet wird. Um eine Oxydation des Metallschwammes am Ofenaustritt zu verhindern, führt man das reduzierte Gut durch einen mit dem Ofen fest verbundenen Kühlraum, ehe man es der Einw. der Außenluft aussetzt. Man führt das Verf. zweckmäßig in einem Drehrohr durch, das in seinem Inneren ein Muffelrohr mit einer Trans-



portschnecke trägt. Die Beschickung durchwandert zuerst das Drehrohr im Gegenstrom zu den Heizgasen. Sie wird dann in das innere Muffelrohr übergeführt, das in entgegengesetzter Richtung durchlaufen wird. Aus diesem Muffelrohr gelangt das reduzierte Gut in eine Rohrspirale, die außen um das Drehrohr gelegt ist u. zur Kühlung mit W. besprüht wird. (F. P. 727 869 vom 5/12. 1931, ausg. 25/7. 1932. D. Prior. 18/12. 1930.)

GEISZLER.

**Johann Kangler**, St. Veit an der Triesting, Österreich, *Mittel zum Reinigen von Eisen und Stahl*, bestehend aus Schmirgelpulver verschiedener Korngröße, Fettstoffen u. polierend wirkenden Anteilen, dad. gek., daß dem Gemenge Papierasche einverleibt ist. — Durch die Papierasche werden der Mischung milde polierend wirkende Bestandteile zugeführt. Außerdem wird durch den Zusatz die Stabilität der Mischung erhöht. (Oe. P. 128 798 vom 19/12. 1929, ausg. 25/6. 1932.)

GEISZLER.

**Ernst Justus Kohlmeier**, Berlin, *Verfahren zur unmittelbaren Gewinnung von Antimon, Zinn, Wismut, Blei aus ihren Sulfiden*, dad. gek., daß diese zum Zwecke stufenweiser therm. Dissoziation zu Metall in neutraler, bzw. nicht oxydierender Atmosphäre einer differenzierten Erhitzung unterworfen werden, welche darin besteht, daß Konstanthaltung der Temp. bei Teildissoziationen u. schnelle Erhitzung nach Beendigung derselben wechselweise aufeinanderfolgen. — Zur Gewinnung von Sb aus Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> erhitzt man z. B. das Sulfid zunächst schnell auf 1000—1150° u. hält diese Temp., bis der größte Teil des S, der durch die erste Dissoziation entfernt werden kann, ausgetrieben ist. Dann wird die entstandene Sb-S-Legierung schnell auf eine Temp. zwischen 1300 u. 1400° weiter erhitzt, um die Legierung in Sb u. S aufzuspalten. (D. R. P. 554 337 Kl. 40 a vom 23/8. 1930, ausg. 7/7. 1932.)

GEISZLER.

**Intermetal Corp.**, New York, übert. von: **Leslie G. Jenness**, Brooklyn, New York, *Aufschließen von Wolframerzen*. Die Erze werden zunächst bei 700° geglüht. Dann wird bei einer Temp. von 180—200° eine Mischung von Cl<sub>2</sub> u. SCl<sub>2</sub> über das Glühgut geleitet. Das W wird in l. Verbb. übergeführt, ohne daß eine Verflüchtigung eintritt. Das chlorierte Prod. wird mit NH<sub>4</sub>OH ausgelaugt. W geht in Lsg., während Fe zurückbleibt. (A. P. 1 863 599 vom 20/12. 1929, ausg. 21/6. 1932.)

GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Vorbereitung von Magnesium und seinen Legierungen für das Walzen*. Zur Erzielung einer Kornverfeinerung werden die im Gußzustand sich befindenden Ausgangsstoffe bei erhöhten Temp. einer plast. Verformung durchmäßige spezif. Drücke, die auf einen erheblichen Teil der Oberfläche des Werkstückes wirken, z. B. einem Schmieden u. Auspressen aus der Strangpresse unterworfen. Ein Reißen oder Brechen der Werkstoffe beim Walzen soll vermieden werden. (F. P. 728 295 vom 15/12. 1931, ausg. 4/7. 1932. D. Prior. 16/12. 1930.)

GEISZLER.

**Briske & Prohl und Alexander Luschenowsky**, Berlin, *Magnesiumlegierung*. Die Legierung besteht aus mindestens 80% Mg, höchstens 15% Zn, 2% Fe u. 2% Ag, das ganz oder teilweise durch Be ersetzt sein kann. Der Höchstgeh. an Be beträgt 1%. Außerdem kann bis zu 3% Mn vorhanden sein. Die Legierung besitzt hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse u. ist gut gießbar. (F. P. 728 230 vom 14/12. 1931, ausg. 2/7. 1932. D. Priorr. 17/12. 1930 u. 25/6. 1931.)

GEISZLER.

**Comp. de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue**, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von reinen, aus Aluminium und Magnesium bestehenden Legierungen*, gek. durch die Verwendung eines elektrolyt. Systems, bei dem unreines, am Boden der Zelle befindliches, geschmolzenes Al als Anode u. reines, auf dem Elektrolyten schwimmendes Mg als Kathode geschaltet ist, u. ein Elektrolyt Verwendung findet, dessen D. zwischen der von Al u. Mg liegt. — Ein geeigneter Elektrolyt besteht z. B. aus 70% AlF<sub>3</sub> · 3 KF u. AlF<sub>3</sub> · 3 MgF<sub>2</sub> als Rest. Zweckmäßig werden Oberteil u. Unterteil des Elektrolysergefäßes in Höhe des Elektrolyten durch eine Schicht von erstarrtem Elektrolyten elektr. voneinander isoliert. (D. R. P. 554 417 Kl. 40c vom 1/5. 1928, ausg. 9/7. 1932. F. Prior. 26/12. 1927.)

GEISZLER.

**Etablissements Émile Louyot**, Frankreich, *Herstellung von Aluminiumlegierungen mit guten mechan. u. chem. Eigg.* In eine geschmolzene Legierung von Al mit bekannten, eine Härtung des Al herbeiführenden Komponenten, wie Cu (1—7%), Mn (0,4—3%), Mg (0,4—3%) oder Si (0,2—0,4%), werden bekannte, die Korrosion herabsetzende Elemente, wie Cd, Pb, Sb oder Bi, unter Zumischung von metall. Ca, zweckmäßig in Ggw. eines Reinigungsmittels, wie Alkali oder Erdalkalimetallchloride, eingeführt. Das Ca tritt mit den Legierungskomponenten in heftige Rk. u. bewirkt eine gute Verteilung im Al. (F. P. 729 566 vom 9/11. 1931, ausg. 26/7. 1932.)

GEISZLER.



**Metallges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Zerlegung von Silicium-Aluminiumlegierungen in siliciumreiche und siliciumarme Legierungen durch Saigern*, dad. gek., daß die Saigerung unter Verwendung von Filterbetten aus körnigem oder kleinstückigem, feuerbeständigem Material durchgeführt wird. — Als Filtermaterial kommen besonders solche Stoffe in Frage, die in den Herstellungsprozeß der Aluminium-Siliciumlegierungen zurückgeführt werden können, z. B.  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder siliciumreiche Rückstände aus früheren Saigerungen. Auf dem Filterbett werden gleichzeitig Verunreinigungen, wie  $Al_2O_3$  oder Carbide, zurückgehalten. (Oe. P. 128 341 vom 6/10. 1930, ausg. 25/5. 1932.) GEISZLER.

**Beryllium Development Corp.**, New York, übert. von: **Joseph Kent Smith**, Detroit, *Beryllium-Aluminiumlegierung* mit 70% Be, 0,6% Mn, 0,6% Mo, Rest Al. Die Legierung läßt sich leicht verarbeiten, ist gut gießbar u. besitzt hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse. (A. P. 1868 293 vom 27/1. 1931, ausg. 19/7. 1932.) GEISZLER.

**Electro Metallurgical Co.**, V. St. A., übert. von: **Chester S. Heath**, South Charleston, *Wärmebehandlung von Legierungen*, deren Härte durch Abschrecken zurückgeht. Zur Abkürzung der Glühzeit, die zur Erreichung der geringsten Härte notwendig ist, glüht man den Werkstoff kurze Zeit, schreckt ihn ab u. wiederholt diese Behandlung mehrmals. (A. P. 1869 254 vom 12/10. 1928, ausg. 26/7. 1932.) GEISZLER.

**Hermann Frischer**, Berlin, *Gegen Halogensäuren, besonders Salzsäure, widerstandsfähiger Werkstoff*, bestehend aus einer Legierung von Sb, Bi oder As mit bis zu 10% Fe. Das Fe kann ganz oder teilweise durch Mn, Co, Mo oder W ersetzt sein. (E. P. 374 354 vom 13/10. 1931, ausg. 30/6. 1932.) GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Peter Assmann**, Ludwigshafen a. Rh., *Silberlegierung* mit mindestens 78% Ag, 0,3–20% Al u. 0,3 bis 20% Ta, Zn oder Sn. Die Legierung besitzt gute mechan. Eigg. Außerdem ist sie gegen chem. Einflüsse, z. B. gegen HCl, saure Nahrungsmittel u.  $H_2S$ , widerstandsfähiger als reines Ag. Nach A. P. 1863 645 soll eine Ag-Legierung mit den gleichen guten Eigg. aus mindestens 78% Ag, 2–20% Mn u. 0,3–6% Al bestehen. (A. P. 1863 612 vom 4/12. 1929, u. 1863 645 vom 24/12. 1929, ausg. 21/6. 1932. D. Prior. 19/6. 1926.) GEISZLER.

**Pankrác Keil**, Prag, *Bronzelegierungen* mit 0,25–5% Si, Beispiel für eine Legierung aus 8,043% Pb, 8,288% Sn, 1,25% Zn, 0,2% P, 0,6% Fe, 81,32% Cu u. 0,299% Si. (Tschechosl. P. 35 622 vom 12/5. 1928, ausg. 25/3. 1931.) SCHÖNFELD.

**Horace W. Gillett** und **Howard C. Cross**, Columbus, Ohio, *Lagermetallegerung*, bestehend aus einer Cd-Zn-Legierung mit 5 bzw. 15% Sb. Das Verhältnis der Gehl. von Cd zu Zn soll dem der eutekt. binären Legierung entsprechen. An die Stelle von Sb kann auch Mg, Cu oder As in den Grenzen von 5–20% treten. (A. P. 1864 240 vom 26/3. 1932, ausg. 21/6. 1932.) GEISZLER.

**Fried. Krupp Akt.-Ges.**, Essen, *Herstellung von gesinterten Hartmetallegerungen*. Die Carbide u. Hilfsmetalle werden zusammen mit einer nicht oxydierenden Fl. von niedrigem Kp., wie A., Äthylen- oder Methylchlorid oder Bzl. gemahlen. Eine Oxydation des C der Carbide während des Mahlens wird vermieden. (E. P. 376 242 vom 1/1. 1931, ausg. 4/8. 1932. D. Prior. 7/1. 1930.) GEISZLER.

**Fried. Krupp Akt.-Ges.**, Essen, *Durch Schmelzen oder Pressen und Sintern hergestellte Hartmetallegerung* bestehend aus B als Hauptbestandteil u. einem oder mehreren Metallen von hohem F., wie Ti, Zr, V, Cr, W, Mn, Co oder Fe. Zur Herst. einer Sinterlegierung setzt man zu B 15% Zr in fein verteilter Form u. erhitzt die Mischung im Vakuum auf 1350°, um ein gasfreies Prod. zu erhalten. Die Mischung wird verpreßt u. der Preßling im Vakuum bei 1800° vorgesintert u. nach Bearbeitung auf die Endform ebenfalls im Vakuum bei etwa 2100° hochgesintert. (E. P. 376 836 vom 17/4. 1931, ausg. 11/8. 1932. D. Prior. 8/7. 1930.) GEISZLER.

**General Steel Castings Corp.**, Granite City, übert. von: **Walter G. Roepke**, Clayton, V. St. A., *Gießen von Metallen*. Die inneren Wände von Metallgußformen oder die Oberflächen der Seelen werden mit Gemischen von  $NH_4NO_3$ , Sandmehl, Melasse, Asbest u. W. gewaschen, besprüht od. dgl. Beim anschließenden Gießen werden leicht zu reinigende Formlinge mit glatteren Oberflächen erhalten als gemäß den bekannteren Verff. (A. P. 1875 501 vom 26/1. 1931, ausg. 6/9. 1932.) KÜHL.

**Paul D. Brenna**, Zürich, *Lot für Aluminium oder Aluminiumlegierungen*, gek. durch einen Zusatz von kristallin. Zr zu zinn-, zink- oder cadmiumreichen Loten. Die gemäß der Erfindung erhältlichen Lötstellen erreichen Festigkeiten von bis zu 90% der

Festigkeit des gelöteten Metalles. (D. R. P. 560 281 Kl. 49k vom 26/2. 1931, ausg. 30/9. 1932.)

KÜHLING.

**William Edward Smith**, Cleveland, Ohio, *Herstellung eines Schutzüberzuges im Inneren von Gefäßen für Metallbleizflüssigkeiten*, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl oder HNO<sub>3</sub>. Zunächst wird auf die Innenfläche die Mischung eines Füllstoffes, z. B. bestehend aus 28 Tln. Asbestfaser, 44 Tln. Al-Silicat u. 28 Tln. BaSO<sub>4</sub> u. eines Bindemittelgemisches, wie Mineralasphalt, Stearinpech u. Petroleumasphalt, evtl. mit Naphtha angerührt, im Verhältnis 45:55% aufgebracht. Das Prod. trocknet schnell u. ist gegen Alkali u. Säure widerstandsfähig. Zweckmäßig wird der Überzug mit Holzplatten etc. abgedeckt, um gegen mechan. Zerstörung geschützt zu sein. (E. P. 373 994 vom 29/11. 1930, ausg. 30/6. 1932. A. Prior. 29/11. 1929.)

M. F. MÜLLER.

**Bohumil Jirotko**, Berlin, *Überziehen von Metallen*, wie Al, Mg, Zn, Fe oder deren Legierungen, durch Eintauchen in eine Lsg., die ein in W. l. Permanganat u. ein Salz des zweiwertigen Mn oder ein in W. l. Chromat enthält. Das Permanganat kann ganz oder teilweise durch Säure oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ersetzt werden. Vgl. D.R.P. 475 789; C. 1929. II. 349 u. Schwz. P. 136 935; C. 1930. II. 979. (Can. P. 295 468 vom 17/7. 1929, ausg. 10/12. 1929.)

M. F. MÜLLER.

**Riedel & Co., Spezial-Fabrik für Galvanotechnik**, Bielefeld, *Herstellung glänzender Chromitüberzüge bei Chrombädern, die mit sogenannten Abdeckschichten arbeiten*, dad. gek., daß die Gegenstände vor dem Einhängen in das mit Abdeckschicht versehene Chrombad mit Fil. überzogen werden, die in der Abdeckschicht wenig l. oder unl. sind u. die Gegenstände gleichmäßig u. allseitig benetzen, ohne daß sie eine vollkommene oder weitgehende Entfettung herbeiführen. — Die Fil. können aus Fettlösungs- u. Lsgg. von Netzmitteln bestehen u. auf den Abdeckschichten angeordnet werden. Fleckenbildg. auf den Chrombelägen wird verhindert. (D. R. P. 559 782 Kl. 48a vom 23/4. 1931, ausg. 26/9. 1932.)

KÜHLING.

**American Sheet and Tin Plate Co.**, Pittsburgh, übert. von: **C. T. Harding** und **J. C. Whetzel**, *Regenerierung von beim Verzinnen benutztem Palmöl*. Das Öl wird in einem kolonnenartigen Extraktor mit den Dämpfen eines Lösungsm., vorzugsweise wss. Aceton oder Äthylalkohol, behandelt. Das aus der Kolonne fließende Gemisch teilt sich in eine obere, das reine Öl, u. eine untere, die teerigen oder pechartigen Stoffe u. andere Verunreinigungen enthaltende Lösungsmittelschicht, woraus in üblicher Weise das Lösungsm. entfernt wird. (A. P. 1 826 349 vom 24/10. 1929, ausg. 6/10. 1931.)

VAN DER WERTH.

**Merrill M. Thompson** und **James C. Patten**, Indianapolis, V. St. A., *Schutzbeläge auf Eisen und Stahl*. Die zu schützenden Metalle werden bei der Elektrolyse alkal. Lsgg., welche Zn, Sn u. Türkischrotöl enthalten, als Kathoden gegen Anoden verwendet, die aus amalgamierten Legierungen von Zn u. Sn bestehen. Z. B. vereinigt man wss. Lsgg. von 810 g ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O u. 35 g SnCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, gibt eine Lsg. von 1500 g NaOH in 100 cem Türkischrotöl hinzu u. verd. auf 10 l. Die Anoden werden durch Zusammenschmelzen von 30 Tln. Zn u. 10 Tln. Sn u. Eintauchen der erstarrten Stücke in Lsgg. mit Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder HgNO<sub>3</sub> erhalten. (A. P. 1 876 156 vom 2/9. 1930, ausg. 6/9. 1932.)

KÜHLING.

**Glenn L. Martin Co.**, übert. von: **Charles A. van Dusen** und **Louis Haase**, Baltimore, Maryland, *Verhinderung der Korrosion von Aluminium und dessen Legierungen durch Aufbringen eines festhaftenden Farbüberzuges*. Das Metall wird in eine Elektrolytlsg. von Chromsäure oder eines l. Phosphats gebracht, wobei sich auf der Oberfläche eine dünne Schutzschicht bildet, die mit h. W. von überschüssigen Elektrolyten befreit wird. Nach dem Trocknen wird eine benzol. Bitumenlsg. aufgebracht, die in die feinen Poren eindringt. Die überschüssige Bitumenlsg. wird entfernt u. nach dem Trocknen wird der Farbanstrich aufgebracht. (A. P. 1 877 208 vom 30/6. 1930, ausg. 13/9. 1932.)

M. F. MÜLLER.

**C. Erick** und **H. Dausch**, Taschenbuch für metallurgische Probierkunde, Bewertung und Verkäufe von Erzen für Geologen, Berg- u. Hütteningenieure und Prospektoren. Stuttgart: Enko 1932. (XI, 250 S.) gr. 8°. M. 12.40; Lw. M. 14.40.

## IX. Organische Präparate.

**Allan R. Day**, Ardmore, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren für die partielle Oxydation organischer Verbindungen in der Dampfphase*. Ag- oder



*Cu-Nitrat* wird in schwach salpetersaurer Lsg. zusammen mit der Lsg. eines seltenen Erdnitrats, z. B. des *Samariums*, auf Bimsstein als Träger niedergeschlagen u. in einem O<sub>2</sub>- oder Luftstrom auf 450—600° erhitzt, wobei das Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. das Nitrat der seltenen Erde in ihre Oxyde u. das AgNO<sub>3</sub> in metall. Ag verwandelt werden. Die Katalysatoren enthalten 95—99,75% CuO oder Ag u. 0,25—5% Oxyd der seltenen Erde. Sie werden mit Vorteil bei der Oxydation von niedermolekularen einwertigen Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen u. Säuren, von Äthylen zu Formaldehyd u. von Toluol zu Benzaldehyd u. Benzoesäure verwandt. (A. P. 1871117 vom 10/11. 1930, ausg. 9/8. 1932.) EBEN.

**Jan Šil**, Kolin, *Jodieren und Bromieren organischer Verbindungen*. Man verwendet Suspensionen von J<sub>2</sub> bzw. Br<sub>2</sub> mit Ca(OH)<sub>2</sub>, denen die zu halogenierende organ. Substanz zugesetzt wird; hierauf wird H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur neutralen oder schwach sauren Rk. zugegeben. Dem Verf. liegen folgende Rkk. zugrunde:  $6 \text{Ca(OH)}_2 + 12 \text{J} = 5 \text{CaJ}_2 + \text{Ca(JO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .  $6 \text{Ca(OH)}_2 + 12 \text{Br} = 5 \text{CaBr}_2 + \text{Ca(BrO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . a)  $6 \text{RH (organ. Verb.)} + 5 \text{CaBr}_2 \text{ (bzw. } 6 \text{CaJ}_2) + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = 6 \text{CaSO}_4 + 6 \text{RBr(RJ)} + 6 \text{HBr(HJ)} + \text{aq.}$  b)  $12 \text{RH} + 5 \text{CaBr}_2 + \text{Ca(BrO}_3)_2 + 12 \text{Cl} = 12 \text{RBr} + 6 \text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  usw. (Tschechosl. P. 36231 vom 28/1. 1927, ausg. 25/5. 1931.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Dichloräthylen aus Acetylen und Chlor*, 1. dad. gek., daß man Cl<sub>2</sub> mit einem Überschuß von Acetylen an einer hochakt. Kohle aufeinander einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man statt eines Gemisches aus Cl<sub>2</sub> u. einem Überschuß an Acetylen ein Gemisch von mindestens der theoret. Menge Acetylen mit Cl<sub>2</sub> u. einem verdünnenden Inertgas anwendet, u. zwar 1 Vol. bis zu 10 Voll. Inertgas auf 4 Voll. der Rk.-Gase. — Bei dem Verf. bildet sich unter 100° das niedrigsd. Dichloräthylen (Kp. 48°) neben Acetylentetrachlorid, u. zwar wird die Bldg. der letzteren Verb. durch Zunahme der Konz. des Cl<sub>2</sub> gegenüber der des Acetylens in dem Rk.-Gasgemisch begünstigt; hochsd. Polymerisationsprodd. entstehen nicht. Die exotherme Rk. setzt schon bei gewöhnlicher Temp. ein; die günstigste Arbeitstemp. liegt zwischen 40 u. 50°. Z. B. wird ein Gasgemisch aus 90 bis 95% Acetylen u. 5—10% Cl<sub>2</sub> bei 40—50° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5—1,0 m/sec über aktive Kohle, die in einer Korngröße von 1—2 mm im Durchmesser angewendet wird u. in einer Länge von 420 mm ein Glas- oder Bleirohr von 500 mm Länge u. einem Durchmesser von 35 mm erfüllt, geführt. Die gebildeten Chlorkohlenwasserstoffe werden aus den Rk.-Gasen durch Waschen mit Acetylentetrachlorid oder starke Abkühlung entfernt. Das erhaltene Rohprod. besteht durchschnittlich zu 90% aus niedrigsd. Dichloräthylen u. zu 10% aus Acetylentetrachlorid. Die Ausbeute auf 1 l des Katalysators beträgt ca. 20 g/Stde. Rohprod. (D. R. P. 553 149 Kl. 12 o vom 26/9. 1922, ausg. 30/9. 1932.) R. HERBST.

**Columbia Engineering and Management Corp.**, New York, übert. von: **William A. Gerstmyer und Weaver R. Clayton**, Baltimore, V. St. A., *Herstellung von Propylen*. Man leitet ein techn. *Butan*, das z. B. aus 1—5% *Propan*, 5—10% *Isobutan* u. 87—94% *Butan* besteht, bei etwa 700° über Cu mit solcher Geschwindigkeit, daß die Erhitzungszeit etwa 1,7 sec. beträgt. (A. P. 1871 786 vom 14/12. 1929, ausg. 16/8. 1932.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Schuster**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Gewinnung von Butylen durch Polymerisation von Äthylen* in Ggw. von Katalysatoren, dad. gek., daß man als Katalysatoren Kobalt oder Kobaltverbb., die sich auf akt. Kohle befinden, anwendet. — Man leitet das Äthylen entweder in langsamem Strome bei 200° über akt. Kohle, auf der 1% Co niedergeschlagen ist, oder man läßt das Äthylen an der Kohle adsorbieren. (D. R. P. 559 736 Kl. 12 o vom 26/8. 1930, ausg. 23/9. 1932.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von halogenierten Alkoholen*. Halogenierte Aldehyde werden in Ggw. primärer oder sekundärer Alkohole an Stelle von Al-Alkoholaten mit Alkoholaten anderer Metalle mit Ausnahme der Metalle der 1. u. 2. Gruppe des period. Systems, insbesondere den Alkoholaten des Zr, Ti, Sn oder Fe, einzeln oder in Mischung reduziert. Z. B. werden 13,1 g ZrCl<sub>4</sub> in 76,2 g absol. Isopropylalkohol gel.; diese Lsg. wird langsam in eine kochende Lsg. von 4,76 g Na in 76,2 g absol. Isopropylalkohol getropft, wobei in fein verteilter Form NaCl ausfällt. Zu der milchigen Fl. werden nach einiger Zeit am Rückflußkühler 140,5 g Bromal gegeben, u. unter Durchleiten von N<sub>2</sub> dest. das Lösungsm., das beständig ersetzt werden muß, mit fast der theoret. Menge Aceton ab. Nach 5½ Stdn. wird der größere Teil des verbliebenen Lösungsm. abdest., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt u. der in guter Ausbeute gebildete *Tribromäthylalkohol* mit W.-Dampf abgetrieben u. in bekannter Weise

isoliert. Die Herst. der Lsg. von Zr-Alkoholat kann in obiger Weise auch bei gewöhnlicher Temp. erfolgen. In entsprechender Weise werden Chloral in *Trichloräthylalkohol*,  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd in  $\alpha$ -Chlorcrotylalkohol,  $\alpha$ -Chlorzimaldehyd in  $\alpha$ -Chlorzimalkohol übergeführt. (E. P. 370 490 vom 7/1. 1931, ausg. 5/5. 1932. Zus. zu E. P. 235 584; C. 1926. II. 1097.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Reppe, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Vinyläthern*. (D. R. P. 550 495 Kl. 12 o vom 11/8. 1929, ausg. 18/5. 1932. Zus. zu D. R. P. 525 188; C. 1931. II. 1055. — C. 1931. I. 3169 [E. P. 341 074].)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Reppe, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Vinyläthern*. Abänderung des Verf. des D. R. P. 550 495 (Zusatz zum D. R. P. 525 188) zur Herst. von *Vinyläthern*, dad. gek., daß man hier *Äthylidenhalogenide* auf Alkoholate der aliphat. oder aromat. oder hydroaromat. Reihe in Ggw. von Lösungs- oder Suspensionsmitteln oder auf Hydroxyde oder Oxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle zusammen mit aliphat., aromat. oder hydroaromat. Alkoholen einwirken läßt. — Man läßt z. B. *Äthylidenchlorid* bei 120° in eine Lsg. von metall. Na in absol. A. einfließen u. erhitzt auf 120° so lange, bis die Lsg. nicht mehr alkal. reagiert. Die Ausbeute an *Vinyläther* beträgt 90% der Theorie. (D. R. P. 559 523 Kl. 12 o vom 7/1. 1930, ausg. 21/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 550 495; vgl. vorst. Ref.)

DERSIN.

Standard Oil Co., Chicago, Illinois, übert. von: Merrill A. Youtz, Hammond, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Glykolen aus Olefinoxyden*. 1 Mol Olefinoxyd wird mit ca. 20 Molen W. gemischt u. dann in Ggw. eines geeigneten Katalysators, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erhitzt, u. zwar wesentlich über den Kp. des Olefinoxyds. Die W.-Menge ist im allgemeinen so groß zu wählen, daß nach der Umwandlung des Olefinoxyds eine höchstens 25%ig. Glykollsg. resultiert. Durch die Anwendung der verhältnismäßig großen Mengen W. wird die unerwünschte Bldg. von Polyglykolen hintangehalten. Z. B. werden 44 Gewichtsteile Äthylenoxyd mit 360 Gewichtsteilen W., enthaltend 0,05% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auf 100° erhitzt. Es wird hierbei *Äthylenglykol* in einer Ausbeute von 85% u. guter Reinheit erhalten. In ähnlicher Weise werden Propylenoxyd in *Propylenglykol* u. Butylenoxyd in *Butylenglykol* übergeführt. (A. P. 1 875 312 vom 4/11. 1929, ausg. 30/8. 1932.)

R. HERBST.

Henry Dreyfus, London, *Konzentrieren von Fettsäuren*. Verd. wss. Fettsäuren, besonders die niedermolekularen, wie Essigsäure, werden mit Schwermetallen oder deren Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten, insbesondere des Ni, Cu, Cr oder Co, behandelt, wobei die entsprechenden Salze entstehen. Die so gebildeten fettsauren Salze werden in bekannter geeigneter Weise, beispielsweise durch Eindampfen der Lsgg. u. Auskrystallisieren, durch Ausfällen mit geeigneten Lösungsm. usw., abgeschieden u. mehr oder weniger getrocknet u. alsdann bei Temp. von 150—300°, insbesondere 200—250°, bei vermindertem, gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit H<sub>2</sub> oder einem anderen reduzierenden Gas behandelt, um die Fettsäuren in mehr oder weniger konz. Zustände aus den Salzen abzuspalten. Werden geeignete Metalle selbst zur Gewinnung der fettsauren Salze benutzt, so muß bisweilen, wie bekanntlich im Falle des Cu u. verd. Essigsäure, bei der Herst. des Salzes für Zufuhr von O<sub>2</sub> oder Luft gesorgt werden. Nach dem Verf. können die Fettsäuren bis zu einem hohen Grade, nämlich bis 95—99%, konz. u. zugleich gereinigt werden. Z. B. wird 20—30%ig. Essigsäure von der Fabrikation von Acetylcellulose bei ca. 70° mit Cu-Oxyd allmählich u. unter Rühren versetzt, bis kein Cu-Oxyd mehr gel. wird. Die Fl. wird dann auf gewöhnliche Temp. abgekühlt, wobei das Cu-Acetat auskrystallisiert. Die Krystalle werden durch Filtration oder Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt, durch Erhitzen unter vermindertem Druck auf 100—125° völlig entwässert u. alsdann bei 200—250° bei gewöhnlichem Druck mit H<sub>2</sub> reduziert. Die hochkonz. *Essigsäure* bzw. der so erzeugte *Eg.* wird aus den Rk.-Gasen durch Kondensation gewonnen. (E. P. 374 901 vom 17/3. 1931, ausg. 14/7. 1932. F. P. 729 801 vom 6/1. 1932, ausg. 21/7. 1932. E. Prior. 17/3. 1931.)

R. HERBST.

Ludwig Meyer, Hannover, *Herstellung von Essigsäure durch Oxydation von Acetaldehyd* mit O<sub>2</sub> in Ggw. von Essigsäure unter lebhafter Bewegung der Rk.-Komponenten, dad. gek., daß z. B. in einer Schlagmühle oder Zentrifugalpumpe ein Gemisch von Acetaldehyd u. Essigsäure, das aus dem Überlauf eines mit Rührwerk u. Rückflußkühlern versehenen Rk.-Gefäßes stammt, nach Zumischung von O<sub>2</sub> in einen Schaum verwandelt u. so unten in das Rk.-Gefäß wieder eingeführt u. im Kreislauf weitergeleitet



wird. — Nach dem Verf., dessen Ausübung mit Hilfe von Zeichnungen der Apparatur näher erläutert wird, wird eine Ausbeute an *Essigsäure* von mehr als 95% der Theorie, bezogen auf den oxydierten Teil des Aldehyds, erhalten. (D. R. P. 559 331 Kl. 12 o vom 24/12. 1929, ausg. 21/9. 1932.) R. HERBST.

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton, William R. Reed, Midland, Michigan, V. St. A., *Hydrolyse von Methylchloroform zu Essigsäure, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid*. Die Hydrolyse des Methylchloroforms vollzieht sich, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie trockenen Metallechloriden, z. B.  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$  oder  $ZnCl_2$ , bei Temp. von 150—160° unter Druck in guter Ausbeute, wobei je nach der angewandten Menge W. Acetylchlorid, Essigsäure oder deren Anhydrid erhalten werden. — Z. B. wird 1 Mol Methylchloroform unter Druck 10 Stdn. auf ca. 150° erhitzt. Ausbeute an Essigsäure 100% der Theorie. Dazu 2 weitere Beispiele. (A. P. 1 870 601 vom 18/12. 1928, ausg. 9/8. 1932.) EBEN.

Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Walter, Mainz-Mombach), *Gewinnung von Essigsäureanhydrid aus seinen dampfförmigen Gemischen mit Essigsäure und Wasser* durch Behandlung solcher Gemische mit indifferenten Lösungsm. für das Essigsäureanhydrid vor der Kondensation, dad. gek., daß diese Behandlung bei Temp. zwischen etwa 120 u. 200° mit über 100° sd. Lösungsm., wie Tetrahydronaphthalin o. dgl., vorgenommen wird. — Als Waschfl. bei der Heißextraktion des Essigsäureanhydrids kommen weiterhin noch Triacetin, hochsd. Petroleumkohlenwasserstoffe, Nitrobenzol, hochsd. aromat. KW-stoffe, wie Neutralöle, in Betracht. Z. B. wird ein Dampfgemisch von der katalyt. Essigsäureanhydridherzeugung, enthaltend ca. 45% Anhydrid neben der äquivalenten Menge W. u. ca. 40% unveränderte Essigsäure, in geeigneter Weise bei 120—125° mit Tetrahydronaphthalin behandelt, das das Essigsäureanhydrid fast quantitativ neben ca. 20% Essigsäure aufnimmt. Durch Dest. werden mehr als 80% des *Essigsäureanhydrids* des dampfförmigen Rk.-Gemisches in reiner Form isoliert. (D. R. P. 558 831 Kl. 12 o vom 7/9. 1927, ausg. 12/9. 1932.) R. HERBST.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. G., München, (Erfinder: Erich Baum und Willy O. Herrmann, München), *Verfahren zur Darstellung von Vinylcyanid*, dad. gek., daß man *Acetylen* u. *Cyanwasserstoff* über erhitzte Katalysatoren leitet. — Als Katalysatoren eignen sich oberflächenakt. Stoffe, wie akt. Kohle oder *Silicagel*, oder Metalcyanide. Man leitet z. B. gleiche Raumteile  $C_2H_2$  u.  $HCN$  bei 400—500° über mit  $Ba(CN)_2$  getränkte akt. Kohle u. erhält *Vinylcyanid* in einer Ausbeute von etwa 10% der Theorie. *Vinylcyanid* ist mit W. mischbar, farblos, schwach wie Acrylester riechend. Kp. 78°;  $d_{20} = 0,811$ . (D. R. P. 559 734 Kl. 12 o vom 20/5. 1930, ausg. 23/9. 1932.) DERSIN.

Royal Baking Powder Co., New York, übert. von: William E. Stokes, Rockville Center, und Arnold H. Peter, New York, V. St. A., *Oxydativer Abbau von Kohlenhydraten zu Carbonsäuren*. Kohlenhydrate, wie Stärke, Sägemehl, Dextrose, Maltose u. Rohrzucker werden durch  $HNO_3$ , vorzugsweise konz., u.  $MnCl_2$  zu aliphat. Carbonsäuren abgebaut. Bei Anwendung von 20% u. mehr  $MnCl_2$  (ber. auf das angewandte Kohlenhydrat) entsteht reine Weinsäure, werden nur 3% verwendet, so entstehen Oxalsäure, Zuckersäure u. Weinsäure, mit 10—20%  $MnCl_2$  Zucker- u. Weinsäure. — Z. B. werden 100 Teile Stärke, 100 Teile W., 100 Teile  $HNO_3$  u. 20 Teile  $MnCl_2$  10 bis 15 Min. auf ca. 90° erhitzt. Dann werden bei derselben Temp. 100 Teile  $HNO_3$  u. nach einer weiteren halben bis ganzen Stunde abermals 100 Teile  $HNO_3$  zugesetzt, worauf das Rk.-Gemisch neutralisiert wird u. nach dem Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Manganoxydhydrat in üblicher Weise auf Weinsäure bzw. Tartrate aufgearbeitet wird. (A. P. 1 870 472 vom 21/12. 1925, ausg. 9/8. 1932.) EBEN.

Lucien Henri Roman, Paris, *Herstellung von Saccharose aus Formaldehyd*. Formaldehyd, der beispielsweise nach dem Verf. gemäß E. P. 371 377 (C. 1932. II. 1834) erzeugt worden ist, wird in Kalkmilch eingeleitet u. dabei der Einw. von natürlichen oder einer künstlichen Lichtquelle entstammenden Lichtstrahlen, die vorher durch ein rötlich oranges Lichtfilter geschickt worden sind, unterworfen. Über *Hexosen* erfolgt die Bldg. der *Saccharose*, die nach ihrer Entstehung an  $CaO$  gebunden wird. Die Aufarbeitung erfolgt in bekannter Weise. Die Arbeitsweise wird an Hand einer Zeichnung der Apparatur erläutert. (E. P. 374 044 vom 14/11. 1931, ausg. 30/6. 1932. F. Prior. 19/7. 1930.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz, Mannheim, und Karl Köberle, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von*

Derivaten der 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, dad. gek., daß man 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl oder seine Derivv. bei Atmosphärendruck in Ggw. von Lösungs- oder Suspensionsmitteln mit Halogen oder halogenabgebenden Mitteln behandelt. — In eine Suspension von 200 Teilen 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl in 1500 Teilen Nitrobenzol wird bei 150—170° trockenes Chlor bis zur Gewichtszunahme von 35%<sub>0</sub> eingeleitet. Das gebildete  $\omega, \omega'$ -Tetrachlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl kristallisiert in derben Nadeln, sl. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit oranger Farbe. Ein Prod. von gleichen Bigg. erhält man beim Chlorieren in Trichlorbenzol als citronengelbe Krystalle, F. 302 bis 305°, die beim Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd liefern. In entsprechender Weise entsteht je nach der verwendeten Menge Brom mit oder ohne Zusatz von Eisenpulver  $\omega$ -Dibrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, gelbe Nadeln, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit oranger Farbe, u.  $\omega, \omega'$ -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, citronengelbe Nadeln, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grünelber Farbe, sowie aus 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl das 4,4'-Dichlor- $\omega, \omega'$ -tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl. (D. R. P. 544 689 Kl. 12 o vom 3/1. 1929, ausg. 20/2. 1932.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Norbert Steiger und Edward Albrecht), Frankfurt a. M., Herstellung von Oxyhionaphthenen der Naphthalinreihe. Zu dem Ref. nach E. P. 373 601; C. 1932. II. 1373 ist nachzutragen, daß man, ausgehend von 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, über die Diazoverb. nach SANDMEYER die 2-Chlor-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure erhält. Diese geht bei der Einw. von Diäthylsulfat in alkal. Lsg. bei 20—30° in die 2-Chlor-8-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure über. Diese wird mit PCl<sub>5</sub> in Chlorbenzol bei 90—100° behandelt u. das entstandene Sulfochlorid in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum 2-Chlor-8-äthoxy-6-mercaptopnaphthalin reduziert. Behandelt man letzteres mit Cl-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H in alkal. Lsg., so erhält man die 2-Chlor-8-äthoxynaphthalin-6-thioglykolsäure, F. 131°; führt man die Thioglykolsäure mit PCl<sub>5</sub> in das Chlorid über u. erwärmt letzteres mit AlCl<sub>3</sub> während  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 50°, so erfolgt Ringschluß zum 6-Chlor-4-äthoxy-2,1-naphthoxythiophen, F. 203°. (D. R. P. 559 524 Kl. 12 o vom 27/3. 1931, ausg. 26/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 558 237; C. 1932. II. 2739.) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Darstellung von Diacetyldiphenolisatin. Zu dem Ref. nach D. R. P. 526 719; C. 1931. II. 1759. [HANS KAUFMANN] ist nachzutragen, daß die Kondensation von Isatin mit Phenylacetat auch in Ggw. von Cl·SO<sub>2</sub>H bei 40° erfolgen kann. (Oe. P. 129 782 vom 7/4. 1931, ausg. 26/9. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von 2-Amino-4-methyl-6-chlorbenzothiazol. (Hierzu vgl. E. P. 347141; C. 1931. II. 1352.) Nachzutragen ist, daß die Verb. bei 203° schm. (Schwz. P. 153 682 vom 23/1. 1930, ausg. 16/6. 1932. D. Prior. 26/1. 1929. Zus. zu Schwz. P. 151 321; C. 1932. I. 3931.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Engel, Ludwigshafen a. Rh., und Adam Immel, Mannheim), Herstellung flüssiger oder leicht schmelzbarer, stickstoffhaltiger organischer Stoffe, dad., daß man feste, C-haltige, natürliche Stoffe bei erhöhter Temp., gegebenenfalls bei gleichzeitiger oder vorangegangener Behandlung mit oxydierenden Mitteln, mit NH<sub>3</sub> behandelt u. auf das Rk.-Prod. bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck reduzierend wirkende Mittel einwirken läßt. — Man behandelt z. B. lufttrockenen Torfsmull 5 Stdn. bei 200° mit NH<sub>3</sub>-Luftgemisch, wobei u. a. Pyridinhomologe, wie Dimethylpyridin entstehen. Ebenso kann man Steinkohle 6 Stdn. bei 250—280°, Braunkohle bei 240—250°, Lignin bei 200° behandeln. Die Hydrierung wird jeweils anschließend bei 400—480° unter 200—250 at. H<sub>2</sub>-Druck bewirkt, wobei man Katalysatoren zusetzen kann. (D. R. P. 557 518 Kl. 12p vom 20/4. 1930, ausg. 24/8. 1932.) ALTPETER.

C. H. Boehringer Sohn A.-G. (Erfinder: G. Scheuing und L. Winterhalder), Nieder-Ingelheim a. Rh., Herstellung von Pyridin- und Piperidinalkinen. (D. R. P. 555 240 Kl. 12p vom 2/6. 1928, ausg. 20/7. 1932. — C. 1930. II. 308 [E. P. 314019].) ALTPETER.

C. H. Boehringer Sohn Akt.-Ges. (Erfinder: Georg Scheuing und Ludwig Winterhalder), Nieder-Ingelheim a. Rh., Herstellung von Piperidinketonen und -ketoalkoholen, 1. dad. gek., daß man am N substituierte quaternäre Verb. der Pyridinreihe, die in 2- oder in 2- u. 6-Stellung Ketogruppen enthaltende Seitenketten, z. B. vom Typus —CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, oder in 2-Stellung eine Seitenkette mit einer Ketogruppe u. in 6-Stellung eine Seitenkette mit einer sek. Alkoholgruppe, z. B. vom Typus



—CH<sub>2</sub>-CH(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), tragen u. am Pyridinkern beliebig substituiert sein können, z. B. in Form einer Lsg. der freien Base, z. B. in Eg., oder eines Salzes, z. B. des Hydrochlorids, derselben der Hydrierung mit katalyt. erregtem H<sub>2</sub> gemäß Pat. 555240 bis zur Hydrierung nur des Kernes oder bis zur Hydrierung des Kernes u. der einen von in 2 Seitenketten vorhandenen CO-Gruppen unterwirft, — 2.—5., weitere, die Hydrierung betreffende Ansprüche. — Hierzu vgl. E. P. 314019; C. 1930. II 308. u. C. 1929. II. 1925, SCHEUING u. WINTERHALDER. (D. R. P. 557813 Kl. 12p vom 22/6. 1928, ausg. 8/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 555240; vgl. vorst. Ref.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Chinolinabkömmlingen*. Aminoverbb. von arom., iso- oder heterocycl. Verb. werden mit *Glycerin* (I) in Ggw. von Oxydationsmitteln, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einer solchen Menge W. erhitzt, daß der Kp. der M. bei 120—150° liegt; dies entspricht einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. von 50 bis 75%. Die Oxydationsmittel werden hierbei vorzugsweise in W.-l. Form, z. B. der Sulfonsäuren verwendet. — Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 180 Tln. *Nitrobenzol* u. 650 Tln. 23%ig. Oleum am W.-Bad, bis eine Probe in W. völlig l. ist, läßt erkalten, setzt 300 Teile W., 10 Teile *Anilin* u. 260 Teile 90%ig. I zu u. kocht. Der Kp. sinkt von zunächst 138° auf 127° innerhalb 6—7 Stdn. Man erhält bei üblicher Aufarbeitung (Diazotieren des unveränderten Amins usw.) 106 Teile *Chinolin* vom Kp. 229—230°. Man kann auch rohes I von 85% Geh. verwenden, doch ist hierbei der W.-Geh. entsprechend einzustellen. Ferner kann man *nitrobenzolsulfonsaures Na* als Oxydationsmittel benutzen. — Es lassen sich z. B. darstellen: 8-*Chlorchinolin*; Kp.<sub>10</sub> 144—147°, aus *o-Chloranilin*, — 6-*Chlorchinolin*, Kp.<sub>10</sub> 126—127°, F. 43°, aus *p-Chloranilin*, — 5,8-*Dichlorchinolin*, F. 97—98°, aus 2,5-*Dichloranilin*, — 6,8-*Dichlorchinolin*, F. 105°, aus 2,4-*Dichloranilin*, — 5,6,7-*Trichlorchinolin*, F. 158—159°, aus 3,4,5-*Trichloranilin*, — 5,6,8-*Trichlorchinolin*, F. 135°, aus 2,4,5-*Trichloranilin*, — 6-Nitro-8-*chlorchinolin*, F. 149—150°, aus 4-Nitro-2-*chloranilin*, — 6-Nitro-*chinolin*, F. 149°, aus *p-Nitranilin*, — *Chinolin-6-carbonsäure* aus *p-Aminobenzoesäure*, — *Dipyridinobenzophenon*, F. 168—170°, aus *p,p'-Diaminobenzophenon*, — eine *Dipyridinoverb.* des *Diphenylmethans* aus *p,p'-Diaminodiphenylmethan*, — *Phenanthridin*, F. 171—173°, aus *p-Aminoacetanilid*, — *β-Naphthochinolin*, F. 91—92°, aus *β-Naphthylamin*, — *Pyridinonaphthostyryl*, F. 300°, aus *Aminonaphthostyryl*, — 5-Nitro-1(N),2-pyridinonaphthalin aus 1-Amino-5-nitronaphthalin, — 1(N),2,5(N),6-Dipyridinonaphthalin, F. 216°, aus 1,5-Naphthylendiamin, — 7-Oxychinolin, F. über 235°, aus *m-Aminophenol*, — 2-Naphthochinolin-6-sulfonsäure aus 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, — 1-Naphthochinolin-5-sulfonsäure aus 1-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, — 8-Oxy-2-naphthochinolin-6-sulfonsäure aus 2,8-Aminoazynaphthalin-6-sulfonsäure, — ein Gemisch von *linear- u. angular-Tetrahydro-2-naphthochinolin*, Kp.<sub>14</sub> 186—190°, aus 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthylamin, — *Dipyridinoacridin*, F. 292°, aus 3,6-Diaminoacridin. Die Rk. gelingt auch mit AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>. (F. P. 727528 vom 14/11. 1931, ausg. 20/6. 1932. D. Prior. 27/12. 1930.)

ALTPETER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**André Meyer**, *Bemerkungen über physiko-chemische und physiologische Untersuchungen an organischen Farbstoffen*. Vf. weist darauf hin, daß der größte Teil der physikal.-chem. u. physiolog. Arbeiten über organ. Farbstoffe ohne Wert ist, da ihre Vf. entweder mit unreinen Farbstoffen arbeiteten oder die Farbstoffe durch Weglassung der Erzeugerfirmen völlig ungenügend kennzeichneten; diese Behauptung wird an einer Reihe von Beispielen bewiesen. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10. 665—67. August 1932.)

FRIEDEMANN.

**Justin-Mueller**, *Ergänzender Beitrag zur Theorie des Färbephänomens*. Vf. entwickelt im Anschluß an ältere Theorien O. N. WITTS eine neue, einfache Theorie der direkten Färbung. Danach ist die saure Wollfärbung bzw. die direkte Baumwollfärbung als eine Lsg. des Farbstoffes in der gequollenen Faser aufzufassen, wobei es lediglich auf den Grad der Faserquellung ankommt; weder der Alkoholcharakter der Cellulose, noch das Keratin der Wolle spielen dabei eine Rolle. Bei der Einw. des W. auf die quellende Faser entsteht nach WITT u. Vf. ein „hydrokolloidales“ System, oder, wie Vf. es nennt, eine „*aqua-fibre*“. Den Grad der Quellbarkeit bestimmt Vf. durch Auftropfen von W. auf die Faser oder deren Untersinken beim Schwimmen auf k. W.; er unterscheidet nach der Zahl der erforderlichen Sekunden bis zur völligen Durchfeuchtung oder zum Untersinken „*Quellungsindices*“ von 1 (sehr gut) bis 7 (ungenügend); bei der schwerer benetzbaren Wolle muß 3 schon als sehr gut, 6—7 als mäßig gelten.

Der Färbevorgang kennzeichnet sich dann als eine in wenigen Sekunden vollendete „Autosolution“, eine Lsg. von Farbstoff im System W.—Faser. Vf. hat auf Grund seiner Theorie Verff. für die prakt. Färberei für Halbwole u. für Küpenfarben auf Wolle entwickelt. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10. 659—65. August 1932.)

FRIEDEMANN.

**N. Hecketh**, *Das Abziehen von gefärbter Baumwollstückware*. Vf. rät, schwer abziehbare Farbstoffe, wie *Chrysophenin*, zu vermeiden, sie vielmehr durch leicht entfernbare, wie *Stilbengelb*, zu ersetzen. — Es wird dann die Möglichkeit, eine zu dunkle Nuance durch kochende Seifen, Mangeln oder Kalandern aufzuheben, besprochen. Direkte Farbstoffe lassen sich mit Titanchlorür, Hydrosulfit u. Hypochlorit abziehen; alle drei Agentien schwächen die Faser. Nur Titanchlorür ergibt reine Weiß. Bas. Farbstoffe lassen sich mit Hydrosulfit nicht abziehen: man pflegt mit einer anorgan. Säure die Beize zu zerstören u. dann in kochendem Seifenbade abzuziehen. Küpenfarben sind nur schwer im NaOH-Hydrosulfitbade abzuziehen. Etwas kann der Ton von Küpenfarben durch die Art der Oxydation beeinflusst werden. (Dyer Calico Printer 68. 343—44. 30/9. 1932.)

FRIEDEMANN.

—, *Verbesserung in der Herstellung von Buntätzen*. Bei Buntätzen kommen die mit Hydrosulfit geätzten Farben oft beim nachfolgenden Dämpfen nicht tonrichtig u. voll wieder heraus. Die Firma DURAND & HUGUENIN hat nun gefunden, daß dieser Fehler vermieden wird, wenn man der Ätzpaste ein Oxydationsmittel, z. B. Na-Chlorat, zugibt. Es werden 12 Rezepte für alle Faserarten gegeben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 10. 675—77. August 1932.)

FRIEDEMANN.

**Franke**, *Neue Verfahren zum verbesserten Färben mit Indigo und anderen Küpenfarbstoffen*. Sehr leicht aufschlammbare u. verküpbare Küpenfarbstoffpräparate erhält man, wenn man die Farbstoffe mit *Sulfitcelluloseablauge* oder anderen ligninsulfosauren Salzen eindampft. Die *Estersalze* von Küpenfarbstoffen geben keine Überoxydation, wenn man dem Entwicklungsbade *Rhodansalze* zugibt. Das auf Red. zurückzuführende Ausbluten von Küpenfarbstoffen in der Beuche verhindert man durch Zusatz von *Chinonen* zur Beuchflotte; als Beispiel solcher Chinone bzw. chinonbildender Benzolderivv. wird *o-Nitroso-m-kresol* angeführt. Das bei Küpenfarbstoffen früher übliche Schleudern u. Verhängen kann gespart werden, wenn man die Färbungen in frischem Bade, z. B. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>, oxydiert. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 479 bis 90. 5/10. 1932.)

FRIEDEMANN.

**Otto Rothe und Juvenal d. M. Senra**, *Das Färben mit Folha-de-bolo-Spänen*. Bei der Extraktion der Späne von *Phalicanus Regnelli* Benth. mit Alkalien — am günstigsten erweist sich ein Gemisch von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — erhält man eine Lsg., aus der durch Säurezusatz ein Farbstoff von gerbstoffartiger Natur ausfällt. Der Farbstoff gibt auf der Faser einen wenig echten Rosenholztön. Auf eisenacetatgebeizter Wolle erhält man einen braunen Ton. (Revista Soc. brasileira Chim. 2. 470—75. 1931.)

WILLSTAEDT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Wasch- und Emulgierungsmitteln* aus den Oxydationsprod., die durch destruktive, unvollständige Oxydation von nicht arom. KW-stoffen mit wenigstens 8 C-Atomen oder von Gemischen derselben erhalten werden, nach Abtrennung der nicht oxydierten KW-stoffe, die dann 15—60% Alkohole enthalten, durch Sulfonieren. — Paraffinwachs (F. 56°) wird in Ggw. von H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> bei etwa 160° unter Durchblasen von Luft 6 Stdn. oxydiert, wobei ein festes Oxydationsprod. mit 50% Unverseifbarem erhalten wird. Das Rk.-Prod. wird im Laufe einiger Stdn. von 15° auf 38—40° erwärmt, wobei die verflüchtigten Anteile des Oxydationsprod. abgetrennt werden. Dabei bleibt eine feste Phase von nicht oxydiertem Paraffin zurück. 100 Teile des fl. Oxydationsprod., das etwa 30% Alkohole enthält, werden unter Rühren mit 30 Tln. ClSO<sub>3</sub>H bei 35° versetzt u. die entwickelte HCl wird durch Einblasen von Luft entfernt. Nachher wird noch 24 Stdn. unter Luftenblasen weitergerührt, dann mit Eis u. W. verd. u. mit NaOH neutralisiert. Das Prod. ist gegen Ca-Salze beständig. 2 Teile eines Oxydationsprod. von russ. Gasöl werden in Ggw. von 3% Eg. bei 160° unter Rühren durch Luftenblasen mit 8 Vol.-Teilen fl. SO<sub>2</sub> bei 28° in einem Druckgefäß verrührt. Nach kurzem Stehen wird die untere Schicht abgetrennt u. vom SO<sub>2</sub> befreit. Dabei wird ein Oxydationsprod. frei von unangegriffenem Material in 80% Ausbeute gewonnen. Dieses enthält etwa 30% Hydroxyverb., die durch Waschen mit 5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. carbonensäurefrei gemacht werden. Das Prod. wird bei 105° mit 40% konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





die Fasern des einen Stoffes zerstört werden. (D. R. P. 560 380 Kl. 25 d vom 19/12. 1931, ausg. 1/10. 1932. A. Prior. 26/6. 1931.) SCHMEDES.

**Deutsche Wollenwaren-Manufaktur Akt.-Ges.**, Grünberg, Schlesien, übert. von: **Rudolf Brauckmeyer**, Grünberg, *Verfahren zur Herstellung von Ton-in-Ton-effekten auf Wollgeweben*, dad. gek., daß man die tiefer anzufärbenden Stellen des Gewebes mit Lsgg. von Salzen behandelt, die bei hydrolyt. Spaltung alkal. reagieren, u. dann mit Farbstoffen färbt, die je nach den Färbebedingungen verschieden stark auf die Wolle aufziehen, wie z. B. Polyazofarbstoffe, insbesondere die Benzo-Lichtfarbstoffe. Als Salze können z. B. verwendet werden Na-Phosphat u. Na-Borat. (A. P. 1 831 650 vom 25/10. 1927, ausg. 10/11. 1931. D. Prior. 8/10. 1927.) SCHMEDES.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Berthold**, Leverkusen), *Verfahren zur Erzeugung von Zwei- oder Mehrfarbeneffekten auf mit Nitroanthrachinonen oder Substitutionsprodukten derselben gefärbten Celluloseäthern, -estern oder deren Umwandlungsprodukten*, dad. gek., daß man das gefärbte Material mit Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat u. Natriumsulfoxylat, mit oder ohne Zusatz von Anthrachinonpaste enthaltenden Druckpasten überdruckt. Als Reduktionsmittel kann auch Natriumsulhydrat verwendet werden. Es entstehen auf der Faser die verschieden gefärbten Reduktionszwischen- oder -endprodd. der Nitroanthrachinone. (D. R. P. 551 775 Kl. 8m vom 24/5. 1927, ausg. 4/6. 1932.) SCHMEDES.

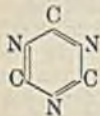
**Alexander Lauterbach**, Traun bei Linz, *Verfahren zur Herstellung von Buntreserven mit Indigosolen unter Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man zu den bekannten Druckfarben für Indigosole oxydierende Stoffe, wie *nitrobenzolsulfonsaures Na*, oder reservierend wirkende neutrale Metallverb., wie  $Pb(NO_3)_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ , oder oxydierende Stoffe u. Metallverb. zusetzt. Als Verdickungsmittel verwendet man in der Hauptsache Cordofangummi oder einen ähnlichen Gummi. (Oe. P. 126 754 vom 27/5. 1929, ausg. 10/2. 1932.) SCHMEDES.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zum Abziehen von Küpenfarbstofffärbungen von Textilien*, dad. gek., daß man die gefärbten Textilien mit alkal. Reduktionsmitteln in Ggw. von alkylierten organ. quartären Ammoniumbasen oder ihren Sulfonsäuren behandelt. Es können z. B. verwendet werden die Sulfonsäure des *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids*, das Methylsulfat des *Trimethyl- $\alpha$ -naphthylammoniums* u. die Chloride des *Benzyl-dimethyl- $\beta$ -oxyäthylammoniums* u. des *Pyridincholins* oder sein *Stearylester*, ferner das Sulfomethylat des *Oleylamino-äthyl-dimethylammoniums*. (F. P. 727 212 vom 27/11. 1931, ausg. 15/6. 1932. Schwz. Prior. 29/11. 1930.) SCHMEDES.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffpräparate in fester Form*, dad. gek., daß sie neben den Küpenfarbstoffen, Hydrosulfit u. gegebenenfalls Ätzalkalien noch Alkalisalze von Hydroxyl- oder Sulfhydrylgruppen enthaltenden Körpern von nebenstehender Atomgruppierung, bzw. die freien Hydroxyl- oder Sulfhydrylverb. u. die entsprechende Menge Ätzkali enthalten. Es können verwendet werden z. B. *Cyanursäure*, *Trithiocyanursäure* sowie Prodd., in denen mindestens ein Kohlenstoffatom der angegebenen Atomgruppierung mit mindestens einem organ. Rest, der wiederum Hydroxyl- bzw. Sulfhydrylgruppen enthalten kann, wie z. B. einem Phenol-, Thiophenol- oder Naphtholrest, verbunden ist, u. in denen die Hydroxyl- u. Sulfhydrylgruppen sich nur in dem eben erwähnten organ. Rest befinden können. Die Prodd. können hergestellt werden nach F. P. 572 715 (C. 1925. II. 780) u. D. R. P. 433 100 (C. 1926. II. 2118). Die Küpenfarbstoffpräparate, die auch noch Verteilungs- u. Netzmittel enthalten können, sind sehr beständig u. geben beim Eintragen in W. sofort gebrauchsfertige Küpen. (D. R. P. 560 350 Kl. 8m vom 13/2. 1930, ausg. 1/10. 1932. Schwz. Prior. 10/2. 1931.) SCHMEDES.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Druckpasten von Küpenfarbstoffen*, gek. durch die Anwendung solcher natürlicher Gummiarten als Verdickungsmittel, die hauptsächlich aus *Arabin* bestehen, in Verb. mit Ferrisalzen u. flüchtigen organ. Säuren. (Schwz. P. 147 416 vom 28/4. 1930, ausg. 17/8. 1931.) SCHMEDES.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Farbstoffpulvern*, dad. gek., daß man die Farbstoffe, z. B. *Küpenfarbstoffe*, in Teigform mit organ. nicht arom. Ammoniakderiv., die mindestens eine Oxyalkylgruppe enthalten, mischt, das Gemisch trocknet u. pulvert. Als Basen können verwendet





werden *Cycloheptylmono-* oder *-diäthanolamin*, *Butyläthanolamin*, *Triäthanolamin* u. *Diäthanolamin*. An Stelle der freien Basen können auch ihre Salze, z. B. mit höheren Fettsäuren, verwendet werden. Man kann auch Kombinationen mit Seifen, Türkischrotölen, Sulfonsäuren, insbesondere alkylierten aromatisierten Sulfonsäuren oder deren Salzen oder mit mehreren dieser Stoffe anwenden. (Schwz. P. 138 300 vom 19/9. 1928, ausg. 1/5. 1930.) SCHMEDES.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: Ernest F. Grether, Midland, Michigan, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt diazotiertes 1-Amino-4-phenoxy-naphthalin in Substanz oder auf der Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. Man erhält hiernach klare tiefrote bis violette Färbungen. — Das 1-Amino-4-phenoxy-naphthalin erhält man durch Nitrieren von Phenyl-naphthyläther in Eg. u. Red. des erhaltenen 1-Nitro-4-phenoxy-naphthalins, Krystalle aus Eg. oder A., F. 93—94°, mit Fe u. HCl; das 1-Amino-4-phenoxy-naphthalin kann im Vakuum destilliert werden, farblose Krystalle, F. 54°, Hydrochlorid wl. in W. (A. P. 1877 802 vom 19/3. 1929, ausg. 13/9. 1932.) FRANZ.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: Ernest F. Grether, Midland, Michigan, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazo- oder Tetrazoverbb. mit den aus 2,3-Oxynaphthoesäure u. Aminoazofarbstoffen erhältlichen Aryliden. Die hiermit auf der Faser erzeugten Färbungen besitzen eine größere Echtheit u. einen tieferen Farbton als die mit den Aryliden erzeugten Färbungen. Das durch Kondensation von 2,3-Oxynaphthoesäure mit Aminoazobenzol in Ggw. von PCl<sub>3</sub> erhältliche Azoarylid liefert auf Baumwolle mit diazotiertem m-Nitranilin klare tief orange Färbungen. Die Aminoazoverb. p-Nitranilin → o-Toluidin gibt mit 2,3-Oxynaphthoesäure ein Azoarylid, das mit diazotiertem o-Aminodiphenyläther lebhaft carminrote Färbungen liefert. Die Aminoazoverb. Anilin → β-Naphthylamin gibt mit 2,3-Oxynaphthoesäure ein Azoarylid, das mit diazotiertem 1-Naphthylamin rotviolette Färbungen liefert. Die Aminoazoverb. Anilin → 1-Naphthylamin gibt mit 2,3-Oxynaphthoesäure ein Azoarylid, das mit diazotiertem 3,4-Dichloranilin ein lebhaftes Scharlachrot liefert. Die Aminoazoverb. p-Phenetidin → 1-Naphthylamin gibt mit 2,3-Oxynaphthoesäure ein Azoarylid, das mit tetrazotiertem Dianisidin tiefblaue Färbungen liefert. Die Aminoazoverb. m-Nitranilin → 1-Naphthylamin gibt mit 2,3-Oxynaphthoesäure ein Azoarylid, das mit diazotiertem p-Aminoacetanilid bordeauxrote Färbungen liefert. (A. P. 1877 303 vom 27/4. 1929, ausg. 13/9. 1932.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung wasserlöslicher Farbstoffe*. Man behandelt 2,5-Diarylamino-1,4-benzochinone mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClSO<sub>3</sub> oder Oleum, erforderlichenfalls in einem indifferenten Lösungsmittel. Die Kondensation kann in Ggw. von Borsäure oder geringen Mengen eines Oxydationsmittels ausgeführt werden. Man erhält wahrscheinlich oxazinähnliche Farbstoffe. 2,5-Dianilido-3,6-dichlor-1,4-benzochinon erhitzt man mit Monohydrat auf 95° u. gibt langsam Pyrolusit oder KMnO<sub>4</sub> zu, die erhaltene Farbstoffsulfonsäure färbt tier., pflanzliche u. künstliche Faser braun. Der in analoger Weise aus 2,5-Di-m-toluidido-3,6-dichlor-1,4-benzochinon erhaltene Farbstoff färbt braun, der aus 2,5-Di-β-naphthylamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon u. 2,5-Di-β-naphthylamino-1,4-benzochinon rötlich violett, der aus 2,5-Di-(p-aminodiphenylamino)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon u. 2,5-Di-(N-äthylcarbazolyl-3'-amino)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon blau, 2,5-Di-(N-methylcarbazolyl-3'-amino)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon, darstellbar aus Chloranil u. 3-Amino-N-methylcarbazol, blau, 2,5-Di-(N-äthylcarbazolyl-3'-amino)-1,4-benzochinon, darstellbar durch Kondensation von 1,4-Benzochinon mit 3-Amino-N-äthylcarbazol, blau, 2,5-Di-(β-anthramino)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon, erhältlich aus Chloranil u. β-Anthramin, grün, 2,5-Di-(β-naphthylamino)-3-methyl-1,4-benzochinon, darstellbar durch Kondensation von β-Naphthylamin mit Toluchinon, rötlich violett, 2,5-Di-(N-äthylcarbazolyl-3'-amino)-6-phenyl-1,4-benzochinon, darstellbar durch Kondensation von 3-Amino-N-äthylcarbazol mit Phenyl-1,4-benzochinon, blau, u. 2,5-Di-(N-benzylcarbazolyl-3'-amino)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon, darstellbar durch Kondensation von Chloranil mit 3-Amino-N-benzylcarbazol, blau. (E. P. 367 389 vom 17/11. 1930, ausg. 17/3. 1932.) FRANZ.

**Albert E. Verbyla**, Newark, N. J., *Herstellung von Pigmentfarben*, ausgehend von einem feuchten Pigment durch Zusatz einer in W. l. Fettsäureverb. eines pflanzlichen Öles, z. B. der Essig-, Propion- oder Buttersäureverb. eines trocknenden Öles, wie Leinöl oder Sojaöl, oder nicht trocknenden Öles, wie Ricinusöl oder Rüböl. (A. P. 1870 186 vom 29/9. 1930, ausg. 2/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Butterick Publishing Co.**, übert. von: **Paul Yohns**, New York, *Druckfarbe für dünnes Papier*, bestehend aus Acetin, Schellack u. mehr als 14% eines bas. Farbstoffs, welcher nach dem Druck u. Trocknen in h. W. 1. bleibt. Die Mischung eignet sich auch als Umdruckfarbe für Plättendruck auf Gewebe. (A. P. 1 870 082 vom 29/7. 1926, ausg. 2/8. 1932.) GROTE.

**Nicholas Drey und Isaac Freedland**, England, *Herstellen wässriger Lösungen für Druckfarben*. Ein Naturharz wird in A., dem eine Hydroxylaminverb. zugesetzt ist, gel. Z. B. werden 3 kg Schellack in einer Mischung von  $\frac{1}{2}$  Liter Triäthanolamin, 2 Liter A. u.  $\frac{1}{2}$  Liter Cyclohexanol gel. u. mit 10 Liter W. vermischt. (E. P. 376 413 vom 5/5. 1931, ausg. 4/8. 1932.) GROTE.

**Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektro-Chemische Industrie G. m. b. H.**, München, *Lösungsmittel für Druckfarben*, bestehend aus einem oder mehreren Paraffin-KW-stoffen u. einer geringen Menge einer flüchtigen, O-haltigen organ. Verb. mit einer Seitenkette von 3—7 C-Atomen. — Z. B. werden benutzt 95 Teile Bzn. u. 3 g Butanol oder 5 g Dibutyläther oder 5 g Amylacetat oder 3 g Butylenglykol- $\beta$ -äthyläther oder 3 g Butylacetat + 2 g Bzl. oder 4 g Cyclohexanol + 2 g Toluol. (E. P. 371 202 vom 4/6. 1931, ausg. 12/5. 1932. D. Prior. 2/4. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Structural Products Corp.**, Delaware, übert. von: **George Witty**, New York, *Trockenmittel für mit Ölfarbe anzustreichende Putz-, Wand- und Fußbodenflächen aus Kalk, Gips oder Zement*, bestehend aus 26 Tln. eines alkohollösl. Gummis, 25 Tln. Ti-Ba-Pigment, 5—10 Tln. ZnO, 25—50 Tln. denaturiertem Spiritus u. 50—75 Tln. Xylol. Das Prod. wird auf die Flächen in dünner Schicht aufgetragen u. mit der Ölfarbe etc. überstrichen. (A. P. 1 877 374 vom 18/6. 1930, ausg. 13/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**George F. Beal, Harold V. Anderson und J. S. Long**, *Studien über trocknende Öle*. XVI. *Röntgenstrahlenuntersuchung natürlicher und künstlicher Lackharze*. (XV. vgl. C. 1931. II. 1946.) An den auf 2—3 mm gemahlener oder geschmolzener Harzproben wurden die Röntgendiagramme mit Cu- u. Mo-Strahlung bei 3 bzw. 24—26 Stdn. Expositionszeit aufgenommen. Die beiden inneren Ringe  $a_1$  u.  $a_2$  im Diagramm von Sansibar-, Kongo-, Kauri- u. Manilakopal sowie von Dammar zeigten analoge Werte wie bei den Terpenen (Pinen, Sylvestren), so daß anzunehmen ist, daß diese Harze eine den Terpenen analoge Struktur aufweisen. Bei vorher geschmolzener u. wieder erstarrtem Kauri, Manila u. Dammar deutete ein teilweises oder vollständiges Verschwinden des inneren Rings darauf hin, daß durch diese Vorbehandlung die ursprüngliche Orientierung der Teilchen verloren geht. Die Kolophoniumderiv., Holzkolophonium WG, Harzester hell u. dunkel, Amberol u. Teglac zeigten den inneren Ring  $a_1$  bei kaum veränderter Lage. Auch Cumaron-Indenharze von steigendem Polymerisationsgrad wurden untersucht. (Ind. engin. Chem. 24. 1068—72. Sept. 1932.) SCHEIF.

**Otto Merz**, *Zur Kenntnis von Guttapercharharz*. (Vgl. C. 1932. II. 1376.) Nach den Angaben des Vf. ist Guttapercha-Harharz mit Harzester 132 G, Albertol 82 G, Zellodamar 53, Cumaronharz 00001—50 u. gebleichtem klarlöslichem Schellack verträglich. Ferner kann es bei einem Mischungsverhältnis von 3 : 1 : 3 = Nitrocellulose : Weichmacher : Harz mit dem bezeichneten Harzester, Zellodamar u. Schellack in jedem Verhältnis kombiniert werden. Hinsichtlich der Lichtbeständigkeit in Nitrocelluloselacken ist Guttapercha-Harharz Zellodamar u. gebleichtem Schellack gleichwertig, dagegen Harzester, Albertol u. Cumaronharz überlegen. (Farben-Ztg. 37. 1722. 17/9. 1932.) SCHEIFELE.

**O. Routala und O. Kuula**, *Untersuchungen über die Polymerisation des Kohlungsterpentinöles*. Das ungereinigte oder nur zum Teil gereinigte Terpentinöl verwandelt sich mit kondensierenden Stoffen in eine halb feste, pechartige M. Das gereinigte Terpentinöl polymerisiert sich recht stark beim längeren Erhitzen im Bombenrohr auf 250°. Mit Zinkchlorid entsteht ein dunkles, fluoreszierendes Öl, welches Paraffin-, Olefin-, Naphthen- u. Benzol-KW-stoffe enthält. Fraktion 172—177° enthielt ca. 44% p-Cymol. Beim Vakuumdestillieren bleibt ein fester, spröder, kolophoniumartiger KW-stoff zurück, welcher zu Lack verwendet werden kann. In den abweichenden Gasen sind auch Alkylchloride nachgewiesen worden. (Suomen Kemistilehti 5. 52 A bis 67. 15/7. 1932. Helsinki, Techn. Hochschule.) ROUTALA.

**B. V. Maksorow und K. A. Andrianow**, *Phenolacroleinharze*. Phenolacroleinharze werden durch Kondensation von kristall. Phenol mit Acrolein in Ggw. eines



Katalysators dargestellt. Wirksame Katalysatoren sind saures Kaliumsulfat,  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, Borsäure, Phosphorsäure u. KOH, während die schwachen Basen, wie  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Pyridin wenig wirksam sind. Bei den mit Phenol hergestellten Harzen wird das Maximum der Kondensation bei Einw. von 5 bzw. 2,5 Mol Acrolein auf 1 Mol Phenol in Ggw. von 0,1 Gewichtsteilen saurem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bzw. KOH erreicht, wobei besonders helle Prodd. resultieren. Ersetzt man das Phenol durch Kresol bzw. Xylenol, so ergeben sich Harze von höherem F. als die Phenolprodd. Sämtliche untersuchten Harze waren im Zustand A II. in Aceton, Bzl., Bzl.-A., teilweise I. in Methyl-, Äthylalkohol u. Äther u. swl. in Terpentinöl, Leinöl u. aliphat. KW-stoffen. Durch kurzes Erhitzen auf 180—190° waren diese Harze in den unl., unschmelzbaren Zustand C überführbar. Die Phenol-Acroleinharze sind für elektr. Isolierlacke geeignet. (Ind. engin. Chem. 24. 827—33. Juli 1932.)

SCHEIFELE.

—, *Eine neue Gruppe von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten. Die Polypopalharze.* Beschreibung der Kunstharze an Hand der Patente der POLLOPAS LTD. (Rev. gén. Matières plast. 8. 435—39. Aug. 1932.)

H. SCHMIDT.

Leo Ivanovszky, *Verdunstungsgeschwindigkeit und Siedegrenzen.* (Vgl. C. 1932. II. 1085.) Tabellar. Angaben über die relativen Verdunstungszeiten von Lösungsm., bezogen auf Äther = 1 u. nach der Filterpapiermethode bestimmt. Die Werte dieser Methode sind nur als annähernde Vergleichszahlen zu werten (Farben-Chemiker 3. 335—36 Sept. 1932.)

SCHEIFELE.

Rex Campbell, *Einige Bemerkungen über Weichmacher.* Über Weichmacher für Filme aus Lacke aus Cellulosenitrat u. -acetat. (Chem. Age 27. 181. 20/8. 1932.)

H. SCHMIDT.

Carlos Henrique Liberali, *Bemerkung zum fluoroskopischen Nachweis von Erdölderivaten in Terpentinölen.* Verfälschung von Terpentinöl mit Erdölprodd. läßt sich durch das Auftreten blauer Fluorescenz im Woodschen Licht nachweisen; reines Terpentinöl zeigt keine Fluorescenz. Die grünliche Fluorescenz, die von Harzölen verursacht wird, stört den Nachweis der Erdölprodd. nicht. (Revista Soc. brasileira Chim. 3. 19—20. März 1932.)

R. K. MÜLLER.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: William Henry Moss, Cumberland, V. St. A., *Cocosöl enthaltende Grundierung* in Verb. mit Cellulosederivat-lacken für Holz, Keramik, Porzellan, Steingut u. dgl. Eine vorteilhafte Mischung besteht aus 20 Teilen Cocosöl, 32 Teilen Tonerde, 10,7 Teilen  $\text{SiO}_2$ , 7,1 Teilen Ruß u. 30 Teilen PAe. Weitere geeignete Weichmachungsmittel, Füllstoffe u. Lösungsm. werden in größerer Zahl angeführt. (A. P. 1 857 161 vom 22/5. 1929, ausg. 10/5. 1932.)

ENGEROFF.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von harztartigen Kondensationsprodukten auf Harnstoff-Formaldehydbasis*, dad. gek., daß man mehrbas. Säuren bzw. deren Anhydride auf Harnstoff in der Wärme einwirken läßt u. die erhalten Prodd. mit Formaldehyd umsetzt. Zweckmäßig setzt man den Rk.-Komponenten in einem beliebigen Stadium der Herst. bzw. Verarbeitung, wie z. B. vor, während oder nach der Einw. des Harnstoffs auf die mehrbas. Säure oder während oder nach der Einw. des Formaldehyds saure, neutrale oder bas. Katalysatoren, hochsiedende Lösungsm., Füllstoffe oder künstliche oder natürliche Harze zu u. läßt die Einw. des Formaldehyds in mehreren Stufen erfolgen. Ferner unterwirft man zweckmäßig die härtbaren Kondensationsprodd. gegebenenfalls nach dem Formen einer Erhitzung oder läßt auf die härtbaren Kondensationsprodd. bzw. auf die diese enthaltenden Erzeugnisse Druck u. Hitze gleichzeitig einwirken. Dazu 5 Beispiele. — Z. B. werden 50 kg *Phthalsäureanhydrid* mit 40 kg Harnstoff zusammengeschmolzen u. einige Zeit bei 200° im Schmelzfluß erhalten. Nach Abkühlung auf 80° läßt man 80 kg Formaldehyd (40%ig) einwirken u. erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 110°. Darauf wird das W. bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum abdest. (D. R. P. 554 787 Kl. 12 o vom 15/4. 1930, ausg. 19/7. 1932.)

EBEN.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Harzlösungen*, dad. gek., daß die aus aromat. Aminen u. Formaldehyd in Ggw. von Säure erhaltenen Kondensationsprodd. mit Zusätzen aldehyd. Natur in gemeinsamen Lösungsm. gel. werden. (Schwz. P. 153 498 vom 11/7. 1930, ausg. 16/6. 1932.)

ENGEROFF.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München (Erfinder: Wolfram Haehnel und Willy O. Herrmann, München), *Verfahren zur Herstellung alkoholischer und mit Alkohol verdünnter Pasten aus organischen Polyvinylestern*, die

an sich in A. unl. oder swl. sind, dad. gek., daß man den alkoh. Pasten geringe Mengen (ca. 2—10%) von Zusatzfl., wie W. oder organ. Lösungsm. oder ihre Gemische, einverleibt. Solche organ. Lösungsm. sind Aceton u. Diäthylketon, Vinylacetat, Essigester, Butylacetat, Bzl., Toluol, Trichloräthylen, Pyridin u. a. Raschere Auflösung u. geringere Neigung zur Entmischung. (D. R. P. 557 531 Kl. 39b vom 18/6. 1931, ausg. 24/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 537 646; C. 1931. II. 4098.) PANKOW.

**Sylvania Industrial Corp., V. St. A., Polyvinylestermischungen.** Lösl. Polyvinylchlorid, Mischpolymerisat aus Vinylchlorid mit Vinylacetat, deren Mischungen mit Polyvinylacetat oder Polyvinylacetat werden mit Weichmachern, wie Phthalaten, Phosphaten, höheren Fettsäuren u. 1,2—2% Wachs wie Paraffin, Ozokerit, Walrat, Ceresin, Bienenwachs, synthet. Wachsen u. dgl. gemischt. Die Mischung wird gel. u. auf *Filme, Fäden* oder Überzüge u. *Lacke* auf Geweben, Metallfäden, Papier, Pergament, Häuten aus regenerierter Cellulose, Celluloseestern oder -äthern, Textilien, tier. oder pflanzlichen Fasern, Leder, Stroh u. dgl. verarbeitet. Die gut haftenden Überzüge kleben nicht an anderen Gegenständen, haben gute elektr. Isolierfähigkeit, sind widerstandsfähig gegen Säuren, undurchlässig gegen Gase, Dämpfe, Fll. Bei Zusatz größerer Wachsmengen muß man gleichzeitig Gummi, Harze, Fettsäurephthalide, Ölsäure u. dgl. zusetzen, die mit Wachs u. der Polyvinylverb. mischbar sind. Der M. können auch 1/2—2% Nitrocellulose zugesetzt werden, die härtend wirkt. — 78,25 (Teile) Polyvinylchlorid, 12 Dibutylphthalat, 8 Diäthoxydiäthylphthalat, 0,75 Ozokerit, 0,5 Paraffin u. 0,5 Walrat werden in 750 Teilen einer Mischung von je 15 Äthyl- u. Butylacetat u. 70 Toluol gel., event. Farb- u. Füllstoffe zugesetzt u. die M. als Tauchlack verwendet. (F. P. 728 189 vom 12/12. 1931, ausg. 30/6. 1932. A. Prior. 15/12. 1930.) PANKOW.

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, Überzüge aus Polydivinylbenzol.** Divinylbenzol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wird in bekannter Weise (Erwärmen, Standpolymerisation; Benzoylperoxyd, SnCl<sub>4</sub>) polymerisiert u. das Polymerisat mit einem rohen trocknenden Öl, wie rohem Leinöl oder chines. Holzöl gemischt. Die Mischung kann für Filme, Firnis, Farben, Lacke, Formmassen verwendet werden. — Lack (0/0): 20,37 Divinylbz., 12,22 Rohleinöl, 0,47 Co-Oleat, 40,16 Toluol, 26,78 Xylol. (E. P. 374 113 vom 4/3. 1931, ausg. 30/6. 1932. A. Prior. 4/3. 1930.) PANKOW.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Robert T. Hucks, Parlin, N. J., Lack- und Emailleüberzug,** hergestellt durch Vermischen eines wasserfreien Pigments mit kolloidaler Nitrocellulose in Ggw. einer mit der Nitrocellulose mischbaren, aber mit W. nicht mischbaren Substanz, z. B. Dibutylphthalat oder Campheröl. (A. P. 1 875 005 vom 15/10. 1927, ausg. 30/8. 1932.) M. F. MÜ.

**Jean Canouët, Frankreich, Erhöhung der Widerstandsfähigkeit und Dauerhaftigkeit von Lacken,** z. B. Öl- oder Celluloselacken, durch Zusatz eines oder mehrerer pulverförmiger u. nach dem Trocknen unsichtbarer Stoffe, z. B. von farblosem Glaspulver. (F. P. 727 347 vom 2/12. 1931, ausg. 16/6. 1932. D. Prior. 3/12. 1930.) M. F. MÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verbesserung von trocknenden Ölen für Lack- u. Überzugszwecke durch Zusatz eines oder mehrerer aliph. Alkohole mit wenigstens 8 C-Atomen.** Z. B. wird verwittertes Steinmaterial mehrmals mit einem Gemisch von 10 Tln. Leinöl, 3 Tln. eines Paraffinoxidationsprod., das aus gleichen Tln. Alkoholen u. Fettsäuren von höherem Mol.-Gew. besteht, u. 2 Tln. Bzn. angestrichen. Nach dem Trocknen wird ein wasserfester u. nicht quellender Überzug erhalten, der witterungsfest ist. In weiteren Beispielen wird ein Gemisch von Alkoholen zugesetzt, die aus Sperml durch Red. gewonnen wurden. (E. P. 375 002 vom 10/4. 1931, ausg. 14/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**P. Bourgois, Das „Zinkoxyd aktiv“ und seine Verwendung in der Kautschukindustrie.** (Ind. chim. Belge [2] 3. 391—97. Sept. 1932. — C. 1932. II. 2549.) FROM.

**Hermann Beckmann, Deutschland, Scheider und Filter aus mikroporösem Kautschuk.** Das Kautschukmilchgel wird zunächst in bekannter Weise unter Vermeidung der Wasserdampfung u. ohne Druck vorvulkanisiert, dann in wellenförmigen Formen event. unter Bedeckung mit Papier auf mikroporösen Kautschuk fertig vulkanisiert. (F. P. 40 412 vom 29/6. 1931, ausg. 23/6. 1932. D. Prior. 2/8. 1930. Zus. zu F. P. 605 245; C. 1926. II. 3404.) PANKOW.



**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Ralph C. Bateman**, Akron, Ohio, *Reinigen der Formen für Kautschukvulkanisation* durch Erhitzen mit einem Gemisch von Kresol u. Terpentinölestillat (Kp. 180—200°). (A. P. 1 875 552 vom 28/10. 1929, ausg. 6/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag**, Helsingborg, *Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk*. Vor oder nach mechan. Entfernung der Leinencinlagen u. anderer Fremdstoffe wird der zerkleinerte Kautschuk mit Hg oder Hg-Verbb. in solchen Mengen versetzt, daß sie zur Bindung des gesamten, im Kautschuk enthaltenen S nicht ausreichen. Es genügen Zusätze von 0,5% Hg. Durch den Hg-Zusatz wird der Depolymerisationsprozeß begünstigt. (Poln. P. 13 503 vom 15/1. 1930, ausg. 5/6. 1931.) SCHÖNF.

**Julio Tellez Giron**, Mexiko, *Kautschukartige Masse (Faktis) und Fettsäuren aus Mineralölen*, wie Petroleum, Schieferöl. Man läßt Cellulosematerial, wie Stroh oder Heu, in W. zusammen mit Zucker oder zuckerartigen Stoffen vergären u. trennt die Fl. ab. Petroleum (Kp. 280—370°, insbesondere 300—350°), das ohne Cracken überdest. wurde, wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH-Lsg. u. W. gewaschen, mit der vergorenen Fl. zusammengebracht u. die beim Rühren hervorgerufene Emulsion unter Lüften ultravioletten Strahlen ausgesetzt; z. B. läßt man sie an der Sonne über geneigte Flächen kaskadenartig herabfließen. Überziehen der Gefäße mit radioakt. Substanz beschleunigt die Rk. Man setzt die Behandlung fort, bis alles W. verdampft ist. Das erhaltene Zwischenprod. ist dunkler, hat etwa denselben Kp. wie das Ausgangsmaterial u. enthält ca. 5% Fettsäuren. Nach Zusatz von Metalloxyden oder -carbonaten (MgO, Ca) geht es mit Chlorschwefel oder beim Erhitzen mit S in eine kautschukartige M. über. Ruß, ZnO, u. a. Farbstoffe können zugesetzt werden u. das Prod. für Sohlen, elast. Bänder, Röhren u. Gewebe verwendet werden. Mit größeren S-Mengen erhält man Hartkautschuk. Bei Zusatz von 1,25—1,5% S zu dem oben genannten Zwischenprod. erhält man eine zähe dunkelbraune M., die zur Gewebeamprägung verwendet werden kann. Setzt man die Behandlung des Öles mit ultravioletten Strahlen fort, so erhält man ein an Fettsäuren reiches Prod., das zur Herst. von Seifen verwendet werden kann. (F. P. 728 602 vom 8/12. 1931, ausg. 8/7. 1932.) PANKOW.

**Bell Telephone Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **Archie R. Kemp**, New Jersey, *Isoliermaterial*, bestehend aus einer Mischung eines Kautschukumwandlungsprod., das man durch Einw. von p-Phenolsulfonsäure oder deren Chlorid auf Kautschuk erhält, *Kautschuk* u. etwa 1/3 dieser M. an Guttapercha oder Balata. (A. P. 1 874 307 vom 2/3. 1929, ausg. 30/8. 1932.) PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

**Arno Müller**, *Zur Pharmakologie ätherischer Öle und Riechstoffe*. II., III. (I. vgl. C. 1932. II. 134.) Fortsetzung der Besprechung. Literaturübersicht. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 182—84. 323—25. 10/9. 1932.) ELLMER.

—, *Produktion an ätherischen Ölen in Australien*. Beschreibung der einheim. Eucalyptusarten u. ihrer äth. Öle (Herkunft, Zus., Verwendung). Abb. (Manufacturing Chemist 3. 224—29. Sept. 1932.) ELLMER.

**B. N. Rutowski** und **K. A. Gussewa**, *Zur Kenntnis des ätherischen Öles von Salvia sclarea L.* Es wurden eine Anzahl Muster von äth. Ölen von *Salvia sclarea* aus verschiedenen Gegenden der mittelasiat. Republiken des U. d. SSR. untersucht. Öl aus Blütenständen: Ausbeute 0,06—0,33%; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,891—0,931;  $\alpha_D = -4,5^\circ$  bis  $-39^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4572$ —1,4826; SZ. 0,1—12,7; EZ. 101,8—215,6; EZ. nach Acetylierung 105,7—230,8. — Öl aus Blütenständen u. Blättern: Ausbeute 0,06%; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,8974;  $\alpha_D = -57,92^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4797$ ; SZ. 0,77; EZ. 100,48; EZ. nach Acetylierung 133,82. — Öl aus blühender Pflanze: Ausbeute 0,07—0,1%; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,896—0,927;  $\alpha_D = -19^\circ$  bis  $-50^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4625$ —1,4905; SZ. 1,1—1,2; EZ. 94,0—149,2. — Zur Unters. dienendes Muster aus der Krim: D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,9249;  $\alpha_D = -10,25^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4719$ ; SZ. 2,43; EZ. 173,94 (= 60,87% ber. auf *Linalylacetat*); EZ. nach der Acetylierung 208,71; l. in 0,1 Vol. 90%ig. A., in 0,9 Vol. 80%ig. A., unl. in 10 Vol. 70%ig. A. Aldehydrk. mit SCHIFFSchem Reagens negativ. Nachgewiesene Bestandteile: freie *Essigsäure*, *l-Linalool*, z. T. als *Acetat*, *l-Nerolidol* (Oxydation zu *Farnesal* [Semicarbazon F. 133—134°]) u. dessen *Acetat*, ein *Sesquiterpen*, welches dem  $\beta$ -*Santalen* sehr ähnlich ist. (Riechstoffind. 7. 65—66. 78—79. Juni 1932.) ELLMER.

**Ignaz Herold**, *Linalool und seine Ester*. Als Quellen für die techn. Gewinnung kommen *Linalool* (mexikan., aus Cayenne, brasilian.), *Shiuöl* u. *Destillato di Bergamotto*

in Betracht. Die Gewinnung u. Reindarst. auf chem. Wege u. insbesondere durch Fraktionierung u. die an das Prod. zu stellenden Anforderungen werden beschrieben. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 101—04. 25/3. 1932.) ELLMER.

**Ignaz Herold**, *Citral, Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften*. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 201—03. 10/6. 1932.) ELLMER.

**Robert Ernest Meyer**, *Über Veränderungen von Citronellal beim Lagern*. Bei systemat. Prüfung hat Vf. gefunden, daß an den Veränderungen des Citronellals beim Lagern neben dem Luftsauerstoff auch das Licht u. die Beschaffenheit der Lagergefäße beteiligt sind. Die Resultate der vergleichenden Unterss. sind in einer Tabelle zusammengestellt. Vf. hält an seiner für die Best. von Citronellal vorgeschlagenen Methode (vgl. C. 1928. II. 2602) fest. Als Konstanten für reinstes Citronellal werden angegeben:  $D_{15}^{15}$  0,8552;  $n_D^{20}$  = 1,4456;  $\alpha_D$  = +10,66°. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 241—43. 10/7. 1932.) ELLMER.

**H. S. Redgrove**, *Neue Riechstoffe*. Besprechung natürlicher u. künstlicher Handelsprodd. (Manufacturing Chemist 3. 142. 143—44. 233—34. Sept. 1932.) ELLMER.

**Egon Klein**, *Die wichtigsten natürlichen Riechstoffe*. (Österr. Seifen-Fachbl. 2. 205—06. 217—18. 252—53. 1930.) SCHÖNFELD.

**L. Ruzicka**, *Neue Untersuchungen über die natürlichen Riechstoffe*. Zusammenfassender Vortrag über die Entw. der Riechstoffchemie unter besonderer Berücksichtigung der Moschusriechstoffe. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 145—52. März 1932.) ELLMER.

**Augusto Yost**, *Die Fixateure*. (Vgl. C. 1932. II. 2250.) Vork. u. Gewinnung von Zibeth u. grauem Bernstein werden beschrieben. (El Requid 1. 108—09. Juni 1932.) HELLRIEGEL.

**Alfons M. Burger**, *Das Kölnische Wasser und seine Geschichte*. Abhandlung mit Abb. Vorschriften für die Fabrikation. (Riechstoffind. 7. 62—64. 75—77. 88—91. Juli 1932.) ELLMER.

—, *Praktische Seifenparfümierung*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1932. II. 1380.) (Manufacturing Chemist 3. 141—42. Juni 1932.) ELLMER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**S. Zimmermann**, *Reinigung und Desinfektion im Betriebe mittels Montanin*. Zur Desinfektion der Schläuche, App., Bottiche u. Lagerfässer im Brauereibetrieb eignet sich eine 1 $\frac{1}{2}$ % Montaninlg. (Brau- u. Malzind. 25 (32). 171—72. 1/8. 1932.) KOLB.

**Irene Janensch**, *Einiges über den biologischen Reinheitsgrad von Transportfässern und Bierflaschen*. Es wird gezeigt, daß die Biere sehr oft prakt. steril zum Abfüllen kommen, u. daß die Infektionen erst durch die mangelhaft gereinigten Transportfässer u. Bierflaschen verursacht werden. (Wehschr. Brauerei 49. 217—20. 9/7. 1932. Berlin, Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei.) KOLBACH.

**Irene Janensch**, *Infektion von Faßbieren durch alte Faßstäbe*. (Wehschr. Brauerei 49. 233—34. 23/7. 1932. Berlin, Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei.) KOLBACH.

**Irene Janensch**, *Über Eiweißströmung im Bier*. Bei relativ v. Lagerung des Bieres scheidet sich nicht genügend Eiweiß auf dem Lagerfaß aus, so daß das filtrierte Bier in diesem Falle zu Eiweißströmungen neigt. (Wehschr. Brauerei 49. 234—35. 23/7. 1932. Berlin, Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei.) KOLBACH.

**Lajos von Vásony**, *Die Weinschönung*. Vf. hält die Schönungstheorie von RÜDIGER u. MAYR (C. 1929. I. 3047) für nicht stichhaltig. Die Schönungsverss. des Vf. lassen vermuten, daß eine elektrolytempfindliche chem. Verb. zwischen Gelatine u. Tannin entsteht, die aber in Ggw. von Schutzkolloiden (Pektin) trotz der Einw. von Elektrolyten sich nicht ausscheidet (Unterschönung). Wird viel Gelatine verwendet, so wird die Schutzwirkg. ungenügend u. die Ausflockung beginnt (Schönungszone). Bei der Verwendung von zu viel Gelatine tritt der wegen Tanninmangel unverwandelt gebliebene Teil der Gelatine als Schutzkolloid auf u. verhindert die Ausflockung (Überschönung). — Bei Ggw. von Schutzkolloiden wurden (statt mit Gelatine) mittels mit wenig  $\text{KHCO}_3$  oder Citronensäure gel. Casein gute Schönungsergebnisse erzielt. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 293—302. Aug. 1932. Budapest, Techn. Hochsch.) SAILER.

**H. Lüers**, *Bemerkungen zur Veröffentlichung von L. Heintz: „Beitrag zur Analyse des groben Trübes. Zugleich ein Beitrag zur Gerbstofffrage“*. Vf. zeigt, daß die Rkk., die nach HEINTZ (C. 1932. II. 2252) für den qualitativen Nachweis von Gerbstoff in Frage kommen, nicht bei allen Gerbstoffarten eintreten, u. daß für diesen Nachweis haupt-



sächlich die chem. Methoden des Abbaues u. die Identifizierung der Spaltstücke maßgebend sind. (Wechschr. Brauerei 49. 233. 23/7. 1932.)  
KOLBACH.

**Alois Kroulik**, Prag, *Konservieren von Nährhefe*, wie z. B. Preßhefen u. dgl., dad. gek., daß ihre Zers. durch Aufbewahren in einer CO<sub>2</sub>-at. verhindert wird. Hierzu wird die Hefe in einem luftfreien Gefäß verschlossen, in welchem durch die aus der Hefe selbst entwickelte CO<sub>2</sub> ein Überdruck herrscht. (Tschechosl. P. 36 021 vom 5/11. 1924, ausg. 10/5. 1931.)  
SCHÖNFELD.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**Eduard Jacobsen**, *Prüfung, Korrosionen, Rostverhütung und Reinigung der Dosen*. Prakt. Angaben. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1932. Nr. 39. 3—5. 28/9. Berlin S.W. 61.)  
GROZSFELD.

**Damazy Jerzy Tilgner**, *Ein Schönheitsfehler bei Erbsenkonserven*. Schwarze schmierige Gebilde an der Dosenwand, verursacht durch H<sub>2</sub>S beim Erhitzen der Erbsen, werden durch Innenvernierung der Dosen oder schon des Deckels unter Zusatz sehr kleiner Mengen ZnO oder Zn-Phosphat (0,004—0,8 mg Zn/qcm) zum Lack nach BOHART (A. P. 1 699 274; C. 1929. I. 1870) verhindert. (Konserven-Ind. 19. 557—58. 29/9. 1932.)  
GROZSFELD.

**H. W. de Boer** und **L. C. E. Kniphorst**, *Thixotropie von Heidehonig*. Heidehonig ist ein thixotropes Sol, dessen Erstarrungsgeschwindigkeit wie bei anderen thixotropen Solen mit zunehmender Temp. zunimmt (Ausnahme bei 6—15°). Dagegen wird die Viscosität mit steigender Temp. immer kleiner. Vorerhitzung hat stark beschleunigenden Einfluß auf die Geschwindigkeit des Erstarrens, etwas auch vorheriges Rühren vor dem Erhitzen. Hinweis auf die Möglichkeit einer künstlichen Erhöhung oder Verringerung der Erstarrungsgeschwindigkeit des Honigs. (Chem. Weekbl. 29. 526—34. 17/9. 1932. Groningen.)  
GROZSFELD.

**Lowell B. Kilgore**, *Die Emulsion und die Mayonnaise*. Beschreibung des kolloidchem. Werdeganges der Mayonnaise u. seiner mkr. Verfolgung. (Glass Packer 11. 558—59. Sept. 1932.)  
GROZSFELD.

**Otto Rahn**, *Warum Sahne oder Eiweiß Schlagsahne und Schnee bilden*. Erklärung des Vorganges an Hand von Mikrophotogrammen nach der Theorie der stabilen Schäume, bei denen nach dem Gesetz von GIBBS u. THOMSON oberflächenakt. Eiweißstoffe sich in Schaumhäutchen u. an den Fettkügelchen anhäufen, wo sie dann reversibel oder irreversibel erstarren. (Food Industries 4. 300—01. Sept. 1932. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)  
GROZSFELD.

**Billie Burgan**, *Der Sauerstoffacetylenbrenner in der Milchanlage*. Nützlichkeit u. Verwendungsarten des Brenners. (Milk Plant Monthly 21. Nr. 8. 32—38. Aug. 1932. San Diego, California, Hage's Ltd.)  
GROZSFELD.

**W. Wedemann**, *Kann phosphorsaurer Futterkalk, der bei der Verarbeitung milzbrandsporenhaltigen Knochenmaterials in Gelatinefabriken gewonnen wird, noch lebensfähige Milzbranderreger enthalten?* Aus entsprechenden Unterss. von dem techn. Arbeitsgang entnommenen Stichproben wird festgestellt, daß Milzbrandsporen, die 2 bis 8 Stdn. der desinfizierenden Wrkg. von Macerationsbrühen von 5,8 bis 10,4° Bé ausgesetzt waren, abgetötet wurden; ferner daß Dicalciumphosphat, aus diesen Brühen hergestellt, nach 3-24-std. Trocknen bei 50—70° frei von Sporen ist. Brühen von 10,4 bis 15° Bé u. daraus hergestelltes Dicalciumphosphat sind nicht frei von Sporen. Es wird daraus eine Anweisung gefolgert, wie im prakt. Betrieb ein Endprod. erhalten werden kann, das frei von Milzbrandsporen ist. (Arch. Tierheilkunde 63. 215—29. 1931. Reichsgesundheitsamt, Veterinärabt. Sep.)  
SCHWAIBOLD.

—, *Eine neue Apparatur für die Bestimmung des müllerischen Wertes eines Weizens*. Zur Best. des Mehlkörperanteiles von Weizen werden die Körner halbiert u. in verd. Milchsäure 48 Stdn. bei 40—50° gequollen. Nach dem Auswaschen in einer Spezialapparatur wird die Quellung weitere 6—8 Stdn. fortgesetzt. Hierauf wird wiederum ausgewaschen u. 15 Stdn. bei 105° oder 1 Stde. bei 130° getrocknet. Mehlkörper = angewandte Körnermenge, auf Trockensubstanz berechnet, minus Schalentrockensubstanz. Die so ermittelte Mehlkörpermenge ist proportional der zu erwartenden Mehlausbeute. (Mühle 69. Nr. 37. Mühlenlaboratorium 63—64. 15/9. 1932.)  
HAEV.

**L. Benvegnin** und **E. Capt**, *Analyse und Zusammensetzung konzentrierter Traubensäfte*. Bei nicht vorbehandelten Säften bleibt trotz eintretender Weinsteinabscheidung

die freie Säure der D. u. dem Extraktgeh. proportional. Gezuckerte Moste besitzen sehr geringen Geh. an zuckerfreiem Extrakt. Zur Unterscheidung der gezuckerten von den entsäuerten Mosten bewährte sich der Nachweis der Saccharose nach ROTHENFUSSE (vgl. C. 1912. II. 957), dessen große Schärfe (bis 0,1—0,2%) bestätigt wurde. Auch bei Temp. unter 50° können aber im Most große Mengen Saccharose inverteert sein, deren ursprünglicher Zusatz also nachträglich nicht mehr bestimmbar ist. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 23. 267—83. 1932. Lausanne, Station fédér. d'essais viticoles et arboricoles.) GROSZFIELD.

**P. Balavoine**, *Bestimmung des wasserlöslichen Extraktes von Kaffee und Kaffeersatzmitteln*. Abänderungsvorschläge für das Verf. des Lebensmittelbuches: Anwendung von 10 g der Probe ohne vorherige Trocknung oder Mahlung, Verdampfen von 20 ccm, bei mehr als 50% Extrakt von 10 ccm, des Filtrates, Berechnung des Extraktes  $E$  nach der Formel:  $E = p/2 (200 + e/10 + 6p)$ , worin  $p$  = Gewicht des gewogenen Extraktes,  $e$  = % W. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 23. 203—09. 1932. Genf, Lab. cantonal.) GROSZFIELD.

**H. Jesser**, *Über Malzextrakt und Malzbombons*. Zur Unters. erwies sich Abtrennung der Kohlenhydrate als schwierig, besser Best. von  $P_2O_5$  u. Protein. Davon enthielten Malzextrakte aus Getreide 0,523—0,686 bzw. 4,05—5,50, aus Kartoffeln (mit mkr. Geh. an Kartoffelstärke) 0,303—0,452 bzw. 2,01—3,79, Malzextraktpulver 0,750 bzw. 6,02, Malzbombons 0,154 bzw. 1,47, Farin Zucker Spuren bzw. 1,97, Maissirup 0,0321 bzw. 0,19%. Für Malzbombons sind nur Malzextrakte aus Getreide zulässig. Zur Best. der  $P_2O_5$  gibt Zusatz von Mg-Acetat nach GROSZFIELD (vgl. C. 1920. IV. 29) vor Veraschung bei Malzextrakt höhere, bei Malzbombons gleiche Werte wie ohne Zusatz. (Chem.-Ztg. 56. 662—63. 20/8. 1932. Stuttgart, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) GD.

**H. J. Almqvist, F. W. Lorenz und B. R. Burmester**, *Bestimmung der Gesamt-trockenmasse und Dichte von Eiklar mit dem Refraktometer*. Der Brechungsindex war der Trockenmasse u. D. gradlinig proportional:  $n_D^{25} = 1,3520$  (bzw. 1,3600) entsprachen Trockenmasse 10,55 (14,55) %, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,0312 (1,0442). Best. mit dem SPENCER-Refraktometer (ABBE-Typ). (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 4. 305—06. 15/7. 1932. Berkeley, Univ. of Calif.) GROSZFIELD.

**J. L. Perlman**, *Eine Untersuchung über die Analyse von Mayonnaise und die Unbeständigkeit ihrer Eibestandteile*. Nach verschiedenen Verf. ausgeführte Fett- u. Lecithinbest. in Mayonnaise ergaben eine Phosphatidzers., die eine genaue Best. des Eigh. unsicher machen. Die A.-Chlf.-Extraktion ergibt die höchsten Fett- u. Lipoid- $P_2O_5$ -Werte für frische, die A.-Extraktion (A. O. A. C.-Verf.) für alte Proben die höchsten  $P_2O_5$ -Werte. Die Lipoidzers. kann entweder von Natur aus unter gewissen Bedingungen eintreten oder durch zufällige Infektion der Eibestandteile durch gewisse enzymbildende Bakterien vor Zusammengabe der Bestandteile. Solche extracellular enzymbildenden, zur Phospholipidzers. befähigten Bakterien wurden aus zers. Eiinhalt isoliert. Die Zers. ist ein hydrolyt. Vorgang, bei dem freies Cholin als Endprod. entsteht. Der diagnost. Wert der Lipoid- $P_2O_5$ - u. Fettbest. ist bei Salatzubereitungen (ohne Kältekonservierung u. älter als 2 Monate) fraglich. Eine rohe Altersschätzung gelingt durch Vergleich der Lipoid- $P_2O_5$ -Werte nach dem vorläufigen (tentative) A. O. A. C.-Verf. mit den mit A.-Chlf. erhaltenen. (Journ. Assoc. official agricult. Chemists 15. 466—82. 15/8. 1932. Albany, N. Y. State Food Lab.) GROSZFIELD.

**Herbert Alfonsus**, *Altes und Neues von der Refraktometrie*. Bei Massenunterss. von Milch ist die Brechung des  $CaCl_2$ -Serums infolge der Leistungsfähigkeit des Eintauchrefraktometers nicht durch das Gefrierpunktverf. zu ersetzen, das jedoch in Verdachtsfällen zu entscheiden hat. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 61. 201—05. 15/8. 1932.) GROSZFIELD.

**V. Ionescu und L. Gaal**, *Die Feststellung der Herkunft eines Mostes oder einer Schlempe durch chemische Analyse*. (Vorl. Mitt.) Die verschiedenen Moste u. Schlempen unterscheiden sich beträchtlich in der Aschenzus. (Tabelle im Original), die aber durch zufällige Zumischungen ordiger Art verschoben sein kann. Bei Verarbeitung spelzenreicher Cerealien ist Best. des  $SiO_2$  das beste Unterscheidungsmittel. Zur Vermeidung der oft umständlichen Aschenanalyse empfiehlt sich Beschränkung auf Best. der  $P_2O_5$  u. der l. Alkalien  $K_2O + Na_2O$  im l. Anteil. Hiervon enthalten die verschiedenen Cerealien mit u. ohne Spelzen 45—55 bzw. 30—40, Früchte, Zuckerrüben, Kartoffeln 10—25 bzw. 58—75, Rübenmelasse 0,6 bzw. 80% der Asche. Ein Teil der  $P_2O_5$  kann (in Form von unl. Protein) auch bei Herst. des Extraktes im Unlöslichen zurückbleiben. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 616—18. Mai 1932. Cluj, Station chim. agronom.) GD.



**Nährmittelfabrik München G. m. b. H.**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung hefehaltiger Nährpräparate* nach D. R. P. 494 873, gek. durch die Verwendung einer wasserfreien Mischung von *Mallose* u. *Dextrin* zur Verflüssigung der Hefe. (D. R. P. 560 104 Kl. 53 i vom 8/1. 1925, ausg. 28/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 494 873; C. 1930. I. 3371.) SCHÜTZ.

**Josef Kulman**, Prag, *Reifen von Lebkuchenteig aus Invertzucker*. Man verarbeitet im Teig Invertzucker aus 10—12% Saccharose u. setzt 0,02—0,03%  $HCO_2H$  u. 0,003 bis 0,005%  $NH_3$  hinzu. (Tschechosl. P. 36 130 vom 18/1. 1929, ausg. 25/5. 1931.) SCHÖNF.

**Rudolph A. Rasche**, Ohio, V. St. A., *Konservierung von Äpfeln*. Man bringt die entschälten Äpfel zunächst in eine Salzlsg. u. setzt die M. unter Vakuum, nach Aufhebung des letzteren werden die Früchte gezuckert u. bei einer unter dem Gefrierpunkt liegenden Temp. aufbewahrt. (A. P. 1 877 587 vom 3/1. 1931, ausg. 13/9. 1932.) SCHÜTZ.

**Sweets Laboratories Inc.**, New York, *Kaugummi* gemäß D. R. P. 551 961, gek. durch die Verwendung mit *Alkali* gereinigter *Kautschukmilch* (*Latex*) an Stelle der dort verwendeten ungereinigten natürlichen oder künstlichen *Kautschukdispersionen*. (D. R. P. 560 055 Kl. 30 h vom 3/9. 1930, ausg. 28/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 551 961; C. 1931. I. 707 [F. P. 691 808].) SCHÜTZ.

**Ralph Ettlinger**, Kansas City, V. St. A., *Wursthülle*. Die Hüllen werden hergestellt aus einem viscosen *Gelatineextrakt* tier. Ursprungs, der mit  $HCHO$  behandelt u. mit *Glycerin* versetzt wird. (Can. P. 294 640 vom 21/2. 1929, ausg. 12/11. 1929.) SCHÜTZ.

**Koho Miyashita** und **Umataro Yamashita**, Japan, *Geruchlosmachen von Fischen*. Man befreit die *Fische* zunächst von den Eingeweiden u. bringt sie dann in ein Gefäß mit W., durch das man einen elektr. Strom schickt. (F. P. 731 174 vom 8/2. 1932, ausg. 30/8. 1932.) SCHÜTZ.

**H. Th. Böhme A.-G.**, Chemnitz, *Verfahren zur Durchführung fermentativer Prozesse*. Zu weiterer Ausbildg. des Verf. nach E. P. 368888 wurde gefunden, daß die sogenannten *Pylorusanhänger* von Fischen, mit Ausnahme derjenigen der *Plagiostomata*, eine stärkere proteolyt. Wrkg. aufweisen als die *Fischeingeweide*. Die Herst. techn. Präparate erfolgt in der Weise, daß die von den Mägen der Fische abgetrennten *Pylorusanhänger* zerkleinert — wobei der entstandene Organbrei unmittelbar in wss. Suspension zum *Beizen von Häuten u. Fellen* verwendet werden kann — oder durch Trocknen u. *Extrahieren* mit organ. Lösungsm. in ein *Trockenpräparat*, das auch für *pharmazeut. Zwecke* Verwendung finden kann, überführt werden. Als Rohmaterial dienen *Schellfische* oder *Heringe*. Man kann z. B. den Organbrei mit etwa der 10-fachen Menge  $\frac{1}{20}$ -n.  $NH_3$ -Lsg. extrahieren, den Extrakt im Vakuum eindampfen u. mittels *Zerstäubern* in trockene Form überführen. (E. P. 377 128 vom 22/2. 1932, ausg. 11/8. 1932. D. Prior. 11/3. 1931. Zus. zu E. P. 368 888; C. 1932. I. 3916.) SEIZ.

**Jakob Schwarzkopf**, Elmshorn, *Für Futterzwecke geeignete Ölemulsionen*. Man verreibt 0,5 Teile *Johannisbrotmehl* mit 60 Teilen W., bis eine viscose Fl. erhalten wird u. emulgiert diese Fl. mit 40 Teilen Öl u. etwas  $NaOH$  (0,02 Teile). (E. P. 378 273 vom 6/11. 1931, ausg. 1/9. 1932.) SCHÜTZ.

**Hanseatische Mühlenwerke A. G.**, Hamburg, *Halbarmachen von Milch für Futterzwecke*, 1. dad. gek., daß die *Milch* mit einem Zusatz einer wss. Aufschwemmung von *Sojabohnenmehl* versehen wird. — 2. dad. gek., daß eine wss. Aufschwemmung von *Sojabohnenmehl* zentrifugiert wird, worauf man die gewonnene Lsg. der *Milch* zusetzt. (D. R. P. 560 414 Kl. 53 g vom 10/7. 1930, ausg. 1/10. 1932.) SCHÜTZ.

**I. R. Short Milling Co.**, übert. von: **Louis W. Haas** und **Herbert O. Renner**, Chicago, *Entfernung des unangenehmen Geruchs von Gemüsen u. dgl.*, z. B. *Sojabohnen*. Man zerkleinert das *Gemüse* u. dgl. u. läßt einige Zeit eine Lsg. von  $CH_3CHO$  darauf einwirken, worauf man die M. zusammenpreßt u. trocknet. (A. P. 1 870 450 vom 17/6. 1930, ausg. 9/8. 1932.) SCHÜTZ.

**Soya Products Inc.**, V. St. A., *Behandlung von Pflanzenprodukten*. Um die scharf schmeckenden u. färbenden Stoffe aus *Sojabohnen* u. dgl. zu entfernen, unterwirft man die *Bohnen* usw. einer Behandlung mit einer wss. Lsg. von  $SO_2$ , worauf das Prod. zur Entfernung der  $SO_2$  mit W.-Dampf behandelt wird. (F. P. 728 594 vom 1/12. 1931, ausg. 7/7. 1932.) SCHÜTZ.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Kinziro Winokuti**, **Syozi Igarasi** und **Yaroku Yagi**, *Untersuchungen über sulfonierte Öle*. VIII. *Die Zusammensetzung und Eigenschaften der zwei Hauptbestandteile*

der sulfonierten Öle des Handels. (VII., ident. mit Mitt. IX, vgl. C. 1931. I. 1848.) Die durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Ricinusöl entstandenen Prodd. bestehen im wesentlichen aus 2 Bestandteilen, dem in W. l. Teil (Sulfofettsäuren) u. dem in W. unl. Teil (Fettsäuren). Vff. haben die beiden Hauptbestandteile aus den früher untersuchten Handelsprodd. (vgl. l. c.) nach dem weiter unten ref. Verf. näher untersucht. Der Trennungsprozeß besteht in folgendem: Das sulfonierete Öl wird durch Schütteln mit HCl u. Ä. in die äth. Lsg. (A) u. die wss.-saure, kleine Fettmengen enthaltende Lsg. (B) getrennt. Schütteln von (A) mit W. ergibt die äth. Lsg. der Fettsäuren + Neutralfett (D) u. die wss. Lsg. der Schwefelsäureester (E). Aus (B) wird durch Neutralisation mit NaOH u. Sättigen mit NaCl die ausgesalzene Fettsubstanz (C) abgetrennt. Durch Umsetzung mit Na-Acetat u. Aussalzen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird (E) in die sauren Na-Salze der Schwefelsäureester (G) umgewandelt, aus denen mit Ä. die nicht sulfonierten Ester (F) herausgel. werden. (F) wird mit (D) vereinigt. (D) + (F) werden mit NaOH neutralisiert u. ergeben die äth. Lsg. des Neutralfettes (M) u. die aus der wss. Lsg. der Na-Salze gewonnenen freien Fettsäuren (J). (G) wird in A. gel., vom Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrennt u. der A. verdampft, wobei die sauren Na-Salze der Schwefelsäureester (H) zurückbleiben.

**Analysengang.** Analyse der Schwefelsäureester: Es wird SZ., VZ., SO<sub>3</sub> Geh., Na- u. Fettsäuregeh. in (H) bestimmt u. dann die JZ. der durch Kochen mit HCl von SO<sub>3</sub>H befreiten Fettsäuren, nachdem diese mit alkoh. KOH gekocht wurden, zwecks Aufspaltung der vorhandenen Kondensationsprodd. Dadurch lassen sich die 3 Haupttrkk., Geh. an R(OSO<sub>3</sub>H)COOH, an Polyricinolsäuren, HO(C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>COOH u. 9,10-Dioxystearinsäureester abschätzen. Die Polyricinolsäuren ergeben sich aus der Differenz von VZ. u. SZ. der sauren Na-Salze. Die NZ., VZ. u. S-Geh. des Musters einerseits u. die NZ. u. JZ. der Fettsäuren andererseits ergeben den Grad der stattgefundenen Kondensation u. den Geh. an 9 (oder 10), 12-Dioxystearinsäure. Das Neutralfett (M) enthält unverändertes Glycerid, Unverseifbares u. neutrale Kondensationsprodd. der Ricinolsäure, d. h. die Lactone, Lactide usw. Die ungefähre Zus. ergibt sich aus der Best. des Unverseifbaren u. dem Glyceringeh. Zur Best. des Sulfonierungsgrades wird eine neue Methode vorgeschlagen, welche das wahre Verhältnis von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-gebundenen Fettsäuren zu Gesamtfettsäuren zum Ausdruck bringt. Sie basiert auf der Best. der Gesamtfettsäuren (f) in der Probe u. in dem Schwefelsäureanteil (F). Der Sulfonierungsgrad ist f·100/F. Der Gesamtfettsäuregeh. wird nach GRÜN (Analyse der Fette u. Wachse, Bd. I [1925], 423) bestimmt. Nach dem ref. Verf. wurden die 7, in der früheren Mitt. (vgl. l. c.) untersuchten Muster von sulfoniertem Ricinusöl analysiert. Die Schwefelsäureester aus den 7 sulfonierten Ölen waren trotz recht verschiedener Analysenwerte in ihrem Verh. dem reinen Ricinolsäureschwefelsäureester analog. Die S-Best. nach CARIUS u. durch Kochen mit HCl ergab bei 2 Prodd. genau denselben Wert, während der Fettsäureanteil keinen S (nach CARIUS) enthält. Hinsichtlich der Zus. der Schwefelsäureester konnten die Angaben JULLIARDS (Bull. Soc. Chim. ind. [3] 6 [1891], 638) bestätigt werden; neben der Sulfonierung findet gleichzeitig Kondensation zu Polyricinolsäuren oder deren Schwefelsäureestern statt. Ein Muster, das bei der Analyse der sauren Na-Salze der Schwefelsäureester u. der Fettsäuren von den übrigen stark abweichende Analysendaten ergab (insbesondere niedrige JZ. u. hohe VZ.) war auch an der Doppelbindung stark angegriffen u. enthielt größere Mengen 9-(oder 10-) 12-Dioxystearinsäureester. Der Geh. an neutralen Fettanteilen war in allen Proben sehr gering. Der Fettsäureanteil bestand aus Ricinolsäure u. ihren Kondensationsprodd. — Das reine saure K-Salz des Ricinolschwefelsäureesters wurde unter Kühlung zu konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugefügt u. bei 25° stehen gelassen. Nach 24 Stdn. wurde nach oben ref. Methode der Geh. an zurückgebliebenem Schwefelsäureester bestimmt; dieser nimmt ab mit der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. u. ist fast vollständig verschwunden nach Behandeln mit 36-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Schwefelsäureester werden demnach während der Sulfonierung teilweise zers. — Die aus den 7 sulfonierten Ölen isolierten sauren Na-Salze der Schwefelsäureester wurden mit alkoh. NaOH neutralisiert u. im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die n. Na-Salze der Schwefelsäureester sind gelbe bis gelbbraune amorphe oder kristallin. Pulver u. zeigen ähnliche Eigg. wie das Na-Salz des reinen Ricinolschwefelsäureesters. Sie sind hyroskop. u. sll. in W. Die Na-Salze der S-freien Fettsäuren unterscheiden sich dagegen etwas von gewöhnlichen Na-Seifen; sie sind leichter l. in W. u. liefern stabilere Lsgg. als Na-Ricinolat oder Na-Oleat. Vff. untersuchten die relative Viscosität, die Oberflächenspannung gegen Luft u. gegen Leuchtöl der Sulfoester im Vergleich zum Na-Salz des Ricinolschwefelsäureesters u. zu Na-



Ricinolat. Die Oberflächenspannung gegen Leuchtöl war viel kleiner als beim reinen Na-Salz der Ricinolschwefelsäure. Das Emulgierungsvermögen des Fettsäureanteils ist nach den Viscositäts- u. Oberflächenspannungsbest. niedriger als dasjenige der Schwefelsäureester, jedoch gleichen die Eigg. ihrer Na-Salzlsgg. mehr denjenigen der Na-Salze der Schwefelsäureester als denen der gewöhnlichen Seifenslgg. (Technol. Reports Tôhoku Imp. Univ. 10. 53—81. 1932.) SCHÖNFELD.

**Kinziro Winokuti**, *Untersuchungen über sulfonierte Öle*. IX. Mitt. *Umwandlungen der Ricinolsäure und ihres Schwefelsäureesters*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die an Ricinolsäure u. Ricinolschwefelsäureester beim Stehen bei Zimmertemp. u. bei höherer Temp. u. beim Kontakt mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vor sich gehenden Veränderungen untersucht. Die NZ. von Ricinolsäure ging nach 5 Monaten von 188 auf 182,9 zurück. Ein sehr altes Muster, NZ. 144,5, ergab nach Kochen mit alkoh. KOH die NZ. 187,9, bei Zimmertemp. verwandelt sich also die Ricinolsäure teilweise in Polyricinolsäuren, OH(C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>COOH, die durch alkoh. KOH leicht in Ricinolsäure rückverwandelt werden. Auch bei 50° ist Ricinolsäure ziemlich beständig (die NZ. ging nach 24 Stdn. von 188,2 auf 186,5 zurück). Bei 105—110° sinkt die NZ. schnell, nach 70 Stdn. auf 96,1, unter gleichzeitiger Zunahme von Farbe u. Viscosität. Die Probe, NZ. 96,1, ergab die VZ. 203,7, NZ. nach Kochen mit alkoh. KOH 189,5 (JZ. 83,7) u. 2,89% neutrale Fettbestandteile. Das Hauptumwandlungsprod. bestand somit aus Polyricinolsäuren; gleichzeitig fand geringe Oxydation oder Zers. u. Bldg. von Lactonen, Lactiden oder Anhydriden statt. Schütteln mit 2-n. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25° war ohne Einfluß auf die NZ. der Ricinolsäure. 5-n. Mineralsäure verursacht einen geringen Rückgang der NZ. Schütteln der Ricinolsäure mit 12-n. HCl hat einen starken Rückgang der NZ. zur Folge; nach 7-tägiger Einw. der HCl ging die NZ. auf 62,9 bis 65,1 zurück, während die VZ. auf über 240 gestiegen ist; auch die JZ. sank auf ca. 60. Die hohe VZ. dürfte auf gebundenes Cl zurückzuführen sein, das beim Kochen mit der alkoh. KOH abgespalten wird. Die aus den K-Seifen isolierten Fettsäuren enthielten nur spurenweise Cl. Die Analyse der zweimal mit HCl behandelten u. nach Neutralisation mit NaOH in Ä. gel. u. ausgewaschenen Substanz ergab: NZ. 49,26, VZ. 224,2, NZ. nach Kochen mit alkoh. KOH 188,0, JZ. nach Kochen mit KOH 62,3. Die in Ä. l. Neutralsubstanz enthielt also noch Na-Salze von Polyricinolsäuren u. außerdem eine Substanz von größerem Sättigungsgrad als Ricinolsäure (Lacton?). Beim Kochen des sauren K-Salzes des Ricinolschwefelsäureesters mit 2-n. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> findet mit der Dauer der Einw. zunehmende Bldg. von Polyricinolsäuren statt; Bldg. von Lactiden usw. wurde nicht beobachtet (vgl. GRÜN, WOLDENBERG (Journ. Amer. chem. Soc. 31 [1909] 31). Durch 24-std. Schütteln des sauren K-Salzes des Ricinolschwefelsäureesters mit 18-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird der Ester weitgehend, durch 36-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vollständig zers. Das Prod. der Rk. mit 36-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war eine homogene, braune Fl. mit schwachem SO<sub>2</sub>-Geruch. Die abgespaltenen Fettsäuren hatten die NZ. 140, die JZ. wurde um etwa 30% erniedrigt. Neutrale Rk.-Prodd. bildeten sich nur in geringer Menge. Das Kondensationsvermögen der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Bldg. von Polyricinolsäuren) ist kleiner als das der HCl. (Technol. Reports Tôhoku Imp. Univ. 10. 82—98. 1932.) SCHÖNFELD.

**L. Hartman**, *Über Ranziditätserscheinungen bei Speiseölen*. Den Angaben SCHAEFFERS (C. 1932. II. 1250) über das Verderben der Öle beim Bleichen wird widersprochen, die schädliche Wrkg. zurückbleibender Seifenspuren im Bleichprozeß wird bestritten. (Seifensieder-Ztg. 59. 576. 7/9. 1932.) SCHÖNFELD.

**A. v. Bock**, *Untersuchungen über den Ranziditätsprozeß beim Leinöl*. Vf. untersucht Einw. von Licht u. Luft auf den Ranziditätsprozeß von Leinöl. Unfiltriertes, filtriertes u. nach 1-std. Erhitzen auf 100° C. filtriertes Leinöl wurden bei Licht und Lichtabschluß aufbewahrt. Während der Vers.-Zeit (693 Tage) wurden Veränderungen der Färbung, des spezif. Gewichts, der SZ., VZ. u. der JZ. u. der Diphenylcarbazid-Rk. beobachtet. Lediglich die Diphenylcarbazid-Rk. nach STAMM gibt einigen Anhalt für den Verdorbenheitsgrad des Öles. Das entschleimte, kaltgepreßte Öl zeigte die größte Widerstandsfähigkeit. Das „Abtöten“ der Lipasen durch vorheriges Erhitzen des Öles übt keinen konservierenden Einfluß aus. (Farmaceut. Notisblad 1927. 175—86. Sep.) BRILLES.

**Reginald Miller und C. W. Ballard**, *Rüböl als Verfälschung von Olivenöl*. Vff. zeigen, daß eine Mischung von 75 Teilen Olivenöl u. 25 Teilen Rüböl annähernd die Konstanten des reinen Olivenöls zeigt. Die Feststellung der Valentanzahl scheint am

meisten geeignet, diese Verfälschung aufzudecken. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 349—50. April 1932.) P. H. SCHULTZ.

**A. Mangini**, *Untersuchungen über die rationelle Nutzbarmachung der extrahierten Ölkuchen: Vergasung und Nebenprodukte.* Die durch Extraktion mit Lösungsm., wie z. B. CS<sub>2</sub>, von den letzten Anteilen an Öl befreiten Ölkuchen, die bei der Olivenölfabrikation in Italien in einer Menge von 2 bis 3 Mill. dz jährlich anfallen, stellen infolge ihres Heizwertes u. ihres Geh. an ehem. Prodd. ein wertvolles Material zur industriellen Verwertung dar. Vf. schlägt vor, die extrahierten Ölkuchen in einer Spezialretorte mit geblasener Luft zu verschwelen, wobei als Prodd. neben einem für Gasmaschinen geeigneten Gas Essigsäure, Methylalkohol u. Aceton, ferner Teer u. Koks auftreten. (Industria chimica 7. 1200—05. Sept. 1932. Perugia, Inst. f. allg. Chemie.) CONSOLATI.

**A. W. Rick**, *Bau- und Werkstoffschutz in der Seifenfabrikation.* (Seifensieder-Ztg. 59. 522—23. 17/8. 1932.) SCHÖNFELD.

**H. Pincaß**, *Glycerin, seine Verunreinigungen und ihre Beseitigung.* (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 198—99. 25/5. 1932. — C. 1932. II. 1387.) SCHÖNFELD.

**G. Knigge**, *Korrosionsgefahr und Bildung von Metalleifen.* Mit „elast. Emaille“ überzogene Gefäße waren widerstandsfähig gegen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsgg. u. Olein. (Seifensieder-Ztg. 59. 523—24. 17/8. 1932. Dresden.) SCHÖNFELD.

**Stiepel**, *Zur Frage geeigneter Transport- und Lagerungsgefäße für Fettsäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Von der Firma VULKAN TANKBAUGES. Dortmund, fabrizierte, mit „elast. Emaille“ überzogene Eisengefäße sind nach Verss. widerstandsfähig gegen k. u. auch auf 80° erwärmtes Olein. (Seifensieder-Ztg. 59. 576—77. 7/9. 1932.) SCHÖNF.

**Otto Gerhardt**, *Industrieseifen.* Kurze Angaben über Textilsseifen u. ihre Verwendung. (Seifen-Fachblatt 4. 65—66. Mai 1932.) SCHÖNFELD.

**G. Knigge**, *Bewertung flüssiger Seifenprodukte nach dem Reinseifengehalt.* Formeln für die Berechnung des Reinseifengeh. (Seifensieder-Ztg. 59. 589. 14/9. 1932.) SCHÖNF.

**Renato Raffaeta**, Italien, *Reinigen und Neutralisieren fetter Öle.* Das Reinigungsmittel, vorzugsweise Natriumaluminat, wird mit fein zerteilten aufsaugenden Stoffen, wie Holzmehl, vermischt u. getrocknet. Dieses wasserfreie Prod. wird mit den Ölen vermischt u. nach stattgefundener Einw. in Filterpressen abgetrennt. (F. P. 709 830 vom 16/1. 1931, ausg. 13/8. 1931. It. Prior. 9/8. 1930.) VAN DER WERTH.

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, London, *Antioxygene.* Zusatz von ungefähr 0,001—0,1% hydroxylierter Diaryle, wobei die Arylgruppen direkt miteinander verbunden sind, z. B. der Oxydiphenyle oder -dinaphthyle zu fetten Ölen oder Seifen. (E. P. 355 055 vom 10/9. 1930, ausg. 10/9. 1931. A. Prior. 10/9. 1929.) v. D. W.

**Carrier Engineering Co. Ltd.**, übert. von: **Kenneth James Rennie Robertson**, London, *Verfahren zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln aus Fettlösungen.* Die Fettlsgg. werden in einem mit automat. regulierbarem Ventil versehenen Gefäß indirekt erhitzt, wobei der durch die Lösungsmitteldämpfe erzeugte Druck zum Überführen der am Boden des Gefäßes abgeschiedenen Fettstoffe in ein Absetzgefäß dient. Die Arbeitsweise ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (A. P. 1 869 826 vom 12/6. 1929, ausg. 2/8. 1932. E. Prior. 2/3. 1929.) RICHTER.

**Lloyd M. Brown**, Chicago, *Gewinnung von Kakaobutter aus Kakaomasse*, 1. dad. gek., daß die wss. Suspension, ohne vorher gekocht zu sein, mit zwei nicht gärenden Enzymen, wie *Papain* u. *Pepsin*, behandelt wird, wobei das *Pepsin* in bekannter Weise zweckmäßig in leicht salzsaurem Lsg. verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die erhitzte Mischung mit einer kleinen Menge fremder Kakaobutter versetzt u. nach Entfernen der ersten fl. Kakaobutter mit einer gleich großen Menge W. zwecks weiterer Abscheidung von Kakaobutter verd. wird. (D. R. P. 559 595 Kl. 53 f vom 13/9. 1930, ausg. 21/9. 1932.) SCHÜTZ.

**Charles V. Zoul**, Los Angeles, *Olivenölgewinnung.* Das Fruchtfleisch der Oliven wird ohne Beschädigung der Kerne in einer Art Transportschnecke mit sich bewegenden u. festen Armen zu einem feinen Brei zerkleinert, dann in einer Siebtrommel in einen wss. Fleischbrei u. Kerne getrennt, der Brei dann durch ein Filter in ölhaltiges W. u. feste Teile zerlegt, aus welch letzteren durch eine Schneckenpresse u. abschließendes Extrahieren das Öl gewonnen wird, wobei außerdem noch ein als Viehfutter zu verwendender Rückstand anfällt. (A. P. 1 876 820 vom 27/2. 1928, ausg. 13/9. 1932.) VAN DER WERTH.

**Harvel Corp.**, übert. von: **Edward R. Hughes**, Morristown, *Ölgewinnung aus den Schalen der Acajounüsse.* Die von der äußeren Rinde befreiten Nüsse werden plötz-



lich auf Temp. von 300—400° im Vakuum für kurze Zeit erhitzt, wobei die Schalenzellen aufplatzen u. das Öl austritt, u. dann Öl u. Kerne rasch gekühlt, um ein Verkohlen zu vermeiden. (A. P. 1 784 628 vom 29/11. 1926, ausg. 9/12. 1930.) V. D. W.

**Louis Blumer**, Zwickau, Sa., *Verfahren zur Herstellung von Produkten holzartiger Beschaffenheit durch Erhitzen von Ricinusöl*, 1. dad. gek., daß aus dem Ricinusöl bei etwa 250° im Vakuum (unter mindestens 100 mm Hg) oder unter gewöhnlichem Druck bei etwa 270—280° mit Hilfe von Lufrührung (oder erst Gas- dann Lufrührung) etwa 4—6% W. abgespalten werden. — 2. dad. gek., daß die Wasserabspaltung durch Katalysatoren wie *Toluolsulfonsäurechlorid* (nicht indes Veresterungskatalysatoren wie Zinn) unterstützt wird. (D. R. P. 559 848 Kl. 22 h vom 1/1. 1930, ausg. 24/9. 1932.)

ENGEROFF.

**Julius Lampferhoff**, Bonn, *Verfahren zum Aufbringen von Schriften, Bildnissen, Ornamenten u. dgl. auf Seifenstücke*, dad. gek., daß bedruckte Etiketten aus Hadernseidengewebe auf die Oberfläche von Toiletteseifen mittels halbreifer *Viscoselsg.* aufgeklebt u. aufgepreßt werden. (D. R. P. 559 757 Kl. 23 f vom 6/2. 1930, ausg. 23/9. 1932.)

ENGEROFF.

**Franz Preisler**, Gablonz, *Benzinseife*. Die Einverleibung der KW-stoffe in die Seifenmasse erfolgt in Ggw. von Cu. a) 50 kg Cocosöl werden bei 30—35° in 50 kg Bzn., Bzl. o. dgl. gel. u. 1 kg Terpentinöl bzw. Amylalkohol u. dgl. zugesetzt. b) 50 kg Cocosöl werden bei 28—29° mit 100 kg NaOH von 25° B $\acute{e}$  verrührt. Man gibt a) zu b) in Ggw. von Cu, gibt noch 22 kg NaCl u. 3 kg CuCl<sub>2</sub> hinzu u. rührt bis zum Homogenwerden der M. (Tschechosl. P. 35 640 vom 18/7. 1929, ausg. 25/3. 1931.) SCHÖNF.

**Ardashes Malkasian**, Eugene, *Shampooseife*. Herst. aus Eiern, Olivöl, Lauge u. Benzin. (A. P. 1 775 469 vom 19/11. 1928, ausg. 9/9. 1930.) VAN DER WERTH.

**Röhm und Haas, Akt.-Ges.**, Darmstadt, *Verfahren zum Reinigen, insbesondere Waschen von Faserstoffen unter Verwendung von Enzymen*, dad. gek., daß das Reinigungsgut trocken in eine gegebenenfalls Schutzkolloide enthaltende Enzymisg. eingebracht u. nach kurzer Zeit unter Zusatz von Seife bei Temp. behandelt wird, bei denen die Enzyme ihr Wirkungsoptimum entfalten. — Z. B. werden 100 kg Trockenwäsche 5 bis 10 Min. in einer Waschmaschine, die eine Lsg. von 100 g *Pankreasenzymen* u. 900 g Soda in 300 l W. enthält, bei 35—40° behandelt. Dann wird eine Lsg. von 300 g Seife hinzugefügt u. das Waschen bei gleicher Temp. 25 Min. fortgesetzt. (E. P. 374 361 vom 9/11. 1931, ausg. 7/7. 1932. D. Prior. 20/3. 1931.)

SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Gutensohn**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Georg von Finck**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zum Waschen von Textilmaterialien aller Art*, dad. gek., daß man der Waschflotte vor, während oder nach der Seifenzugabe in W. 1. Salze der *alkylierten Fettsäureanilidsulfonsäuren* zusetzt. Genannt sind *ölsäuremethylanilidsulfonsaures Na* u. *ölsäureäthylanilidsulfonsaures Na*. Die Entstehung von unl. Kalkseifen wird verhindert. Bereits gefällte unl. Kalkseifen werden unter Rückbildg. von Seife gel. (D. R. P. 556 267 Kl. 8i vom 6/8. 1929, ausg. 5/8. 1932.)

SCHMALZ.

**Standard Oil Co.**, Whiting, Indiana, übert. von: **H. H. Grieves** und **E. D. Fauth**, *Verzierte Kerze*. Die Kerze wird in ein Bad aus 30—60% Stearinsäure u. 70 bis 40% eines nichtmineralischen Wachses, vorzugsweise Walrat u. Japanwachs, getaucht. In diesem Überzug bilden sich die Kerze verzierende Krystalle aus. (A. P. 1 805 171 vom 27/10. 1924, ausg. 12/5. 1931.)

VAN DER WERTH.

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

**Georg Rudolph**, *Die Eulane*. Beschreibung der *Eulane* der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. u. ihrer Anwendung. *Eulan neu* wird wie ein saurer Farbstoff im sauren, kochenden Bade für lose Wolle, Wollgarn u. -stück angewandt; die Marke *NK* braucht man, nur in W. gelöst, bei 20—50° hauptsächlich für Fertigwaren, wie Teppiche, Kleider u. Polster, ferner für Halbvolle; die saure Marke *Eulan W extra* darf hingegen nicht bei Anwesenheit von Baumwolle oder säureempfindlichen Farbstoffen verwandt werden. In 4%iger Konz. schützen *Eulan neu* u. *NK* auch vor den besonders gefährlichen Schädlingen *Anthrenus* u. *Attagenus*. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 456. 21/9. 1932.)

FRIEDEMANN.

**George Forrest Davidson**, *Die Oxydation von mit Natronlauge imprägnierter Baumwolle durch gasförmigen Sauerstoff*. Vi. untersucht die Geschwindigkeit der

O<sub>2</sub>-Absorption durch *Baumwolle*, die mit 2,5—15,2-n. NaOH imprägniert ist, bei 20, 40 u. 60° in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, sowie die Eig. der entstehenden „Oxycellulosen“. Die maximale O<sub>2</sub>-Absorption betrug 3,5 cem pro g. Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt zunächst zu u. wird dann im wesentlichen konstant, was sich durch das Vorliegen von 2 oder mehr Folgerkk. erklären läßt. Die Oxydationsgeschwindigkeit bei 40 u. 60° steigt mit der NaOH-Konz. zwischen 2,5- u. 5-n. rasch, dann langsamer, durchläuft bei 10-n. ein Maximum u. fällt dann ab, wahrscheinlich wegen Abnahme der Löslichkeit u. Diffusionsgeschwindigkeit des O<sub>2</sub>. Abgesehen von den höchsten Konz. ist die Oxydationsgeschwindigkeit nicht überwiegend durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt; der Temp.-Koeff. der Oxydation hat einen für chem. Rkk. charakterist. Wert, fällt allerdings mit steigender NaOH-Konz. Ggw. von Fe in der Alkalicellulose erhöht die Oxydationsgeschwindigkeit stark, der Effekt nimmt mit steigender NaOH-Konz. ab u. wird oberhalb 10-n. ziemlich gering; mit steigendem Fe-Geh. wächst die Oxydationsgeschwindigkeit (10,33-n. NaOH) erst rasch, dann immer langsamer. In den NaOH-Lsgg. als Na-Ferrit gel. Fe wird auf der Baumwolle durch Adsorption konz.; dies Verh. ermöglicht die weitgehende Befreiung der NaOH-Lsgg. von Fe durch Adsorption an Baumwolle. Cu u. Ni beschleunigen die Oxydation der mit 5-n. NaOH imprägnierten Baumwolle erheblich, aber weniger stark als Fe; der katalyt. Effekt von Cu ist in den 1. Stadien der Oxydation geringer als derjenige von Ni, zuletzt aber größer. Mn verzögert die Oxydation der mit 5-n. NaOH imprägnierten Baumwolle stark, mit steigender NaOH-Konz. nimmt jedoch die verzögernde Wrkg. ab; bei 10,3-n. NaOH verläuft die Rk. zuerst langsamer, später rascher als in Abwesenheit von Mn; bei 15,2-n. NaOH durchweg geringe Beschleunigung. In konzentrierter NaOH-Lsg. gequollene, gewaschene u. getrocknete Cellulose wird in 2,5-n. NaOH-Lsg. rascher oxydiert als nicht vorher gequollene, aber langsamer als in Ggw. der betreffenden konz. NaOH-Lsg. Mit steigender O<sub>2</sub>-Absorption nehmen Fluidität u. Kupferzahl erst rasch, dann immer langsamer zu; für eine gegebene O<sub>2</sub>-Absorption steigen Fluidität u. Kupferzahl mit der NaOH-Konz. Die Beziehung zwischen Kupferzahl u. O<sub>2</sub>-Absorption ist ähnlich wie bei der Oxydation durch alkal. Hypobromit, die beiden Arten der Oxydation ähneln sich auch in den relativ niedrigen Kupferzahlen u. der Methylenblausorption. Bei gegebener O<sub>2</sub>-Absorption hängt die Kupferzahl von der anwesenden Menge Fe oder Cu ab, wahrscheinlich infolge verschiedener Verteilung des gesamten O<sub>2</sub> auf die einzelnen Folgerkk. Die Packungsdichte der Alkalicellulose hat innerhalb der prakt. Grenzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit keinen Einfluß. — Die Oxydation von Alkalicellulose mit O<sub>2</sub>-Gas ist zur kontrollierbaren Herst. größerer Mengen modifizierter Cellulose mit relativ niedriger Kupferzahl geeignet. (Journ. Textile Inst. 23. Transact. 95—133. Juni 1932. British Cotton Industry Res. Assoc.)

KRÜGER.

**Mabel H. Norris**, *Das Quellen von Wollfäden in Wasser und in wäßrigen Lösungen von Ätznatron untersucht an der Veränderung der Querschnittsfläche*. Die Wollfäden werden in einer Kammer, welche die wss. Lsg. enthält, so angebracht, daß sie in jeder gewünschten Weise zentriert u. gedreht werden können, so daß eine mkr. Beobachtung des Fadens möglich ist. Die Verss. zeigen, daß die Fäden in W. immer um den gleichen Prozentsatz quellen, daß hingegen in NaOH bei den einzelnen Fäden Unterschiede bestehen. Ferner wird der Einfluß verschiedener mechan. u. chem. Vorbehandlung des Fadens auf die Quellung untersucht. (Trans. Faraday Soc. 28. 618—26. Aug. 1932. Wool Industries Research Association.)

JUZA.

**W. F. Edwards**, *Enzymwirkungen in der Textilindustrie*. Vf. bespricht die Einw. von Pilzarten, wie *Aspergillus* u. *Penicillium*, auf Baumwolle u. Wolle u. geht auf die neueren Bestrebungen ein, die Entbastung von Seide durch Verwendung von *Proteasen* zu erleichtern. Zwei aus Bakterien gewonnene Enzyme, *Korofor* u. *Serizyme*, werden während 8 Stdn. bei 54° bei einem optimalen p<sub>H</sub> = 8—9 angewandt, doch gelingt in allen Fällen die Entbastung auf enzymat. Wege nur teilweise. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 553—54. 569—70. 573. 1932.)

FRIEDEMANN.

**Harry E. Weston**, *Kontrollinstrumente für die Zellstoff- und Papierfabrikation*. Ausführliche Übersicht über die Instrumente zur Messung von Temp., Dampfdruck, W.-Verbrauch, Vakuum, CO<sub>2</sub>-Konz., Gasvolumen, Abwasser, Geschwindigkeit der Papiermaschine usw. (Paper Ind. 14. 421—27. Sept. 1932.)

FRIEDEMANN.

**J. Mc Laren**, *Einige wahrscheinliche Ursachen für ungleichmäßige Leimung in der Papiermacherei*. (World Paper Trade Rev. 98. 883—86. 920—25. 16/9. 1932.)

FRIEDE.

**D. W. Mc Cready**, *Trocknen von Zellstoff und Papier*. I. Der Mechanismus



des Trocknens mit Luft wird nach der theoret. u. prakt. Seite hin eingehend u. unter Beifügung von Kurven erläutert. (Paper Trade Journ. 95. Nr. 11. 31—36. 15/9. 1932.)

FRIEDEMANN.

**S. P. Gould** und **E. O. Whittier**, *Die Wirkung von Calcium und Phosphor auf die Klebkraft von Casein für Papierüberzüge*. Ca u. P vermindern beide die Klebkraft des Caseins, letzteres hat aber die größere erweichende Wrkg. Der Grund ist mehr chem. als mechan. Art. Keiner der anorgan. Bestandteile von Handelsecasein hat merklichen Einfluß auf die Klebkraft. Die Best. von Ca als  $\text{CaSO}_4$  u. die direkte Fällung u. Wägung des P nach Veraschung als  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bewährten sich für die Unters. des Caseins. (Ind. engin. Chem. 24. 791—93. Juli 1932. Washington, Dep. of Agriculture.)

GRÖSZFELD.

**Y. Uyeda**, *Untersuchungen über Holzchemie*. VIII. *Kochversuche mit den neuen Papierhölzern „Doronoki“ u. „Ezoyanagi“*. (VII. vgl. C. 1931. II. 793.) Die beiden Hölzer wurden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. mit  $\text{NaHSO}_3$  gekocht; die saure Kochung gab bessere Ausbeuten hinsichtlich Gesamt- u. Alphacellulose, doch blieb das Gesamtpentosan in beiden Fällen wenig verändert. *Ezoyanagi* gibt etwas höhere Celluloseausbeuten als *Doronoki*. (Cellulose Industry 8. 30. Aug. 1932.)

FRIEDEMANN.

**E. Morterud**, *Fortschritte beim Sulfikochverfahren*. In einer Polemik gegen LUNDBERG (C. 1932. I. 892) tritt Vf. für die direkte Kochung ein (vgl. auch C. 1932. II. 1099). (Paper Trade Journ. 95. Nr. 12. 28. 22/9. 1932.)

FRIEDEMANN.

**J. D. Miller**, *Fortschritte in der Bekämpfung der Korrosionsverluste in der Zellstoff- und Papierindustrie*. Überblick über die Materialauswahl mit besonderer Berücksichtigung der verchromten u. Cr-Ni-Apparaturen. (Chem. metallurg. Engin. 39. 484—86. Sept. 1932. York Haven, Pa.)

R. K. MÜLLER.

**Fritz Ohl**, *Baustoffe und Korrosionserscheinungen in der Kunstseidenindustrie*. (Chem. Apparatur 19. Korrosion 7. 29—30. 25/8. 1932.)

KALPERS.

**Fritz Ohl**, *Eisen und Eisenlegierungen als Baustoffe in der Kunstseidenindustrie*. (Vgl. vorst. Ref.) Über die Beständigkeit von *Thermisilid*, *V 2 A-* u. *V 4 A-Stahl* gegen die üblichen Chemikalien. (Chem. Apparatur 19. Korrosion 7. 33—34. 25/9. 1932.)

H. SCHMIDT.

**Theodore R. Olive**, *Die Verhütung von Korrosion in der Kunstseidenfabrik*. Besprechung des Korrosionsschutzes an Maschinen u. App. (Textile World 82. 530—32. Sept. 1932.)

FRIEDEMANN.

—, *Die Wasserreinigung bei der Fabrikation der Kunstseide*. (Vgl. C. 1931. II. 794.) Klärung des W. durch Absitzen, Abcheiden der Schwebestoffe durch Alaun, Filtration. Beschreibung der Filter, W.-Zuflußregler u. W.-Reiniger verschiedener französ. Firmen. Chem. Reinigung nach dem Kalk-Soda- u. dem Permutitverf. Schilderung der W.-Reinigung durch Elektrosmose mit dem „*Destillo*“-App. von PHILIPPS ET PAIN; Einrichtungen zur Dest. von W. nach verschiedenen Systemen; Beschreibung der *Zerhyd-Wasserreiniger* der Firma SOC. AUXILIAIRE DES CHEMINS DE FER ET DE L'INDUSTRIE (ACFI). Besprechung der Methoden zur analyt. Prüfung des W. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 1389. 42 Seiten bis 1807. 7. 13. 35 Seiten bis 723. Juli 1932.)

FRIEDEMANN.

**Harold De Witt Smith**, *Einige Betrachtungen über Struktur und Eigenschaften der Kunstseiden*. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 529—34. 29/8. 1932. — C. 1932. II. 1857.)

PANGRITZ.

**A. Bahls**, *Apparaturen und Hilfsmittel für die Celluloidverarbeitung*. (Kunststoffe 22. 197—202. Sept. 1932.)

H. SCHMIDT.

**Viktor Pöschl**, *Die Bezeichnung der Kunststoffe und Übersicht ihrer Verwendungsggebiete*. (Vgl. C. 1932. II. 1085.) (Kunststoffe 22. 193—97. Sept. 1932.)

H. SCHMIDT.

**E. Fonrobert**, *Fortschritte in der Herstellung von Linoleum, Wachstuch, Moleskin, Hableder und anderen Kleidungsstoffen*. (Rev. Produits chim. 35. 481—86. 31/8. 1932.)

H. SCHMIDT.

**Kurt Weil**, *Herstellung von Wand- und Isolierplatten aus Holz- und Zellstoffabfällen am „laufenden Band“*. Die in Amerika durchgebildete Herst. von Wand- u. Isolierplatten (*Insulite*, *Newwood*, *Celotex*, *Ten-Test*, *Maftex*, *Inso-Board*, *Masonite*, *Thermo-Board* u. a.) aus Holz u. verholzten Fasern wird unter besonderer Betonung der Apparatur für laufende Fertigung beschrieben. (Papierfabrikant 29. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 549—54. 16/8. 1931.)

FRIEDEMANN.

**G. Génin**, *Die Einwirkung des Lichtes auf Kunstleder*. Vf. bespricht die Schäden, die auf einem mit einem Nitrocellulosefilm versehenen Kunstleder durch Einw. des

Lichtes hervorgerufen werden können. (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) 1932. 69—73. 20/3.) GIERTH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Faserstoffbahnen* mit Lsgg. von Kolloiden in organ. Lösungsm. unter Vorentlüftung des Behandlungsguts, 1. dad. gek., daß vor dem Eindringen der Lsgg. in die Stoffbahn die in der Stoffbahn enthaltene Luft durch den Dampf des Lösungsm. verdrängt wird. — 2. dad. gek., daß vor dem Trocknen der von unten angetragenen Imprägnierungslsg. von oben her eine weitere Imprägnierungslsg. auf die Faserstoffbahn aufgetragen wird. — 3. Vorr. in Form einer Trommel- oder Bandgießmaschine, gek. durch Führungsvorr., welche die Faserstoffbahn so an den Austrittsschlitz des Gießers oder unmittelbar dahinter führen, daß sie sich auf den aus dem Gießler ausfließenden Film von Imprägnierungslsg. auflegt. — 4. gek. durch einen Gießler mit doppelter Vorderwand, in welcher die Faserstoffbahn bis zum Austrittsschlitz des Gießers geführt wird. (D. R. P. 560 324 Kl. 8 a vom 2/3. 1929, ausg. 1/10. 1932.) BEIERSDORF.

**E. E. Burnett**, Cappellen bei Antwerpen, *Imprägniermittel*. Man verknetet *Casein* zu einer Paste, vermischt mit Seife, fügt Na-Silicat u. Öl hinzu, erhitzt zum Sieden u. versetzt mit Terpentinöl. (Belg. P. 358 563 vom 28/2. 1929, ausg. 22/1. 1930.) NOUV.

**Wilford Bacon Hoggatt**, New London, Connecticut, *Wasser- und Feuersicher-machen von Gegenständen aus Fasermaterial*. Aus einem Faserbrei wird der gewünschte Gegenstand geformt, dieser mit einer feuerfest machenden Mischung (Ammoniumsulfat, Borax, Borsäure u. Leim) imprägniert, getrocknet u. nun mit einem wasserdicht-machenden Mittel (Lsg. von Paraffin, Bienenwachs, Montanwachs u. dgl.) getränkt. Der feuerfest machende Stoff kann dem Faserbrei auch bereits vor der Formgebung zugesetzt werden. (A. P. 1 860 097 vom 31/3. 1930, ausg. 24/5. 1932.) BEIERSDORF.

**Aceta G. m. b. H.**, Berlin-Lichtenberg, *Schlichten für Faserstoffe*, bestehend aus Lsgg. von Proteinstoffen unter Zusatz von Amidin, gegebenenfalls in Verb. mit Weich-machungsmitteln üblicher Art, 1. gek. durch den Zusatz von wasserlöslichen Amidin oder Amididrivv. — 2. gek. durch die Verwendung von an sich als Weichmachungsmittel bekannten fetten Ölen oder Emulsionen solcher. (D. R. P. 554 854 Kl. 8 k vom 30/1. 1930, ausg. 26/9. 1932.) BEIERSDORF.

**Celanese Corp. of America**, Delaware, übert. von: **Herbert Platt**, Cumberland, Maryland, *Erhöhung des Griffs von Kunstseide*. Man behandelt das aus organ. Cellulose-derivv. bestehende Gewebe mit Lsgg. von Salzen mehrbas. aliphat. Säuren, denen eine Ölemulsion, z. B. eine Emulsion von Olivenöl, zugesetzt ist. Als Behandlungsmittel eignen sich vorzugsweise die *Tartrate*, *Oxalate* oder *Citrate* des Na, K, NH<sub>4</sub>, Ba u. Ca. Statt der Salze kann man auch die freien Säuren verwenden. Nach der Behandlung wird lediglich der Überschuß des Behandlungsmittels durch Auswringen oder Abschleudern entfernt, jedoch nicht gewaschen. (A. P. 1 857 163 vom 14/5. 1929, ausg. 10/5. 1932.) BEIERSDORF.

**Carl Ahnert**, Masnou-Ocata, Spanien, *Merцерisieren von loser, unversponnener Baumwolle*. Die Baumwollfasern werden in einem mit einem Dampfmantel umgebenen unten kon. verlaufenden Behälter mit Mercerisierlauge getränkt u. die h. Mischung dann durch ein am unteren Ende des Behälters angeschlossenes Ablaufrohr in die Siebtrommel einer Zentrifuge übergeführt. Die Fasern werden an die innere Wand der Siebtrommel geschleudert, dabei gestreckt u. von der Lauge getrennt. Die innere Wand der Trommel kann bis zur halben Höhe mit einem elast. Material, z. B. Kautschuk-schwamm, belegt werden. Nachdem die Lauge abgeschleudert ist, wird die Baumwolle in der Trommel mit W. ausgewaschen. (A. P. 1 862 208 vom 10/7. 1928, ausg. 7/6. 1932. D. Prior. 5/8. 1927.) BEIERSDORF.

**Henry Dreyfus**, England, *Herstellung von Kreppgeweben*. Die aus stark gedrehten Fäden hergestellten Gewebe werden mit Emulsionen oder Dispersionen organ. Substanzen behandelt, die eine Quellwrkg. auf die Fäden des Gewebes u. (oder) das Schlichtemittel ausüben, mit dem die Fäden geschlichtet wurden. Zur Herst. der Gewebe eignen sich besonders Fäden aus Celluloseacetat oder einem anderen Celluloseester oder -äther; als Quellmittel kann man z. B. Benzylalkohol, Tetrachloräthan oder ein anderes Gelatinierungsmittel für Celluloseester oder -äther verwenden. Nach der Behandlung mit dem Quellmittel werden die Gewebe gewaschen u. dann getrocknet. (F. P. 715 998 vom 24/4. 1931, ausg. 12/12. 1931. E. Prior. 3/5. 1930.) BEIERSDORF.



**Eduard von Asten**, Hauset, Belgien, *Trockenfilz für Papiermaschinen*, bestehend aus ein- oder beiderseitig mit Metall überzogenem Textilstoff. Als Metall ist z. B. Al genannt. (D. R. P. 560 748 Kl. 55d vom 5/8. 1931, ausg. 6/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Chemisch-Technische Forschungsgesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Umhüllungs- und Verpackungstoff, insbesondere Papier*, für Lebens- u. Genußmittel, dad. gek., daß er geringe Mengen *Diacetyl* oder dessen Verb. bzw. Salze enthält. Als Verb. ist genannt *Diacetyldioxim*. (D. R. P. 560 173 Kl. 55f vom 5/11. 1930, ausg. 29/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

**C. F. Burgess Laboratories Inc.**, übert. von: **Max H. Kliefoth**, Madison, Wisconsin, *Herstellung von wasserdichter Pappe* aus Zellstoff mit nicht mehr als 10% W.-Gehalt, der mit einem feinpulverigen, anhaftenden, schmelzbaren, pechähnlichen Bindemittel gemahlen u. zu einer Schicht ausgebreitet wird, um dann getrocknet u. heißgepreßt zu werden, wobei die Fasern mit dem Bindemittel getränkt werden. (A. P. 1 875 018 vom 21/6. 1930, ausg. 30/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Joaquin Julio de la Roza sr.**, Tuinucu, Cuba, *Gewinnung von Cellulose aus Zuckerrohrbagasse* durch Behandlung derselben zunächst mit einer verd. wss. SO<sub>2</sub>-Lsg. bei etwa 150°, wodurch aus der Bagasse die Zuckerstoffe u. anderen Kohlenhydrate entfernt werden u. darauf mit einer 18—25%ig. NaOH oder KOH bei 140—170° etwa 1—2 Stdn., wodurch die übrigen Stoffe aus der Cellulose herausgelöst werden. Vgl. F. P. 657 777; C. 1930. I. 462. (A. P. 1 864 985 vom 1/5. 1928, ausg. 28/6. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Gewinnung von Zellstoff aus Holz* in Schnitzelform durch Verkochen nacheinander mit milden, chem. Lsgg. Z. B. wird das Holz zunächst mit einer neutralen oder schwach alkal. Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck gekocht, wobei ein Teil des Lignins u. des die Fasern zusammenhaltenden Bindematerials gelöst wird. Darauf wird mit einer Lsg. von schwächerem Alkali- aber höherem Sulfidgehalt nachgekocht. Die zweite Kochfl. wird aus der reduzierten Schmelze des Rückstandes von der ersten Kochung hergestellt. Das dabei anfallende Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird durch Behandeln mit SO<sub>2</sub> zur Herst. der Sulfitkochfl. benutzt. (A. P. 1 867 593 vom 12/4. 1929, ausg. 19/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

**West Virginia Pulp and Paper Co.**, übert. von: **V. Drewsen**, New York, *Gewinnung von Harzseife aus den Abfalläugen der Holzstofffabriken*. Durch Zentrifugieren der auf ein spezif. Gew. von 1,1—1,5 eingedampften Ablauge bei niedriger Temp. (25—60°). (A. P. 1 778 523 vom 11/1. 1928, ausg. 14/10. 1930.) v. D. W.

**Brown Co.**, übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Cellulosefaser von geringer Viscosität* durch Behandlung mit NaOH von geringer Konz. u. mit einem O<sub>2</sub>-haltigen Gas, z. B. Luft, u. durch Umwandlung der depolymerisierten Faser in ein Cellulosederiv. (Can. P. 295 515 vom 19/12. 1928, ausg. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Fiberloid Corp.**, Indian-Orchard, Maine, übert. von: **Arthur Preston**, Wilbraham, und **George C. Gress**, Springfield, Massachusetts, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Verkochen von Nitrocellulose*. Es wird eine geschlossene Apparatur beschrieben, in der Nitrocellulose bei oberhalb des Kp. des W. liegenden Temp. unter dauernder Zirkulation der Kochfl. verköcht wird. Außer dem durch die Zufuhr von W.-Dampf hervorgerufenen Druck wird noch ein zusätzlicher Druck durch das Einpressen von Preßluft erzeugt. Gleichzeitig dient eine Sicherheitsvorr. zur Ableitung von durch das Entstehen explosiver Gase erzeugtem Überdruck. (A. P. 1 867 757 vom 13/7. 1928, ausg. 19/7. 1932.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von für Färbereizwecke vorbereiteten Kunstfasern oder Filmen aus Celluloseestern*. Man verarbeitet einen Cellulosester, der ein kupplungsfähiges *Enol* enthält. (E. P. 375 393 vom 25/3. 1931, ausg. 21/7. 1932.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Konzentration wäßriger Fibroinlösungen*. Man fügt zu den Lsgg. vor ihrer Konz. Stoffe hinzu, die wie *Desoxycholsäure*, *Rindergalle* die Oberflächenspannung der Fibroinlsg. vermindern. (E. P. 375 702 vom 17/12. 1931, ausg. 21/7. 1932. D. Prior. 2/2. 1931. F. P. 728 198 vom 12/12. 1931, ausg. 30/6. 1932. D. Prior. 2/2. 1931.) ENGEROFF.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Proteinlösungen*. Man löst Proteine oder deren Abbauprod. in fl. Anlagerungsverbb. tert. Basen u. alkylierend wirkender Mittel in Ggw. geeigneter Verdünnungs-

mittel; man kann hierbei auch Lsgg. von Cellulose im gleichen Lösungsm. zusetzen. — Z. B. löst man *Casein* in einem aus *Benzylchlorid* u. trockenem *Pyridin* bei 100 bis 110° erhaltenen Prod. bei 95° (1 Stde. rühren). Die Lsg. kann auf *Fäden* u. dgl. verarbeitet werden. Auch *Äthylpyridiniumchlorid* ist geeignet. Die Lsgg. lassen sich noch mit acylierenden wirkenden Mitteln (*Benzoylchlorid*) behandeln. Ferner kann man gleichzeitig *Baumwollintere* u. *Tussahseide* lösen. Als Ausgangsstoff ist auch ein durch Einw. von Na<sub>2</sub>S auf *Keratin* (10%ig. Lsg., 24—36 Stdn.) erhaltenes Sulfolysat verwendbar. (F. P. 730 216 vom 20/1. 1932, ausg. 9/8. 1932. Schwz. Prior. 27/1. 1931.)

ALTPETER.

**Charles Marius Mermet**, Frankreich, *Gegenstände aus Celluloid*. 100 kg Nitrocellulose u. 40 kg Campher werden bei 40—100° u. 200—1000 at in vernickelten oder verchromten Formen verpreßt u. darin so lange belassen, bis die M. genügend Festigkeit besitzt. Dann bringt man den Preßkörper in eine Porzellanform u. erhitzt ihn bis zu 14 Tagen in einem Ofen bei 100°. Nach dem Polieren ist er gebrauchsfertig. (F. P. 722 318 vom 26/11. 1930, ausg. 15/3. 1932.)

ENGEROFF.

**Toledo Automatic Brush Machine Co.**, Toledo, übert. von: **Earle B. Scott**, Verona, V. St. A., *Formpulver aus Celluloid*. Gereinigte u. zerkleinerte Celluloidabfälle werden in einer Kugelmühle fein gepulvert u. mit 10—25% ihres Gewichts eines festen ebenfalls gepulverten Lösungsm., z. B. *Acetanilid*, *Campher*, *Methylacetanilid* vermischt. Das Gemisch wird bei Temp. verpreßt, die in der Nähe des F. des Lösungsm. liegen. Das Celluloid kann vor der Verarbeitung in Ggw. von W.-Quellmittelgemischen gefärbt werden. (A. P. 1 744 582 vom 17/2. 1923, ausg. 21/1. 1930.)

ENGEROFF.

**Fiberoll Corp.**, Indian Orchard, übert. von: **Gustavus J. Esselen jr.**, Swampscott, Massach., *Gewinnung von Campher* aus Celluloidabfällen durch Extraktion mit einem Lösungsmittelgemisch aus 5—35% Aceton oder Essigester u. 65—95% textile spirits. (A. P. 1 875 731 vom 12/7. 1929, ausg. 6/9. 1932.)

M. F. MÜLLER.

**Folien- und Flitterfabrik Akt.-Ges.**, Deutschland, *Gelatine-, Cellulosederivate u. dgl. Folien*. Man läßt die Gießunterlage in Gestalt einer fortlaufenden Bahn durch das gegebenenfalls mit Weichmachungsmitteln (Glucose, Triphenylphosphat) oder Phenolen, Harnstoff u. dgl. versetzte, die Gießlsg. enthaltende Bad laufen, dessen Konz. sich nach der Dicke der Folie richtet. Ein Abstreicher u. profilierte Walzen sorgen für die Bldg. eines auch am Rande gleichmäßig dicken Prod. (F. P. 723 712 vom 1/10. 1931, ausg. 14/4. 1932.)

ENGEROFF.

**Cellon-Werke Dr. Arthur Eichengrün**, Berlin, *Verfahren zum Aufbringen von Schutzüberzügen o. dgl. auf biegsame Gegenstände wie Papier, Pappe, Gewebe, Leder usw.* Sehr dünne Folien von 0,01 bis 0,05 mm Stärke werden bei 105—160° u. 15—50 Atm. auf die Unterlage ohne Bindemittel aufgepreßt. Als Folien werden verwendet solche aus Celluloseester, Celluloseäther, Albumiden, Polyvinylharzen. Folien, die allein nicht genügend haften, wie solche aus Cellulosehydrat oder „Celluloseacetat ohne Weichmachungsmittel“ bekommen eine Zwischenschicht z. B. aus Nitrocellulose. Die Folien können beliebig gefärbt, bedruckt oder sonstwie verziert sein. (F. P. 730 719 vom 29/1. 1932, ausg. 20/8. 1932. D. Prior. 16/2. 1931.)

BRAUNS.

**Willy Ingold**, Frankreich, *Verzierungsverfahren für Platten, Blätter o. dgl. aus plastischen Massen*. Auf diese Blätter wird eine pastöse M., z. B. von Celluloseacetat u. Aceton bei Platten aus Acetylcellulose fadenförmig aufgetragen. Sie verbindet sich mit der Unterlage u. gibt das Aussehen von Glaserzeugnissen. Die Blätter dienen unter anderem zur Herst. von Beleuchtungskörpern, Vasen, Kästen usw. (F. P. 722 766 vom 3/12. 1930, ausg. 25/3. 1932.)

BRAUNS.

**Harvel Corp.**, New Jersey, übert. von: **Mortimer T. Harvey**, New York, *Plastische Masse aus Celluloseestern oder Harzen, Wachsen, Schwefel u. dgl.*, die gegebenenfalls neben anderen Weichmachungsmitteln *Acajounuöl* in einem flüchtigen organ. Lösungsmittel enthält. Die M. kann außerdem noch Härtungsmittel, z. B. CuO, BaO, NaOH, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder die entsprechenden Metalle gekörnt enthalten. (A. P. 1 838 071 vom 1/7. 1926, ausg. 22/12. 1931.)

ENGEROFF.

**Grünzweig & Hartmann G. m. b. H.**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von expandiertem Korkschröt* in Drehöfen unter Durchleitung von Gasen, insbesondere Heizgasen, dad. gek., daß die Geschwindigkeit des Gasstromes höher gewählt wird, als es die Rücksicht auf die Größe der Wärmeabgabe an den Kork allein bedingen würde, so daß durch die Geschwindigkeit andere Wrkgg., wie Transportbegünstigung des Korkes in der Trommel u. eine gleichmäßigere Temp. des Gases, in der ganzen Trommel sich erzielen lassen. Die höhere Strömungsgeschwindigkeit kann



durch Beimischung von anderen Gasen zum eigentlichen Heizgas erzielt, u. zwar so stark gesteigert werden, daß eine Trennung des Korkstaubes vom Korkschrot stattfindet. Die Strömungsgeschwindigkeit kann zweckmäßig so hoch gewählt werden, daß der Temperaturabfall in der Trommel von der Anfangstemp. bis zur Endtemp. der Gase bis nahe an 50° herabgesetzt; wird. Die Wärmezuführung zu dem Drehofen kann hierbei ausschließlich oder zusätzlich durch Außenbeheizung erfolgen. (D. R. P. 557 849 Kl. 38h vom 10/1. 1931, ausg. 29/8. 1932.) GRÄGER.

**Grünzweig & Hartmann G. m. b. H.**, Ludwigshafen, *Verfahren zur Herstellung von Backkorksteinen*. 1. dad. gek., daß während des Backvorganges die Heizgase mit leicht brennbarem, organ. Staub in Berührung kommen. — 2. dad. gek., daß Korkstaub benutzt wird. — 3. dad. gek., daß der Zusatz von leicht brennbarem Staub nur während eines Teiles des Backprozesses stattfindet. — Der Formling wird vor dem Backen mit organ. Staub bestreut. Dieser Staub bindet den Sauerstoff der Heizgase u. schützt so den Formling. (D. R. P. 554 501 Kl. 38h vom 4/1. 1931, ausg. 9/7. 1932.) BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Linoleum aus Gemischen von Oxydationsprodukten trocknender Öle und Nitrocellulose* u. Gelatinierungsmitteln sowie Füllfarbstoffen, 1. gek. durch die Verwendung nichtflüchtiger Gelatinierungsmittel, vorzugsweise von Phosphorsäureestern, z. B. *Tri-kresylphosphat*. — 2. dad. gek., daß man das unter Druck u. Wärme homogenisierte Gemisch in an sich bekannter Weise zu feinem Pulver zermahlt oder zerkleinert u. erneut unter Druck u. Wärme zu Linoleum formt. (D. R. P. 557 555 Kl. 39 b vom 18/10. 1924, ausg. 25/8. 1932.) ENGEROFF.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *übert. von: John Dorman Mc Burney und Edgar Hugo Nollan*, Newburgh, New York, V. St. A., *Herstellung von Kunstleder*. Auf einem Celluloseester- bzw. Pyroxylinfilm vom Kunstlederertypus wird durch einen Backprozeß ein Casein enthaltender Film erzeugt. (Can. P. 287 507 vom 6/2. 1928, ausg. 26/2. 1929.) EBEN.

**Hans Zurflüh**, Niederwangen, Schweiz, *Herstellung einer plastischen Masse*. Man vermischt zerkleinerte Holzbestandteile, z. B. Sägespäne, unter Zusatz von Konservierungs-, Härtungsmitteln usw. mit einem Bindemittel, z. B. *Fischleim, Gummilsg., Kollodium, Gelatine, Pech* oder *Harz*. — Z. B. vermischt man 1 Teil *Fischleim*, der etwas Salicylsäure u. Glycerin enthält, mit 3—4 Teilen Sägemehl innig, formt u. läßt erhärten. Die M. dient zur Herst. von Plastiken aller Art. (Schwz. P. 153 844 vom 16/5. 1931, ausg. 16/6. 1932.) SARRE.

**Junjiro Sato und Shigeru Tomikawa**, Jackson, V. St. A., *Holzersatz*. Zusammengeschnittene Gemische von Harz, Gilsonit u. geblasenem Asphalt werden mit feingepulvertem Koks, reiner SiO<sub>2</sub>, Schiefer, Asbest u. Holzmehl unter fortgesetzter Wärmezufuhr innig gemischt u. die Mischungen in geglättete Stahlformen gegossen. Die Erzeugnisse lassen sich gut glätten u. dienen vorzugsweise zur Herst. von Lautsprechern u. dgl. (A. P. 1 874 633 vom 14/11. 1927, ausg. 30/8. 1932.) KÜHLING.

**Soc. d'Electricité et de Mécanique (Procédés Thomson-Houston et Carels)**, Brüssel, *Herstellung von Grammophonnadeln*. Man imprägniert Nadeln aus Holz oder Cellulose mit der Lsg. eines Harzes, zweckmäßig eines *Glyptalharzes*. (Belg. P. 359 229 vom 22/3. 1929, ausg. 25/9. 1929. A. Prior. 22/3. 1928.) NOUVEL.

**Charles Norman Matheson Ramsay**, Süd-Afrika, *Pflanzliche Grammophonnadeln*. Die Stacheln von Xerophytas werden in verd. Säure geweicht, hierauf einige Stdn. mäßig erwärmt u. dann z. B. mit Jodlsg. behandelt. Nach Austrocknen werden die Stacheln von der Hornsubstanz abgetrennt. Letztere wird in A. oder Ä. 2—24 Stdn. belassen, wodurch eine Zusammenziehung u. Erhärtung dieser Substanz stattfindet. Zweckmäßig wird die dann zu Nadeln aufbereitete M. noch mit einer Harz-, Nitrocellulose- u. dgl. überzogen u. getrocknet. (Poln. P. 13 627 vom 28/5. 1929, ausg. 20/6. 1931.) SCHÖNFELD.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**Otto Horn**, *Die Entwicklung unserer Vorstellungen über die Entstehung der Kohlen*. (Vgl. C. 1931. II. 1085.) Nach einer histor. Darst. der Entw. des Problems der Kohlenentstehung nimmt Vf. Stellung zu den derzeitig umstrittenen Theorien. Die Lignintheorie von FRANZ FISCHER hat gegenüber allen anderen den Vorzug, daß sie den biolog. Bedingungen am ehesten gerecht wird. Durch biolog. Zers.-Vorgänge wird

in den absterbenden Pflanzen die leicht zersetzliche Cellulose im wesentlichen zerstört. Das zurückbleibende Lignin stellt in der Hauptsache die Muttersubstanz der natürlichen Kohlen dar. Wenn es auch bisher im Laboratorium nicht möglich gewesen ist, Braunkohlen in Steinkohlen umzuwandeln, so wird es doch möglich, daß sich in der Natur diese Umwandlung über uns unbekannte Prozesse vollzogen hat. Die von BERL, SCHMIDT u. KOCH (C. 1932. II. 2766) durch Inkohlung von Cellulose hergestellten künstlichen Kohlen haben nach Ansicht des Vf. wenig Ähnlichkeit mit natürlichen Steinkohlen, da sie unter gänzlich anderen Bedingungen (hohe Temp. 250—300°) entstanden sind. (Naturwiss. 20. 647—51. 27/8. 1932. Mülheim, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohleforsch.) WINNACKER.

**Ernst Berl**, *Über die Entstehung von Kohle, Erdöl und Asphalt*. Vf. berichtet über Verss. zur Inkohlung von Lignin u. Cellulose (vgl. C. 1932. II. 2766 u. früher). Die Inkohlungsprodd. der Cellulose unterscheiden sich grundsätzlich von denen des Lignins durch ihren größeren Geh. an alkalilöslichen u. extrahierbaren Stoffen, sowie durch die große Ausbeute an Teer u. flüchtigen Bestandteilen bei der Tieftemperaturverschwehung u. Verkokung. Ein Beweis für die vom Vf. vertretene Theorie, daß die Cellulose das hauptsächlichste Ausgangsprod. der bitumenhaltigen Steinkohlen ist, ist auch darin zu sehen, daß inkohltes Lignin selbst nach Erhitzung auf 700° bei Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> im mkr. Bild noch die Struktur des Lignins zeigt, während sowohl die Inkohlungsprodd. der Cellulose, wie auch die Mehrzahl der natürlichen Kohlen eine solche Struktur nicht aufweisen. Durch Inkohlung von Cellulose mit schwachem Alkali werden glanzkohlenartige Prodd. erhalten, die einen backenden Koks liefern. Aus Lignin entsteht unter den gleichen Bedingungen keine backfähige Kohle; die erhaltenen Prodd. sind typ. Mattkohlen. Vf. folgert, daß die Pflanzen, welche die Muttersubstanz der bituminösen Steinkohlen gebildet haben, lignin-, wachs- u. harzarm gewesen sind. Bei der Entstehung der Braunkohlen hingegen haben ligninreiche, harz- u. wachshaltige Pflanzen als Ausgangsmaterial gedient. Es spricht dafür die Feststellung, daß Lignin bei starker Inkohlung noch einen bestimmten Methoxylgeh. zeigt, daß Harze u. Wachse bei starker Inkohlung ihre Natur nur wenig verändern, während bitumenhaltige Steinkohlen weder Methoxyl, noch Wachse u. Harze enthalten. Findet die Inkohlung der Cellulose in stärker alkal. Medium statt, so entsteht eine zähe, dickfl. M., die bei der Crackung u. Hydrierung bei 100 at eine grün fluoreszierende, leicht bewegliche Fl. liefert. Dieses Prod., das natürlichem Erdöl sehr ähnlich ist, enthält in den niedrigen Fraktionen (Siedebeginn 45°) aliphat., in den höheren Fraktionen mehr aromat. Bestandteile. Die hochsd., unvollkommen hydrierten Anteile sind schwarz u. klebrig, u. entsprechen in ihren Eigg. dem natürlichen Asphalt. Durch Cracken bei 420° u. 45 at entsteht aus der mit starkem Alkali inkohlten Cellulose ebenfalls ein erdölähnliches Prod. Vf. folgert, daß bituminöse Steinkohle, Sandkohle u. Erdöl verwandten Ursprungs sind. Aus Cellulose entstehen entweder durch Dehydratisierung u. anschließende Decarboxylierung über Phenole u. Phenolcarbonsäuren als Zwischenprodd. Körper graphit. Struktur, die als Restkohle bezeichnet werden, u. zu deren Typus die Holz- u. Aktivkohlen gehören. Durch andersartige Dehydratisierung u. Kondensation können Prodd. entstehen, in denen aromat. Reste durch Sauerstoffbrücken verbunden sind. Zu diesem Typus gehört das Steinkohlenbitumen. Ist das umgebende Medium stark alkal., so tritt die Bldg. der graphit. Restkohle in den Hintergrund; es bilden sich fl. Körper, die durch Einw. von Sauerstoff Asphalte liefern, durch Cracking oder Hydrierung in Erdöl übergehen. (Petroleum 28. Nr. 33. 1—10; Montan. Rdsch. 24. Nr. 19. 1—10; Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 144. 914—16. 961—62. 17/8. 1932. Darmstadt, Chem.-techn. Inst. d. Hochschule.) WINNACKER.

**Ernst Berl**, *Über die Entstehung von Kohle und Erdöl*. Inhaltlich ident. mit vorst. ref. Arbeit. (Petroleum Times 28. 187—89. 20/8. 1932. Darmstadt, Techn. Hochschule.) WINNACKER.

**E. Berl, A. Schmidt, H. Biebesheimer und W. Dienst**, *Die Entstehung von Erdöl, Asphalt und Steinkohle*. Inhaltlich ident. mit vorst. referierten Arbeiten. (Naturwiss. 20. 652—55. 27/8. 1932. Darmstadt, Techn. Hochschule.) WINNACKER.

**E. Berl**, *Die künstliche Herstellung von kohle- und erdölähnlichen Stoffen*. Zusammenfassender Vortrag (vgl. vorst. Ref.). (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal 2. 820 bis 833.) WINNACKER.

**Ernst Terres**, *Berichtigung. „Die Verkokungswärme und der gesamte Wärmeeaufwand in Verkokungsöfen.“* (Vgl. C. 1932. II. 950.) (Brennstoff-Chem. 13. 370. 1/10. 1932. Berlin.) SCHUSTER.



**Fritz Rosendahl**, *Die Verkokung von Steinkohlenteerpech*. Die Verkokung von Steinkohlenteerpech wird vorteilhaft in gußeisernen Retorten, von denen 5—10 in einem Ofenblock vereinigt werden, vorgenommen. Die Vakuumdest. beginnt oberhalb 300° u. liefert zunächst ein dickes braunes Öl, dem von 350° an harzige Stoffe beigemischt sind. Von 375° an gehen nur gelbe bis braune, an der Luft rasch dunkel werdende Harze über. Zum Abtreiben der letzten Öl- u. Harzanteile wird gegen Ende der Dest. überhitzter W.-Dampf eingeleitet. Die Koksausbeute beträgt 50—60% neben 30—40% Öl, 4—6% Harz u. brennbaren Gasen. Der Koks ist meist von sehr ungleicher Beschaffenheit. — Bei der Verkokung von Pech in gemauerten Öfen öffnet man nach Beendigung der eigentlichen Dest. einige Luftlöcher in den Ofentüren, wodurch die letzten Anteile an flüchtigen Bestandteilen unter Ausnutzung der entstehenden Wärme verbrennen. Die Dest.-Prodd. werden der Redest. unterworfen. Das hierbei entstehende Pech wird nochmals der Verkokung unterworfen, wodurch die ursprüngliche Ausbeute an Pechkoks von 55 auf 68% gesteigert werden kann. (Teer u. Bitumen 30. 360—61. 1/10. 1932. Bottrop.) CONSOLATI.

**J. Mendelsohn**, *Die Extraktion der Kohle mit Lösungsmitteln, mit besonderer Berücksichtigung von Transvaalkohle*. (Vgl. C. 1932. II. 2397.) Mitteilung von Vers.-Ergebnissen der Bzl.-Extraktion verschiedener Kohlen. Aufstellung von C- u. H-Bilanzen u. Erklärung der Abweichungen. (Journ. South African chem. Inst. 15. 46 bis 53. Juli 1932.) SCHUSTER.

**Franz Fischer, Kurt Peters und Werner Cremer**, *Über das Verhalten von feinstgemahlene Steinkohlen und ihrer Gefügebestandteile bei der Extraktion und Verschwelung*. (I. Mitteilung über  $\mu$ -Kohlen.) Eine streifige Ruhrfettkohle lieferte in einer durchschnittlichen Korngröße von 0,001 mm gegenüber größerem Pulver sprunghaft etwa die zehnfache Ausbeute beim Extrahieren mit verschiedenen Lösungsm., das Blähvermögen war verschwunden, die Urteerausbeute hatte beträchtlich zugenommen. Beim Extrahieren verhielten sich die Gefügebestandteile untereinander wenig abweichend; während jedoch beim Verschwelen die reine Glanzkohle auch bei  $\mu$ -Feinheit weder ihr Blähvermögen verlor, noch eine höhere Teerausbeute lieferte, stieg die Urteermenge aus reiner Mattkohle um 80%. Ein Anstieg der Rk.-Fähigkeit bei Verringerung der Teilchengröße auf 1  $\mu$  hat seinen Grund nicht nur in der Vergrößerung der Kohlenoberfläche, sondern auch in der Struktur der Kohlensubstanz, insbesondere ihrer Undurchlässigkeit. (Brennstoff-Chem. 13. 364—69. 1/10. 1932. Mülheim-Ruhr.) SCHUSTER.

**E. Weise**, *Die Destillation von Steinkohlenteer mit heißen Koksogasen*. Beschreibung einer Anlage zur Dest. von Kokereiteeren durch die von den Koksöfen abströmenden Dest.-Gase. (Asphalt u. Teer 32. 735—36. 21/9. 1932.) HOSCH.

**Józef Dankowski**, *Beobachtungen über die Extraktion der Phenole aus Carbolölen*. Es wurde die Löslichkeit der Phenole u. Neutralöle in wss. Lsg. von Na-Phenolat u. Na-Kresolat u. im Gemisch der beiden Phenolate untersucht, bei Anwendung einer nicht hinlänglichen Menge Lauge. Die Löslichkeit des Neutralöles in der wss. Lsg. der Phenolate in Ggw. der freien Phenole nimmt zu mit der Konz. der Phenolatlsg. u. der Menge der fehlenden NaOH. Das Neutralöl von höherem Kp. (Putzöl) ist weniger l. in Na-Phenolat u. noch weniger in Na-Kresolat als Solventnaphtha. Die Extraktion des Carbolöles ist unvollständig, wenn eine unzureichende Lauge menge verwendet wird u. um so schlechter, je höher die Konz. des Carbolöles u. je größer der Fehlbetrag an Lauge ist. (Przemysł Chemiczny 16. 151—55. 1932.) SCHÖNFELD.

**K. Kling, E. Beckówna und K. Kirschbaum**, *Chemische Untersuchungen der Erdgase*. III. *Gehalt der polnischen Erdgase an Methan und den niederen Methan homologen*. (II. vgl. C. 1927. II. 1142.) Einige charakterist. poln. Erdgase der westlichen u. östlichen Teile des Nord-Karpat. Erdölgebietes wurden nach der Kondensationsmethode analysiert. Die Methode beruht auf der Kondensation bei tiefen Temp. mittels fl. Luft, Absaugen der Einzelfractionen mit der Hg-Luftpumpe u. Analyse der einzelnen Fractionen nach der Verbrennungsmethode. Von der Richtigkeit der Methode haben sich Vf. durch Analyse von künstlichen Gemischen von CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> u. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> überzeugt. Die Zus. der einzelnen Erdgase ist nachstehend zusammengestellt (in %): Erdgas aus Krosno: CH<sub>4</sub> 89,07 (87,57, 86,67, 85,70, 84,76), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 24,63 (5,0, 4,07, 4,33, 6,01), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1,77 (3,16, 3,28, 4,58, 2,67), höhere Homologe, berechnet als C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 0,82 (0,83, 1,63, 2,44, 2,86). Boryslawer Erdgas: CH<sub>4</sub> 83,82 (74,47), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 7,33 (11,63), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 5,14 (6,07), C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 2,04 (6,97). Erdgas von Bitkow: CH<sub>4</sub> 86,86, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1,73, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1,37. (Przemysł Chemiczny 16. 97—108. 1932.) SCHÖNFELD.

H. E. Böker, *Die Braunkohle in Holland*. I. Geolog. Verhältnisse. Zukunftsaussichten für den Braunkohlenbergbau in Holland. Gewinnung u. Verarbeitung der Braunkohle. (Mit Karte.) (Braunkohle 31. 703—08. 721—26. 738—40. 8/10. 1932. Aachen, Techn. Hochschule.) BENTHIN.

W. Benade, *Die Abhängigkeit des Volumens verschiedener Braunkohlen vom jeweiligen Wassergehalt*. Entsprechend der bei der Trocknung von Mooren auftretenden Vol.-Vergrößerung zeigen auch Braunkohlen bei der Trocknung eine Vergrößerung des Substanzvol. (9,4—13,7%). Es gelten bei der Trocknung von Braunkohlen die gleichen Vol.-Beziehungen, wie sie für den umgekehrten Vorgang, die Quellung, für Gele formuliert worden sind (Formeln u. Kurven im Original). Das kleinste Vol. (oder die größte D.) der Braunkohlen liegt bei 5—6,6% Feuchtigkeit. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1932. Heft 16. 38—53.) BENTHIN.

M. Petit, *Die bituminösen Schiefer und ihre Aufarbeitung*. Vf. gibt zunächst eine histor. Übersicht über Vork. u. Nutzbarmachung der Ölschiefer unter besonderer Berücksichtigung der Vork. in Frankreich. Er beschreibt die verschiedenen Arten der trockenen Dest., die für Ölschiefer anwendbar sind u. gibt eine Rohkalkulation für die Gewinnung von Schieferöl. (Chaleur et Ind. 13. 90—92. Febr. 1932.) CONS.

M. Bihoreau, *Die Erdölvorkommen in den französischen Kolonien*. (Allg. Österreich. Chem.- u. Techn.-Ztg. 50. Nr. 19. Suppl. 179—82. 1/10. 1932.) PANGRITZ.

St. von Pilat und J. Reyman, *Über Naphthensäuren aus Erdöl*. (Vgl. HOLZMANN u. v. PILAT, C. 1931. I. 2295). Im Anschluß an die Arbeiten von v. BRAUN (C. 1931. II. 3692) wird versucht, ob Säuren, die unter allen Vorsichtsmaßregeln direkt aus dem Erdöl abgeschieden worden sind, ident. oder ähnliche Substanzen bei der Rk.-Folge: Säure-Ester-Alkohol-Bromid-Kondensation mit Na-Malonsäureester, desgl. mit Harnstoff zu einem Barbitursäurederiv. ergeben würden. Als Versuchsmaterial wurde das Rohöl von Potok in Westgalizien benutzt, u. die gleiche Reihe von Rkk. an Naphthensäuren aus einem Leuchtöledestillat derselben Herkunft u. andererseits an Säuren, die ebenfalls dem Leuchtöledestillat aus einem tschechoslowak. Erdöl entzogen worden sind, durchgeführt. — Aus einer weitgehenden Übereinstimmung der Umwandlungssubstanzen kann geschlossen werden, daß wenigstens in dem untersuchten Erdöl Naphthensäuren als solche vorhanden sind. — Bei der Red. der Naphthensäureester zu Naphthenalkoholen nach BLEYBERG u. ULRICH (C. 1932. I. 44) wurde die Bldg. von Glykolen beobachtet (Glykol: Alkohol ca. 2:1). Bei der BOUVEAULT-BLANCSchen Red.-Methode hängt die Ausbeute an Naphthenalkoholen in hohem Maße vom Grad der Entwässerung des verwendeten A. ab.

Versuche. Naphthensäuren aus Potok-Erdöl (mit H. Morawski, F. Rosenkranz u. C. Zembal). Die Naphthensäuren wurden dem Rohöl von Potok (D. 0,826; Geh. an sauren Substanzen 0,519% in konz. Ölsäure) mit wss. NaOH von 4<sup>o</sup> B<sub>e</sub> bei gewöhnlicher Temp. u. Waschen mit 5%ig. A. entzogen, die wss. u. alkoh. Auszüge mit k., verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., in Ä. mit 5%ig. Sodalslg. ausgeschüttelt u. mit k. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Freiheit gesetzt; D.<sub>21</sub> 0,957; n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,4850; Rk. von CHARITSCHKOW positiv, mit Diazobenzolsulfosäure schwach; SZ. 200,1 mg KOH, daraus durchschnittliches Mol.-Gew. 280. — Geben mit absol. A. u. HCl Äthylester, Kp.<sub>3</sub> 95—170°; D.<sub>21</sub> 0,9135; n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,4530; VZ. 228,8; Kp.<sub>3</sub> 170—220°; D.<sub>21</sub> 0,9292; n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,4741; VZ. 175,9. — Geben mit Na u. absol. A. Alkohol C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O aus dem Ester vom Kp.<sub>3</sub> 95—170°; Kp.<sub>2</sub> 100—168°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4672 u. Alkohol C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O aus dem Ester vom Kp.<sub>3</sub> 170—220°; Kp.<sub>3</sub> 168—200°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4831. — Mit HBr bei 134—145° gibt der Alkohol C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O ein Bromid C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>Br, Kp.<sub>3</sub> 90—160°; der Alkohol C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O ein Bromid C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>Br (nicht dest.). — Die Kondensation der Bromide mit Na-Malonsäureester gibt die Äthylester der Naphthenmalonsäuren, Kp.<sub>3</sub> 156—172°, 172—213° u. über 200° u. diese geben mit Harnstoff u. Na + A. die Barbitursäurederiv. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 208—211°; C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 218—220° u. C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 173—177°. — Die Naphthensäuren aus Leuchtöledestillat derselben Herkunft hatten D.<sub>20</sub> 0,950; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4638; SZ. 250,7. — Daraus: Äthylester, Kp.<sub>3</sub> 90 bis 170°; D.<sub>22</sub> 0,900; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4481; VZ. 214; Kp.<sub>3</sub> 170—213°; D.<sub>22</sub> 0,907; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4625; VZ. 179. — Naphthenalkohole: C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>3</sub> 93—156°; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4612; C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>3</sub> 155—180°; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4720. — Bromid, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>Br (aus dem Alkohol vom F. 93—156°), F. 90—145°. — Äthylester der Naphthenmalonsäuren, Kp.<sub>3</sub> 160—165° u. 165—187°. — Barbitursäurederiv., C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 187—188°. — Naphthensäuren aus Leuchtöledestillat aus tschechoslowak. Erdöl: D.<sub>19</sub> 0,955; n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,4736; SZ. 246,6. — Daraus Äthylester, Kp.<sub>14</sub> 140—165°, 120—165°, 185—210°; D.<sub>19</sub> 0,932, 0,925, 0,935.



— *Naphthenalkohole*, Kp.<sub>14</sub> 190—237°, D.<sup>19</sup> 0,902; Kp.<sub>14</sub> 97—155° u. 170—190°. — *Bromide*, Kp.<sub>14</sub> 125—165° (28,8% Br) u. Kp.<sub>14</sub> 82—155° (35,6% Br). — *Äthylester der Naphthenmalonsäuren*, Kp.<sub>14</sub> 165—200°, 165—190°, 185—223°. — *Barbitursäurederiv.*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 194—195°; C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 201—202°. — Die Äthylesterfraktion aus tschech. Naphthensäuren, Kp. 165—185° (D.<sup>19</sup> 0,932; n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,4648; VZ. 200,0; Mol.-Gew. 280,9) gibt in Normalbenzin (Kp. 70—80°) mit Na + wasserfrei A. auf dem W.-Bade aus der Benzinlg. eine Fraktion vom Kp.<sub>12</sub> 145—200°, D.<sup>15</sup> 0,911, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4769, außerdem ein gelbliches Öl der Zus. C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>, D.<sup>18,5</sup> 0,942, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4932. — Die Entstehung der *Naphthenglykole* wird durch einen geringen W.-Geh. des verwendeten Alkohols begünstigt. (LIEBIGS Ann. 499. 76—83. 14/10. 1932. Lwów, Techn. Hochsch.) BUSCH.

I. N. Beall, *Die Rolle des Sauerstoffs bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. C. 1932. I. 1739.) Literaturübersicht über die bisher auf dem Gebiete der Oxidation von höheren Paraffinen, der Cracking in Anwesenheit von O<sub>2</sub>, der Zers. von O<sub>2</sub> enthaltenden Verb. bei hohen Temp. u. Drucken geleisteten Arbeiten. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 422—26. Juli 1932.) K. O. MÜLLER.

W. L. Nelson, *Faktoren bei der Berechnung von Wärme-Gleichgewichten*. Berechnung des Wärmebedarfs bei der Verdampfung u. Dest. von Schwer- u. Leichtbenzinen. Einzelheiten im Original. (Petroleum Engineer 3. Nr. 11. 70—71. Juli 1932.) K. O. MÜ.

J. Hausman, *Asphaltgewinnung aus asphaltfreien Rohölen*. Entgegen früheren Anschauungen können nach Ausführungen des Vfs. auch asphaltfreie oder asphaltarme Rohöle zur Herst. von Asphalten benutzt werden. — Bei allen modernen Crackingprozessen, bei denen Rückstände von Rohöl verarbeitet werden, bilden sich infolge von Spaltung, Polymerisation u. Kondensation gasförmige Prodd., sowie schwere KW-stoffe von asphaltartigem Typ. — Vf. hat nach Verff. von DUBBS verschiedene Crackungen ausgeführt, u. gibt die Resultate, sowie eine Charakteristik der erhaltenen Asphaltstoffe. (National Petroleum News 24. Nr. 36. 26—34. 7/9. 1932.) HOSCH.

—, *Bitumen im neuzeitlichen Straßenbau*. Beschreibung der Eigg. u. Verwendungsarten der im Straßenbau Frankreichs gebräuchlichen Bitumensorten. (Revue Pétrolière 1931. 1366—68.) HOSCH.

H. Mallison, *Straßenteere mit Zusatz von Kohlenstofffüller*. Die Priorität des Vorschlages, Straßenteere durch Lösen von Steinkohle in Steinkohlenteeren herzustellen, also Teer mit feinverteilter Steinkohle zu füllen, kommt der RÜTGERSWERKE-A.-G. zu. (Asphalt u. Teer 32. 759—60. 5/10. 1932. Berlin.) CONSOLATI.

Carl Dittler, *Die Regenerierung gebrauchter Schmieröle als Nebenbetrieb*. Schilderung der Reinigungsverf. für gebrauchte Schmieröle u. einiger bewährter App. (Seifensieder-Ztg. 59. 597—98. 14/9. 1932.) SCHÖNFELD.

Alfred J. Stamm, *Eine auf Messung der elektrischen Leitfähigkeit gegründete Methode zur Ausmessung der im Holz wirksamen Capillaren*. Ausführliche Beschreibung der Best. des Verhältnisses von Länge u. Querschnitt der Capillaren des Holzes. Die Ergebnisse wurden bereits (C. 1932. I. 3394) referiert. (Journ. physical Chem. 36. 312—25. Jan. 1932. Madison, Wisc., Forest Products Lab.) EISENSCHITZ.

—, *Analytische Methoden zur Bestimmung von Quecksilber, Zink, Fluor und Arsen in imprägnierten Hölzern*. Hg-Best.: Das zerkleinerte Holz wird mehrmals mit salzsaurer NaClO<sub>3</sub>-Lsg. in der Hitze ausgelaugt. Die vereinigten Extrakte werden am Rückflußkühler gekocht, bis die Fl. keine Cl<sub>2</sub>-Entw. mehr zeigt, dann in ein Becherglas filtriert u. h. mit etwas Kieselgur u. ca. 10 ccm 10%/ig. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. versetzt. Nach etwa 10 Min. wird das ausgefallene Hg abfiltriert u. titrimetr. bestimmt. Zn-Best.: Das zerkleinerte Holz wird im Porzellantiegel verkohlt. Der Rückstand wird mit verd. HCl bis zum Sieden erhitzt, stark ammoniakal. gemacht u. filtriert. Das Filtrat wird mit HCl angesäuert u. das Zn nach einer der bekannten Methoden bestimmt. F-Best.: Lufttrockenes, zerkleinertes Holz wird mit Ca-Acetatlg. getränkt. Dann wird das Holz in einer Quarzschale getrocknet u. verascht. Die Asche wird mit 25%/ig. Essigsäure u. einigen Tropfen 10%/ig. KJ-Lsg. auf dem W.-Bade zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit W. aufgenommen, filtriert, mit W. ausgewaschen, mit Filter verascht u. geglüht. Der Glührückstand wird im PENFIELD-App. in bekannter Art (TREADWELL) zers. As-Best.: Das Holz wird mit BaCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub> u. rauchender HCl unter ganz langsamem Durchleiten von Luft vorsichtig erhitzt. Wenn die HCl-Entw. so weit beendet ist, daß die Fl. ruhig sd., wird aus einem Hahntrichter rauchende HCl nachgegeben. Die Dest. (Kühler) wird fortgesetzt, bis etwa 150 ccm Fl. in die Vorlage übergegangen sind (Dauer ca. 3 Stdn.). Dann wird die Vorlagefl. mit konz. NaOH-

Lauge unter Kühlung gegen Phenolphthalein alkal. gemacht. Nach Abkühlung wird mit HCl angesäuert u. festes NaHCO<sub>3</sub> zugesetzt, bis dieses als Bodenkörper vorhanden ist. Die Fl. wird unter Zusatz von Stärke mit 1/10-n. J-Lsg. bis zur Blaufärbung titriert. (Chem.-Ztg. 56. 730—31. 14/9. 1932. Berlin, Lab. f. Holzkonservier. d. Rütgerswerke A.-G.) DÜSING.

**Jakob Müller und Damian Wandycz**, *Über eine neue Methode der Paraffinbestimmung in Asphalten*. Asphaltene, Carbene usw. werden zunächst durch Behandlung des Asphalts mit leichtem, zwischen 30—40° übergehendem Bzn. abgeschieden, wobei Paraffin, Öle u. Harze in Lsg. bleiben. Nach Trennung der ungel. Anteile wird das Bzn. abgetrieben u. das zurückbleibende Öl in Pyridin h. gel. Durch successive Abkühlung auf 0° scheidet sich das Paraffin aus, wobei geringe, mitausgeschiedene Verunreinigungen durch Aufkochen mit einem Entfärbungsmittel in Bzl.-Lsg. beseitigt werden. Die erhaltenen Zahlen sind wesentlich höher als die nach der MARCUSSON'Schen Methode erhaltenen. Tabellen u. Skizze der Extraktionsapp. im Original. (Asphalt u. Teer 32. 708—11. 7/9. 1932. Lemberg, Polen, Techn. Hochsch.) CONS.

**J. Mieg**, *Ein Zumeßgefäß für 5 g Quecksilber zur Erweichungspunktbestimmung nach Kraemer-Sarnow*. Skizze u. Beschreibung im Original. (Asphalt u. Teer 32. 722. 14/9. 1932. Wien.) CONSOLATI.

**Albizzo Curini Galletti**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Viskosität in Ölen*. Vorl. Mitt. Die neue Methode besteht darin, daß 1 cm breite u. 20 cm lange Streifen eines Spezialfiltrierpapiers in eine bestimmte Menge des Öles tauchen u. in bestimmten Zeitintervallen die Höhe, die das Öl im Filtrierpapier infolge Capillarität erreicht hat, gemessen wird. Zu diesem Zwecke besitzen die Papierstreifen eine Millimeteerteilung. Vf. untersuchte eine Reihe von vegetabil. u. Mineralölen. Er erhält für die einzelnen Öle charakterist. Viskositätskurven. (Industria chimica 7. 874—76. Juli 1932.) CONS.

**A. Holmes**, *Der Vergasungswert von Gasölen. Eine neue Methode zu seiner Bestimmung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. II. 1563 ref. Arbeit. (Gas Journ. 199. 459—60. 505—06. 7/9. 1932. Elizabeth, N. J.) SCHUSTER.

**Edward C. Mathis**, *Eine Methode zur Analyse von Naturgas*. Nachdem eine Vorunters. die Abwesenheit von CO, H<sub>2</sub> u. ungesätt. KW-stoffen angezeigt hat, werden in einer neuen Probe CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> durch Absorption entfernt; der Gasrest wird nach Zusatz von O<sub>2</sub> u. event. H<sub>2</sub> verbrannt. Aus dem CO<sub>2</sub>-Geh. der Verbrennungsgase u. der Kontraktion läßt sich der mittlere Wert für n der gesätt. KW-stoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> errechnen. Die so gefundene Zahl ermöglicht die Berechnung des Heizwertes u. der D. ohne Kenntnis der im Gasgemisch tatsächlich vorhandenen einzelnen Paraffin-KW-stoffe. (Amer. Gas Journ. 137. Nr. 2. 14—16. Aug. 1932. Toledo, Ohio.) SCHUSTER.

**Semet-Solvay Engineering Co.**, New York, übert. von: **Eugene W. King**, Hackensack, *Destillieren von Kohlen*. Die beim Einbringen der Kohle in die h. Retorten entweichenden Gase werden mit Hilfe von W.-Dampf in in einer für mehrere Retorten gemeinsamen Gasleitung abgeführt. (A. P. 1 855 191 vom 23/4. 1927, ausg. 26/4. 1932.) WALTHER.

**Mathias Fränkl**, Augsburg, *Verfahren zum Vergasen von Brennstoffen* nach D. R. P. 514 194, dad. gek., daß beim Vergasen teerabgebender Brennstoffe der von den Gasen nicht abgeführte, in den Generatorschächten niedergeschlagene Teer unter Einschaltung besonderer Aufheizperioden in den Regelbetrieb verdampft wird. — Die period. Aufheizung wird durch Verlängerung der Dauer eines Strömungslaufes der Vergasungsmittel in der einen u. in der anderen Richtung erzielt. Die dabei zuerst abdest. Teerdämpfe werden getrennt aufgefangen, um die hochwertigen Fraktionen als Urteer ohne Überhitzung zu gewinnen. (D. R. P. 559 357 Kl. 24 e von 16/10. 1930, ausg. 19/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 514 194. C. 1931. I. 3637.) DERSIN.

**Frank C. Greene**, Chicago, V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zum Vergasen von Brennstoffen*. Verf. zum Vergasen von Brennstoffen unter Führung des Vergasungsmittels über die Oberfläche des in langer Schicht ausgebreiteten Brennstoffs, dad. gek., daß man die von dem Vergasungsstrom beschriebene Brennstoffoberfläche der Wärme rückstrahlenden Wrkg. eines ihr parallel verlaufenden Ofengewölbes aussetzt. — Der Brennstoff rückt während der Vergasung langsam vorwärts, während das Vergasungsmittel in entgegengesetzter Richtung über den Brennstoff hinweggeleitet wird. Die fl. oder gasförmigen Dest.-Prodd. werden an der Unterseite der Brennstoffschicht abgezogen oder mit den Verbrennungsgasen über die glühende Oberfläche des Brennstoffs hinweggeleitet. Der Brennstoff wird mittels Stößern oder mittels einer beweg-



lichen Plattform in dem Ofen weiterbefördert. (D. R. P. 559 454 Kl. 24 e vom 24/10. 1929, ausg. 20/9. 1932.)

DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Reinigen von wasserstoffhaltigen Gasen*. Die insbesondere von der Druckhydrierung von Kohle, Mineralölen, Teer o. dgl. herrührenden Gase werden, vorzugsweise unter Druck, bei unterhalb 0° liegenden Temp. mit nicht flüchtigen Ölen gewaschen. Die benötigte Kälte wird durch Ausdehnung unter Arbeitsleistung der von der Hydrierung stammenden Rückstandsgase gewonnen. Als Waschmittel verwendet man Teere, Mineralöle, fl. Hydrierungsprod. oder passende Fraktionen derselben, z. B. solche, welche zwischen 180 u. 225° sieden. Der Kp. des Waschmittels soll oberhalb 50° liegen. (F. P. 731 308 vom 12/2. 1932, ausg. 1/9. 1932. D. Prior. 20/2. 1931.)

DREWS.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Charles L. Gabriel**, Terre Haute, Indiana, und **Bruce K. Brown**, New York, V. St. A., *Katalysator für die Herstellung von Methanol*. Für die synthet. Herst. von Methanol aus CO bzw. CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> bei Drucken von 100 bis 200 at u. Temp. von 250—300° werden als Katalysatoren Cu-Zn-Legierungen beispielsweise in Form von Spänen benutzt, in denen der Cu-Geh. überwiegt u. deren Oberfläche durch anod. Oxydation oder durch Behandlung mit O<sub>2</sub> bei erhöhter Temp. anoxydiert u. darauf mit H<sub>2</sub> bei ca. 200° wieder partiell reduziert worden ist. Geeignete Legierungen sind z. B. solche aus 1—2 Teilen Zn, 7—9 Teilen Cu u. 1—2 Teilen Sn oder aus 1 Teil Zn u. 2—5 Teilen Cu oder Bronze mit ca. 3% Mn-Geh. (A. P. 1 875 722 vom 27/8. 1925, ausg. 6/9. 1932.)

R. HERBST.

**C. Otto & Comp. G. m. b. H.**, Bochum, *Verhinderung der Verdickung des Teers in Behältern und Gasleitungen, die zur Gas- und Koksfabrikation dienen*. Der Waschfl. (Ammoniakfl.) wird so viel verd. NH<sub>3</sub> oder W. zugesetzt, daß der NH<sub>3</sub>-Geh. nicht über 15 g/l beträgt. (Poln. P. 14 031 vom 16/4. 1929, ausg. 21/9. 1931. D. Prior. 21/5. 1928.)

SCHÖNFELD.

**Allgemeine Staubvergasungs-Ges. m. b. H.**, Deutschland, *Gewinnung eines Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemisches*. In einem Rk.-Raum wird kontinuierlich ein Gemisch von Wassergas oder Leuchtgas mit Wasserdampf sowie gepulvertem Brennstoff, z. B. Kohlenstaub, einerseits u. Luft bzw. reinem O<sub>2</sub> andererseits verbrannt. Man erhält ein stets gleichmäßig zusammengesetztes Gasgemisch. Die Rk.-Komponenten werden vor dem Eintritt in den Rk.-Raum stark erhitzt. (F. P. 731 052 vom 4/2. 1932, ausg. 29/8. 1932. D. Prior. 7/2. 1931.)

DREWS.

**Humphreys & Glasgow Ltd.**, Westminster, übert. von: **Joseph Alfred Perry** und **Edwin Loy Hall**, V. St. A., *Herstellung von carburiertem Wassergas mit niedrigem spezifischem Gewicht*. Bei der aus Generator, Carburierer u. Dampfüberhitzer bestehenden Anlage wird im Generator zuerst von unten das Brennstoffbett heißgeblasen. Das Blasegas wird dann mit Sekundärluft an der Oberfläche der Brennstoffschicht verbrannt, wodurch sich dort eine 2. h. Zone bildet. Die h. Verbrennungsprod. ziehen durch den Carburierer u. Überhitzer ab. Zwischen 2 Blaseperioden werden mehrere Gaseperioden, wobei abwechselnd von oben u. von unten Dampf eingeblasen wird, eingeschaltet. Während des Aufwärtsgasens wird das Carburieröl in den Carburierer, während des Abwärtsgasens in den Generator auf die überhitzte Oberfläche der Brennstoffschicht aufgesprüht. (E. P. 373 486 vom 4/8. 1931, ausg. 16/6. 1932. A. Prior. 10/9. 1930. F. P. 723 109 vom 29/8. 1931, ausg. 4/4. 1932. A. Prior. 10/9. 1930.)

DERSIN.

**Arnold Tetens**, Finkenherd, *Herstellung von Bindemitteln und Öl aus Ölkreide*, 1. dad. gek., daß die Ölkreide vor der Entölung einer verdichtenden Druckbehandlung unterworfen wird, als deren Ergebnis entweder eine Brikettierung, oder eine weitgehende Zerkleinerung stattfinden soll. — 2. dad. gek., daß die durch die Druckbehandlung zerkleinerte Ölkreide in erhitzte Räume eingeblasen oder mit h. Gasen verblasen wird. — Die durch die Druckbehandlung brikettierten Öle können in einem Schachtofen erhitzt werden. (D. R. P. 552 975 Kl. 80b vom 1/4. 1927, ausg. 20/6. 1932.)

KÜ.

**Tretolite Co.**, Webster Groves, V. St. A., übert. von: **Melvin De Groot**, St. Louis, *Verhinderung der Abscheidung fester Stoffe in Rohpetroleumleitungen*. Man durchspült die Rohre mit Öl, dem man geringe Mengen an hydrierten Phenolen oder Kresolen, Hexahydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin, Tetrahydronaphthalinsulfonsäure oder Methylcyclohexanol zugesetzt hat. (A. P. 1 861 176 vom 31/12. 1926, ausg. 31/5. 1932.)

DERS.

**Tretolite Co.**, Webster Groves, übert. von: **Melvin De Groot**, St. Louis, V. St. A., *Verhinderung der Abscheidung fester Stoffe in Rohpetroleumleitungen*. Man durchspült die Rohre mit Öl, dem geringe Mengen von CCl<sub>4</sub>, Monochlorbenzol, m-, p-Dichlorbenzol,

*Äthylendichlorid* oder *o-Nitrochlorbenzol* zugesetzt sind. (A. P. 1 861 177 vom 26/1. 1927, ausg. 31/5. 1932.) DERSIN.

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **Frank A. Howard**, Elizabeth, V. St. A., *Gewinnung von Rohpetroleum aus Ölsand*. Man treibt eine Rohrleitung in die ölführende Schicht u. setzt in die Rohrleitung eine zweite ein, die am vorderen Ende einen Brenner trägt, u. mit Zuführungen für Gas u. Luft versehen ist. Mittels einer Zündung wird eine Flamme in dem Brenner angezündet. Infolge der erzeugten Verbrennungsgase u. der Erwärmung wird das Öl durch das Rohr empör zu einem Sammelbecken getrieben. (A. P. 1 861 013 vom 24/6. 1927, ausg. 31/5. 1932.) DERSIN.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Rohölemulsion fließt von unten durch ein senkrecht stehendes Rohr, welches von einer W. absorbierenden Schicht umgeben ist u. als innere Elektrode dient, in einen Behälter u. wird dadurch, daß der Auslaß unter einer Kappe aus dem Rohr nach unten gerichtet ist, gezwungen, an dem Rohr entlang u. innerhalb eines weiteren, als äußere Elektrode dienenden Zylinders nach unten zu strömen, wobei die Schicht der Rohölemulsion umgeben ist von einer Schicht bereits behandelten Öles. (A. P. 1 838 925 vom 25/10. 1926, ausg. 29/12. 1932.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Bei einem Verf., bei welchem mehrere innere u. diese umgebende äußere Elektroden in einem Behälter untergebracht sind u. zwischen den Elektrodenpaaren immer eine Schicht von Rohölemulsion u. eine Schicht von bereits behandeltem Öl abwärts strömen, ist die Gesamtheit der Elektroden von einem Metallschirm umgeben u. bis auf eine kleinere Öffnung in der Mitte bedeckt, der die gleiche elektr. Ladung aufweist wie die äußeren Elektroden. (A. P. 1 838 926 vom 23/6. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die innere Elektrode hat die Form eines von oben nach unten breiter werdenden Blockes mit wellenförmiger Oberfläche. Die äußere, die innere umgebende Elektrode besteht aus einem Blech, welches in einigem Abstand der Form der inneren Elektrode folgt, so daß die Rohölemulsion durch den entstehenden Zwischenraum geleitet werden kann. (A. P. 1 838 927 vom 23/6. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Bei einem Verf., bei dem die Rohölemulsion durch ein die innere Elektrode darstellendes Rohr von unten in den Behälter eingeleitet u. dann durch die Verschlusskappe auf dem Rohr nach unten, am Rohr entlang, geleitet wird u. durch diese Strömung eine die Rohölemulsion umgebende Schicht von bereits behandeltem Öl in dem Zwischenraum zwischen der inneren u. der aus einem Metallzylinder bestehenden äußeren Elektrode mitgeführt wird, erweitert sich der Zwischenraum zwischen den beiden Elektroden von oben nach unten, so daß die Rohölemulsion zunächst in das elektr. Feld größter Dichte gelangt. (A. P. 1 838 928 vom 2/7. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion wird in dem Raum zwischen der inneren senkrecht hängenden Elektrode u. einem diese umgebenden, oben geschlossenen, elektr. isolierten Zylinder abwärts geleitet, während in dem zwischen diesem Zylinder u. der die äußere Elektrode darstellenden Wandung des Behälters bereits behandeltes Öl ebenfalls abwärts, jedoch langsamer strömt. (A. P. 1 838 929 vom 1/9. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, **Stephen G. Gassaway**, Los Angeles, und **William F. van Loenen**, Buena Park, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion wird zwischen zwei Elektroden behandelt u. gelangt dann in einen Raum, in welchem sie sich trennt in einen leichteren, nur noch wenig W. enthaltenden u. einen schwereren, viel W. enthaltenden Teil. Beide Teile werden nochmals zwischen je zwei Elektroden behandelt. (A. P. 1 838 930 vom 1/9. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. An die schirmförmig übereinander angeordneten Elektroden wird ein Hochfrequenzfeld angelegt, welches dadurch



erzeugt wird, daß ein gewöhnlicher Wechselstrom durch einen rotierenden Unterbrecher, z. B. 14-mal während jeder Periode des Wechselstromes unterbrochen wird. (A. P. 1 838 931 vom 3/9. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion wird von unten nach oben an der inneren Elektrode entlang geführt u. reißt dabei eine die Rohölemulsionsschicht umgebende Schicht von bereits behandeltem Öl durch den Raum der nach außen begrenzt ist durch einen die äußere Elektrode darstellenden Metallzylinder, der sich nach oben erweitert. Die behandelte Emulsion fließt dann durch schräge, jalouseartige Schlitzte nach der Seite in die Nähe der Wandung des Behälters. (A. P. 1 838 932 vom 14/11. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher** und **William Woelflin**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion tritt von unten durch ein das Ende der inneren, senkrechten Elektrode umgebendes Rohrstück so aus, daß sie an der inneren Elektrode entlang strömt. In gleicher Weise tritt durch ein das erste umgebendes zweites Rohrstück bereits behandeltes Öl aus, so daß es die Schicht der Rohölemulsion umgibt. Außerdem wird durch diese Ölströme noch bereits behandeltes Öl aus dem die Elektroden umgebenden Behälter in den Raum zwischen der inneren Elektrode u. einem die äußere Elektrode darstellenden, weiteren Metallzylinder eingesaugt. (A. P. 1 838 933 vom 28/11. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Bei einem Verf., bei welchem die Emulsion an einer inneren, senkrechten Elektrode entlang geleitet wird u. in den Raum zwischen der inneren Elektrode u. einem weiteren, die äußere Elektrode darstellenden Metallzylinder bereits behandeltes Öl einsaugt, werden quer zu dem Strom des umlaufenden bereits behandelten Öles Prallflächen vorgesehen, um den W.-Tröpfchen Zeit zu geben, sich auszuschcheiden. (A. P. 1 838 934 vom 19/6. 1928, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Charles W. Girvin**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Elektroden, zwischen denen die Rohölemulsionen einem elektr. Feld ausgesetzt werden, sind zum Schutz gegen elektr. Durchschläge mit einer Schicht eines Stoffes mit hohem elektr. Widerstand bedeckt. (A. P. 1 838 937 vom 23/3. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Charles W. Girvin**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Eine drehbare, einzelne Arme aufweisende, innere Elektrode wird innerhalb eines wellenförmig gebogenen, die äußere Elektrode darstellenden Blechmantels mit einer von der Periodenzahl des verwendeten Wechselstromes abhängigen Geschwindigkeit, d. h. so schnell gedreht, daß die im Raum zwischen den Elektroden befindliche Rohölemulsion einem gleichmäßigen elektr. Feld ausgesetzt ist. (A. P. 1 838 938 vom 19/7. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Joseph L. Worthington**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Rohölemulsion wird tangential in einen runden Behälter eingeführt u. bewegt die innere, drehbare u. propellerförmige Elektrode. Als äußere Elektrode dienen senkrecht stehende, sägenförmige Metallstreifen an der inneren Wandung des Behälters. Das behandelte Öl fließt dann durch eine Düse in den unteren Teil des Behälters, in welchem es durch Heizrohre erwärmt wird u. sich das W. absetzt. (A. P. 1 838 976 vom 17/8. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **John T. Worthington**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion fließt von außen nach innen über eine trichterförmige äußere Elektrode, welche den Behälter in einen oberen u. einen unteren Teil trennt u. welcher eine innere, eine stufenförmige Oberfläche aufweisende Elektrode gegenübersteht. Die behandelte Emulsion fließt dann durch das Trichterrohr in den unteren Teil des Behälters, wo es durch Düsen in einer Waschflüssigkeit verteilt wird. (A. P. 1 838 977 vom 19/9. 1927, ausg. 29/12. 1931.) WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **John T. Worthington**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion wird zunächst zwischen zwei Elektroden durch ein Feld hoher Intensität geleitet, worauf

sie sich in drei Teile, W., trockenes Öl u. noch feuchtes Öl trennt. Das noch feuchte Öl wird dann in dem Schlitz zwischen zwei schirmförmigen Elektroden durch ein elektr. Feld geringerer Intensität geleitet. (A. P. 1 838 978 vom 27/12. 1927, ausg. 29/12. 1931.)  
WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **John T. Worthington**, Long Beach, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Die Emulsion wird aus einem senkrecht u. zentral in einem Behälter angeordneten Rohr durch waagerechte Düsen ausgespritzt, so daß sie eine dünne stabförmige, innere Elektrode umgibt u. diese Schichten von Rohölemulsion umgebende Schichten von bereits behandeltem Öl in den Raum zwischen den inneren Elektroden u. weiteren, die äußeren Elektroden darstellenden Metallzylindern einsaugt. (A. P. 1 838 979 vom 9/10. 1928, ausg. 29/12. 1931.)  
WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **John T. Worthington**, Long Beach und **Harold C. Eddy**, Los Angeles, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Das Verf. der A. P. 1 838 979 (vgl. vorst. Ref.) wird dahin weiter ausgebildet, daß der Strom des behandelten Öles durch schräg gestellte Prallflächen oder durch Anbringung von seitlichen Öffnungen aufweisenden Verlängerungen der Metallzylinder eine tangentielle Richtung gegen die Wandung des Behälters erhält. (A. P. 1 838 980 vom 1/4. 1929, ausg. 29/12. 1931.)  
WALTHER.

**Petroleum Rectifying Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harold C. Eddy**, Los Angeles, *Behandeln von Rohölemulsionen*. Das Gefäß, in welchem die Rohölemulsionen mit elektr. Entladungen behandelt werden, wird unter Vakuum gesetzt u. erforderlichenfalls erwärmt. (A. P. 1 847 602 vom 10/7. 1928, ausg. 1/5. 1932.)  
WALTHER.

**Soc. des Établissements Barbet**, Frankreich, *Bleibadspaltung und Destillation von Kohlenwasserstoffen*. Bei dem Verf. des Hauptpat. soll das Bleibad in eine Reihe miteinander verbundener Einzelkessel unterteilt sein, die mit einer gemeinsamen Rektifizierkolonne verbunden sind. Das Bleibad kann so auch zur Dest. von *Alkoholen* u. zur Umwandlung von *Athyl-* oder *Methylalkohol* in die entsprechenden *Aldehyde* dienen. (F. P. 39 946 vom 23/7. 1930, ausg. 19/3. 1932. Zus. zu F. P. 698 744; C. 1931. I. 3312.)  
DERSIN.

**Gray Processes Corp.**, Newark, übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago und **Harry L. Pelzer**, Highland, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die Spaltprodd. aus einer Anzahl von Dampfphasenspalтанlagen werden in einer gemeinsamen Anlage in der Dampfphase mit Absorptionsmitteln raffiniert. Nur solange aus einer der Spaltanlagen nicht die im normalen Betrieb entstehenden Spaltprodd. entweichen, werden die aus dieser Anlage kommenden Dämpfe gesondert verarbeitet. (A. P. 1 853 614 vom 14/9. 1928, ausg. 12/4. 1932.)  
WALTHER.

**Martin B. Schuster**, Joliet, übert. von: **Homer T. Darlington**, West Chester, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Das zu spaltende Öl wird mit Hilfe einer Saugpumpe in einem unten an eine Blase angesetzten Rohr nach unten bewegt, dann in eine größere Anzahl enger, das weitere Rohr konzent. umgebende Rohre verteilt, in denen es nach oben steigt, um wieder mit der Hauptmenge des Öles vereinigt zu werden. (A. P. 1 852 150 vom 25/4. 1927, ausg. 5/4. 1932.)  
WALTHER.

**Gasoline Products Co. Inc.**, Newark, übert. von: **John C. Black**, Los Angeles, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die Verbindungsrohre zwischen den einzelnen Spaltrohren u. die Enden der Spaltrohre werden durch aus Cr oder W bestehende Einsatzrohre vor Korrosion u. Koksablagerung geschützt. (A. P. 1 851 999 vom 23/3. 1927, ausg. 5/4. 1932.)  
WALTHER.

**Philipps Petroleum Co.**, Bartlesville, übert. von: **Frederick E. Frey** und **Jesse A. Guyer**, Bartlesville, *Behandeln von Kohlenwasserstoffen*. Gemische von fl. niedrigsd. KW-stoffen werden in Röhren stark erhitzt, so daß sie dann einen großen Anteil an Olefinen aufweisen. Dieses Gemisch überläßt man in einer größeren Kammer der exothermen Rk., um die Olefine in Bzl. umzuwandeln. In einer dritten Zone wird dem Gemisch ein schwereres KW-stofföl zugeführt, welches durch die in dem Gemisch noch enthaltene Wärme aufgespalten wird. (A. P. 1 847 239 vom 3/6. 1929, ausg. 1/3. 1932.)  
WALTHER.

**Doherty Research Co.**, New York, übert. von: **Henry N. Lyons**, V. St. A., *Raffination höherer, aus Crackgasen gewonnener Alkohole*. Zur Entfernung stark riechender Verunreinigungen verd. man die Alkohole, z. B. *Isopropylalkohol* oder *sek. Butylalkohol*, mit W., bis der Alkoholgeh. 20 Vol.-% beträgt, d. h. bis eine Trübung



auftritt. Dest. man nun, so geht ein Teil der Verunreinigungen vor dem Alkohol über, dann folgt der reine Alkohol u. im Rückstand bleibt der Rest der Verunreinigungen. (A. P. 1 854 801 vom 20/3. 1924, ausg. 19/4. 1932.) DERSIN.

M. H. Detrick Co., Chicago, übert. von: Louis H. Hosbein, Winnetka, *Destillieren von Erdölen*. Die zum Erhitzen des Öles dienenden Rohre sind an am Dach des Ofens angeordneten Trägern befestigt. Das Dach besteht aus durch besondere Träger gehaltenem, feuerfestem Material u. kann nach oben entfernt werden, so daß dann die Röhren frei zugänglich sind. (A. P. 1 853 056 vom 7/9. 1926, ausg. 12/4. 1932.) WALTH.

Koppers Co., übert. von: Fred Denig, Pittsburgh, *Destillation von Ölen*. Ein Teil der Öldämpfe, welche aus der auf einem Öldestillationskessel angebrachten Fraktionierkolonne entweichen, wird kondensiert, in Wärmeaustausch gebracht mit den übrigen aus der Kolonne entweichenden Dämpfen u. dann als Rückfluß oben in die Fraktionierkolonne eingeleitet. (A. P. 1 856 471 vom 3/3. 1931, ausg. 3/5. 1932.) WALT.

O. B. Englisch, Chicago und Charles F. Craig, Los Angeles, übert. von: Henry H. Moreton, Santa Monica, *Destillieren von Ölen*. Fremdstoffe enthaltende Öle fließen aus einem hochstehenden Vorratsgefäß durch eine Anzahl von Verdampfern, in denen alle unter etwa 200° siedenden Anteile verdampfen, in einen Mischer, in welchem sie mit CaSO<sub>4</sub> versetzt werden, u. dann in ein mit Rührern versehenes, erhitztes Behandlungsgefäß. Die behandelten Öle werden dann in einer Filterpresse von den festen Anteilen befreit. (A. P. 1 855 685 vom 8/10. 1928, ausg. 26/4. 1932.) WALTHER.

John J. Walter †, v. St. M. Walter, Glendale, *Rohöldestillation*. In dem Verf. vorgewärmtes u. weitgehend abdest. Öl wird in einem Kessel in dünner Schicht über Heizröhren verteilt u. bis auf einen kleinen Rückstand verdampft. Die Dämpfe werden in Röhren in einem zweiten Kessel kondensiert, wobei noch nicht so weit abdest. Öl in dünner Schicht über diese Röhren verteilt wird u. dabei teilweise verdampft. Die so entstehenden Dämpfe gelangen in in einem dritten Kessel enthaltene Röhren, wo die in ihnen enthaltene Wärme wieder ausgenutzt wird. (A. P. 1 854 086 vom 5/4. 1929, ausg. 12/4. 1932.) WALTHER.

Thomas J. Ryan, Burnett, *Destillation von Rohöl*. Das Rohöl, welches bis zu 4% W. enthalten kann, wird mit W. versetzt bis bei einem S-Geh. von weniger als 0,36% der W.-Geh. 4%<sub>0</sub>, bzw. bei einem höheren S-Geh. bis zu 20%<sub>0</sub> beträgt. Das Gemisch wird von einer Förderpumpe einem Röhrenofen zugeführt, in welchem es auf etwa 150 bis 175° erhitzt wird, um in einen Verdampfer entspannt zu werden. Der Rückstand wird in einem zweiten Röhrenofen bis auf etwa 230° erhitzt u. in einen zweiten Verdampfer eingeführt. (A. P. 1 862 942 vom 1/6. 1927, ausg. 14/6. 1932.) WA.

Rexford O. Anderson, Houston, *Destillieren von Rohölen*. Die Rohöle werden zwecks Gewinnung des Naturgasbenzins unmittelbar von den Förderröhren in eine Blase hineinversprüht, welche von senkrechten Heizröhren durchzogen u. leicht auseinandernehmbar u. zusammensetzbar ist. (A. P. 1 856 860 vom 1/11. 1927, ausg. 3/5. 1932.) WALTHER.

Texas Co., New York, übert. von: Benjamin Gallsworthy, Bayonne, *Destillieren von Rohölen oder Säureharz*. Braunkohle wird dest. bis auf eine poröse M., welche mit Säureharz oder schwer zu entwässerndem Rohöl getränkt u. dann nochmals der Dest. in einer aufrechtstehenden Retorte unterworfen wird. (A. P. 1 860 890 vom 5/10. 1923, ausg. 31/5. 1932.) WALTHER.

Texas Co., New York, übert. von: Leo P. Chebotaref, New York, *Raffination von leichten Petroleumdestillaten*. Man behandelt die in üblicher Weise mit Säure u. Alkali oder Na-Plumbitlsg. vorraffinierten KW-stoffe mit einer Lsg. von NaHCO<sub>3</sub>. Dadurch soll eine Geruchsverbesserung erzielt werden. (A. P. 1 872 679 vom 27/12. 1927, ausg. 23/8. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Josef Martin Michel, Bitterfeld), *Verfahren zur Reinigung phosphorhaltiger Mineralöle*. Verf. zum Reinigen von Mineralölen durch Behandlung mit Kupfer bei erhöhter Temp., dad. gek., daß Mineralöle, die Phosphor als solchen gel. enthalten, unter indifferenten Atmosphäre während einiger Zeit bei Temp. in der Nähe des Kp. der Öle mit Kupferpulver verrührt u. dann von dem entstandenen Kupferphosphid abgetrennt werden. (D. R. P. 558 361 Kl. 23 b vom 14/11. 1929, ausg. 12/9. 1932.) DERSIN.

Soc. Nouvelle des Mines de Saint Champ, Paris, *Verfahren zur Herstellung von raffinierten, schwefelhaltigen Ölen aus schwefelhaltigen Rohölen*, welche mittels Dest. aus bituminösen Gesteinen erhalten wurden, dad. gek., daß man diese Rohöle einer Wasserdampfdest. unterwirft, das Destillat mit Chlorkalk u. dann mit Kalk behandelt

u. das filtrierte Öl mit Zinkpulver destilliert u. allenfalls auch fraktioniert. (Oe. P. 129 322 vom 2/2. 1931, ausg. 25/7. 1932. F. Prior. 8/2. 1930. Schwz. P. 153 837 vom 2/2. 1931, ausg. 16/6. 1932. F. Prior. 8/2. 1930.)  
 ENGEROFF.

**Harry Karl Ihrig**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Der bei der Behandlung von Mineralölen mit fl.  $SO_2$  erhaltene, aus Aromaten, Hydroaromaten u. ungesätt. KW-stoffen bestehende Extrakt soll von der darin noch enthaltene Menge gesätt. aliph. KW-stoffe dadurch befreit werden, daß man zunächst durch Waschen mit W. die  $SO_2$  u. dann durch Waschen mit 85%ig.  $H_2SO_4$  die ungesätt. KW-stoffe entfernt, u. den so konz. Extrakt mit einer großen Menge fl.  $SO_2$  bei tiefer Temp., etwa 0°, behandelt. Der Extrakt wird dann mit W. gewaschen, dann mit Dampf dest. u. fraktioniert. Der aromat. Anteil soll anschließend nitriert werden. (A. P. 1 871 694 vom 15/6. 1927, ausg. 16/8. 1932.)  
 DERSIN.

**N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Haag (Erfinder: **Hyman Limburg**, Amsterdam), Holland, *Verfahren zur Herstellung von gereinigten Sulfonsäuren oder ihren Salzen* in techn. reinem Zustande aus einer wss. Lsg., in der diese Stoffe gemeinsam mit Elektrolyten vorkommen, die mit organ. Basen keine oder in W. l. Verbb. bilden, dad. gek., daß die wss. Fl. mit Propylamin, Anilin, Cyclohexylamin oder ähnlichen Aminobasen behandelt wird, die dabei abgeschiedenen Verbb. der organ. Base mit den Sulfonsäuren von der verbleibenden wss. Fl. abgetrennt u. aus diesen Verbb. die Sulfonsäuren oder ihre Salze gewonnen werden. Dazu noch 4 weitere Ansprüche. (D. R. P. 551425 Kl. 12 o vom 5/4. 1929, ausg. 2/6. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Standard Oil Development Co.**, Linden, New Jersey, übert. von: **Robert Price Russell**, V. St. A., *Herstellung von Schmierölen*. Man unterwirft unraffinierte Schweröle der Druckhydrierung in fl. Phase, indem man das Öl u.  $H_2$  durch ein beheiztes Rohr preßt u. darauf in einen mit katalyt. wirkenden Stoffen beschickten Druckkessel bei 700—870° F einführt. Die Menge des  $H_2$  wird so bemessen, daß es nicht sehr im Überschuß ist u. sich völlig in dem Öl löst. Der Druck beträgt 500—1000 at. (E. P. 376 707 vom 7/1. 1931, ausg. 11/8. 1932. A. Prior. 8/1. 1930.)  
 DERSIN.

**William V. Kidder**, La Grosse, Wisconsin, *Schmiermittel und Betriebsstoff für Verbrennungskraftmaschinen*, bestehend aus einer Suspension von kolloidalem Graphit in Motortreibstoffen. (A. P. 1 877 668 vom 16/10. 1931, ausg. 13/9. 1932.) RICHTER.

**Standard Oil Co.**, Whiting, Indiana, übert. von: **Edwin J. Bohnen**, Chicago, *Schmiermittel für automatische Backöfen*, bestehend aus einer Suspension von Graphit in geruch- u. geschmacklosen leichten KW-stoffen. (A. P. 1 877 491 vom 16/9. 1929, ausg. 13/9. 1932.)  
 RICHTER.

**Owen H. Gibson**, Portland, Indiana, *Schmier- und Konservierungsmittel für Bremsbeläge*, bestehend aus 85% Maisöl, 10% Petroleum u. 5% Klauenöl. (A. P. 1 876 910 vom 14/10. 1929, ausg. 13/9. 1932.)  
 RICHTER.

**Bound Brook Oil-less Bearing Co.**, übert. von: **Carl Claus**, Plainfield, N. J., *Selbstschmierendes Lagermetallmaterial*. Ein Gemisch von Cu-, Sn- u. Zn-Pulver, mit oder ohne Graphitzusatz, worin das Cu in erheblichem Überschuß enthalten ist, wird zu einem harten Stück verpreßt, das dann in einem geschlossenen Behälter auf 1400 bis 1500° F. 10—20 Min. lang erhitzt wird. (Can. P. 295 514 vom 28/1. 1927, ausg. 10/12. 1929.)  
 M. F. MÜLLER.

**René Deleux**, Frankreich, *Teeremulsionen*, bestehend aus Teer, Ölsäure, Carbonsäure, Ätzkali, Casein, Dextrin oder Agar-Agar, Formaldehyd, Nicotin u. W. Die Emulsionen finden für techn. Zwecke, insbesondere als Leim- u. Imprägnierungsmittel sowie als Antisepticum Verwendung. (F. P. 725 173 vom 29/9. 1931, ausg. 9/5. 1932.)  
 RICHTER.

**Standard Oil Co. of California**, San Francisco, übert. von: **William H. Hampton** und **Bruce B. Farrington**, Berkeley, *Petroleumprodukt als Holzkonservierungsmittel*. Die aus der Druckdest. oder dem Crackverf. erhaltenen Petroleumdest. werden mit alk. Laugen behandelt, um die darin enthaltenen sauren S-Verbb. zu neutralisieren. Der abgeschiedene Laugenschlamm wird zwecks Gewinnung der S-Verbb., wie Thiophenole, mit Mineralsäuren umgesetzt. Nach Trennung der wss. von der öligen Schicht wird letztere mit einer genügenden Menge Mineralöl gemischt, welches gleichzeitig als Träger für noch andere Giftmittel dient. (A. P. 1 873 582 vom 19/12. 1923, ausg. 23/8. 1932.)  
 GRÄGER.

**Andrés Juliard** und **Jules Ledrut**, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung eines Imprägnierungsmittels für Holz und ähnliche Faserstoffe*, die gegen Fäulnis geschützt werden sollen, aus einer ammoniakal. Metallsalzlsg., der ein Phenol zugesetzt ist, dad. gek., daß



der Lsg. ein Reduktionsmittel zugesetzt wird, welches mit den in der Lsg. enthaltenen Stoffen nicht reagiert. Hierfür kommt ein Sulfit, Disulfit, Hyposulfit, Hydrosulfit oder Metasulfit, insbesondere Natriumhydrosulfit, in Betracht, welches vor oder nach dem Zusatz des Phenols oder dem Phenol selbst vor seiner Einführung in die ammoniakal. Metallsalzlsg. zugesetzt werden kann. (D. R. P. 557 848 Kl. 38h vom 20/8. 1931, ausg. 29/8. 1932. Belg. Prior. 12/8. 1931.) GRÄGER.

**Alfred Nowack**, Mödling bei Wien, *Imprägnieren von Holz mit Paraffin o. dgl.* Man entfernt zunächst das W. aus dem Holz durch Erhitzen in einem organ., mit H<sub>2</sub>O nicht mischbaren Lösungsm. für das Paraffin o. dgl., scheidet durch Kondensation des Dampfes außerhalb des Kessels das W. aus u. führt hierauf in demselben Lösungsm. gel. Paraffin dem Holz zu, wobei dadurch, daß die im Tränkungskessel vorhandenen Lösungsm.-Dämpfe abgekühlt u. kondensiert werden, ein teilweises Vakuum erzeugt u. die Imprägnierung gefördert wird. Das im Kreislauf geführte Lösungsm. kann von Zeit zu Zeit von Harzen befreit werden. (Oe. P. 129 323 vom 23/2. 1931, ausg. 25/7. 1932.) SARRE.

**Gustav Schwarz G. m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Schutzüberzuges für hölzerne Luftschrauben*, dad. gek., daß die Schraube in eine Lsg. des Überzugstoffes eingetaucht u. diese Lsg. unter Druck gesetzt wird. Als Material für den Überzug dient eine Lsg. von tier. Leim unter Zusatz von Cr-Salzen. Event. werden dem Überzug harte Stoffe (Stahlspäne, Quarzsand usw.) in feiner oder gröberer Form beigemischt. (D. R. P. 552 908 Kl. 62 c vom 12/8. 1926, ausg. 18/6. 1932.) M. F. M.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Rudolf Engelhardt**, Leverkusen a. Rh., *Weberschiffchen*, bestehend aus Holz, das mit einem chlorierten, bei gewöhnlicher Temp. festen KW-stoff getränkt ist, insbesondere einem 45—60% Cl<sub>2</sub> enthaltenden mehrkernigen arom. KW-stoff, wie *Naphthalin* oder *Diphenyl*. Mit Paraffin, Montanwachs oder chlorierten KW-stoffen von niedrigem F. kann der F. der Chlorierungsprodd. eingestellt werden. (A. P. 1 832 971 vom 27/6. 1930, ausg. 24/11. 1931. D. Prior. 31/7. 1929.) SARRE.

**Universal Oil Products Comp.**, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, *Holzdestillation*. Man erhitzt ein hochsd. Petroleumöl auf Cracktemp. u. leitet es in eine mit Holz beschickte Rk.-Kammer, wodurch das Holz verkohlt wird. Die Dest.-Prodd. gehen zu einem Dephlegmator, aus dem die leichten Destillate des Holzes u. des Öles zu einem Kühler entweichen, während die Rückflußkondensate zu dem Aufheizler zurückgehen. (A. P. 1 859 292 vom 19/3. 1926, ausg. 24/5. 1932.) DERSIN.

**Rudolf Pawlikowski**, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Brennstoffen für Brennkraftmaschinen*, dad. gek., daß man das Brennstoffpulver durch Vorerhitzen, gegebenenfalls mit Hilfe der Abgase der Brennpulvermaschine, aktiviert. Die Aktivierung kann durch Einw. stiller Entladungen in einem COTTRELL-App. erfolgen, auch kann man die Kohle einer Voroxydation in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre unterwerfen, oder durch Tränken mit Nitraten, Chloraten oder Superoxyden vorbehandeln. Auch kann man die Brennkraftmaschinen mit Brennpulver im Überschuß beschicken u. das beim Durchgang nicht verbranntes Pulver in aktivierter Form aus dem Auspuff wiedergewinnen. Als Brennstaub ist *Schwelkokpulver* besonders geeignet. (D. R. P. 560 074 Kl. 46 d vom 7/2. 1931, ausg. 28/9. 1932.) DERSIN.

**Alfred Vigna Rutzebeck**, Södertörnsvägen, *Brennstoff*. Zusatz von 2—10% entwässertem Äthylalkohol zu den in Motoren zu verbrennenden mittleren oder schweren Kohlenwasserstoffölen. (E. P. 375 525 vom 6/6. 1931, ausg. 21/7. 1932.) VAN DER WERTH.

**Ernst Angelsky**, Bochum, *Verfahren zur Erhöhung der Kompressionsfestigkeit von Motortreibmitteln* durch Zusatz arom. Amine, dad. gek., daß den Motortreibmitteln das benzinflösl. Gemisch von arom. Aminen zugesetzt wird, das durch direktes Behandeln der auf den Zechen anfallenden Mischbenzole in an sich bekannter Weise gewonnen wird. — Die Benzole sollen nitrirt u. sodann zu Aminen reduziert werden. Die Anilinhomologen wirken bei der Auflösung in Bzn. als Lösungsvermittler zwischen dem Anilin u. Benzin. (D. R. P. 500 179 Kl. 23b vom 22/1. 1929, ausg. 26/8. 1932.) DERSIN.

**Robert Bosch Akt.-Ges.**, Stuttgart, *Reinigungsmittel zum Entfernen von Kohlerückständen*, insbesondere an Zündkerzen u. Zylindern von Brennkraftmaschinen, dad. gek., daß es aus 20—30% Aceton, 20—30% Trichloräthylen, 2—10% Amylacetat, 30—50% Schwerbenzinen, wie Terpentinersatz u. bis etwa 5% Campher besteht.

Evtl. werden noch Zusätze von nicht verseifbaren Wachsen, wie Paraffin oder Ceresin, gemacht. (D. R. P. 560 269 Kl. 46c vom 7/6. 1931, ausg. 30/9. 1932.) M. F. MÜ.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

**Albert Schmidt**, *Die Theorie des Verdichtungsstoßes in Gasen und der Detonationswelle*. Vf. behandelt die Theorie der Verdichtungsstoßwelle, befaßt sich mit den Anwendungen der hydrodynam. Vorstellungen auf den Vorgang der Detonation in gasförmigen u. festen oder fl. Explosivstoffen (Theorie der Detonationswelle) u. zeigt an prakt. Beispielen, wie die Theorie des Verdichtungsstoßes für die besonders vom Standpunkt der Unfallverhütung aus bedeutsame Schätzung der Fernwrkg. von Detonationen angewandt werden kann. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 27. 145—49. 184—88. 225—28. 264—67. 299—302. Sept. 1932. Berlin, Chem. Techn. Reichsanstalt.) F. BECKER.

**D. B. Gawthrop**, *Die Photographie der die Detonation auf eine Sprengstoffladung übertragenden Welle*. Der Vorgang der Übertragung der Detonation eines Sprengstoffs auf eine davon räumlich getrennte Ladung wird an Hand von Schlierenbildern verfolgt. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 145. 285—87. 12/8. 1932. Pittsburgh, Pa.) F. BECKER.

**K. Niederer**, *Über die Gasbildung bei der Herstellung von Trinitrotoluol*. Die bei der Nitrierung entstehenden Gase werden, besonders im Hinblick auf das Vorhandensein nicht wieder gewinnbarer Red.-Prodd. der HNO<sub>3</sub>, untersucht. Die Trennung der verschiedenen Stickoxyde voneinander sowie von CO u. CO<sub>2</sub> gelingt durch Kondensation mit fl. Luft u. fraktionierte Dest. Die in einem gasdichten Apparat vorgenommenen Nitrierverss. zeigten, daß bei der Bldg. von Dinitrotoluol aus o-Mononitrotoluol ein Verlust von HNO<sub>3</sub> infolge zu weitgehender Red. nicht auftritt. Bei der Weinternitrierung zu Trinitrotoluol setzt bei Temp. von 75° ab eine mit steigender Temp. stärker werdende Gasentw. ein, die wahrscheinlich auf eine Oxydation von Dinitrotoluol zurückzuführen ist. Es entstehen neben wenig N<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>O CO u. CO<sub>2</sub>, deren Menge u. Verhältnis von Temp. u. Rk.-Dauer abhängen. Die Unters. der Denitrierungsgase von aus der Trinitrotoluolfabrikation stammenden Abfallsäuren ergab die Ggw. von N<sub>2</sub>O. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 27. 217—22. Juli 1932.) F. BECKER.

**Ph. Naoum**, *Die Bedeutung der Bleiblockausbauchung nach Trauzl. (Einfluß verschiedener Eigenschaften des Sprengstoffes wie spezifischer Energie, Dichte und Detonationsgeschwindigkeit auf das Ergebnis)*. Aus systemat. Verss., die an Hand zahlreicher Tabellen erläutert werden, wird gefolgert, daß die Bleiblockausbauchung bei Beziehung auf eine bestimmte mittlere Ausbauchung dem spezif. Druck der Sprengstoffe proportional ist, sofern eine Sensibilitätsverringerung der Sprengstoffe durch Kompression vermieden wird. Der Quotient spezif. Druck: Ausbauchung wird von der Detonationsgeschwindigkeit nur wenig beeinflußt. Für eine längere Reihe von Sprengstoffen wird dieser Quotient zu  $22^{+2,4}_{-1,2}$  gefunden. Die D. des Sprengstoffes hat keinen Einfluß auf die Größe der Bleiblockausbauchung. Diese wird zwar bei Kompression krystallin. Sprengstoffe herabgesetzt, jedoch ist dieser Einfluß bei hochsensiblen Sprengstoffen nur gering u. beruht auf einer Verminderung der Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung. Diese Wrkg. kann ganz oder bis zu einem gewissen Umfang durch geringfügige Verstärkung des Einschlusses wieder aufgehoben werden. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 27. 181—84. 229—32. 267—71. Aug. 1932.) F. BECKER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von kein Mündungsfeuer verursachendem Pulver*. Zum Ref. über F. P. 716 429; C. 1932. I. 3253 wird noch nachgetragen, daß der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz bis zu 50% betragen kann, wenn dieses Salz in in kolloidem Zustand befindlicher Nitrocellulose fein verteilt ist. (E. P. 360 950 vom 9/8. 1930, ausg. 10/12. 1931.) EBEN.

**Akt.-Ges. Lignose**, Berlin, *Verpackung für Sprengkapseln*, dad. gek., daß zwischen Innen- u. Außenkiste eine Füllung von Salzen, wie z. B. Chloriden, Oxalaten, Silicaten oder sonstigen anorgan. Salzen oder Salzgemischen, die durch ihre Schmelz- oder Verdampfungswärme die Explosionstemp. erniedrigen, eingebracht ist. Hierdurch wird die Möglichkeit gegeben, nicht nur die Übertragung etwa explodierender Sprengkapseln auf den Sprengstoff bei gemeinsamem Transport beider zu verhindern, sondern auch im Gegensatz zur Holzmehlfüllung den Zwischenraum zwischen Außen- u. Innen-



kiste bedeutend zu verringern. (D. R. P. 558 936 Kl. 78 e vom 23/8. 1931, ausg. 13/9. 1932.)

EBEN.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**K. H. Gustavson**, *Dilatometrische Messungen der Proteinhydratation*. Vf. behandelt die prinzipiellen Irrtümer u. die method. Ungenauigkeiten der von THEIS u. Mitarbeiter ausgeführten Arbeiten über die Hydratation der Gelatine u. Rohhaut (C. 1930. I. 1881). Die hierbei gefundenen Dilatationen bei verschiedenen  $p_H$ -Werten erklären sich hauptsächlich aus der Entladung von  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen durch die ampholyt. Eiweißkörper, zum Teil auch aus Vers.-Fehlern, haben aber zu der vom  $p_H$  unabhängigen wirklichen Hydratation der Proteine keine Beziehung. Vf. stützt sich bei seiner Kritik auf zahlreiche Arbeiten, namentlich die von WEBER (C. 1929. I. 2786), u. errechnet in einem Beispiel aus den THEISSchen Werten für die Dilatation von Gelatine ungefähr den Betrag der Vol.-Zunahme, die infolge des Verschwindens von hochhydratisierten  $H^+$ -Ionen bei Verschiebung des  $p_H$  von 2 auf 5 nach WEBER zu erwarten ist. In einer Anmerkung nimmt Vf. zu den letzten Abhandlungen von THEIS u. Mitarbeiter (vgl. z. B. C. 1932. I. 169) krit. Stellung. (Ind. engin. Chem. 23. 1298—1300. Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 27. 40—50. Febr. 1932.) SELIGSBERGER.

**Max Bergmann** und **Georgi Pojarlieff**, *Über das Verhalten der nativen Lederhaut gegen Pankreatin*. Vff. untersuchten den Einfluß vorherigen Weichens auf die Verdauung von Spaltkollagen durch Pankreatin in Abwesenheit von Neutralsalz. Sie fanden hierbei, daß unter den verschiedensten Vers.-Bedingungen bzgl. Temp., Konz. Vers.-Dauer die in Lsg. gebrachten Hautsubstanzmengen durch das Weichen nur dann gesteigert werden, wenn man beim Weichen das Spaltkollagen mechan. durchknetet u. das Weichwasser für den Verdauungsvers. mitverwendet. Unterläßt man die mechan. Behandlung, so wird auch bei Mitverwendung des Weichwasser für den Verdauungsvers. weniger Hautsubstanz gel. als bei Anwendung luftgetrocknenen Spaltkollagens. Demnach scheint der Quellungs Vorgang mit W. u. derjenige mit Salzlsgg. bei der pankreat. Verdauung des Kollagens in verschiedener Weise zu wirken. Vff. zeigen ferner, daß die Wirksamkeit einer einmaligen Pankreatingabe in einem mehr-tägigen Verdauungsvers. bei 40° am gleichen Kollagenstück nicht etwa gehemmt wird, sondern am 2. Tage sogar eine deutliche Steigerung erfährt. Kam jedoch die Fermentlsg. erst nach 1-tägiger Aufbewahrung mit Kollagen in Berührung, so war ihre Wrkg. herabgesetzt. (Biochem. Ztschr. 249. 1—6. Collegium 1932. 608—12. Aug. Dresden, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Lederforschung.) SELIGSBERGER.

**A. Deforge**, *Die Chemie des Äscherns. Die Hydrolyse im Kalkäschcher*. (Vgl. C. 1932. II. 2003.) Zusammenfassung der Arbeiten über die Hydrolyse in reinem Kalkäschcher u. den Einfluß von Zusätzen zum Kalkäschcher, sowie über die Einw. des Kalkäschchers auf das Cystin. Zum Schluß bespricht Vf. die Arbeiten über den Einfluß der Vorbehandlung der Häute auf die Hydrolyse der Häute im Äschcher. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1932. 217—25. 21/8. 1932.) MECKE.

**A. Deforge**, *Die Schwellung und Hydratation im Kalkäschcher*. Beschreibung der Arbeiten über die Schwellung von Proteinen u. Haut, sowie Zusammenfassung der Arbeiten von THEIS über die Hydratation von Haut. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1932. 247—52. 18/9. 1932.) MECKE.

**G. Baggini** und **B. Avenati-Bassi**, *Der Einfluß des Kalkäschchers auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von schweren Ledern*. Zur Prüfung der Frage, welchen Einfluß die alkal. Hydratation der Haut in der Wasserwerkstatt (d. h. der Äschcherprozeß) auf die Eigg. von schwerem Leder hat, führen Vff. Vergleichsverss. durch. Die eine Kernhälfte einer frischen Ochsenhaut wurde wie üblich, mit Kalk-Natriumsulfid geäschert, enthaart, gewaschen, entfleischt u. mit 0,5%<sub>ig</sub>. HCl entkalkt. Die andere Kernhälfte wurde entfleischt u. gewaschen, jedoch nicht geäschert. Beide Hälften wurden dann auf gleiche Weise gegerbt. Bestst. der Gelatinierungstemp. ergeben, daß der Gerbprozeß bei der geäscherten Hälfte viel rascher verläuft als bei der ungeäscherten, da der Gerbstoff bei letzterer nur von der Fleischseite eindringt. Nach beendigter Gerbung wurde von der nicht geäscherten Hälfte das Haar entfernt. Aus den Ergebnissen der chem. u. physikal. Unters. beider Leder schließen Vff., daß die auf den Kalkäschcher zurückzuführende Hydratation u. Schwellung wohl ein schweres u. gut gegerbtes Leder gibt, dessen Widerstandsfähigkeit jedoch geringer ist als die des nicht geäscherten Leders, das, da es infolge seiner nur geringen natürlichen Hydratation weniger Gerbstoff aufnimmt, elast., im Gewicht leichter u. in der Faser dichter ist

(Mikrophotographien). (Boll. R. Staz. Industria Pelli 10. 162—72. Mai 1932. Turin.) GIERTH.

**P. Huc**, *Beitrag über das Schwitzen von exotischen Schaffellen*. Ausführliche Darst. über die Technik des Enthaarens durch Schwitzen in Mazamet. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1932. 173—74. 211—12. 231—32. Mazamet.) MECKE.

**Josef Al. Sagoschen**, *Das Bleichen pflanzlich gegerbter Leder*. (Gerber 58. 83—85. 89—90. 10/8. 1932. — C. 1932. II. 1573.) SELIGSBERGER.

**Fritz Stather und Hermann Sluyter**, *Über das Hart- und Brüchigwerden von Schuhoberleder beim Tragen am Schuh*. Um die Einflüsse des Fußschweißes u. der Einlagerung von organ. u. anorgan. Substanzen, insbesondere von Fe-Verb. auf die Reißfestigkeit, Dehnbarkeit, Knitterfestigkeit u. Nabendehnbarkeit festzustellen, haben Vff. an pflanzlichem u. chromgaren Schuhoberleder Unterss. durchgeführt. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Fußausdünstungen u. Einlagerungen mehr oder weniger zu einem Hart- u. Brüchigwerden des Leders führen. Das Hart- u. Brüchigwerden äußert sich hauptsächlich in einer starken Herabsetzung der Dehnbarkeit des Nabens, die zum Brechen der empfindlichen Nabenschicht führt. Chromleder erweist sich im allgemeinen weniger empfindlich als vegetabil. Leder. (Ledertechn. Rdsch. 24. 49—55. Mai 1932. Freiberg i. S., Dtsche Vers.-Anstalt f. Lederind.) GIE.

**John Arthur Wilson**, *Ein Verfahren zur Erhöhung der Qualität und Einheitslichkeit von Chromoberleder*. Die Vorzüge einer Red. von Bichromat mittels komprimiertem SO<sub>2</sub> zwecks Herst. von Cr-Brühen werden geschildert. (Hide and Leather 84. Nr. 7. 13. 26. 13/8. 1932.) SELIGSBERGER.

**G. Baldracco**, *Statistische und analytische Angaben über Kastaniextrakte*. Über statist. Angaben vgl. Original. Im Jahre 1928 enthielten die fl. Extrakte durchschnittlich 30,18% Gerbstoff (Filtermethode); 1931 war der Jahresdurchschnitt auf 32,5% gestiegen. Bei den festen Extrakten lag der Gerbstoffgeh. vor 1929 bei keinem Extrakt über 70%; nach 1929 wurden bei 8,66% der untersuchten Extrakte 70—75% Gerbstoff u. bei weiteren 1,89% sogar über 75% Gerbstoff festgestellt. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 10. 130—42. Mai 1932. Turin.) GIERTH.

**T. Oberlander**, *Eine Untersuchung über die Behandlung von Gerbereiabwässern*. Vf. erzielte bzgl. Farbaufhellung u. Nd.-Bldg. in den Abwässern einer Lohgerberei die besten Erfolge durch folgendes Verf.: 1. Die Sodableiche wird mit Äscherschlamm u. -brühe sowie so viel Säurebleiche versetzt, daß ihr p<sub>H</sub> nicht unter 11 sinkt. Der entstehende Nd. setzt sich rasch ab. 2. Bei den gebrauchten Gerbbrühen bewährte sich am besten ein Vermischen mit Äscherschlamm u. CaO, wobei eine evtl. Zugabe von Abwasser der Säurebleiche bei p<sub>H</sub> > 10 nichts schadet. Nach Filtration wird der Schlammkuchen verbrannt u. dient nun weiterhin statt des CaO zur Ausfällung der gebrauchten Gerbbrühen. Die Filtrate von 1. u. 2. werden mit dem übrigen Abwasser der W.-Werkstatt vereinigt, mit CO<sub>2</sub> behandelt u. filtriert. Hierauf erreicht die Entfärbung ca. 94% u. die Abwässer können dem Flußlauf zugeleitet werden. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 27. 393—402. Sept. 1932.) SELIGSBERGER.

**M. C. Lamb und J. A. Gilman**, *Bemerkung über die Lösung von Chlorophyll durch Cellulose-Lösungs- und -Verdünnungsmittel*. Durch Cellulosefinische wurden auf sumachgegerbten Skivern grüne Verfärbungen hervorgerufen; diese sind nach Unterss. der Vff. auf die Lsg. des im Sumach enthaltenen Chlorophylls durch das Lösungs- u. Verdünnungsmittel zurückzuführen. Besonders groß ist anscheinend die Gefahr bei Gerbung mit frisch gerntetem Sumach, bei Zurichtung unmittelbar nach der Gerbung u. bei Verwendung langsam trocknender Finische. Die Flecken konnten auch künstlich durch Chlorophyll-Lsg. hervorgebracht werden. Sie verschwinden im Licht einer Hg-Lampe nach 1/2 Stde. ohne wieder zu erscheinen. (Leather World 24. 708—09. 15/9. 1932.) SELIGSBERGER.

**Georges Génin**, *Das gleichmäßige Färben von Leder*. Vf. empfiehlt die Apparatur von LAMB, weil man mit derselben die Temp. des Färbbades sehr leicht regulieren kann. Dies ist sehr wichtig für die Ausfärbung. Ferner weist Vf. auf die Beachtung des p<sub>H</sub> beim Färben hin. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1932. 256—59. 18/9.) MECKE.

**D. Woodroffe**, *Fortschritte in der Erlangung gleichmäßiger Lederfärbung*. Vf. schildert die Vorzüge des Lederfärbens in der heizbaren Haspel von LAMB u. im modernen Walkfaß mit besonderen techn. Verbesserungen. Anschließend bespricht er die Bedeutung einer richtig bemessenen W.-Menge für das Lederfärben. (Chem. Age 26. Nr. 672. Dyestuffs Suppl. 27—28. 14/5. 1932.) SELIGSBERGER.



**G. A. Bravo und F. Baldracco**, *Über die Verbindung von Kollagen mit Farbstoffen*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 1403.) Vff. dehnen ihre Unters. nunmehr auf saure Farbstoffe aus, die auf das Hautpulver in essigsaurer Lsg. zur Einw. kommen. Mit Hilfe der von PROCTER u. WILSON (vgl. C. 1916. II. 401) aufgestellten Gleichung für das Gleichgewicht zwischen Proteinen u. Säuren errechnen Vff., wieviel Farbstoff vom Hautpulver chem. gebunden wird. Obschon im Vergleich zur Unters. mit direkten Farbstoffen diese Unters. durch die Essigsäure, die annähernd zur maximalen Schwellung des Proteins führt, kompliziert ist, schließt Vff. auch hier auf eine chem. Verb. zwischen Farbstoff u. Protein. Das Verbindungsgewicht des Kollagens ist unter den sauren Bedingungen etwa 1104. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 10. 143—54. Mai 1932. Turin.)

GIERTH.

**D. Woodroffe**, *Das Färben von Handschuhleder*. Für alaugares Leder eignen sich neben einigen natürlichen Farbstoffen besonders auch neuere Farbstofftypen, die Cr-Salze darstellen (Neolan, Erganon, Palatin u. Eriochrom); Anweisungen zu ihrem Gebrauch werden gegeben. (Chem. Age 26. 545. 11/6. 1932. Northampton Techn. Coll.)

SELIGSBERGER.

—, *Anweisung zum Färben vegetabilischer Velourleder*. Vegetabil. Velourleder werden fast ausschließlich mit sauren Farbstoffen gefärbt. Es wird empfohlen, der Farbstofflg. zur besseren Durchdringung des Leders gegebenenfalls NH<sub>3</sub> zuzusetzen. Nach vollständiger Durchdringung mit Farbstoff sind die Leder mit verd. Ameisen- oder Essigsäure zu behandeln. (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.). 1932. 74. 20/3.) GIERTH.

**M. C. Lamb**, *Das Verblässen gefärbter Leder*. Vortrag. Das Verblässen gefärbter Leder ist vom Charakter u. der Stärke des Lichtes, dem sie ausgesetzt sind, ferner von der Temp. u. Feuchtigkeit sowie von der Farbtiefe des Leders abhängig. In der anschließenden längeren Aussprache werden Einzelfragen der Lederfärberei u. -zurichtung erörtert. (Leather World 24. 614—19. 11/8. 1932.)

SELIGSBERGER.

**F. E. Humphreys**, *Dermatitis und Leder*. Allgemein gehaltene Darlegungen, in denen Vf. bzgl. der Entstehung von Dermatitis durch Leder zu dem Schluß kommt, daß diese Erscheinung ebenso wie ähnliche Hautreizungen durch andere Stoffe auf persönliche Idiosynkrasie beruht. (Leather World 24. 610—12. 11/8. 1932. Brit. Leath. Manuf. Res. Assoc.)

SELIGSBERGER.

**Fritz Stather**, *Die Beurteilung pflanzlich gegerbten Leders auf Grund seiner chemischen und physikalischen Analyse*. Zusammenfassender Vortrag über die verschiedenen Methoden der Lederanalyse u. ihre Bedeutung für den Qualitätsbegriff. (Leder techn. Rdsh. 24. 85—90. 98—101. Sept. 1932. Freiberg, Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.)

SELIGSBERGER.

**F. English**, *Bestimmung von Stand und Sprung an Leder*. Beschreibung eines App., mit dessen Hilfe man durch Zusammendrücken u. Entlasten den Stand u. den Sprung von Leder messen kann. (Collegium 1931. 201—16. Frankfurt-Niederrad, J. H. EPSTEIN Akt.-Ges.)

SCHÜNFELD.

**H. Prien**, *Lederfettung, Fettungswert und Weichmachungseffekt*. Vf. erläutert den Begriff des Fettungswertes u. zeigt an Beispielen die Schwierigkeit, ihn auch nur im Sinn von Relativwerten maßstäblich zu erfassen. Dies wird auch nicht durch den App. von ENGLISH (vgl. vorst. Ref.) erreicht, da Stand u. Sprung des Leders keinen Schluß auf Fettungswert der verwendeten Prodd. zulassen. Auch der Weichmachungseffekt ist nur der subjektiven Bewertung zugänglich. (Collegium 1932. 580—87.) SELIGS.

**O. Gerngross und H. Herfeld**, *Über Säureflockungserscheinungen in pflanzlichen Gerbstoffauszügen*. Vff. ermittelten durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zu den analysenstarken Lsgg. der wichtigsten techn. verwendeten Gerbstoffe zwischen p<sub>H</sub> = 7—1 bei den kondensierten Systemen (mit Ausnahme der Mimosenrinde) innerhalb der Beobachtungszeit von 1/2 Stde. charakterist. Flockungspunkte, die in diesem Bereich unabhängig von der verwendeten Mineralsäure lediglich eine Funktion des p<sub>H</sub> sind. Bei den Gerbstoffen hydrolysierbaren Systems treten überhaupt keine Flockungen auf. Weitere Aciditätssteigerung über p<sub>H</sub> = 1 ruft bei den kondensierten Gerbstoffen erneute Flockungen hervor gegenüber keiner oder nur geringer Koagulation der hydrolysierbaren Gerbstoffe. Die bei geringer Aciditätserhöhung geflochtenen Fraktionen sind schwerer in neutralem H<sub>2</sub>O peptisierbar, als die bei größerer Acidität gefällten. Eine durch Säure hervorgerufene hydrolyt. Spaltung der Gerbstoffe tritt bis p<sub>H</sub> = 1 offenbar nicht ein, während die späteren Fraktionen vielleicht zum Teil Hydrolysenprodd. sein können. In höheren Brühenkonz. nimmt die Säureflockbarkeit infolge abnehmender Dispersität der Teilchen zu. Organ. Säuren verhalten sich

bei der Säurefällung anders als die anorgan. bei gleichem pH-Wert. Sie üben einen peptisierenden Einfluß aus, wodurch die flockende Wrkg. der H-Ionen aufgehoben wird. Säureanionen mit steigender Länge der Kette des Säureradikals wirken in zunehmendem Maße aufladend u. sind dadurch Ursache einer Aufladungspeptisation. Die Alterung der Gerbbrühen bewirkt bei den kondensierten Gerbstoffen eine dauernde Zunahme der durch Säure koagulierbaren Gerbstoffanteile im Gegensatz zu den hydrolysierbaren. Die durch mechan. Klärung gereinigten u. die sulfitierten Extrakte verhalten sich bei der Säureflockung anders als unbehandelte. Sie sind schwerer flockbar. Sulfitablauge ist der Säureflockung gegenüber sehr stabil. Darum vermindert ein Zusatz von Sulfitablauge zu pflanzlichen Gerbstoffen ihre Säureflockbarkeit. (Collegium 1932. 679—709. Sept. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) MECKE.

**O. Gerngross und H. Herfeld**, Bericht über die Gemeinschaftsarbeit der Kommission für qualitative Gerbstoffanalyse. Sulfitcelluloseablaugenachweis mittels der Anilin-Salzsäure-, der Cinchonin- und der Quarzlampe Reaktion. (Vgl. C. 1932. II. 1262.) Von 12 Mitgliedern der Kommission wurden 18 Quebracho- u. Eichenholzextrakte untersucht, u. zwar reine, ferner mit wechselnden Mengen (4—10%) Sulfitablauge versetzte, faule Holzsubstanz enthaltende, ferner bei Abwesenheit u. Ggw. von Holzstaub schwach u. stark sulfitierte, endlich Fichtenrindenextrakt enthaltende Auszüge. Ausgeführt wurden: 1. die Anilinsalzsäurerk. nach PROCTER HIRST u. in abgeänderter Form nach GERNGROSS-HERFELD; 2. die Cinchoninrk. nach APPELIUS-SCHMIDT u. in der abgeänderten Form nach F. MÜLLER; 3. 2 neue von MEUNIER angegebene Ausführungsformen der Fluoreszenzprobe. Bei einer Punktbewertung ergeben sich folgende Werte: 1. Anilin-Salzsäurerk. nach GERNGROSS-HERFELD 91,7% richtige Befunde gegenüber 78,2% nach der alten Methode; 2. Cinchoninrk. nach F. MÜLLER 87% gegenüber 88,9% nach der alten Methode; 3. Fluoreszenzprobe 69,7% bzw. 61,7% richtige Befunde. Die Anilin-Salzsäurerk. nach GERNGROSS-HERFELD schaltet den Huminsäurefehler aus. Dabei ist allerdings die Rk.-Schärfe auf einen Mindestgeh. von 4—5% Sulfitablauge verringert. Die neue Ausführungsform der Cinchoninrk. unterdrückt den Sulfittierungsfehler. Dabei ist die Rk.-Schärfe auf 6—7% Sulfitablauge vermindert. Die Fluoreszenzprobe ist nicht zu empfehlen wegen Unsicherheit u. Beeinflussung durch faule Holzsubstanz, ferner durch das Violettin der Fichtenrinde u. teilweise auch durch starke Sulfittierung. (Collegium 1932. 710—23. Sept. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) MECKE.

**O. Gerngross und H. Herfeld**, Notiz über den Einfluß von Kochungsart und Reinigung der Sulfitcelluloseablaugen auf ihren Nachweis in pflanzlichen Gerbstoffauszügen. (Vgl. C. 1932. II. 1262.) Vff. finden, daß kein sonderlicher Einfluß der Vorbehandlung der Sulfitablaugen auf die Reaktionsschwelle der Nachweismethoden besteht. (Collegium 1932. 723—25. Sept. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) MECKE.

**Robert Wintgen, Köln-Bayenthal und Egon Vogt, Köln-Lindenthal**, Verfahren zum Gerben von Fellen und Häuten. Zu dem Ref. nach F. P. 676 272; C. 1930. II. 1180 ist nachzutragen, daß sich außer Cr-Leder in derselben Weise auch hochwertige Al- u. Fe-Leder gewinnen lassen. Folgende Beispiele für die Herst. von Fe-Leder sind angegeben: Blößen werden im Schüttelfaß 4 Stdn. mit einer konz. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. geschüttelt, an Latten befestigt, in der Gaskammer mit NH<sub>3</sub>-Gas bis zur Durchgerbung behandelt, im Schüttelfaß gewaschen u. zugerichtet. — Gepickelte Rindsblöße wird 4 Stdn. in einer 10%ig. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. gewalkt, mit H<sub>2</sub>S-Gas bis zur Durchgerbung behandelt, gewässert, gefettet u. zugerichtet. — Die gepickelte u. mit konz. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. durchtränkte Rindsblöße kann auch mit einem Gemisch von gasförmigen NH<sub>3</sub>- u. H<sub>2</sub>S durchgerbt werden. (D. R. P. 560 018 Kl. 28 a vom 8/6. 1928, ausg. 27/9. 1932.) SCHOTTL.

**United Shoe Machinery Corp., V. St. A., Verfahren zur Herstellung chromgrauer Leder**. Die nach dem Pickel entfleischten Hautblößen werden im Faß gleichzeitig gegerbt u. gefärbt. Bei der Verwendung von sauren Farbstoffen werden die Blößen zunächst mit einem Gemisch gleicher Mengen von Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das in einem Beutel aus Wachspapier sich befindet u. so ins Faß gegeben wird, behandelt. Gleichzeitig gibt man den in einem Beutel befindlichen Farbstoff in das Faß u. bewegt ca. 1/2 Stde. Nach einem Zusatz von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden die durchgegerbten Felle nach dem Auswaschen mit W. auf einer Tragfläche ausgebreitet u. so getrocknet. Bei der Verwendung bas. Anilinfarben wird der Farbstoff erst nach der Einw. des Red.-Mittels zugesetzt. (F. P. 730 360 vom 23/1. 1932, ausg. 11/8. 1932, A. Prior. 24/10. 1931.) SEIZ.



**Peter A. Blatz**, Westorer Hills, Delaware, V. St. A., *Verfahren zur Lagerung mineralgarer Leder vor der Färbung*. Die aus der Chromgerbung kommenden Häute werden, bis sie zur Färbung benötigt werden, in Behältern mit W. bei Temp. von 2—7° stapelweise gelagert, um so ein Austrocknen der Leder zu verhindern. Zweckmäßig verwendet man eine Reihe von Behältern, in denen Kühlrohre eingebaut sind, die eine konstante Kühlung der Bäder auf 2—7° ermöglichen. (A. P. 1877 119 vom 29/3. 1930, ausg. 13/9. 1932.) SEIZ.

**Otto Röhm**, Darmstadt, *Fettprodukt für die Glacélederherstellung*. Zu dem Ref. nach E. P. 337 524; C. 1931. I. 1224 ist folgendes nachzutragen: Als Öle für die Emulsionen eignen sich *Klauenöl*, *Tran* oder *Olivenöl*, als Emulgatoren außer Gummi arabicum auch *Traganth* oder *Leim* u., besonders vorteilhaft, *Methylcellulose*. An Stelle von Glycerinphosphorsäure oder deren Salzen kann man *Glykolphosphorsäure* oder ein entsprechendes *Salz*, jedoch in einer um je 15% geringeren Menge verwenden. (D. R. P. 560 054 Kl. 28 a vom 7/12. 1928, ausg. 28/9. 1932.) SCHOTTLÄNDER.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**Alfons Tede**, *Kitte und Klebstoffe*. Übersicht u. Herst.-Vorschriften. (Seifensieder-Ztg. 59. 9. 50 Seiten bis 484. 27/7. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Einiges über die Herstellung von Leim und Gelatine*. Beschreibung verschiedener Systeme für die Abkühlung, für das Erstarrenlassen u. für das Trocknen der aus der Leim gebenden Substanz gewonnenen Leim- bzw. Gelatinesg. (Farben-Ztg. 37. 1651—52. 27/8. 1932.) BACH.

**M. Briefer** und **J. H. Cohen**, *Eine neue Kurve für das thermische Verhalten von Gelatine*. Gelatinesgg., hergestellt aus verschiedenen Gelatinesorten, werden 7 Stdn. lang bei verschiedenen Temp. (von 5—35°) behandelt. Die Gallertfestigkeit wird nach diesen verschiedenen therm. Vorbehandlungen bestimmt. Es ergeben sich für die verschiedenen Gelatinesorten unabhängig von deren Provenienz sehr ähnliche Testkurven, die alle ihr Maximum bei 20°, ihr Minima bei 5 und 35° Vorbehandlung zeigten. Bei 20° Vorbehandlung erscheint demnach die größte Widerstandsfähigkeit gegen Gallertfestigkeitsverluste, was als therm. Charakteristikum gewertet wird. Mischungen von Gelatine, Milch u. Zucker etc. (ice cream-Mischung) zeigen ein ähnliches therm. Verh. wie reine Gelatinesgg. (Ind. engin. Chem. 24. 892—94. Aug. 1932. Woburn, Mass.) BA.

**T. Ekholm**, *Eine Methode zur Bestimmung der Leimungsfähigkeit des Albumins*. Der Vf. hat eine Methode, bei welcher die Leimungsfähigkeit so gemessen wird, daß die Menge des in einer bestimmten Zeit bei 120° koagulierten Albumins bestimmt wird, ausprobiert. Die Wasserlöslichkeit hat nur eine sekundäre Bedeutung für die Leimungsfähigkeit. (Suomen Kemistilehti 4. 123—25. 15/12. 1931. Jyväskylä.) ROUT.

**I. F. Laucks Inc.**, übert. von: **Harry P. Banks** und **Glenn Davidson**, Seattle, V. St. A., *Kalleim*, bestehend aus einem Gemisch von *Milchcasein* u. *Soyabohnenmehl* mit den üblichen Zusätzen zum Aufschluß der Eiweißstoffe. — Z. B. besteht der Leim aus einem Gemisch von 150 Teilen *Soyabohnenmehl*, 50 Teilen grobem *Milchcasein*, 90 Teilen MgO, 30 Teilen NaOH u. 20 Teilen Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, oder von 80 Teilen feinem *Milchcasein*, 20 Teilen *Soyabohnenmehl*, 15 Teilen CaO u. 12 Teilen NaF nebst dem notwendigen W. bis zur gewünschten Konsistenz. Das Soyabohnenmehl kann vor der Verwendung schwach erhitzt werden. Das sich nur zum Teil lösende Soyabohnenmehl, an dessen Stelle auch ein anderes Protein enthaltendes Mehl verwendet werden kann, dient vornehmlich zur Regelung der Konsistenz des Leimes. (A. P. 1 835 689 vom 10/8. 1925, ausg. 8/12. 1931.) SARRE.

**Lawrence Bradshaw**, Bainbridge, V. St. A., *Zerstören von Schaum beim Anrühren von Kalleim*. Der beim Anrühren von länger gelagerten Eiweißleimen, insbesondere von *Caseinkalleim* mit W. sonst entstehende Schaum kann durch geringen Zusatz von einem fl. chlorierten aliph. KW-stoff, insbesondere *CCl<sub>4</sub>* oder *Athylendichlorid*, oder durch einen Zusatz von einer öligen Substanz, wie *Petroleum* oder einem ähnlichen Erdöldestillat, oder von *Cedern*-, *Baumwollsamens*-, *Erdnuß*-, *Cocosnuß*- oder auch *Leinöl*, gegebenenfalls unter Zusatz von einem Phenol, wie *Phenol*, *Kresol* oder auch *Na-Phenolat* oder *Kresolat*, zu dem zum Anrühren bestimmten W. verhindert werden. Z. B. setzt man dem W. 1—4% *CCl<sub>4</sub>* u. 0,5—1,5% *Phenol* oder 1—5% *Petroleum* oder *Cedernöl* u. 0,1—1% *Phenol*, berechnet auf den Leim, zu. (A. PP. 1 833 771 u. 1 833 772 vom 19/6. 1929, bzw. 20/2. 1930, ausg. 24/11. 1931.) SARRE.

**British Glues and Chemicals Ltd.**, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Leim und Gelatine in körniger Form.* Zum Ref. des E. P. 306 622 (C. 1929. II. 2291) ist noch nachzutragen, daß die Eis- oder Schneeschiicht, die auch aus  $CO_2$  gebildet sein kann, nach dem Abstreifen der erstarrenden Tropfen mittels einer Walze, eines Gleitschuhes o. dgl. geglättet wird. (D. R. P. 558 083 Kl. 22i vom 6/11. 1928, ausg. 1/9. 1932. E. Priorr. 1/12. 1927 u. 3/9. 1928.) SARRE.

**Reinhold Leibfahrt**, Metzingen, Württemberg, *Herstellung eines Klebstoffs.* Man vermischt Casein, Borax u. W. zu einem Brei, gibt warmes W.,  $NH_4Cl$  u. Zucker hinzu u. rührt das Gemisch innig. Die Mengenverhältnisse sind z. B. auf 1 kg Casein 30 g krystallisierter Borax, 55 g  $NH_4Cl$  u. 135 g Zucker. Der Klebstoff dient insbesondere zur Herst. von Flaschen aus geschichtetem Papier. (E. P. 362 011 vom 10/9. 1930, ausg. 24/12. 1931.) SARRE.

**Glue Research Corp.**, New York, übert. von: **Ralph H. Price**, Chicago, V. St. A., *Herstellung eines Klebstoffes für Holz*, insbesondere gefärbtes Holz. Man hydrolysiert tier. Leim in einer schwach schwefelsauren Lsg. durch Kochen, neutralisiert, vermischt die Leimlg. mit Glycerin u. A., gibt Füllstoffe hinzu, mischt innig u. setzt noch W. u. weitere Mengen A. zu. Das Mengenverhältnis ist z. B. 12,8% Knochenleim, 21,4% W., 4,3% Glycerin, 19,9% A., 19,0% Kieselerde u. 26,6% Lithopone. Den Klebstoff kann man auch nach Zusatz von gekochtem Leinöl als dichtenden Überzug für Faserkörper verwenden, so daß beim Anstreichen, Lackieren usw. der so überzogenen Körper an Farbe, Lack usw. gespart wird. (A. P. 1 834 420 vom 12/9. 1930, ausg. 1/12. 1931.) SARRE.

**Teikichi Satow**, Tokyo, *Verleimen von dünnen Holzplatten*, insbesondere bei der Herst. von Sperrholz, unter Verwendung eines thermoplast. trocknen Leimpulvers, bestehend aus Casein-Formaldehyd, Phenol-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd oder anderen härtbaren Harzen, u. von dünnen Holzplatten mit noch 10—15% Feuchtigkeit, die zweckmäßig vor dem Aufbringen des Leimpulvers oberflächlich befeuchtet werden. Evtl. wird auch das Bindemittel auf Gewebe aufgebracht u. zwischen die Holzplatten gelegt, um darauf h. verpreßt zu werden. Vgl. A. P. 1 824 448; C. 1932. I. 1044. (A. P. 1 877 202 vom 24/4. 1930, ausg. 13/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Henry V. Dunham**, Bainbridge, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Sperrholz.* Die einzelnen Furniere werden mit alkal., fl. proteinhaltigem Leim etwa 1 Stdn. k. gepreßt, u. dann unter Preßdruck erhitzt, bis die Leimschichten trocken u. wasserunl. geworden sind. Die zu verwendenden Leime bestehen vorzugsweise aus (in Gewichtsteilen angegeben): I. 70 Casein, 12 CaOH, 5 NaF, 5  $Na_2PO_4$  u. 3  $Na_2CO_3$ , oder II. 65 Casein, 15 CaOH, 5 NaF u. 8  $Na_3PO_4$ . (A. P. 1 873 827 vom 28/1. 1931, ausg. 23/8. 1932.) GRÄGER.

**Alchanaan Cohen**, London, *Aufkleben von Papier, Pappe usw., insbesondere von Photographien.* Man verwendet Klebefolien mit einem Träger aus Papier o. dgl., die beiderseitig einen oder mehrere Überzüge von in der Hitze u. durch Feuchtigkeit wirksamen Klebstoffen besitzen. — Z. B. überzieht man ein Papiergewebe beiderseitig mit einer 10%ig. Lsg. von Schellack in  $CH_3OH$ , trocknet u. bringt dann noch einen Überzug auf aus einer Lsg. von 50 Teilen tier. Leim, 25 Teilen Eisessig, 5 Teilen Chromalaun u. 50 Teilen W. An Stelle von Schellack kann man Sandarak- oder Elemiharz, an Stelle des Leimes Gummi arabicum, Gelatine, Casein oder ein anderes in W. l. Koll. verwenden. (E. P. 363 710 vom 19/9. 1930, ausg. 21/1. 1932.) SARRE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Eduard Schnitzler**, Dessau, Anhalt, *Klebestreifen* aus Papier oder Gewebe, der auf der einen Seite mit Klebstoff überzogen ist, dad. gek., daß er auf der anderen Seite einen Überzug aus einem Cellulosederiv. besitzt, welches das Radikal einer höheren Fettsäure enthält, z. B. einen Überzug aus Celluloseaurat, -stearat, -acetallaurat, oder aus Äthylcelluloseaurat. Dieser Überzug verhindert das Zusammenkleben der Streifen beim Aufwickeln, ohne den Klebstoff ungünstig zu beeinflussen. (A. P. 1 837 680 vom 13/19. 1928, ausg. 22/12. 1931. D. Prior. 17/12. 1927.) SARRE.

**Gustav Arnstein, Siegfried Fuchs und Benno Seliger**, Wien, *Dichtungsmittel und Verfahren zur Herstellung seines metallischen Bestandteiles.* Das Metall wird in Form von Körnern von geringer Oberflächenadsorption, u. zwar in Korngröße von mindestens etwa 1 mm, u. als viscoser Bestandteil wird nicht trocknendes Öl oder Glycerin verwendet, um zur Erzielung zeitlich unveränderlicher Plastizität die oxydierende Wrkg. des Luftsauerstoffs hintanzuhalten. Z. B. wird das Metall im Zustande der Erstarrung durch ein Metallsieb hinreichend weiter Lochung gepreßt. Als Füllmittel



wird z. B. Talkum verwendet. (Oe. P. 129 557 vom 4/4. 1929, ausg. 25/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Ric. Wil Co.**, übers. von: **Christian Gottwald**, Cleveland, Ohio, *Verfahren zur Herstellung eines wärmeisolierenden Dichtungs- und Packmaterials*. Zerkleinerte mineral. Faserstoffe werden durch Vermischen mit Metalleifen, insbesondere Al-Stearat, wasserabstoßend gemacht. (A. P. 1 877 396 vom 17/3. 1928, ausg. 13/9. 1932.) RICHTER.

**Republic Paint and Varnish Works**, übers. von: **Arthur B. Chapin**, Chicago, V. St. A., *Plastische Masse*, bestehend aus einem Gemisch von pflanzlichen Ölen u. faserigem Füllstoff, insbesondere kurzen Asbestfasern, gegebenenfalls mit Zusatz von Asphalten oder Pechen u. leichten Mineralölen. — Z. B. besteht die M. aus 18—22% durch Erhitzen viscos gemachtem Holzöl, 28—32% Ricinusöl u. 40—48% Asbestfasern, oder aus 24—28% natürlichem u. Petrolasphalt, 1—3% trocknendem Öl, z. B. Holzöl, 3—7% halbtrocknendem Öl, z. B. Soyabohnenöl, 0,34—1% nichttrocknendem Öl, z. B. Ricinusöl, 40—48% Asbestfasern u. 20—24% leichtem Petroleum. Die Massen dienen zum *Kitten, Abdichten, Isolieren, Einbetten* usw. (A. P. 1 838 658 vom 15/8. 1927, ausg. 29/12. 1931.) SARRE.

**Leo Freuder**, Coney Island, N. Y., *Herstellung von Preßpulvern für Formstücke*. Ein leimartiger Körper wird in Lsg. mit einer wss. Lsg. eines Oxydationsmittels, z. B. von Alkalibichromat, oxydiert, worauf das Gemisch getrocknet u. das Trockenprod. h. verpreßt wird. Es wird ein hartes, dichtes u. wasserfestes Prod. erhalten. (Can. P. 294 643 vom 28/6. 1928, ausg. 12/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

## XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

**H. Bennett**, *Automobil- und Möbelpolituren*. Rezeptangaben. (Amer. Paint Journ. 16. Nr. 48. 12—14. Drugs, Oils Paints 47. 603. 12/9. 1932.) SCHEIFELE.

**Foster Dee Snell**, *Reinigungswirkung von Alkalisalzlösungen*. II. *Erniedrigung der Grenzflächenspannung*. (I. vgl. C. 1932. I. 1965.) Für die Best. der Grenzflächenspannung wird die Zählung der Tropfen beim Einfließenlassen von 0,1% ig. benzol. Ölsäurelg. in W. oder umgekehrt vorgeschlagen, die in letzterem Falle erhaltenen Werte sind höher. Die Werte werden in Dyn/cm umgerechnet. Die Grenzflächenspannung von W. gegen reines Bzl. wird durch NaOH, NaCl u. andere Alkalisalze nicht erniedrigt. Dagegen erniedrigen dieselben Stoffe die Grenzflächenspannung von Seifenlsgg. gegen reines Bzl. u. alle (außer NaCl) auch gegenüber nichtwss. Fettsäurelg., am stärksten wirkt hierbei NaOH, dann folgt Na-Orthosilicat u. dann Na-Metasilicat. Die gefundene Grenzflächenspannung geht im allgemeinen dem  $p_H$  der Alkalisalzlsg. parallel. Die Seife kann bei den Grenzflächenspannungsmessungen teilweise durch Na-Metasilicat ersetzt werden. Vf. schlägt vor, zur Bewertung eines Seifenbildners seine Alkalität über  $p_H = 8,0$  oder noch besser 10,2, als  $Na_2O$  ausgedrückt, zu verwenden an Stelle des Gesamtgeh. an  $Na_2O$ . Für die maßgebenden Faktoren für die Wrkg. der Seifenbildner nimmt Vf. nachstehende Reihenfolge an: Rk. von Alkali oder Alkalisalz mit der Fettsäure in der Seifebildg., Zurückdrängung der Hydrolyse der Seife durch das  $H^+$  u. der Seifeionisation durch  $Na^+$ , letztere beiden vermutlich unter Bldg. micellarer Seife. (Ind. engin. Chem. 24. 1051—57. Sept. 1932. Brooklyn, N. Y.) R. K. MÜLLER.

—, *Perchloräthylen als chemisches Reinigungsmittel*.  $CCl_2-CCl_2$  hat vor Trichloräthylen den Vorzug, Acetatseide gar nicht anzugreifen; infolge seines  $Kp_{760} 121^\circ$  sind die Verluste durch Verdunstung sehr gering. Metalle werden nicht angegriffen. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 491—92. 25/9. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Verhütung von Geruchsbildung in der chemischen Reinigung*. Üble Gerüche an chem. gereinigten Waren haben gewöhnlich ihren Ursprung in mangelhafter Entfernung der zur Wäsche benutzten Seifen oder in zu langem Gebrauch desselben Bzn. ohne Zwischenreinigung durch NaOH u. akt. (Norit-) Kohle. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 479—80. 18/9. 1932.) FRIEDEMANN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Poliermittel*, insbesondere für Holz u. Fournier, bestehend aus Nitrocellulose geringer Viscosität, Zn-Stearat oder Carnaubawachs, u. einem Harz auf Glyptalbasis in den üblichen Lösungsm. gel. — Z. B. wird ein Glyptal benützt, das 38% Glycerinphthalat, 34 Teile Glycerinstearat u. 28 Teile Glycerinresinat enthält. — In einem Beispiel sind für das Polier- u. Porenfüllmittel folgende Mengen angegeben: 9,6% Nitrocellulose, 14,4%

Glyptalharz, 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zn-Stearat, 4,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> A., 8,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Butylacetat, 5,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Butylalkohol, 12,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Äthylacetat, 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Xylol u. 41,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Toluol. (E. P. 377 724 vom 25/3. 1931, ausg. 25/8. 1932. A. Prior. 25/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Polier- und Reinigungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Wachs u. einer Fettsäure, z. B. Ölsäure, gelöst in mit W. nicht mischbaren Lösungsmm., ferner von Schleifmitteln u. einer wss. alkal. Lsg. eines Reinigungsm. u. eines Netzmittels. Als organ. Lösungsmm. sind genannt: Solventnaphtha, Tetrahydronaphthalin, Terpentinspiritus, o-Dichlorbenzol, als Reinigungsmittel: Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure u. deren NH<sub>4</sub>- u. Alkalisalze. Als Netzmittel dienen alkyl. arom. Sulfonsäuren, z. B. isopropyl-naphthalinsulfonsaures Na. Als Wachs ist Paraffinwachs genannt. (E. P. 376 711 vom 8/1. 1931, ausg. 11/8. 1932. A. Prior. 8/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Drackett Chemical Co.**, übert. von: **Wilmer Charles Gangloff**, Cincinnati, Ohio, *Reinigungsmittel für Aluminium*, bestehend aus 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Bimsstein, 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> SiO<sub>2</sub>-Pulver, 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Na-Sesquicarbonat, 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Seifenpulver u. 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> NH<sub>4</sub>Cl. (A. P. 1 870 311 vom 19/10. 1928, ausg. 9/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Eli Anker Bjorn**, Dänemark, *Wasch- und Reinigungsmittel*, insbesondere für Al-Metall, bestehend aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O u. Na-Sulforcinat oder anderen sulfonierten Fettsäuren mit Netzeigg. (E. P. 723 172 vom 21/9. 1931, ausg. 4/4. 1932. Dän. Prior. 24/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Alexander Duckham & Co., Ltd.**, und **Stanley Edward Bowrey**, London, *Entfernung von Schmierölrresten und -rückständen von Metalloberflächen*, insbesondere von Fe- oder Cu-Kühlern von Schmieröldestillationsanlagen, unter Verwendung von roher Carbonsäure, Phenol, Kresol u. Phenolgemischen aus Steinkohlenteer, event. nach Zusatz von Verdünnungsmitteln. (E. P. 375 724 vom 21/1. 1932, ausg. 21/7. 1932.) M. F. MÜ.

**Sterling Products Co.**, übert. von: **Charles M. Fehr**, Easton, Pennsylv., *Reinigungsmittel zum Entfernen von Fett, Öl, Druckerschwärze etc. von Stoffen aller Art*, bestehend aus CCl<sub>4</sub> in gallertartiger oder sonstwie verfestigter Form, z. B. durch Zusatz eines seifenbildenden Stoffes, insbesondere Türkischrotöl. (A. P. 1 870 560 vom 1/10. 1926, ausg. 9/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Western Electric Co. Inc.**, New York, übert. von: **Leon I. Shaw**, Oak Park, Ill., *Reinigungsmittel*, insbesondere zum Entfernen von Lack, Teer, Pech, Fett o. dgl., bestehend aus gleichen Teilen *Spermöl* u. Naphtha. (A. P. 1 855 872 vom 8/1. 1930, ausg. 26/4. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Drackett Chemical Co.**, übert. von: **Wilmer Charles Gangloff**, *Haushaltsreinigungsmittel für Porzellan, Emaille, Steingut, Marmor, Holz u. dgl.*, bestehend aus 24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Na-Sesquicarbonat, 24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. (A. P. 1 870 312 vom 19/10. 1928, ausg. 9/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Conover Co.**, Chicago, übert. von: **Edgar S. Stoddard**, Berwyn, Ill., *Verfahren zum Waschen von Haushaltgeschirr*, z. B. von Schüsseln, Tellern, Tassen, Platten, Gläsern etc. Zunächst wird eine h. Lsg. von Seife u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in W. kräftig gegen die Gegenstände gespritzt, darauf eine Lsg. von Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> allein u. schließlich h. W. (A. P. 1 870 318 vom 24/6. 1929, ausg. 9/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Herman Batterman**, Chicago, und **A. P. Hunt**, Chicago, *Herstellung eines trocknen Bentonit enthaltenden Produkts für Reinigungszwecke*. Bentonit wird in einer dünnen Schicht verteilt u. darauf eine nahezu gesätt. wss. Lsg. eines Elektrolyten, z. B. KCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aufgespritzt, u. zwar in solcher Menge, daß diese von der Bentonitschicht gleichmäßig absorbiert wird. Dabei entsteht ein mehr oder weniger grobes gekörntes, Prod., das getrocknet u. gepulvert wird. Es dient als *Reinigungsmittel*. (A. P. 1 873 262 vom 23/7. 1930, ausg. 23/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

## XXIV. Photographie.

**G. Kögel**, *Zu den Problemen der Röntgenkinematographie*. Hinweis auf die Bedeutung nur für Röntgenstrahlen empfindlicher Schichten u. nur durch Röntgenstrahlenwrkg. fluoreszierender u. phosphoreszierender Stoffe für die Röntgenkinematographie. Es werden Rezepte für physikal. Entwicklerlsgg. angegeben, mit deren Hilfe der Nachweis der Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen für eine Reihe organ. Verbb. ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -anthrachinonsulfonsaures Na, Anthrachinondisulfonsäuren, Anthrachinon, Phenanthrachinon u. dessen Mono- u. Disulfonsäuren, sowie deren Na- u. K-Salze, ferner Diazoverbb. u. Nitroverbb., wie o-Nitrobenzylidenacetophenon, o-Nitrozimt-



säure, das NH<sub>4</sub>-Salz der Trinitrobenzoesäure u. a. m.) gelingt. (Kinotechnik 14. 325 bis 327. 20/9. 1932. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

**M. Errel**, *Photographieren mit Wärmestrahlen*. Übersicht über den Stand der Ultrarotphotographie. (Umschau Wiss. Techn. 36. 774—78. 24/9. 1932.) LESZYNSKI.

**H. Joachim**, *Die physikalischen Grundlagen des Tonfilms*. (Photogr. Industrie 30. 1045—49. 19/10. 1932.) LESZYNSKI.

**H. Lichte**, *Die photographischen Erfordernisse des Tonfilms*. Vf. bespricht die bei der Tonfilmaufnahme u. Wiedergabe auftretenden linearen u. nichtlinearen Verzerrungen, u. zeigt, inwieweit sie durch opt. Einrichtungen u. den photograph. Prozeß hervorgerufen werden können. Das Intensitäts- u. das Amplitudenverf. werden hinsichtlich des photograph. Prozesses einander gegenübergestellt. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 233—35. 1932. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) FRIESER.

**A. Narath**, *Untersuchungen über die photographischen Bedingungen des Tonfilm-aufnahmeverfahrens nach dem Schwärzungsprinzip*. Vf. untersucht für die photograph. Aufzeichnung nach dem Schwärzungsverf. die wichtigsten Bedingungen, die sich aus den physikal. Eig. der einzelnen Elemente des Aufnahmesystems ergeben. Die Wellenlängenabhängigkeit des Kerreffektes, der Beluchtungsampe u. der Filmemulsion wurde experimentell bestimmt, u. die Lage der Lichtspannungskennlinie für weißes Licht u. verschiedene Filmemulsionen angegeben. Innerhalb des prakt. nutzbaren Bereiches ist die Änderung der spektralen Energieverteilung der Beluchtungsampe bei Änderung der Belastung ohne Einfluß auf die Größe der „mittleren Kerrkonstante“. Die Güte der Frequenzwiedergabe nimmt mit kürzerer Wellenlänge ab. Der Einfluß des Schwarzschildeffektes wird diskutiert u. für die exakte Best. eine Untersuchungsmethode angegeben. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 243—53. 1932. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) FRIESER.

**C. R. Keith**, *Sensitometrie der Intensitätstonaufzeichnung*. Vf. bespricht die verschiedenen Faktoren, die die Sensitometrie der Tonaufzeichnung beeinflussen, u. gibt Methoden für ihre Ermittlung u. Berechnung an. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 254—56. 1932.) FRIESER.

**R. Schmidt**, *Ultrakurzsensitometrie und Schwarzschildeffekt mit besonderer Berücksichtigung der Verfahren mit variabler Belichtungszeit*. Verss. des Vfs. ergaben, daß zwischen der Schwärzungskurve der Tonaufzeichnung u. der des langfristig belichteten Kontrollsensitometerstreifens erhebliche Unterschiede bestehen können, die bei verschiedenen Entwicklern verschieden groß sind. Der Gammawert der Tonspur bleibt bei den meisten Entwicklern um so mehr hinter dem Gammawert des Kontrollsensitometerstreifens zurück, je kürzer die Belichtungszeit war. Bei Tonaufnahmeverf. mit konstanter Belichtungszeit wird durch diesen Effekt die Einhaltung der Gamma-bedingung vereitelt, bei Verf. variabler Belichtungszeit wird außerdem die Tonaufzeichnung auf einer krummlinigen Verstärkungskurve untergebracht. Durch Verwendung von besonderen Entwicklern kann dieser Effekt prakt. genügend beseitigt werden. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 236—42. 1932. Wiss. Zentrallab. d. phot. Abt. d. I.-G.-Farbenind. [Agfa].) FRIESER.

**Kurt Jacobsohn**, *Beiträge zur Praxis der Sensitometrie*. Vf. beschreibt eine Methode der prakt. Sensitometrie, die vom EDER-HECHT'schen Verf. ihren Ausgang nimmt. Ein Sensitometer wird vorgeschlagen, welches ermöglicht, den Punkt der Schwärzungskurve direkt abzulesen, an dem die Schwärzung von 0,1 über dem Schleier erreicht wird. Im weiteren wird auf die Wichtigkeit der zahlenmäßigen Angabe der Farbenempfindlichkeit hingewiesen, u. eine Methode zur Messung der Körnigkeit angegeben. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 131—34. 1932. Unters.-Lab. d. Ztschr. „Photogr. Industrie“.) FRIESER.

**R. Davis und G. K. Neeland**, *Experimentelle Untersuchung verschiedener Methoden, die photographische Empfindlichkeit darzustellen*. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 150—57. 1932. Washington, Bureau of Standards. — C. 1932. I. 1615.) FRIESER.

**J. Hrdlička**, *Beitrag zur Untersuchung der Genauigkeit photometrischer Messungen*. Die Genauigkeit, mit der eine Dichte gemessen werden kann, ist von ihrer Größe abhängig. Um eine konstante u. möglichst große Meßgenauigkeit zu erreichen, muß ein Photometer verwendet werden, das bei einer konstanten, optimalen Helligkeit zu messen gestattet. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 135—38. 1932.) FRIESER.

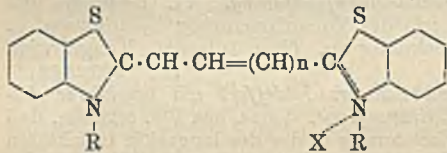
**H. Franke**, *Röntgenstrahlensensitometrie*. Bei der Sensitometrie röntgenempfindlicher Materialien ist die unmittelbare Wrkg. der Röntgenstrahlung auf die photograph. Emulsion von der indirekten Wrkg. des von den Verstärkungsschirmen ausgesandten Lichtes zu unterscheiden. Für die Sensitometrie wird empfohlen, mit Zeitskalen zu arbeiten. In allen ihren Eigg. ist eine Röntgenemulsion mit u. ohne Folie dann festgelegt, wenn zu den erhaltenen Schwärzungen die zugehörigen Werte der Röntgenlichtmenge unter Angabe der Strahlenqualität u. der Gesamtblichtung nach  $r$  bezeichnet sind. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 389—93. 1932. Versuchslab. d. C. H. F. MÜLLER A.-G.) FRIESER.

**J. Picht**, *Über ein neues Sensitometer*. Vf. beschreibt Aufbau u. Wirkungsweise eines neuen Spektrosensitographen, welcher auch als Doppelmonochromator u. Energie-nivellierer gebraucht werden kann. Er kann zur Sensitometrie mit monochromat. Licht, mit gemischtfarbigem Licht bestimmter Farbbereiche, sowie mit weißem Licht benutzt werden. Es wird mit einer Intensitätsskala gearbeitet. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 143—49. 1932. Berlin-Friedenau, Wiss. Abt. d. Askania-Werke.) FRIESER.

**M. Abribat**, *Ein neues Registriermikrodensitometer ohne Spalt*. (Ber. Internat. Kongr. wiss. angew. Photogr. 8 (1931). 138—41. 1932. Paris, Kodak-Pathé-Lab. — C. 1931. II. 2550.) FRIESER.

**Kodak-Pathé**, Frankreich, Seine, *Lichtofrückschicht für photographische Filme*. Die Schicht, die direkt auf die Rückseite des Films oder auf eine in den Entwicklerlsgg. 1. Zwischenschicht aufgebracht ist, enthält Wachs u. einen Farbstoff. Sie ist z. B. zusammengesetzt aus 5 g Carnaubawachs, 3500 cem CCl<sub>4</sub> u. 70 g schwarzen Farbstoff. (F. P. 731 478 vom 16/2. 1932, ausg. 3/9. 1932. A. Prior. 16/2. 1931.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Rotsensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen*. Den Emulsionen wird ein Halogenalkyl- oder ein Alkylsulfoalkylat eines substituierten Benzthiocarbocyanins nebenst. allgemeiner Formel zugesetzt, worin R eine Alkylgruppe u. X ein Halogen oder einen Alkylsulfosäurerest darstellt. Der S kann durch O oder Se substituiert sein. (F. P. 731 508 vom 17/2. 1932, ausg. 3/9. 1932. D. Prior. 19/2. 1931.) GROTE.



**Carl E. Balassa**, Los Angeles, Kalifornien, *Auffrischen von photographischen Fixierlösungen*. Aus der Fixierlsg. wird während des Gebrauchs das Ag elektrolyt. abgeschieden. Da die silberfreie Fixierlsg. spezif. schwerer als die frische ist, sinkt sie auf den Boden des Behälters u. wird von hier wieder nach dem oberen Tank geleitet, so daß dieselbe Fixierlsg. fortlaufend gebraucht werden kann. (A. P. 1 876 830 vom 5/5. 1930, ausg. 13/9. 1932.) GROTE.

**Albert Arnulf**, Frankreich, Seine, *Herstellen plastisch wirkender photographischer Bilder*. Die beiden stereoskop. Teilbilder werden auf einen Film aufgenommen, der auf der einen Seite einen Linsenraster, auf der anderen Seite eine lichtempfindliche Schicht trägt. Statt des bei der Farbenphotographie (System BERTHON) üblichen Dreifarbenfilters wird in dem Objektiv eine Scheibe angeordnet, die zwischen zwei lichtdurchlässigen einen abgedeckten Streifen enthält. Die Streifen sind den Elementarlinsen des Films parallel. (F. P. 731 835 vom 9/4. 1931, ausg. 8/9. 1932.) GROTE.

**Béla Gaspar**, Deutschland, *Herstellen von Mehrfarbenbildern, insbesondere für Kinematographie*. Die Teilfarbenegative werden auf ein Material kopiert, das aus mehreren untrennbar übereinanderliegenden Schichten besteht, welche verschiedene Farbstoffe oder Farbstoffbildner enthalten. Die Teilnegative können vor dem Kopieren auch zu einem Mehrfarbennegativ vereinigt werden. (F. P. 731 419 vom 15/2. 1932, ausg. 2/9. 1932. D. Prior. 19/2. 1931.) GROTE.

**Robert K. Kwech**, Chicago, Amerika, *Eisenblaudruck*. Ein mit einem lichtempfindlichen Fe-Salz u. einer Ferricyanidverb. präpariertes Papier wird unter einer Vorlage belichtet u. dann durch Behandeln mit einer alkal. Lsg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> verstärkt. (A. P. 1 877 246 vom 31/8. 1931, ausg. 13/9. 1932.) GROTE.