

Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I.

Nr. 2.

11. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wallace R. Brode und **Cecil E. Boord**, *Molekülmodelle im organischen Anfängerlaboratorium*. I. Vff. empfehlen die Verwendung der bekannten Molekülmodelle (Holzkugeln mit Drahtverbindung) im organ. Elementarunterricht. Vff. geben Übungsbeispiele zur Veranschaulichung der Verhältnisse bei homologen Reihen, bei Isomerie, in der Struktur u. Klassifizierung der Alkohole u. ihrer Oxydationsprodd. u. in organ. Nomenklaturfragen. (J. chem. Educat. 9. 1774—82. Okt. 1932. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.) RÖLL.

Harry L. Olsson, *Ein Vorlesungsversuch: Bindung von Luftstickstoff*. Beschreibung einer Apparatur zur Vorführung des *Lichtbogenverf.* zur Bindung des *atmosphär. N.* Sie wird aufgebaut aus einem 500-ccm-Pyrexkolben als Rk.-Gefäß, in dem zwischen 2 Pt-Elektroden die Funken übergehen, die mittels eines Funkeninduktors u. einer Trockenbatterie erzeugt werden. (J. chem. Educat. 9. 1829—30. Okt. 1932. Elmhurst, Ill., York Community High School.) RÖLL.

G. Ross Robertson, *Sublimation*. Vf. erläutert das Wesen der *Sublimation* u. schildert einige Vorlesungsverss. über die Sublimation von *Anthracen*, *Naphthalin*, *Benzoessäure* im Luft- bzw. Dampfstrom. (J. chem. Educat. 9. 1713—18. Okt. 1932. Los Angeles, Univ. of California.) RÖLL.

E. V. Hjort und **H. E. Woodward**, *Mikromethoden im allgemeinen Chemieunterricht*. Vff. halten es für ratsam, in chem. Praktikum die Makromethoden möglichst weitgehend durch mikroanalyt. zu ersetzen. Es lassen sich mit sehr einfachen App. zahlreiche Verss. anstellen, wobei eine erhebliche Verminderung der Arbeitszeit, Kosten für Chemikalien u. des Raums für Arbeitsplätze zu erreichen ist. Vff. geben einige Beispiele für leicht auszuführende Mikrorokk. u. deren Anwendungen. (J. chem. Educat. 9. 1815—18. Okt. 1932. Pittsburgh, Penns., Univ.) RÖLL.

Suzanne Veil, *Periodisch verlaufende chemische Vorgänge*. Vf. bespricht eine große Anzahl von period. verlaufenden chem. Vorgängen, *LIESEGANGSche Ringe*, „künstliches Herz“ von *BREDIG* u. ä. Eine Literaturangabe der besprochenen Phänomene ist beigefügt. (Rev. gén. Sci. pures appl. 43. 535—40. 15/10. 1932.) ASCHERMANN.

R. D. Kleeman, *Über das Kraftgesetz zwischen den Molekülen eines flüssigen oder gasförmigen Gemisches*. Vf. hat eine Beziehung angegeben, die in recht allgemeiner Weise eine Berechnung des atomaren Kraftgesetzes aus der Zustandsgleichung einer reinen Substanz u. den Atomladungen ermöglicht. Er gibt an, daß man aus den Kraftgesetzen zweier Stoffe auch (bis auf eine Konstante) das Kraftgesetz des binären Gemisches aufstellen kann. (Physic. Rev. [2] 39. 871. 1932. Schenectady, N. Y.) EITZ.

Hans Erlenmeyer und **Martin Leo**, *Über Pseudoatome*. In den Pseudoatomen (Atomgruppen von elementartigem Charakter) wird zwar in der Nähe der einzelnen Atomkerne die Ordnung der Elektronen durch das Potential der einzelnen Kerne bestimmt; in den äußeren Schichten aber steht sie unter dem Einfluß des Potentials, das aus der *Summe* der vorhandenen Kernladungen entsteht. Es wird der *GRIMMSche* Hydridverschiebungssatz diskutiert u. gezeigt, daß ebenso wie p-Aminodiphenyläther, p-Aminodiphenylamin u. p-Aminodiphenylmethan sich serolog. nicht differenzieren lassen, so auch die aus diesen Aminen durch Diazotieren u. Verkuppeln mit β -Naphthol erhältlichen Farbstoffe in Farbcharakter u. Absorptionsspektrum außerordentlich ähnlich sind, während der aus p-Aminobenzophenon analog erhaltene Farbstoff völlig davon abweicht. Auch die Pseudohalogene sind Pseudoatome. Bei ihnen lassen sich die Elektronen einteilen in Pseudoatomkernelektronen u. Pseudoatomelektronen. Zu letzteren gehört außer kompletten Schalen immer eine Gruppe von 7 Elektronen. Die kristallograph. Ähnlichkeit zwischen KN_3 (Gesamtzahl der Elektronen von N_3 , 21, Pseudoatomkernelektronen $2 + 2 + 2$, Pseudoatomelektronen $8 + 7$), KNCO (21, $2 + 2 + 2, 8 + 7$) u. KHF_2 führt zu der Auffassung, daß HF_2' ein Pseudohalogen ist ($19, 2 + 2, 8 + 7$). Ähnlich hat *LANGMUIR* den Vergleich der flüchtigen

Metallcarbonyle mit Edelgasen durchgeführt („Pseudoedelgase“, Science 1921. 65): Jede Carbonylgruppe führt dem Metall zwei Elektronen zu, wodurch sie selbst ein „Pseudo-neonatom“ u. die Gesamtelektronenzahl des Metalls mit der Elektronenzahl eines Edelgases ident. wird. Typ. Pseudoatome liegen weiter in den Organometallen vor, wo bekanntlich jedes Element durch Einführung je eines Alkyls in bezug auf seine chem. Eigg. eine Stelle nach links im period. System rückt. Diese Regel bestätigen Vff. für $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, das zwar nicht als Pseudoalkali, aber als Pseudogold oder Pseudosilber erscheint. Endlich werden die Beziehungen diskutiert, die zwischen den isotheren Moll. N_2 u. CO u. einigen Pseudoatomen bestehen. Nach MULLIKEN sind Pseudonatriumatome BeF , BO , CN , CO^+ , N_2^+ , Pseudomagnesiumatome CO u. N_2 . Auch für letztere Beziehung — während doch sonst CO u. N_2 als edelgasähnlich betrachtet werden — können chem. Argumente angeführt werden: Man kann das CO darstellen als $(2 + 2, 8 + 2)$, u. die analoge Formulierung des N_2 als $(2 + 2, 8 + 2)$ kommt in den Rkk. zum Ausdruck: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{HOH} = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl} + \text{HOH} = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Mg}$, wobei aber $\text{Mg} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ nach Ansicht der Vff. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{MgO}$ gibt.

Versuche. p-Aminodiphenyläther (Darst. nach ULLMANN u. SPONAGEL, LIEBIGS Ann. Chem. 350 [1906]. 105) gab nach dem Diazotieren u. Kuppeln mit β -Naphthol einen roten Farbstoff vom F. 126° (aus A.), p-Aminodiphenylmethan ebenfalls einen solchen vom F. 138° (aus A.). Der Farbstoff aus p-Aminobenzophenon schmolz bei 190°. Es werden die mol. Extinktionskoeff. sowohl der Amine wie der Farbstoffe verglichen. — Methylquecksilberbromid, CH_3BrHg . Aus Methyl-MgBr u. Mercuürbromid in Ä. Aus A. F. 160°. — Methylquecksilbersulfat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{SHg}_2$. Aus Methyl-HgBr in sd. A. mit Silbersulfat oder über das Hydroxyd (verfilzte, fast farblose Nadeln). Aus W. mit Methanol fällbar. Daraus wurden mit KJ oder KCl erhalten: Methylquecksilberjodid, CH_3JHg , aus A. F. 146—147°, u. das Methylquecksilberchlorid, CH_3ClHg , aus A. F. 173°. Die Löslichkeit nimmt entgegen den Angaben von SLOTTA u. JACOBI (C. 1929. I. 1209) in der Reihe Sulfat-Chlorid-Bromid-Jodid ab: bei 20° 28%, $4,54 \cdot 10^{-1}\%$, $1,54 \cdot 10^{-1}\%$, $2,3 \cdot 10^{-2}\%$. Methylquecksilberperchlorat (aus dem Sulfat mit Ba-Perchlorat) bildet eine leicht zerfließliche, kryst. M. Da das Sulfid schwer, das Fluorid II. ist, zeigt sich die Ähnlichkeit des CH_3Hg mit dem Silber, für das eine ganz analoge Reihenfolge der Löslichkeiten gilt ($\text{F} < \text{NO}_3 < \text{SO}_4 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{S}$). — Da nach FAJANS (C. 1923. I. 1301) diese Reihe auf die Deformation der Anionen durch das Silberion zurückgeht, ist zu schließen, daß die deformierende Wrkg. des CH_3Hg -Ions der des Silbers ähnlich ist, ohne so stark zu sein (Existenzfähigkeit des II. CH_3HgOH , Farbe der Halogenide unter Lichteinfluß erst beim Jodid, Farblosigkeit des Methylquecksilbersulfids). So sind die Halogenide auch in Ammoniak, Cyanalkali u. Thiosulfat I., u. Methylquecksilberthiosulfat gibt eine Doppelverb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2\text{Hg}_2$ mit Na-Thiosulfat, die aus Na-Thiosulfat u. Methyl-HgBr gewonnen u. aus A. umkrystallisiert werden kann. Glänzende Blättchen, die am Licht dunkel werden. Mit Aluminiumsulfat gibt Methylquecksilbersulfat keinen Alaun. — Die drei wl. Methylquecksilberhalogenide gehören — wohl infolge der Asymmetrie des CH_3Hg^+ -Ions — nicht dem regulären System an, sondern nach dem Aussehen im konvergenten Licht wahrscheinlich dem rhomb. (Helv. chim. Acta 15. 1171—86. 1/10. 1932. Basel, Anstalt für anorg. Chemie.)

BERGMANN.

Eduard Hertel und Arthur Demmer, Über die Grenzen der Zulässigkeit koordinations-theoretischer und konstitutionschemischer Schlußfolgerungen aus der Zusammensetzung krystallisierter Phasen. Auf Grund von Erfahrungen, die bei phasentheoret. Unters. an Verb. des TiCl_4 mit arom. Körpern gewonnen wurden, gelangen die Vff. zu dem Ergebnis, daß der Schluß aus der Zus. einer präparativ erhaltenen krystallisierten Phase auf die koordinationschem. Konst. der Phase oder gar die Konst. einer Mol.-Art in einer solchen Phase fast immer zweifelhaft, nie zwingend ist. Schon aus Unters. von ULICH, HERTEL u. NESPITAL (C. 1932. II. 505) über Verb. des TiCl_4 mit organ. Stoffen war zu entnehmen, daß TiCl_4 mit wechselnder Koordinationszahl reagiert; es wurde z. B. festgestellt, daß TiCl_4 gegenüber Propionitril die Koordinationszahl 5 u. auch 6 hat. Systemat. Unters. des Zustandsdiagramms TiCl_4 -Propionitril zeigen nun, daß die Verhältnisse noch komplizierter liegen. Es wurden zwischen 50 u. 24 Mol.-% TiCl_4 6 verschiedene Verb. u. zwar in den Verhältnissen TiCl_4 : Propionitril wie 1:1, 5:6, 2:3, 1:2, 2:5 u. 1:3 u. in dem System TiCl_4 -Benzonitril folgende Verb. festgestellt: 1:1, 5:6, 2:3, 1:2 u. 1:3. REIHLEN u. HAKE (C. 1927. I. 1808) hatten folgende Verb. zwischen TiCl_4 u. Nitrobenzolderivv. angegeben: TiCl_4 :

Nitrobenzol, 2 $TiCl_4$ ·m-Dinitrobenzol u. $TiCl_4$ ·p-Dinitrobenzol. Vff. zeigen, daß es auch gelingt, die Verb. 2 $TiCl_4$ ·p-Dinitrobenzol u. $TiCl_4$ ·m-Dinitrobenzol u. 4 $TiCl_4$ ·m-Dinitrobenzol darzustellen. Das Zustandsdiagramm $TiCl_4$ ·m-Dinitrobenzol läßt aber außer den präparativ dargestellten Verb. noch die Verb. 3 : 1, 3 : 2 u. 2 : 3 erkennen. Die Phase 3 : 1 tritt in dem Zustandsdiagramm nicht auf, was wahrscheinlich auf eine Disproportionierung zurückzuführen ist. Unterr. an dem System $TiCl_4$ -Fumarsäuredimethylester, die zu Verb. von der Zus. 2 : 1, 1 : 1 u. 1 : 2 führten, bestätigen auch die oben angeführten Anschauungen der Vff. Präparative Darst.-Methoden, FF. u. Analysen werden angegeben. (LIEBIGS Ann. Chem. 499. 134—43. 15/11. 1932. Bonn, physikal.-chem. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) JUZA.

Friedrich Körber und Willy Oelsen, *Die Gleichgewichte $Pb + SnCl_2 \rightleftharpoons PbCl_2 + Sn$ und $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons CdCl_2 + Pb$ im Schmelzfluß. Ein Beitrag zur Frage der Anwendbarkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes*. Ausführliche Mitt. zu C. 1932. II. 3045. — Vff. weisen darauf hin, daß aus den Erstarrungsdiagrammen der Metallschmelzen u. der Schlackenschmelzen ersehen werden kann, 1. wann sich Annäherungsrechnungen mit Hilfe der idealen Gesetze für die Isothermen der Metallschlackenrkk. befriedigend an die Vers.-Ergebnisse anschließen, u. 2. in welcher Richtung u. in welchem Konz.-Bereich Abweichungen liegen. — Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den Rkk. zwischen Pb u. $SnCl_2$ u. zwischen Cd u. $PbCl_2$ soll das Gleichgewicht der Rk. $Cd + SnCl_2 = CdCl_2 + Sn$ (LORENZ, FRÄNKEL u. WOLFF, C. 1928. II. 619) temperaturunabhängig sein; Vers. der Vff. ergeben, daß dies nicht so ist. Die Rk.-Wärme (11,7 Cal) ist gleich der Differenz der Bildungswärmen der Chloride (12,44 Cal). Das Gleiche läßt sich aus Literaturangaben über die Rk. $Pb + SnBr_2, 2 Ti + PbCl_2$ u. $Pb + 2 AgCl$ schließen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 14. 119—36. 1932.) LORENZ.

J. Szper und K. Fiszmanówna, *Die Umkehrbarkeit der Reaktion: $NaNO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NaNO_3 + NO$* . Deckt sich inhaltlich mit der C. 1932. II. 651 referierten Arbeit. (Roczniki Chem. 12. 651—54. 1932.) D. ROSENTHAL.

Kenneth Laybourn und Walter M. Madgin, *Liquidus- und Solidusstudien im ternären System $Pb(NO_3)_2$ - KNO_3 - $NaNO_3$* . (Vgl. C. 1932. II. 1115.) In dem ternären System $Pb(NO_3)_2$ - KNO_3 - $NaNO_3$ werden die Isothermen auf der Liquidusoberfläche von 10 zu 10° bestimmt. Das ternäre Gemisch mit dem niedrigsten Erstarrungspunkt hat die Zus.: 33 Gew.-% $Pb(NO_3)_2$, 44% KNO_3 u. 23% $NaNO_3$. F. 185,6°. KNO_3 u. $NaNO_3$ bilden zusammenhängende Reihen fester Lsgg. $Pb(NO_3)_2$ bildet eutekt. Systeme mit jeder der beiden anderen Komponenten. (J. chem. Soc. London 1932. 2582—89. Okt. Univ. of Durham, Armstrong-College, Newcastle upon Tyne.) ASCHER.

A. de Sweemer, *Löslichkeitsisothermen einiger komplexer Metallthiocyanate. I. Die ternären Systeme in Verbindung mit der Vogelsche Reaktion*. In dem System $KSCN$ - $Co(SCN)_2$ - H_2O kann die Verb. $K_2Co(SCN)_4 \cdot 4 H_2O$ in einem großen Bereich mit wechselnder Konz. an $KSCN$ u. $Co(SCN)_2$ als feste Phase auftreten. Die Verb. ist blau gefärbt u. entsteht, wenn ein Co-Salz mit wenig $KSCN$ behandelt wird. Die Bildg. des Ions $Co(SCN)_4^{2-}$ wird gefördert, je konzentrierter die Lsg. ist. Beim Verd. spaltet sich das Komplexion nach $Co(SCN)_4^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4 SCN^-$. Erhöhung der Konz. an SCN^- wirkt im gleichen Sinne, wie Erhöhung der Konz. an Co^{2+} , indem nämlich das Gleichgewicht nach links verschoben wird. In einer Lsg. von NH_4SCN u. $CoCl_2$ in einem Gemisch von W.-Aceton 1 : 1 bleibt die blaue Färbung von einem Thiocyanatgeh. von 10—12% an bestehen, woraus hervorgeht, daß alles Co bereits komplex gebunden ist. Hierbei wirkt der Zusatz von Aceton zurückdrängend auf die Ionisation von $Co(SCN)_4^{2-}$. Das Nickeldoppelthiocyanat ist in Lsg. weitgehend in Ni-u. SCN-Ionen gespalten. Die Farbe der Verb. ist ident. mit der des Ni-Ions. Im Gegensatz zu der Co-Verb. von der Zus. $M_2Co(SCN)_4$ hat die Ni-Verb. die Zus. $M_2Ni(SCN)_4$. Die Ni-Verb. ist wegen ihrer starken Neigung zur Ionisation nicht l. in organ. Lösungsm. Hierauf beruht die Methode zum Nachweis u. zur Trennung von Co u. Ni nach ROSENHEIM u. HULDSCHINSKY. In dem System $Co(SCN)_2$ - $Ni(SCN)_2$ - H_2O existiert bei 25° keine Verb. der beiden Salze untereinander. (Naturwetensch. Tijdschr. 14. 231—44. 31/10. 1932. Gent, Univ., Lab. f. analyt. Chemie.) ASCHERMANN.

H. W. Foote und Joseph Fleischer, *Gleichgewicht in Systemen, bestehend aus Schwefeldioxyd und Natrium-, Kalium- oder Ammoniumthiocyanat*. Vff. hatten die Zus. der Verb. in Systemen, bestehend aus SO_2 u. Alkali- bzw. Ammoniumjodiden untersucht u. die SO_2 -Gleichgewichtsdrucke dieser Verb. gemessen (C. 1931. II. 542) u. berichten nun über Vers. an ähnlichen Systemen, die an Stelle des Jodids Thiocyanat

enthalten. NaCNS bildet bei Einw. von fl. SO_2 $\text{NaCNS} \cdot 2 \text{SO}_2$; es werden die Eigg. dieser Verb. u. die SO_2 -Dampfdrucke der festen Verb. u. der Lsg. über ein größeres Temp.-Intervall angegeben. Auf ähnliche Weise werden ferner folgende Verbb. dargestellt: $\text{KCNS} \cdot 2 \text{SO}_2$, $\text{KCNS} \cdot 0,5 \text{SO}_2$ u. $\text{NH}_4\text{CNS} \cdot \text{SO}_2$ u. ihre Existenzgebiete durch Dampfdruckmessungen festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3902—06. Okt. 1932. New Haven, Connecticut, Sterling Chem. Lab. of Yale Univ.) JUZA.

Klaus Clusius, Kettenreaktionen. Vf. gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Unters. über Kettenrkk.; es werden in gleicher Weise apparative u. theoret. Gesichtspunkte berücksichtigt. Einführend erörtert Vf. an Hand einfacher Beispiele die grundlegenden Begriffe u. Beobachtungen u. die einzelnen Stadien einer Kettenrkk. (Startrk., Rk.-Kette u. Abbruchrk.); anschließend folgt eine Darst. der Theorie der Kettenrkk. (BODENSTEIN, CHRISTIANSEN-KRAMER). Es werden dann die stationären Ketten besprochen u. zwar a) die Rkk. mit den Halogenen u. deren Verbb. (Photochlorierung des Methans, Phosgenblgd., besonders ausführlich die Chlorknallgaskette) u. b) die Oxydationsketten (Knallgaskette u. die langsamen Oxydationsrkk. organ. Verbb.). Ein weiteres Kapitel betrifft die nicht stationären Rkk. u. krit. Druckgrenzen, also jene Rkk., die nur innerhalb gewisser Druckgrenzen der Rk.-Partner, häufig explosionsartig, verlaufen, oberhalb u. unterhalb dieser Grenzen aber nicht oder nur mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit. Es werden auch hier zunächst apparativ u. experimentell wichtige Einzelheiten besprochen (Ausschaltung der Wandeffekte), sodann SEMENOWS Theorie der unteren Druckgrenze, ihre Prüfung an der Erfahrung u. die festgestellten Regelmäßigkeiten bezüglich der oberen Druckgrenzen. Es wird vom Vf. darauf hingewiesen, daß nahezu alle Rkk., bei denen krit. Druckgrenzen auftreten können, unter Verminderung der Molzahl verlaufen, in diesen Fällen tritt die Zündung des Gasgemisches bei Erreichen der Druckgrenze entweder sofort oder nach einer Induktionsperiode ein. Die Verbrennung der KW-stoffe, die unter Vermehrung der Molzahl vor sich geht, nimmt eine Sonderstellung ein. Bei diesen Rkk. tritt immer eine Induktionsperiode auf, während der unter Druckerhöhung Zwischenstoffe gebildet werden, die sich dann bei der Explosion unter Druckverminderung umsetzten. In dem letzten Kapitel werden Spurenrkk., also jene Rkk., bei denen sehr geringe Mengen eines Stoffes eine positive oder negative Katalyse ausüben, besprochen (H_2O oder NO_2 bei der Knallgasrk., NO_2 bei der CO-O-Rk.), ferner Unters. über Klopffeinde, die eine weitere Entw. der Technik der Explosionsmotoren ermöglichten. (Fortsehr. Chem. Physik, physik. Chem. Serie B. 21. Nr. 5. 1—73. 1932. Göttingen.) JUZA.

Th. de Donder, Die Affinität. III. Teil. 1. Mitt. (II. vgl. C. 1932. II. 163.) Behandelt werden: Rk.-Geschwindigkeit u. Beschleunigung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 18. 578—95. 1932.) LORENZ.

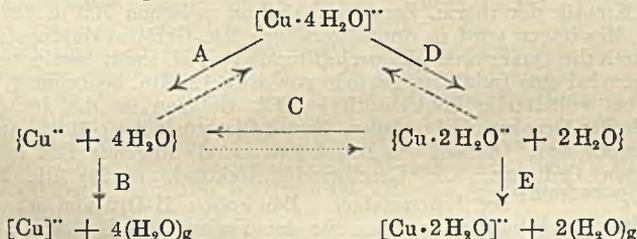
Charles E. Teeter jr., Die Dissoziationsgeschwindigkeit von Stickstoffoxyd. (Vgl. C. 1931. I. 1563.) RICHARDS u. REID haben angegeben (C. 1932. II. 2735), daß sie einen genauen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der N_2O_4 -Dissoziation erhalten haben, indem sie Hochfrequenz-Schallwellen von einer Frequenz bis zu 500 000 verwendet haben. Bei der Berechnung wurde die EINSTEINSche Gleichung verwendet, was auch gerechtfertigt schien, da kein Ansteigen der Absorption mit steigender Frequenz beobachtet worden war. Diese Verss. sind im Widerspruch mit Unterss. des Vf., der festgestellt hat, daß mit der von ihm verwendeten experimentellen Anordnung keine Anzeichen für eine Schallübertragung für Frequenzen zwischen 100 000 u. 860 000 gefunden werden konnten. Die nach der ursprünglichen Fassung des EINSTEINSchen Gesetzes berechneten Geschwindigkeitskonstanten dürften um etwa 20% zu niedrig sein. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4111. Okt. 1932. Cambridge, Massachusetts, Res. Lab. of Inorgan. Chem., Inst. of Techn.) JUZA.

J. C. Jungers, Zersetzung und Synthese des Ammoniaks unter der Wirkung von α -Strahlen. Die Geschwindigkeit der Zers. von reinem NH_3 durch α -Strahlen hängt etwas von der Intensität der Strahlung ab, die bei den Verss. in sehr weiten Grenzen geändert wurde. Das Verhältnis der Zahl der zers. Moleküle (M) zur Zahl der Ionenpaare (J) wird angenähert durch die Formel $M/J = 1,16 (1 - 0,157 \sqrt{q})$ wiedergegeben. $q = \text{Millicurie/ccm}$. Die von anderen Autoren für M/J gefundenen, bei hohen Drucken abweichenden Werte können durch die Annahme gedeutet werden, daß bei hohen Drucken RaA u. RaC sich nicht an den Wänden absetzen, sondern bis zum Zerfall in der Gasphase suspendiert bleiben. In Fortsetzung der in C. 1931. II. 1381 referierten Arbeit wird gefunden, daß das Verhältnis M/J bei N_2 -Zusatz konstant bleibt, bei H_2 -

Zusatz sehr schnell kleiner wird. (Bull. Soc. chim. Belgique 41. 377—98. Aug./Sept. 1932. Louvain, Lab. f. physikal. Chemie.)

P. L. GÜNTHER.

B. Topley, *Der Mechanismus und die molekulare Statistik der Reaktion* $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Die Betrachtungen über Rkk. in Grenzflächen zwischen zwei festen Phasen führten zu der Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeit $k = C \cdot \nu \cdot e^{-A/RT}$ (vgl. C. 1928. II. 1738); es bedeuten: C eine Konstante, die von der Grenzfläche, der Zus. u. der D. der reagierenden festen Verb. abhängt, ν die Frequenz, die mit der für den Beginn der Zers. entscheidenden Schwingung verbunden ist; ν ist von der Größe atomarer Frequenzen $5 \cdot 10^{12}$. A wird empir. in üblicher Weise bestimmt. Diese Gleichung führte für die Rk. $\text{CaCO}_3, 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 6(\text{H}_2\text{O})_{fl}$. zu Werten falscher Größenordnung, $\sim 10^{20}$ zu klein (vgl. die Erklärung von KASSEL, C. 1929. I. 3061), während für die Rk. $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$ vernünftige Werte erhalten wurden. Die Ergebnisse der Unters. der Entwässerung von $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. SMITH u. TOPLEY, C. 1932. I. 1751) ermöglichen eine neue Prüfung der Gleichung. Es ist nicht zu entscheiden, ob als erstes Rk.-Prod. das Monohydrat oder das Trihydrat entsteht; in jedem Falle ist eine Folgerk. möglich, die das Trihydrat bzw. das Monohydrat liefert. Es wird angenommen, daß die Konst. des Pentahydrats diese ist: $[\text{Cu} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]^{**}$ · $[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{**}$, u. die des Monohydrats: $\text{Cu}^{**}[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{**}$. Es bestehen dann folgende Möglichkeiten für den allgemeinen Rk.-Ablauf:



Hierin bedeutet $[\]^{**}$, daß das Ion mit $[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{**}$ eine definierte Verb. bildet, u. sich nicht mehr in der nur wenige Moll. dicken Rk.-Zone aufhält; $\{ \}$ soll die gemischten Ionen u. Moll. in der Rk.-Zone anzeigen, d. h. in einem gänzlich unkoordinierten Zustand; der Index g soll das Entweichen des W. aus der Rk.-Zone andeuten. Die gestrichelten Pfeile geben die Gegenrk. an, die von der Ggw. von W.-Moll. in der Rk.-Zone abhängt. Das Auftreten des Trihydrats als Endprod. hängt danach ab von einer Beschleunigung von E gegenüber C . Dies ist hauptsächlich der Fall bei Ggw. einer genügenden Menge W.-Dampf. Wenn die Aggregation des amorphen Trihydrats zu mikrokristallinem Trihydrat durch Steigerung der Temp. begünstigt wird, dann ist das Auftreten des Trihydrats als Hauptprod. verständlich (vgl. GARNER u. TANNER, C. 1930. I. 3539), während bei tieferer Temp. das Monohydrat im Vakuum als Hauptprod. oder bei bestimmten W.-Dampfkonz. im Gemisch mit Trihydrat auftritt. — Einfache Erklärungsverss. führen nicht zum Ziel, vgl. Original. Zur Interpretation des gefundenen Wertes der Rk.-Geschwindigkeit muß der reagierende Komplex

$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{Cu}^{**} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]$ als ein Mol. angesehen werden, das aus vier linearen, durch das Zentralion gekoppelten Oszillatoren zusammengesetzt ist. Aus der Wahrscheinlichkeit einer den Wert η_0 überschreitenden Gesamtenergie, nach einem Ansatz von FOWLER (Statistical Mechanics 1931), wird dann folgender Ausdruck für die Rk.-Geschwindigkeit erhalten: $k_{\text{ber.}} = (4/3!) \cdot 6,16 \cdot 10^{14} \cdot \nu^* (\eta_0/kT)^3 e^{-(\eta_0/kT)}$, worin $\eta_0/k = 9170 + 3T = 10\,055$ bei 22° ist. ν^* ist ein Maß dafür, wie die gesamte oder nahezu die gesamte Energie der vier gekoppelten Oszillatoren ihren Weg in einen von diesen findet. ν^* muß kleiner sein als $\nu = 5 \cdot 10^{12}$, abhängig von der Festigkeit der Kopplung durch das Zentralion. Um $k_{\text{ber.}}$ mit dem beobachteten Wert in Übereinstimmung zu bringen, muß ν^* gleich $8 \cdot 10^{11}$ gesetzt werden. — Für die Interpretation ist angenommen worden, daß das HOOKEsche Gesetz gilt bis zu einem Punkt, an dem die Kraft plötzlich verschwindet; diese Annahme ist bei einer Rk. in fester Phase immerhin noch wahrscheinlich wegen der wachsenden Anziehung des festen Prod. bei Annäherung des W.-Mol. Erforderlich ist ferner die Annahme, daß sich die Energie im aktivierten Mol. mit einer Geschwindigkeit wieder verteilt, die an der Grenze des Möglichen liegt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 136. 413—28. 1932.)

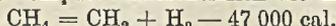
LORENZ.

Wladyslaw Limanowski, *Reaktionskinetik von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsperoxyd in sauren Lösungen*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 3664.) In weiteren Arbeiten untersuchte Vf. den Rk.-Verlauf zwischen KMnO_4 u. H_2O_2 u. konnte feststellen, daß die Rk. durch Zwischenstufen verläuft. Die unmittelbare Rk. zwischen KMnO_4 u. H_2O_2 verläuft in neutralen u. alkal. Lsgg. momentan, dagegen in Lsgg., deren $\text{pH} < 7$ ist, nur sehr langsam, bei höheren H^+ -Konz. wieder schneller. — Die Verss. lassen auf eine autokatalyt. Rk. zwischen KMnO_4 u. deren Red.-Prodd. schließen. Die Geschwindigkeitsgleichung wird durch die Formel ausgedrückt:

$$dx'/dt = k_1 b (1 - x') + k_2 a x' (1 - x')$$

wobei a = die Anfangskonz. von KMnO_4 , b = die Konz. von H_2O_2 u. x' = die relative Abnahme der Konz. von KMnO_4 in Beziehung auf a , welche während der Rk. stattfindet. Substituiert man $k_2 a = n k_1 b$, so bekommt man durch Integration die Gleichung $0,4343 k_1 b (1 + n) = 1/t \log (1 + n x') / (1 - x')$. Stöchiometr. soll der Rk.-Verlauf so formuliert werden: $\text{MnO}_4' + \text{Mn}'' \rightarrow \text{MnO}_4'' + \text{Mn}'''$. Diese Rk. wird durch Alkaliphosphate u. -fluoride beschleunigt. Bei der unmittelbaren Rk. zwischen KMnO_4 u. H_2O_2 ist der Einfluß der Glas- u. Quarzoberfläche geltend. Im Temp.-Bereich zwischen 0 bis 20° ist der Temp.-Koeff. der Rkk. gleich 2,06 bzw. 1,52. (Roczniki Chem. 12. 638—50. 1932. Kraków, Inst. f. allgem. Chemie d. Berg-Akad.) D. ROSENTHAL.

Louis S. Kassel, *Die thermische Zersetzung von Methan*. (Vgl. C. 1931. II. 1842.) Es wird die Kinetik der therm. Zers. von Methan zwischen 700 u. 850° untersucht. Ein Teil der Messungen wird in doppelwandigen Rk.-Gefäßen durchgeführt, um die Menge des durch die Quarzwand hindurchdiffundierten H exakt bestimmen zu können. Bei den Verss. wird eine Induktionsperiode von etwa 12 Min. beobachtet, bei niedrigen Drucken u. bei vollständig kohlenstofffreien Rk.-Gefäßen ist die Induktionsperiode länger als bei hohen Drucken. Bei Gefäßen, die mit Glasstückchen gefüllt waren, trat keine Induktionsperiode auf. Die auf die Induktionsperiode folgende Rk. ist homogen u. von der ersten Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante für die Rk. wird zu $k = 1,0 \cdot 10^{12} \cdot e^{-79385/RT} \text{ sec}^{-1}$ angegeben. Bei hohen H-Drucken ist es schwierig, genaue Resultate zu erhalten, da einerseits der Verlust von H durch Diffusion groß ist u. andererseits die Rk. durch die Anwesenheit von H verzögert wird. Der primäre Prozeß der therm. Zers. des CH_4 ist wahrscheinlich die unimolekulare Rk.:



Es folgt: $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + 36\,000 \text{ cal.}$, $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 - 30\,000 \text{ cal.}$, $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 - 48\,000 \text{ cal.}$, $\text{C}_2\text{H}_2 = 2 \text{ C} + \text{H}_2$. Die Konz. von CH_2 , C_2H_6 , C_2H_4 u. C_2H_2 sind klein gegenüber denen von CH_4 u. H_2 . Bei Anwesenheit von größeren H_2 -Mengen ist die Rk.-Geschwindigkeit dem Ausdruck $(\text{CH}_4)^2 / (\text{H}_2)^3$ proportional. Es ist anzunehmen, daß alle angeführten Rkk. reversibel sind. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3949—61. Okt. 1932. Pittsburgh, Pennsylvania, Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) JUZA.

Morris W. Travers und L. E. Hockin, *Über den Einfluß von Wasserstoff auf die Pyrolyse von Äthan und Äthylen nahe 600°* . Teil I. Wegen des Auftretens von leicht kondensierbaren Prodd. wird die Zers. von Äthan bei 600° in der Weise untersucht, daß das Gas in zugeschmolzenen Quarzgefäßen auf die Rk.-Temp. bei Drucken bis zu 2 at erhitzt wird; danach wird der Inhalt des Rk.-Gefäßes analysiert. Zur Analyse werden die Gase über fl. Luft u. festem CO_2 wiederholt fraktioniert; es wird dadurch eine nahezu vollkommene Fraktionierung in $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, in $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ u. in höhere KW-stoffe erreicht. H_2 wird über Cu verbrannt, C_2H_2 durch Br_2 entfernt. — Die Verss. mit Äthan gaben wenig übereinstimmende Ergebnisse, besonders in dünnwandigen Gefäßen; es wird daher angenommen, daß durch Diffusion von H_2 u. O_2 die Rk.-Bedingungen geändert werden. Für die weiteren Verss. wird von C_2H_6 - C_2H_4 - H_2 -Mischungen, entsprechend dem Gleichgewicht bei der Rk.-Temp., ausgegangen. Es läßt sich annehmen, daß drei Rkk. stattfinden: 1. die reversible C_2H_6 - C_2H_4 - H_2 -Rk., 2. eine Rk., bei der aus C_2H_6 Bzl. u. CH_4 gebildet wird, u. 3. eine Rk., bei der aus C_2H_6 u. C_2H_4 Bzl. u. CH_4 gebildet wird. — Die Rk. 1, deren Gleichgewichtskonstante bei 590° zu 0,0245 u. bei 610° zu 0,033 bestimmt wird, scheint von den beiden anderen Rkk. unabhängig zu sein; sie ist, soweit nicht H_2 als Rk.-Partner auftritt, unabhängig von der H_2 -Konz. — Die Rk. 2 ist endotherm; sie geht nur in Ggw. von H_2 vor sich; wenn sie als Kettenrk. aufgefaßt wird, dann kann sie nur durch 1—2 Glieder laufen, bis die Aktivierungswärme erschöpft ist. Damit steht in Zusammenhang, daß die Rk. anscheinend von 0. Ordnung ist. Bei der Rk. 3 ist der erste Schritt der Bldg. von Bzl. aus C_2H_4 exotherm, so daß

eine kleine Aktivierungswärme eine große Menge umsetzen kann. Der Vorgang ist kompliziert; unterhalb einer bestimmten H_2 -Konz. geht die Rk. langsam vor sich, oberhalb dieser Konz. sehr rasch. H_2 wirkt nur in diesem Falle als Katalysator. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 136. 1—27. 1932.) LORENZ.

Takeo Aono, *Untersuchungen über Reaktionen zwischen Gasen und festen Stoffen. VI. Azotierung von Calciumcarbid und der Einfluß von Katalysatoren auf ihre Geschwindigkeit.* (V. vgl. C. 1932. II. 3355.) Die CaF_2 -Menge, die als Zusatz zum CaC_2 die höchste Azotierungsgeschwindigkeit (AG) bewirkt, zeigt ein Optimum, das von der Art des Carbid u. der Rk.-Temp. abhängt; auch die Form der AG-Kurve (AG/Zeit) wird von dem Zusatz beeinflusst. Wirksame Zusätze sind ferner $CaCl_2$, Schlacke aus dem elektr. Ofen zur P-Darst. u. insbesondere Kohle. Mit einem Zusatz von akt. Kohle wurde das Maximum der AG schon innerhalb 2 Minuten erreicht. Die katalyt. Wrkg. eines $CaCN_2$ -Zusatzes kann auf dessen C-Geh. zurückgeführt werden. Bei 870° wirkt CaF_2 noch nicht, dagegen ergibt $CaCl_2$ eine starke Rk.-Beschleunigung, die Vf. teilweise mit Freisetzung von C aus CaC_2 erklärt; es wird also eine katalyt. Wrkg. des „nascierenden C“ angenommen. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 287—97. Sept. 1932. Tokyo, Electrochem. Manuf. Co. Ltd.) R. K. MÜLLER.

H. M. Dawson und E. Spivey, *Katalytische Wirkungen von Weinsäure, Natriumbitartrat und Puffergemischen.* Vff. stellen fest, daß undissoziierte Weinsäure-, Bitartrat- u. Tartrationen katalyt. Wrkgg. haben (Aceton-Jodrck.). Die katalyt. Konstanten sind: $K_{H_2} \text{ Tart.} = 26 \cdot 10^{-6}$, $K_{HT} = 8,5 \cdot 10^{-6}$, $K_T = 1 \cdot 10^{-6}$. Die katalyt. Wrkgg. sind fast ganz den vereinigten Einww. der Weinsäuremoll. u. der Bitartrationen zuzuschreiben, wenn die Konz. der Lsg. größer als 0,05 Mol/l ist. Für solche Bitartratlsgg. ist die katalyt. Wrkg. eine lineare Funktion der Konz. (J. chem. Soc. London 1932. 2612—20. Okt.) ASCHERMANN.

E. Briner, A. Demolis und H. Paillard, *Untersuchungen über die Wirkung von Ozon als Oxydationskatalysator; Ozonisation von Benzaldehyd.* (Vgl. C. 1931. II. 2559. 1932. I. 1872. II. 3827.) (J. Chim. physique 29. 339—61. 25/7. 1932. Genf, Univ., Lab. de Chimie technique et théorique.) LORENZ.

K. Jabczyński und J. Kulesza, *Vergiftung und Aktivierung des Zinks.* Deckt sich inhaltlich mit der C. 1932. II. 2142 ref. Arbeit. (Roczniki Chem. 12. 676—80. 8/6. 1932.) D. ROSENTHAL.

Lloyd W. Covert und Homer Adkins, *Nickel nach dem Raneyverfahren als Katalysator für Hydrierungen.* (Vgl. C. 1932. II. 1770.) Vff. berichten kurz über sehr gute Erfolge mit einem neuen Ni-Katalysator. Der „RANEY-Katalysator“ wird aus einer 1 : 1-Ni-Al-Legierung durch Herauslösen des Al mit NaOH hergestellt. Die so gewonnene Suspension des Ni u. auch die Legierung sind im Handel erhältlich. Es wird ferner eine genau zweite Vorschrift angegeben, mit der man einen noch aktiveren Katalysator erhält, die auf dem gleichen Prinzip wie die erste beruht. Der RANEY-Katalysator ist vor allem bei tiefen Temp. den anderen Katalysatoren überlegen. Aceton wird z. B. nach 11,2 Std. bei 23° u. 2—3 at Druck hydriert, Benzaldehyd, Acetaldehyd, Zimtaldehyd, Azobenzol u. Benzylcyanid bei Zimmertemp. u. 110 at. Es werden noch einige andere Beispiele für Hydrierverss. angeführt. Für die oben angeführte Acetonhydrierung werden 8 g Katalysator auf 74 cem Aceton gebraucht. Ein Vergleich der Katalysatormenge mit einem auf Kieselgur niedergeschlagenen Ni-Katalysator läßt sich schlecht durchführen, da die Oberflächenentw. der beiden Katalysatoren sehr verschieden ist. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4116—17. Okt. 1932. Madison, Wisconsin, Lab. of Organ. Chem., Univ.) JUZA.

W. W. Stewart und O. Maass, *Der Reibungskoeffizient von Schwefeldioxyd im Bereiche tiefer Temperaturen.* Es fehlten bisher die Werte des Reibungskoeff. von SO_2 bei Temp. unterhalb 0° . Vff. machen Messungen bei diesen Temp.; sie kommen dabei bis zu -75° . Die Messungen werden mittels der Methode schwingender Scheiben ausgeführt. Zur Kontrolle werden auch Messungen zwischen 0 u. $+30^\circ$ vorgenommen: sie stimmen gut zu den Messungen von TRAUTZ (vgl. C. 1931. I. 737). Vff. halten ihre Werte für zuverlässiger als einige in der Literatur vorliegende, abweichende Angaben. Die neuen Messungen bei tiefen Temp. sollen zur Aufstellung der Zustandsgleichung verwertet werden. (Canad. J. Res. 6. 453—57. 1932. Montreal, Mc Gill Univ., Phys. Chem. Labor.) EISENSCHITZ.

William M. Bleakney, *Einige Messungen der inneren Reibung der Dämpfe von den zwei gewöhnlichen Pentanen, zwei Pentenen und von Tetrachlorkohlenstoff.* Die von DAY begonnene Unters. der inneren Reibung von Dämpfen (vgl. C. 1932. II. 2944.)

wird fortgesetzt; die früher verwendete Methode wird beibehalten, doch werden einzelne Teile der Apparatur verbessert. Außerdem wird es durch Einbau einer Temp.-Regelung ermöglicht, auch bei 100° Messungen auszuführen. Die untersuchten Dämpfe werden durch wiederholtes Ausfrieren, Fraktionieren u. Trocknen über $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3 aq$ gereinigt. — Proben von *n*-Pentan u. Isopentan $[CH_3CH_2CH(CH_3)_2]$, die aus natürlichen Gasquellen gewonnen waren, werden bei Zimmertemp. untersucht; die Messungen stimmen mit den früher an synthet. Prodd. erhaltenen Werten überein. Ferner werden die beiden *Pentene*: $CH_3CH=CHCH_2CH_3$ u. $CH_3CH=C(CH_3)_2$, sowie CCl_4 bei Zimmertemp. u. bei 100° u. die beiden *Pentane* bei 100° untersucht. — Aus den Messungen werden unter Berücksichtigung der Gleitung die Reibungskoeff. als Funktion des Druckes ermittelt. Es zeigt sich, daß die Druckabhängigkeit des Reibungskoeff. durch die Formel $\eta = \eta_0(1 - \alpha p)$ wiedergegeben werden kann; α liegt in der Größenordnung 0,01. Während bei Temp. weit oberhalb des Kp. der Reibungskoeff. mit dem Druck wächst, zeigt sich hier in der Nähe der Kpp. eine negative Druckabhängigkeit. (Physics 3. 123—36. Sept. 1932. California, Inst. of Technology.) EISENSCHITZ.

Clément Duval, Manipulations de chimie. Paris: Hermann et Cie. 1932. (364 S.) Br.: 65 fr.
 R. H. Gibbs, Elementary chemical arithmetic. London: Arnold 1932. (96 S.) 8°. 2 s. net.
 [russ.] Dmitrij Iwanowitsch Mendelejew, Grundlagen der Chemie. Bd. II. 11. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1932. Rb. 20.— für beide Bände.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Th. de Donder und Y. Dupont, *Relativistische Verallgemeinerung der Diracschen Gleichungen*. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 18. 596—602. 1932.) LORENZ.

J. F. Carlson und J. R. Oppenheimer, *Über die Reichweite schneller Elektronen und Neutronen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 3381 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 39. 864—65. 1932. Berkeley, California.) EISENSCHITZ.

E. Brüche, *Die Geometrie des Beschleunigungsfeldes in ihrer Bedeutung für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl*. (Vgl. C. 1932. II. 1880.) Es wird die Wirkungsweise der Beschleunigungsanordnung u. ihrer Teile für den gaskonz. Elektronenstrahl diskutiert u. darauf hingewiesen, daß der richtungsändernden Eig. der Felder wesentliche Bedeutung zukommt. Die Betrachtungen werden durch elektronopt. Verss. belegt. (Z. Physik 78. 26—42. 8/9. 1932. Berlin-Reinickendorf, AEG-Forsch.-Inst.) BRÜCHE.

Ernest O. Lawrence, M. Stanley Livingston und Milton G. White, *Der Zerfall von Lithium durch schnellbewegte Protonen*. Die Ergebnisse vorläufiger Messungen der Vff. über die Zertrümmerung von Li durch Protonen haben die von COCKCROFT u. WALTON (C. 1932. II. 330) erhaltenen Werte bestätigt. Zur weiteren Unters. wurde die von LAWRENCE u. LIVINGSTONE (C. 1932. II. 3518) angegebene Apparatur zur Erzeugung von Protonen hoher Geschwindigkeit benutzt. Ein LiF-Krystall wurde von Protonen mit Energien von 360000, 510000 u. 710000 V. getroffen. Die vom Krystall ausgehende Strahlung wurde durch einen GEIGERSchen Spitzenzähler nachgewiesen. Für 500000 V.-Protonen wurden etwa 95 Zählerausschläge pro Min. pro 10^{-9} Amp. erhalten. Auch für die anderen Protonengeschwindigkeiten wird angenähert die gleiche Ausbeute wie bei COCKCROFT u. WALTON gefunden. Abweichungen werden jedoch beim Vergleich der Anzahl der Ausschläge gefunden, wenn die Werte pro Strom- u. Winkleinheit angegeben werden. Die Angaben der Vff. sind in guter Übereinstimmung mit den Voraussagen der GAMOWschen Theorie. Nach der Theorie werden 1—10 α -Teilchen von 10^7 Protonen ausgel., während Vff. 6 α -Teilchen auf 10^7 Protonen beobachten. Für die Spannungen von 360000, 510000 u. 710000 werden aus der Theorie in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Vff. die relativen Werte von 1,0, 2,6 u. 5,2 erhalten. (Physic. Rev. [2] 42. 150—51. 1/10. 1932. Univ. von Kalifornien.) G. SCHMIDT.

Georg Maurer, *Vielfachstreuung von α -Strahlen in dünnen Metallfolien*. Zur Best. der Vielfachstreuung der α -Teilchen in Metallen wurde im Gegensatz zu den früheren Scintillationsmethoden der GEIGERSche Spitzenzähler verwendet in Verb. mit einer automat. Registrieranordnung. Die Meßapparatur selbst bestand aus einem Messingrohr von etwa 20 cm Länge, das mit 2 Deckeln verschlossen war. Einer der Deckel besaß eine Nadel, die in ThEm aktiviert wurde. Auf der anderen Seite befand sich der Spitzenzähler. Die Messung sehr kleiner Winkel erforderte eine genaue Justierung der Apparatur. Als Streufohlen u. Bremsfohlen wurden Au- u. Ag-Schichten verwendet, die im Hochvakuum auf Celluloidhäutchen von etwa $0,1 \mu$ Dicke aufgedampft waren. Bei den Verss. mit Al-Folien wurde Al nicht aufgedampft, da bei dieser leichten Substanz

relativ dicke u. deshalb genügend homogene gewalzte Folien verwendet werden konnten. Zuerst wurde die Abhängigkeit der wahrscheinlichsten Streuwinkel von der Geschwindigkeit der α -Strahlen untersucht, wobei sich ergab, daß innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von $2,04 \cdot 10^9$ bis $0,88 \cdot 10^9$ cm/sec, was Restreichweiten von 8,11 bis 0,65 cm entspricht, der wahrscheinlichste Streuwinkel umgekehrt proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit ist. Der wahrscheinlichste Streuwinkel hängt von der Wurzel aus der Schichtdicke der Streufolie ab, wobei nur Folien verwendet wurden, deren Dicken von der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} cm waren. Die Unters. an Al, Ag u. Au zeigten, daß der wahrscheinlichste Streuwinkel nicht einfach der Ordnungszahl proportional ist. Die Abweichungen hiervon nahmen mit wachsender Ordnungszahl zu. An Hand der experimentellen Ergebnisse wurde ein Korrekturfaktor zur BOTHEschen Formel für den wahrscheinlichsten Streuwinkel bestimmt, der die Berechnung dieses Winkels in erster Näherung gestattet. Die BOTHEsche Theorie wird im allgemeinen bestätigt, jedoch wird auf eine größere Kernabschirmung hingewiesen, als sie in der Theorie berücksichtigt worden ist. (Z. Physik 78. 395—411. 4/10. 1932. Tübingen.) G. SCHMIDT.

J. A. Bearden, *Stand der Röntgenwellenlängen.* (Vgl. C. 1932. II. 3519. 3671.) Die mit Strichgittern bestimmten Werte für Röntgenwellenlängen sind um etwa 0,25% höher als die mit Kristallen erhaltenen. Vf. stellt die Gründe zusammen, welche die mit Kristallspektrographen erhaltenen Wellenlängen als richtiger erscheinen lassen. (Physic. Rev. [2] 41. 399. 1/8. 1932. Johns Hopkins Univ.) SKALIKS.

A. Goetz und R. C. Hergenrother, *Röntgenographische Untersuchungen an Wismuteinkristallen.* (Vgl. C. 1932. II. 2787.) In früheren Arbeiten (vgl. C. 1931. II. 2273) wurde festgestellt, daß zwischen Bi-Einkristallen, die innerhalb, u. solchen, die außerhalb eines transversalen magnet. Feldes gewachsen waren, Unterschiede in der D., der elektr. Leitfähigkeit u. der Thermokraft vorhanden waren. Es wird nun in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob durch das Magnetfeld eine Änderung der Gitterabstände oder der Parameter bewirkt wird. — Nach der Methode von SIEGBAEN wurde der Netzebenenabstand von im Magnetfeld gewachsenen Kristallen in Richtung [111] bestimmt: $d_{111} = 3,9453 \pm 0,0002$ Å bei 23° . Auch der Parameterwert in dieser Richtung zeigt keine Abweichung vom entsprechenden Wert der ohne Magnetfeld hergestellten Kristalle. Zur Best. der Parameter diente eine neue photograph. u. eine ionometr. Methode. — Vf. schließen aus diesen Resultaten, daß durch das Magnetfeld nur die Mosaikstruktur, nicht aber das primäre Gitter selbst verändert wird. Die Existenz- u. Verteilungsbedingungen der freien Elektronen, die durch die geometr. Konfiguration der Gitteratome gegeben sind, bleiben dieselben. Da trotzdem eine Änderung der Thermokraft zu verzeichnen ist, hat die Annahme viel Wahrscheinlichkeit für sich, daß die für die Thermoeffekte verantwortlichen freien Elektronen sehr große mittlere Weglängen besitzen; diese werden durch Änderung einer (sehr großen) Sekundärperiode beeinflusst. (Physic. Rev. [2] 40. 137—50. 1932. California Inst. of Technology, Norman Bridge Lab. of Physics.) SKALIKS.

A. M. Tyndall und C. F. Powell, *Die Beweglichkeit von Alkaliionen in Argon, Neon und Helium.* Die Beweglichkeit der Ionen von Na, K, Rb u. Cs aus KUNSMAN-Elektroden (93% FeO, 5% Al₂O₃, 2% Alkalinitrat oder -hydroxyd) wird nach der früher (C. 1932. I. 1881) beschriebenen Methode bestimmt. Die Alkalisalze müssen äußerst rein sein; chem. nicht nachweisbare Spuren Rb u. K machen sich bei der Unters. von chem. reinem Na noch bemerkbar. Ergebnisse vgl. Zusammenstellung im folgenden Ref. In Argon läßt sich die Änderung der Beweglichkeit K mit der M des Ions durch die Beziehung $K \sim (1 + m/M)^{1/2}$ wiedergeben ($m = M$ des Argons). In Neon fällt die Beweglichkeit bei zunehmender M des Ions etwas, in Helium bedeutend stärker als durch obige Beziehung gegeben. Zur Ableitung der Beziehung war angenommen worden, daß sich die Ionen in einem stark polarisierbaren Gase bewegen. Da die Polarisierbarkeit von Neon u. Helium nur $1/4$ bzw. $1/8$ der von Argon ist, war zu erwarten, daß die Beziehung bei Neon u. Helium nicht mehr gilt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 136. 145—52. 1932.) LORENZ.

C. F. Powell und Luang Brata, *Die Beweglichkeit von Alkaliionen in Gasen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. wird auf Li-Ionen u. auf Krypton, Xenon, N₂ u. H₂ ausgedehnt. Da auch versucht werden soll, die Anreicherung der Verunreinigung um die Alkaliionen zu untersuchen, die beiden Li-Isotope durch ihre verschiedene Beweglichkeit aufzufinden u. nach dem Element 87 zu suchen, muß das „Auflösungsvermögen“ des App.

möglichst gesteigert werden. — Die Beweglichkeit der Ionen (in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{Volt}^{-1}$) ergibt sich (unter Einschluß der früheren Ergebnisse) zu:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Helium	25,3	23,2	22,4	21,0	19,0
Neon	14,35	9,00	8,00	7,18	6,58
Argon	4,99	3,22	2,78	2,39	2,24
Krypton	4,03	2,34	1,98	1,61	1,44
Xenon	—	—	1,50	1,12	0,99
Wasserstoff	13,3	13,6	13, 5	13,4	13,4
Stickstoff	4,21	3,04	2,70	2,39	2,25

Die Kurve für Li-Ionen wegen der beiden Isotopen zeigt eine Verbreiterung, wie sie theoret. zu erwarten ist (Intensitätsverhältnis 12:1; Verhältnis der Beweglichkeiten 1:1,07). — Die Ergebnisse in Ar, Kr u. Xe sind mit ziemlicher Genauigkeit durch die Gleichung $k = 0,55/\sqrt{\rho(D-1)} [1 + m/M]^{1/2} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{Volt}^{-1}$ darzustellen (k = Beweglichkeit, ρ = D., D = DE., m = M. des Gasatoms, M = M. des Ions). — Sind polare Verunreinigungen zugegen, dann bilden sich Ionenhaufen. Die Ionenhaufen, die sich durch Anlagerung eines, zweier oder dreier Moll. NH_3 an ein Alkaliion bilden, sind leicht durch ihre Beweglichkeit zu unterscheiden. — Verss., Ekacaesium in den Alkalikonzentraten eines norweg. Samarskits nachzuweisen, waren erfolglos. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 138. 117—32. 1/10. 1932.)

LORENZ.

P. Debye und F. W. Sears, *Über die Streuung von Licht durch Ultraschallwellen*. Ausführlichere Mitt. über die C. 1932. II. 2147 ref. Arbeit. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 18. 409—14. 15/6. 1932. Mass. Inst. of Technology, Dept. of Physics.) SKAL.

E. L. Hill, *Wechselwirkung von Licht und Schallwellen*. Im Anschluß an die Arbeit von DEBYE u. SEARS (vorst. Ref.) bespricht Vf. den Begriff der „Lichtstreuung“ in „homogenen“ u. inhomogenen Medien. „Wechselwrkg. zwischen Licht u. Schall“ ist nur ein kurzer Ausdruck dafür, daß Schallwellen in einem Medium Inhomogenitäten der D. hervorrufen u. daß die Inhomogenitäten Anlaß zur Lichtstreuung geben. — Bei den Verss. von DEBYE u. SEARS (i. c.) sind im gestreuten Licht 3 verschiedene Frequenzen zu erwarten: 1. Schallwellen sind keine stehenden, sondern fortschreitende Wellen. Es tritt also infolge des DOPPLER-Effektes Frequenzänderung ein. 2. Frequenzänderung durch RAMAN-Effekt. 3. Strahlung, die ohne Frequenzänderung an Staubteilchen u. dgl. in der Fl. gestreut wird. (Physics 3. 119—20. Aug. 1932.) SKALIKS.

Jerzy Stalony-Dobrzański, *Über den zeitlichen Verlauf der Scintillationserscheinung. Über die Extinktionskurve der Scintillation von Zinksulfid*. (Vgl. C. 1926. II. 2272.) Vf. untersuchte photometr. die Scintillationserscheinungen eines Po-Präparates, wobei sich die ILFORD Golden Iso Zenith-Platten als am besten geeignet erwiesen. Es wurde festgestellt, daß man dabei dieselben Zahlen (etwa $1/8$ sec für das gegebene ZnS-Präparat) bekommt wie bei der visuellen Methode. — Aus dem Verlauf der Extinktionskurve ist ersichtlich, daß die Scintillationserscheinung diskontinuierlich ist. (Roczniki Chem. 12. 299—310. 1932. Warschawa, Anorgan.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

D. ROSENTHAL.

W. V. Bhagwat und N. R. Dhar, *Einfluß des Röhrens auf die Geschwindigkeit und den Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen*. Vff. leiten aus den Gesetzen der Lichtabsorption eine Beziehung ab, die folgendes aussagt: Wenn die Rk.-Geschwindigkeit der Lichtabsorption direkt proportional ist, hat Röhren keinen Einfluß auf Rk.-Geschwindigkeit u. Temp.-Koeff. Wenn der Proportionalitätsfaktor von Absorption u. Rk.-Geschwindigkeit merklich von 1 abweicht, dann bewirkt Rührung Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit u. Abnahme des Temp.-Koeff. — Die Schlüsse werden durch die Verss. von YOUNG u. STYLE (C. 1932. I. 23) bestätigt. (J. Indian chem. Soc. 9. 335 bis 340. Juli 1932. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

LORENZ.

F. Waibel, *Der Becquereleffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt*. (Vgl. C. 1932. II. 3524.) Sperrschichtphotoeffekt u. BECQUEREL-Effekt, letzterer in $5^0/\text{g}$. KCl-Lsg., wurden beide an massiven Cu_2O -Platten spektral untersucht im Gebiet von 380—800 μ . Es wurden sowohl die lichtelektr. Ströme mit u. ohne Vorspannung als auch die erzeugten spontanen Photospannungen gemessen. Zur Best. der spektralen Quantenausbeute wurde die Strahlung absol. mit einer Thermosäule gemessen. Folgende, dem Sperrphotoeffekt u. dem BECQUEREL-Effekt gemeinsame lichtelektr. Eigg. wurden

festgestellt: 1. Beide Effekte sind nur meßbar, wenn die Cu₂O-Oberfläche vorher mit einer besonderen elektr. sperrenden Schicht versehen wird („Aktivierung“). Die Aktivierung kann u. a. geschehen durch eine elektr. Entladung oder durch Polarisation in wss. Lsg. 2. Der lichtelektr. Strom ist bei beiden Effekten ein Elektronenstrom vom Oxydul durch die Sperrschicht. 3. Die spektrale Empfindlichkeit ist für beide Effekte sowohl dem Verlauf nach, wie auch in bezug auf die absol. Größe dieselbe. 4. Die Sättigungsströme sind unabhängig vom Material, insbesondere von der Leitfähigkeit u. dem spezif. Widerstand der Sperrschicht. Die Sättigungsspannungen hängen bei beiden Effekten in derselben Weise von der Leitfähigkeit ab ($\frac{1}{10}$ bis etwa 20 Volt). Ebenso laufen die erzeugten spontanen Photospannungen einander parallel u. erreichen eine obere Grenze von etwas über 0,5 Volt. — Der BECQUEREL-Effekt von Cu₂O (u. sicher wohl auch von anderen Halbleitern) ist also ein Sperrschichtphotoeffekt. (Z. Physik 76. 281—82. 1932. Berlin-Siemensstadt, Forschungslabor. d. Siemenskonzerns.)

SKALIKS.

Louis de Broglie, Conséquences de la relativité dans le développement de la mécanique ondulatoire. Paris: Hermann et Cie. 1932. 6 fr.

Robert F. Bacher and Sam Goudsmit, Atomic energy states: as derived from the analyses of optical spectra. London: Mc Graw-Hill 1932. (576 S.) 8°. 36 s. net.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

H. L. Knowles, Die Dielektrizitätskonstante von Alkoholdampf und ein möglicher Effekt der Leitfähigkeit. Die DE. von A.-Dampf (K) wurde in der üblichen Weise (Einzelheiten im Original) bei verschiedenen Temp. über den gesamten Druckbereich bestimmt. In Übereinstimmung mit der DEBYESchen Gleichung wurde in einiger Entfernung vom Sättigungsdruck stets Proportionalität zwischen $3(K - 1)/(K + 2)$ u. dem idealen Dampfdruck gefunden. Nur in der Nähe des Sättigungszustandes steigt die Neigung der DE.-Druckkurve stark an. Aus der Neigung in den ersten Teilen des Diagramms ergibt sich das Dipolmoment des A. zu 1,68 in Übereinstimmung mit MILLS (C. 1930. I. 16: 1,69₁), während der Wert von SÄNGER (C. 1927. II. 903) 1,11 unzutreffend erscheint. Die von MILLS behauptete Assoziation scheint nicht zu existieren. — Der direkte Stromwiderstand des mit A.-Dampf gefüllten Kondensators nahm in der Nähe des Sättigungsdruckes stark ab (in Quarz war der Widerstand etwas höher als in Pyrexglas). Dieser Effekt kann den oben erwähnten Knick in der DE.-Druckkurve nicht erklären, da, wie Vf. zeigt, die Wrkg. dieses Effekts nur gering ist u. zudem in der falschen Richtung liegt. Doch dürfte die plötzliche Widerstandsabnahme u. besagter Knick miteinander zusammenhängen, da sie fast bei den gleichen Drucken auftreten. (J. phys. Chem. 36. 2554—66. Okt. 1932. Kansas, Univ. Blake Physical Laboratory.)

BERGMANN.

Hanns Eisler, Der Durchschlag als statische Ionisation. Vf. macht für den Durchschlag in Fl. nur die stat. Ionisation verantwortlich u. wendet sich gegen alle anderen Theorien. Er leitet wellenmechan. eine Formel ab, die bei reinen Stoffen (keine elektrolyt. Leitfähigkeit bei kleinen Feldstärken) aus einem Punkt der Strom-Spannungskurve u. anderen physikal. Konstanten die Durchschlagfeldstärke berechnen läßt. Bei unreinen Stoffen muß der Verlauf der Strom-Spannungskurve bestimmt werden, aber es kann auch hier die Durchschlagfeldstärke ohne Zerstörung des Materials bestimmt werden. (Z. Physik 79. 266—74. 14/11. 1932. Budapest.)

L. ENGEL.

R. Stoppel, Die Raumladung in ihrer Beziehung zu den chemischen Komponenten der Atmosphäre. Vf. stellt fest, daß ein in einem Metallkasten aufgestelltes, einpolig geerdetes Quadrantenelektrometer in H₂ keine Ausschläge zeigt, während in O₂ u. N₂ vom Wetter abhängige tagesperiod. Ausschläge auftreten. In CO₂ sind die Ausschläge so groß u. wechseln nachts so oft ihr Vorzeichen, daß ihre Beobachtung nur mit einem unempfindlichen Instrument möglich war. Vf. erklärt die Erscheinungen durch Raumladungen, die durch irgendwelche Strahlen erzeugt werden. (Z. Physik 78. 849—53. 28/10. 1932. Hamburg.)

L. ENGEL.

A. Becker und Ilsemarie Schaper, Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. Vff. untersuchen die Leitfähigkeitserzeugung von Po- α -Strahlen in Luft bei Temp. zwischen -80° u. $+250^{\circ}$ u. 1000 Volt. Die größte Stromstärke (volle Strahlennutzung) bei konstanter Temp. wurde erwartungsgemäß bei allen Temp. bei gleicher Gasdichte (bei Zimmertemp. bei Atmosphärendruck) erreicht. Diese größte Stromstärke steigt mit steigender Temp., u. da ihr Wert durch Anwendung von 2100 V

bei Zimmertemp. bzw. 200° nur um 4 bzw. 1% erhöht wird, scheint die beobachtete Temp.-Abhängigkeit nicht ganz durch mangelnde Sättigung erklärt werden zu können, sondern eine Temp.-Abhängigkeit der totalen Elektrizitätsträgerbildung vorzuliegen. Eine solche wäre durch Mitwirkung der Energie der BROWNSchen Bewegung bei der Trägerbildung zu erklären. (Z. Physik 79. 186—93. 14/11. 1932. Heidelberg, Physikal.-radiolog. Inst. u. Theoret.-physikal. App.)

Nils Fontell, *Über die Ionenbeweglichkeit in Luft-Aceton- und Luft-Essigsäuregemischen*. Die Grenzen des Beweglichkeitsgebietes der Ionen wurden in Mischungen von Luft u. Aceton u. in einer Mischung von Luft u. Essigsäure gemessen. Die Grenzen des Beweglichkeitsgebietes der negativen Ionen in nicht gesätt. Aceton-Luftgemischen folgen der Mischungsregel von BLANC, nach welcher der inverse Wert der Ionenbeweglichkeit der Mischung von dem Mischungsverhältnis linear abhängt. Durch Extrapolation ergeben sich, unter Verwendung dieser Mischungsregel, als Beweglichkeitsgrenzen der negativen Ionen des reinen Acetons 0,473 u. 0,242 cm/sec: V./cm. Infolge der Einw. sowohl des Acetons als der Essigsäure sinkt die obere Grenze des Beweglichkeitsgebietes der positiven Ionen der Luft mehr als die untere Grenze, so daß das Beweglichkeitsgebiet schmaler wird. Die größte Beweglichkeit der positiven Ionen der nichtgesätt. Luft-Acetonmische folgt der Mischungsregel von BLANC, nach welcher man als obere Grenze des Beweglichkeitsgebietes der positiven Ionen des reinen Acetons den Wert 0,372 cm/sec: V./cm erhält. Die Beweglichkeitsgrenzen sowohl der positiven als der negativen Ionen einer mit Aceton gesätt. Mischung sind, wahrscheinlich infolge der beginnenden Kondensation, erheblich kleinere Werte, welche der Mischungsregel von BLANC entsprechen. Auf die Einw. der Kondensation deuten auch die kleinen Beweglichkeitswerte der mit Essigsäure gesätt. Mischung hin. (Soc. Sci. fenn., Comment. phys.-math. 6. Nr. 6. 27 Seiten. 1932. Helsingfors, Lab. f. angew. Physik d. Univ.)

Max Steenbeck, *Energetik der Gasentladungen*. (Vgl. C. 1932. II. 3525.) Darst. der charakterist. Gedankengänge u. typ. Schwierigkeiten in der Energetik der Gasentladungen. Im allgemeinen ist das in einer Gesamtentladung vorhandene Gemisch verschiedener Teilchenarten (Plasma) weder räumlich isotherm, noch haben die verschiedenen Teilchenarten (Elektronen, Ionen, Gasmoleküle usw.) annähernd die gleiche Temp. Für ein isothermes Plasma liegen die Ansätze von SAHA vor. Aus der SAHA-COMPTONSchen Existenzbedingung für den stationären Bogen entstand die SLEPIANSche Wiederspindelbedingung des Wechselstrombogens. Die bisher nur auf den n. Kathodenfall der Glimmentladung von COMPTON u. MORSE angewendete energet. Extremalforderung scheint auch in allgemeinerer Anwendung Erfolg zu versprechen. (Physik. Z. 33. 809—15. 1/11. 1932. Berlin-Siemensstadt.)

Franz Fischer, Karl Dehn und Heinz Sustmann, *Über die Steigerung der Thermokräfte von Oxyden durch Verwendung von Mehrstoffoxyden*. Da Thermolemente aus Metallen bei Verwendung für höhere Temp. durch Einw. von Luftsauerstoff oder Verbrennungsgasen zerstört werden, untersuchen Vff. die thermoelektr. Eig. von Oxyden u. von Oxydmischungen. Die Oxyde wurden größtenteils aus den entsprechenden Nitraten durch therm. Zers. hergestellt u. nach Mischung u. verschiedener therm. Vorbehandlung bei einem Druck von 6750 at zu Tabletten von 12 mm Durchmesser u. 2 mm Dicke gepreßt (bei Co₃O₄ waren 2250 at günstiger u. gaben wesentlich festere Tabletten). Die Regel von STREINTZ (Ann. Physik [4] 9 [1902]. 854), daß sich nur Pulver von guter elektr. Leitfähigkeit gut pressen lassen, konnte nicht bestätigt werden. Der von HAGEN (C. 1920. I. 237) festgestellte Zusammenhang der Preßbarkeit der Pulver mit der Härte bzw. der Korngröße wurde bestätigt, der mit dem F. aber nicht. Die Erhöhung der Festigkeit von Tabletten aus schlecht preßbaren Substanzen durch Zusatz von gut preßbaren wurde bestätigt. Zur Herabsetzung der Übergangswiderstände wurde die obere u. untere Seite der Tabletten durch Aufpressen von Ag₂O, das beim Erhitzen in Ag überging, versilbert. Zur Messung der Thermokraft wurden die Tabletten zwischen 2 Blöcke aus NCT₃-Stahl eingespannt (Belastung 10 kg), von denen der obere auf ca. 750° elektr. geheizt u. der untere mit W. gekühlt wurde. NCT₃-Stahl steht in der thermoelektr. Spannungsreihe zwischen Pt u. Zn. Die EK. wurde positiv genannt, wenn an der h. Berührungsstelle der Strom vom Stahl zum Oxyd floß. Bei der Messung von Einstoffsystemen wurde die Regel von STREINTZ, daß die hellen Oxydpulver (weiß, gelb, rot, grau) bei Zimmertemp. die Elektrizität nicht leiten, bestätigt. Beispiele hierfür sind: BeO, MgO, CaO, BaO, ZnO, Al₂O₃, La₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ThO₂, SnO₂, PbO, Ta₂O₅, Sb₂O₄, Bi₂O₃ u. MoO₃. Von den Oxyden mit negativer EK. wurden mit CdO die

besten Ergebnisse erzielt, das zwar eine nicht allzu hohe Thermospannung, aber bei Zimmertemp. schon eine hohe Leitfähigkeit hat. Durch Zusatz anderer Oxyde wurde die Brauchbarkeit bald erhöht, bald herabgesetzt. Das beste Thermoelement mit *negativer EK.*, das Vff. fanden, gab eine Mischung von 95% CdO u. 5% MgO mit einer Leistung von 0,21 Watt. Gute Thermoelemente mit *negativer EK.* gaben ferner V₂O₅, WO₃, 80% V₂O₅ + 20% CuO u. 99% CdO + 1% CuO, das 4 Stdn. bei 750° geglüht u. mit fl. Luft abgeschreckt, bei allerdings kleiner Leitfähigkeit, —70 mV gab. Von den Oxyden mit *positiver EK.* waren Co₃O₄, CuO u. NiO besonders brauchbar. Von Zweistoffsystemen mit *positiver EK.* erwies sich 90% Co₃O₄ + 10% CuO als das beste, u. es wurde nun versucht, durch Zusatz von anderen Oxyden zu dieser Mischung ihre thermoelekt. Eig. noch zu verbessern. Das beste Thermoelement mit *positiver EK.*, das Vff. fanden, gab eine Mischung von 83,3% Co₃O₄ + 8,33% CuO + 4,58% Bi₂O₃ + 1,92% Ta₂O₅ + 1,96% MgO mit einer Leistung von 0,418 Watt. Eine mögliche Fehlerquelle liegt darin, daß die elektr. Leitfähigkeit der therm. parallel geht, u. wegen der Schwierigkeit, dicke Tabletten herzustellen, nicht Tabletten verschiedener Dicke Verwendung fanden, durch deren Unters. der störende Einfluß der therm. Leitfähigkeit eliminiert werden kann. Durch Kombination der beiden besten Oxydmischungen kann man ein Thermoelement mit einer Leistung von ca. 0,6 Watt erhalten. (Ann. Physik [5] 15. 109—26. Okt. 1932. Mühlheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.)

L. ENGEL.

Eugene W. Pike, *Die Wirksamkeit der Elektronenemission durch metastabile Atome.* Unter Heranziehung verschiedener Arbeiten anderer Autoren kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Resultate von FOUND u. LANGMUIR (vgl. C. 1932. II. 2794) vielleicht photoelektr. gedeutet werden müssen. (Physic. Rev. [2] 40. 314—15. 1932. Greifswald, Univ., Seminar f. theoret. Physik.)

DÜSING.

Everett W. Thatcher, *Zur Herabsetzung der Schrotheffektschwankungen durch Raumladung.* (Vgl. C. 1932. II. 1273.) Ziemlich gute experimentelle Bestätigung der Hypothese, daß das mittlere Spannungsschwankungsquadrat bei einem Raumladungsstrom dividiert durch das mittlere Spannungsschwankungsquadrat, wenn die emittierten Elektronen ohne Behinderung durch die Raumladung zur Anode wandern würden (SCHOTTKYSche Theorie), gleich ist dem Quadrat des Differentialquotienten des Raumladungsstromes nach dem Emissionsstrom. (Physic. Rev. [2] 40. 114—15. 1932. Schenectady, N. Y., Union Coll.)

DIDLAUKIS.

Berta Nussbaumer, *Experimentelle Ermittlung des ersten Piezomoduls von Quarz.* Für fehlerfreien Quarz ist der erste piezoelekt. Modul $d_{11} = 6,84 \cdot 10^{-8}$ Ccs/Dyn, für Quarz mit Zwillingsbildungen bedeutend kleiner. (Z. Physik 78. 781—90. 28/10. 1932. Graz, Mitt. Nr. 84 aus d. Physikal. Inst. d. Univ.)

L. ENGEL.

P. Clausing, *Über den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes.* Vf. nimmt zu der Arbeit von HAMBURGER (vgl. C. 1932. I. 3156) Stellung u. schlägt vor, die von HAMBURGER Temp.-Koeff. genannte Größe besser Temp.-Exponent zu nennen. (Physica 12. 167—68. 1932. Eindhoven.)

DÜSING.

L. Hamburger, *Randbemerkungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Polemik. (Physica 12. 169—70. 1932.)

DÜSING.

J. C. McLennan, A. C. Burton, A. Pitt und J. O. Wilhelm, *Weitere Versuche über die Supraleitfähigkeit mit hochfrequenten Wechselströmen.* In Fortführung früherer Arbeiten (vgl. C. 1932. II. 1894) wird zunächst festgestellt, daß bei Pb für Wechselströme der Frequenz 10⁷ HERTZ der Widerstand bei $7,0 \pm 0,1^{\circ}$ absol. plötzlich geringer wird, während dies für Gleichstrom bei 7,2° absol. eintritt. Bei einer Bi-Pb-Legierung, deren Sprungtemp. für Gleichstrom bei ~8° absol. liegt, wird für Wechselströme von 10⁷ HERTZ eine sehr geringe Herabsetzung der krit. Temp. beobachtet (~0,05° absol.); dagegen bei Ta für Ströme der Frequenz $3 \cdot 10^7$ HERTZ eine Herabsetzung um 0,2° absol. Aus der Frequenzabhängigkeit der Sprungtemp. läßt sich herabsetzen, daß für 10⁸ HERTZ die Sprungtemp. 0° absol. ist. Nun wird bei Ta der Widerstand gemessen, wenn gleichzeitig Gleichstrom u. Wechselstrom (10⁷ HERTZ) fließen. Auch hier wird die Sprungtemp. herabgesetzt. Ähnliche Messungen werden mit Sn durchgeführt. Der krit. Punkt ist für den Gleichstrom u. den hochfrequenten Wechselstrom gleich. Die Lage des krit. Punktes auf der Temp.-Skala hängt von dem Verhältnis der Stärke beider Ströme ab; je stärker der Wechselstrom ist, um so niedriger ist die Sprungtemp. Durch die Ggw. von Wechselstrom wird also die krit. Temp. für Gleichstrom herabgesetzt, durch die Ggw. von Gleichstrom die krit. Temp. für Wechselstrom heraufgesetzt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 138. 245—58. 1/10. 1932.)

LORENZ.

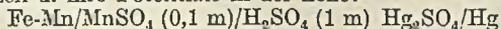
Guy S. Son Frey, *Über das elektrische Leitvermögen des kristallisierten Antimon-trisulfids*. (Vgl. C. 1931. II. 2573.) Die Messung des Leitvermögens von nach GOETZ u. HASLER (C. 1930. I. 2682) in Rundstabform hergestellten Sb_2S_3 -Kristallen ergibt eine deutliche Zunahme von κ mit der Spannung. Die von früheren Forschern beobachtete geringe Leitfähigkeit u. deren Anomalien rühren nicht von Verunreinigungen oder Einschlüssen der verwendeten Mineralien her, sondern lassen sich aus den Eig. des Sb_2S_3 selbst erklären. Bei der Unters. der Leitfähigkeitsänderung mit dem Stromdurchgang zeigt sich, daß von der Kathode zur Anode feine Fäden von metall. Sb wachsen, analog der Haarsilberbildg. bei Ag_2S . Sb_2S_3 leitet also schon bei gewöhnlicher Temp. mindestens teilweise elektrolyt. Analyt. läßt sich die Zers. nicht nachweisen, dagegen ist es in einem Falle gelungen, mkr. eine Veränderung der Anodenfläche festzustellen; auch auf elektr. Wege läßt sich das Vorhandensein von „Metallbrücken“ beweisen. (Ark. Kemi, Mineral., Geol., Ser. A. 11. Nr. 4. 1—22. 23/8. 1932. Stockholm, T. H., Elektrochem. Lab.) R. K. MÜLLER.

R. T. Hamilton und J. A. V. Butler, *Das Verhalten von Elektrolyten in gemischten Lösungsmitteln*. IV. Die freie Energie von Zinkchlorid in Wasser-Alkohollösungen. (III, vgl. C. 1931. II. 389.) Vff. messen die EK. von Ketten des Typus 1%ig. Zn-Amalgam | $ZnCl_2$ -Lsg. | $AgCl$ | Ag bei 15° für A.-W.-Mischungen von 0,25, 50, 90 u. 100 Mol.-% A. als Lösungsm. u. 0,01—1-molare $ZnCl_2$ -Lsgg. Die Messungen ergeben in Übereinstimmung mit den aus Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Schlüssen, daß $ZnCl_2$ in W. fast vollständig, in A. fast gar nicht dissoziiert ist. In Anbetracht dieser Tatsache ist der Unterschied der freien Energie der wss. u. der alkoh. Lsg. überraschend klein. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 138. 450—59. 1/11. 1932. Edinburgh, Univ.) L. ENGEL.

W. J. Holmes und R. Elliott, *Die Cadmiumelektrode zur Prüfung von Akkumulatorenbatterien*. Zur gelegentlichen Best. der Einzelelektrodenpotentiale in Akkumulatoren wird eine trichterförmige Cadmiumelektrode benutzt, deren Potential gegen die Kathode etwa 0,2 u. gegen die Anode etwa 2 V (unter n. Betriebsbedingungen) beträgt. Die Fehlerquellen der Methode, die im wesentlichen von der Polarisation der Cd-Elektrode herrühren, werden besprochen. Die techn. Ausführung der Elektrode u. eine Betriebsvorschrift mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Unterseeboottechnik wird angegeben. (Trans. electrochem. Soc. 62. 16 Seiten. 1932. Bureau of Engineering Navy Dept. Washington D. C., U. S. A. Sep.) J. LANGE.

Edgar Newbery, *Elektrolytische Erscheinungen in der Röhre und elektrolytische Gleichrichter*. Vf. untersucht das Verh. verschiedener Elektroden mit Hilfe des Kathodenstrahloszillographen. Die Erscheinungen in der Röhre werden durch einen isolierenden Film auf der Anode bedingt. Dieser ist nur für H-Ionen, hingegen nicht für die anwesenden Anionen durchlässig. Gleichrichterwrkg. findet statt, wenn der Film durch den elektrolyt. entstehenden H_2 nicht reduzierbar ist u. durch weitere anod. Behandlung gleichfalls nicht verändert wird. Der Film, der für die Gleichrichtung auf einer Al-Elektrode vorhanden sein muß, besteht nur aus Al_2O_3 . Hydratation des Films zerstört die gleichrichtende Wrkg. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 137. 134 bis 145. 1/7. 1932. Kapstadt, Univ.) ASCHERMANN.

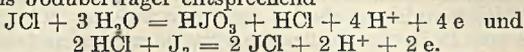
Cyril Wells und J. C. Warner, *Elektrodenpotentiale von Eisen-Manganlegierungen*. Die Legierungen (abgestuft in 5 Gew.-% Mn) werden unter 1 at Argon im Induktionsofen geschmolzen u. ihre Potentiale in der Zelle:



gemessen. Die Potentiale, die von 1—1,6 V variieren, sind eine stetige Funktion des Mn-Geh. Vff. schließen daraus auf die Existenz fester Lsgg., die auch aus anderweitigen Röntgenunters. anzunehmen ist u. nicht im Widerspruch zu mikroskop., therm. u. dilatometr. Befunden steht. (Trans. electrochem. Soc. 62. 4 Seiten. 1932. Pittsburgh, Pa., U. S. A. Bureau of Metallurgical Res. CARNEGIE Inst. Techn. Sep.) J. LANGE.

S. Wernick, *Die elektrolytische Abscheidung des Cadmiums aus Cadmiumsulfatlösungen*. I. Der Einfluß von pH , Stromdichte und Temperatur auf die Kristallgröße des Niederschlages, auf die Stromausbeute und auf das Verhältnis der anodischen zur kathodischen Stromausbeute. Bei ungepufferten Bädern steigt das pH während der Elektrolyse stark an. Pufferung mit $NaCl$ u. Borsäure auf $pH = 5$ —5,7 liefert die besten Ndd. — Die Stromdichte hat zwar kaum Einfluß auf die Stromausbeute, wohl aber auf die Korngröße des Nd. Die Korngröße fällt mit steigender Stromdichte. — Mit steigender Temp. steigt die anod. u. fällt die kathod. Stromausbeute. Die brauchbarsten Ndd. werden bei 40—50° erzielt. (Trans. electrochem. Soc. 62. 12 Seiten. 1932. London, Sir JOHN CASS Tech. Inst. Sep.) J. LANGE.

Hobart H. Willard und Robert R. Ralston, *Die elektrolytische Oxydation von Jod und Jodsäure*. Die anod. Oxydation von Jod bzw. Jodsäure wird so geleitet, daß sie sich zur Darst. größerer Mengen HJO_3 bzw. H_5JO_6 eignet. — Kathoden- u. Anodenraum werden durch ein Diaphragma getrennt. Als Katholyt dient 2 n.- HNO_3 . Für die Oxydation von J_2 wird als Anolyt verd. HCl benutzt, in welcher J_2 suspendiert wird. JCl wirkt als Jodüberträger entsprechend



Als Anode dient ein Pt-Netz. Für die Oxydation von HJO_3 zu H_5JO_6 wird als Anolyt eine rein wss. Lsg. von HJO_3 verwendet, als Anode Pt/PbO_2 (wegen der höheren Überspannung des O_2 an PbO_2). HJO_3 bzw. H_5JO_6 werden durch Abdampfen des Anolyten im Vakuum gewonnen u. durch Umkrystallisieren aus konz. HNO_3 gereinigt. — Wegen der optimalen Versuchsbedingungen für beide Rkk., die sich aus einer großen Zahl von Einzelvers. ergeben haben, muß auf das Original verwiesen werden. (Trans. electrochem. Soc. **62**. 15 Seiten. 1932. Arbor, U. S. A., Univ. Michigan Ann. Sep.)

J. LANGE.

E. G. White und Alexander Lowy, *Die elektrochemische Oxydation von Naphthalin mit einem neuen Elektrodytyp*. Vff. benutzen als Anode ein Pt-Netz, in welches eine Mischung aus 60% Naphthalin u. 40% Kohle hineingepreßt ist. Die Stromausbeute an Naphthochinon wird in Abhängigkeit von Temp., Stromdichte u. Zeit, sowie verschiedenen Zusätzen zum Elektrolyten untersucht. Bei 24–26° u. 0,09 Amp. cm^{-2} in 1%ig. H_2SO_4 wurde eine Stromausbeute von 30,4% an α -Naphthochinon erzielt. Die von anderen Autoren benutzten Pb/PbO_2 -Anoden sind elektrochem. nicht günstig. Die damit erhaltenen, viel geringeren Ausbeuten an α -Naphthochinonen werden nach den Vers. der Vff. größtenteils auf einfache chem. u. nicht auf elektrochem. Oxydation zurückgeführt. (Trans. electrochem. Soc. **62**. 9 Seiten. 1932. Pittsburgh, Pa., U. S. A. Dep. Chem. Univ. Sep.)

J. LANGE.

C. H. Rasch und Alexander Lowy, *Die elektrochemische Oxydation von Anthrachinon*. Im Anschluß an frühere Unters. über die anod. Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon (vgl. 1929. II. 2158) wird die anod. Oxydation von Anthrachinon zu Hydroxyanthrachinon in konz. H_2SO_4 untersucht. Anodenmaterial, Stromdichte, Temp. sowie verschiedene Zusätze zum Elektrolyten werden systemat. variiert u. die jeweils erhaltenen Gemische verschiedener Oxydationsprodd. analysiert. Eine Trennung oder Identifizierung der hydroxylierten Anthrachinone konnte nicht durchgeführt werden. Entsprechend ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsm., wie wss. NH_3 , Ba(OH)_2 , KOH , KHCO_3 , Lsgg. oder Äther, wurden sie nach dem Vorgang von PERLIN (Diss. Bln. 1899) in Gruppen eingeteilt. Isoliert wurde nur Chinizarin, das durch seinen Schmelzpunkt, durch Acetylderiv., sowie spektroskop. identifiziert wurde. (Trans. electrochem. Soc. **62**. 8 Seiten. 1932. Pittsburgh, U. S. A., Dept. Chem. Univ. Sep.)

J. LANGE.

Clifton Kerns, *Die elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol*. Als Diaphragma wird ein unglasierter Porzellanzyliner benutzt, als Katholyt eine gut gerührte Suspension von Nitroblz. in wss. NaOH ; die Kathode ist aus Ni. Die Zelle kann luftdicht verschlossen u. mit H_2 gefüllt werden. — Strom- u. Materialausbeute werden unter Variation verschiedener Versuchsbedingungen, wie Anodenmaterial (Fe oder Pb) Temp., Stromdichte u. Zeit, Nitrobenzol- u. NaOH -Geh. des Katholyten, Rührgeschwindigkeit bestimmt. Außerdem wird in Parallelvers. mit offenen u. geschlossenen Zellen der Einfluß der atmosphär. Luft untersucht. Die besten Resultate wurden in geschlossenen Zellen bei 70–75° u. 0,015–0,025 Amp. cm^{-2} erhalten. Eine Diskussion der möglichen kathod. Rkk. sowie eine Übersicht über die bisherigen Unters. wird gegeben. (Trans. electrochem. Soc. **62**. 20 Seiten. 1932. Sep.)

J. LANGE.

Sherlock Swann jr., *Die elektrolytische Reduktion aliphatischer Ketone zu Kohlenwasserstoffen*. Bei einer Stromdichte von 0,05–0,15 Amp. cm^{-2} u. etwa 60° in 30 bis 40%ig. H_2SO_4 als Katholyt wurde eine maximale Strom- u. Materialausbeute von 74,9 Gewichts-% n-Pentan erhalten. Ein Überblick über die bisherigen Unters. der Rk. wird gegeben. (Trans. electrochem. Soc. **62**. 6 Seiten. 1932. Illinois, U. S. A., Univ. Illinois, Urbana. Sep.)

J. LANGE.

W. Rogie Angus, *Die diamagnetische Suszeptibilität der Edelgasatome nach Slaters Methode*. Vf. polemisiert gegen die von BISWAS (vgl. C. 1932. I. 3391) gegebene Berechnung der Suszeptibilitäten von Edelgasen. An deren Stelle führt er eine neue Berechnung nach den C. 1932. II. 2801 referierten Methoden durch. (Physic. Rev.

[2] 39. 844—45. 1932. London, Sir William Ramsay Labor. of Inorganic and Phys. Chem., Univ. College.)

E. Englert und K. Schuster, *Über die Änderung des Reflexionsvermögens des Wismuts durch Magnetisierung*. Da eine Arbeit von Mc LENNAN, ALLIN u. BURTON (C. 1932. II. 3202) über das gleiche Thema erschienen ist, teilen Vff. ihre Ergebnisse mit, die ursprünglich in einer umfangreicheren Unters. Platz finden sollten. Vff. konnten trotz genauerer Vers.-Anordnung als bei früheren Autoren keine Änderung des Reflexionsvermögens von Bi für 9 μ Wellenlänge im Magnetfeld feststellen. Jedenfalls ist der Effekt bei 19 $^\circ$ mindestens 25—50-mal, bei —185 $^\circ$ mindestens 100—200-mal kleiner, als er zu erwarten wäre, wenn die elektr. Leitfähigkeitszunahme des Bi im Magnetfeld eine n. Elektronenleitung wäre. (Z. Physik 79. 194—96. 14/11. 1932. München, Univ., Physikal. Inst.)

L. ENGEL.

St. Procopiu, *Über den inneren Barkhauseneffekt*. (Vgl. C. 1931. II. 1990.) Die von V. HIPPEL u. STIERSTADT (C. 1931. II. 1390. 3445) entdeckten Erscheinungen, die von V. AUWERS (C. 1931. II. 3445) als innerer BARKHAUSEN-Effekt angesehen werden, können erklärt werden, wenn man, wie in der WEISSschen Theorie, bis zur Sättigung magnetisierte Elementarteilchen annimmt, u. wenn man die Ebene berücksichtigt, in der die Umkehrung der Teilchen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes oder einer Schwingung erfolgt, u. die die Richtung der Induktion der EK. bestimmt. Diese Richtung kann mit der Längsrichtung der ferromagnet. Substanz zusammenfallen. In diesem Falle handelt es sich um einen wahren inneren BARKHAUSEN-Effekt. — Einige einfache Verss. sollen die Richtigkeit der Anschauung darlegen. (Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 15. 84—86. 1932. Jassy, Univ., Elektr. Lab.)

LORENZ.

S. J. Barnett, *Die gyromagnetischen Verhältnisse für Nickel und Kobalt*. In Übereinstimmung mit seiner früheren Unters. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 [1925]. Nr. 2) findet Vf. für die gyromagnet. Verhältnisse (Impulsmoment/magnet. Moment) von Ni u. Co $1,06 \cdot m/e \pm 2\%$. m ist die M., e die Ladung des Elektrons. (Physic. Rev. [2] 42. 147. 1/10. 1932. Los Angeles, Univ. of California u. The California Inst. of Techn.)

L. ENGEL.

Richard Gans, *Über das magnetische Verhalten isotroper Ferromagnetica*. Ausführliche Darst. des Inhalts der C. 1932. II. 681 referierten Arbeit. Die Berechnungen wurden durchgeführt an Fe, Ni u. Co. (Ann. Physik [5] 15. 28—44. Okt. 1932. Königsberg, II. Physikal. Inst.)

L. ENGEL.

Günther Dietsch, *Magnetostriktion ferromagnetischer Stoffe*. (Vgl. C. 1931. II. 1990.) Die Methode der Messung der Magnetostriktion nach dem Überlagerungsverf. (vgl. PUNGS u. PREUNER, Physik. Z. 20 [1919]. 551) wird durch Verwendung kurzer Wellen (70 m), kleiner Plattenabstände des Meßkondensators u. Vergrößerung der Stablänge in ihrer Genauigkeit um 2 Zehnerpotenzen gesteigert, so daß die Magnetostriktion im Bereiche kleiner Magnetfelder untersucht werden kann. Bei Elektrolytnickel mit 0,5—1% Mn treten im Bereich kleiner Feldstärken starke Hysteresiserscheinungen auf; dabei kommen auch positive Längenänderungen vor. Bei einer 2,2% β -Be-Ni-Legierung zeigt sich eine Abnahme der Magnetostriktion nach Vergütung; dies dürfte auf den Zerfall der Mischkrystalle zurückzuführen sein. Permalloylegierungen mit 0,5 u. 1% Be verhalten sich recht ähnlich; auffällig ist bei diesen Legierungen der anfangs sehr steile Anstieg der Magnetostriktion mit der Feldstärke, was sicher mit der hohen Anfangspermeabilität zusammenhängt. Der rostfreie Stahl VIM (0,17% C, 1,8% Ni, 14,2% Cr, Rest Fe) zeigt im Magnetfeld eine bedeutend größere Elongation als Elektrolyteisen. — Der Einfluß einer vorherigen mechan. Belastung oberhalb der Elastizitätsgrenze bewirkt im allgemeinen eine Abnahme der Magnetostriktion; beim Elektrolyteisen ist eine anfängliche Zunahme, bei der vergütbaren Be-Ni-Legierung eine Zunahme von einer Feldstärke von etwa 100 Gauss ab zu beobachten. Kleine Dehnungen (1—2%) wirken sich stärker aus, während bei großen Dehnungen keine wesentliche Änderung der Magnetostriktion eintritt. Eine dynam. Zug-Druckbelastung im elast. Gebiet ruft keine Änderung der Striktionskurven hervor. (Z. techn. Physik 12. 380—89. 1931. Jena, Univ., Inst. f. techn. Phys.)

LORENZ.

C. W. Heaps, *Die Wirkung von Spannung auf die Magnetostriktion und die Magnetisierung von Nickel*. Vf. untersucht die Magnetostriktions- u. Hysteresisschleife eines Ni-Drahtes bei einer Zugspannung von 6,82, 3,70 u. 0,72 kg/qmm (Fließgrenze ca. 14 kg/qmm) nach der Methode von BRYAN u. HEAPS (C. 1930. I. 3015), die durch Verwendung eines Oscillographen verbessert wurde. Ni wurde gewählt, weil die Magnetostriktion des Ni-Krystalls nur schwach von der Orientierung abhängt. Die gefundene

Beeinflussung der Hysteresisschleife durch Spannung stimmt mit den Ergebnissen von KERSTEN (C. 1931. II. 2706) überein. Nach theoret. Unterss. von POWELL (Proc. Cambridge philos. Soc. 276 [1931]. 561) soll $\Delta L/L$ bei konstanter Spannung proportional J^2 sein, wobei für kleine Spannungen Abweichungen von dieser Beziehung zu erwarten sind. (L ist die Länge, J die Magnetisierungintensität.) Die Experimente des Vf. gaben in Übereinstimmung mit dieser Theorie $\Delta L/L = -1,93 \cdot 10^{-10} J^2$ für die beiden Spannungen 3,70 u. 6,82 kg/qmm, was dadurch zu erklären ist, daß schon bei 3,70 kg/qmm alle Atommagnete des Ni transversal orientiert sind. Für 0,72 kg/qmm Spannung werden die Experimente durch die Gleichung $\Delta L/L = -1,30 \cdot 10^{-10} J^2$ schlechter wiedergegeben. Spannung verkleinert die Magnetostriktion in kleinen Magnetfeldern u. erhöht sie in großen Feldern. Bei einer Spannung von 6,82 kg/qmm ist die remanente Magnetostriktion unmeßbar klein u. es tritt erst in einem Gegenfeld von 20 Gauss meßbare Magnetostriktion auf. Hingegen ist bei einer Spannung von 0,72 kg/qmm die remanente Magnetostriktion groß u. geht in einem Gegenfeld bis 6 Gauss auf 0 zurück. Das gespannte Ni hat eine kleinere Remanenz u. größere Koerzitivkraft als das gepreßte. Bei gepreßtem Ni bewirkt eine Druckänderung eine reversible Änderung der Magnetisierung bei kleineren Feldern als 8 Gauss (Punkt P), bei größeren Feldern eine irreversible. Bei Zugbeanspruchung liegt der analoge Punkt Q bei 10 Gauss. Die Erscheinungen bei einem durch Biegen beanspruchten Draht können durch die modellmäßige Vorstellung des Zusammenfügens eines gezogenen u. eines gepreßten Drahtes aus den referierten Experimenten vorhergesagt werden. Danach sind bei einem gebogenen, zur Sättigung magnetisierten Draht in einem Entmagnetisierungsfeld vom Punkt P bis zum Verschwinden von J große Unstetigkeiten der Magnetisierungskurve zu erwarten. Diese Voraussage entspricht den experimentellen Ergebnissen von FORRER (C. 1926. II. 1934. 1929. II. 2540). (Physic. Rev. [2] 42. 108—18. 1/10. 1932. Houston, Texas, Rice Inst.)

L. ENGEL.

Edward W. Washburn, *Calorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der inneren Energie eines Gases als Funktion des Drucks*. Vf. läßt ein in eine Bombe gepreßtes Gas (nach Einstellung konstanter Temp. im Thermostaten u. Best. von Druck u. M) in einem Calorimeter durch eine ebenfalls im Calorimeter liegende lange Rohrschlange langsam vom Druck p auf 1 at expandieren u. hält dabei die Temp. im Calorimeter durch Zuführung gemessener elektr. Wärme konstant. Aus der so erhaltenen Wärme Q u. der leicht zu berechnenden Arbeitsleistung $B \Delta v$ (B = barometr. Druck) ergibt sich die innere Energie ΔU_p^B nach $Q = \Delta U_p^B + B \Delta v$. Vf. diskutiert die Fehlerquellen der Einzelvorgänge u. zeigt, daß die Genauigkeit $\pm < 1$ cal für eine 1-l-Bombe beträgt. Für genaue Best. ist es erforderlich, die mit der Druckänderung verknüpfte Änderung der inneren Energie der Bombenwände rechner. oder durch geeignete Konstruktion zu eliminieren. (Bur. Standards J. Res. 9. 521—28. Okt. 1932. Washington.)

R. K. MÜLLER.

A. E. van Arkel und W. de Groot, *Eine mögliche Erklärung der Additivität von Siedepunkten*. Zwischen den Kpp. der Kohlenstofftetrahalogenide u. den Mol.-Voll. beim Kp. besteht die Beziehung: $T_s = K(V - V_c)^2/V$ (V = Mol.-Vol. bei der Temp T_s , V_c = Atomvol. von C). Dies läßt sich ableiten unter der Voraussetzung, 1. daß es möglich ist, die v. D. WAALSsche Konstante a für Verbb. mit Hilfe der Formel: $\sqrt{a} = \Sigma \sqrt{a_n}$ zu berechnen, wobei a_n die Konstanten für jedes Atom (Ion) im Molekül bedeuten (VAN LAAR); 2. daß in $\Sigma \sqrt{a_n}$ der Ausdruck $\sqrt{a_c}$ nicht enthalten ist; 3. daß T_x/T_s u. b/V Konstanten für eine Gruppe einfacher Verbb. sind (T_k = krit. Temp., b = VAN DER WAALSsche Konstante). Nach LONDON gilt für monoatomare Gase: $\alpha \sim \varphi \alpha^2/R^3$, α = Polarisierbarkeit, φ = mittleres Anregungspotential, R = Radius des Atoms. Die Rk. zwischen 2 verschiedenen Moll. n u. k läßt sich durch folgenden Ausdruck wiedergeben: $\alpha_{nk} \sim \varphi_n \cdot \varphi_k \cdot \alpha_n \cdot \alpha_k / (\varphi_n + \varphi_k) \cdot [1/R^3]$. Man begeht keinen großen Fehler, wenn man setzt: $\sqrt{\varphi_n \cdot \varphi_k} = 2 \cdot \varphi_n \cdot \varphi_k / (\varphi_n + \varphi_k)$. Für R^3 muß hier ein Mittelwert zwischen R_n^3 u. R_k^3 eingesetzt werden. Man erhält, wenn $R^3 = \sqrt{R_n^3 R_k^3}$ gesetzt wird:

$$(1) \quad \alpha_{nk} \sim \sqrt{\varphi_n \cdot \varphi_k} \alpha_n \cdot \alpha_k / \sqrt{R_n^3 R_k^3} \quad \text{u.}$$

$$\alpha \sim \Sigma_n K \sqrt{\varphi_n \varphi_k} \alpha_n \cdot \alpha_k / \sqrt{R_n^3 R_k^3} = [\Sigma_n \sqrt{\varphi_n} \cdot \alpha_n / \sqrt{R_n^3}]^2 = [\Sigma_n \sqrt{a_n}]^2.$$

Das ist genau die Formel von v. LAAR. Es ist ferner: $T_s \sim [\Sigma \sqrt{a_n}]^2/V$ (2). Da das Kohlenstoffatom (-ion) eine sehr geringe Polarisierbarkeit hat, kann $\sqrt{a_c}$ fortgelassen

werden (c bedeutet das Zentralatom). Ferner bestehen numer. Beziehungen zwischen φ , α u. V für verschiedene Halogenatome. In erster Annäherung ist φ proportional R^{-1} u. α ist ungefähr proportional R^3 , V proportional R^3 . Daher gilt für verschiedene Halogenionen: $\sqrt{V_{\alpha n}} \sim \sqrt{\varphi_n \alpha_n^2 / R_n^3} \sim \sqrt{R_n^{-1} R_n^{10} / R_n^3} \sim R_n^3 \sim V_n$. Wenn man dies in (2) einsetzt, ergibt sich: $T_s \sim [\Sigma V_n]^2 / V$. Nach Kopp ist: $V = \Sigma V_n + V_c$; $\Sigma V_n = V - V_c$, $T_s = k(V - V_c)^2 / V$. k läßt sich von einem Kp. errechnen. (In einer Tabelle werden die Kpp. für 10 verschiedene Tetrahalogenmethanderiv. angegeben.) Die Formel gilt nur für Moll. ohne Dipole. Bei der Anwesenheit von H_2 (z. B. $CHCl_3$, CH_2Br_2) besitzt das Mol. einen Dipol, u. deshalb erscheinen in dem Ausdruck für T_s die DEBYESchen Terme. Der Einfluß dieser Terme auf die Beziehungen zwischen Kpp. der entsprechenden Verbb. wird nicht diskutiert. (Physica 12. 211—17. 1932. Eindhoven, Philips' Glühlampenfabriken.) ASCHERMANN.

Walentin Kirejew, *Neue Gleichung für die Tension des gesättigten Dampfes von reinen Flüssigkeiten, Lösungen und Gemischen.* (Vgl. C. 1932. I. 195.) Aus der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung wird eine Gleichung abgeleitet, welche sowohl auf reine Fl. als auch auf die Gesamt- u. Partialdampfdrucke von Gemischen anwendbar ist. Die Gleichung wird an einer großen Anzahl Beispiele geprüft. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 2. 233—40. 1931. Moskau, Karpow-Inst. für Chemie.) GURIAN.

Tadeusz Bylewski, *Über den Verlauf der Isobaren im System Isobutylalkohol und Wasser.* Als Zweiphasensystem, welches bei 1 at einen maximalen Dampfdruck erzeugt, untersuchte Vf. das System Isobutylalkohol—W. im Differentialebullioskop mit Dephlegmator nach SWIETOSLAWSKI (C. 1929. II. 1037), wo selbst geringe Differenzen in der Nähe des azeo- oder heteroazeotropen Punktes meßbar sind. Es wurde die Abhängigkeit der Kpp. der Gemische unter Drucken, die den W.-Dampfdrucken bei 100, 110, 120 u. 130° entsprechen, untersucht u. festgestellt, daß die Dampfdruckkurven von Isobutylalkohol u. W. sich nicht schneiden. Die größte Annäherung erfolgt bei 117°. Bei obigen Drucken geht die Heteroazeotropie in Azeotropie über. (Roczniki Chem. 12. 311—26. 1932. Warschau, Physikal.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) D. ROSENTHAL.

P. Brun, *Bildungswärmen wässrig-alkoholischer Gemische.* (Vgl. C. 1932. II. 3637.) Vf. gibt in 2 Dreieckdiagrammen die Kurven gleicher spezif. Wärme u. gleicher Mischungswärme für Gemische von W., A. u. Isoamylalkohol. Auch bei ternären Gemischen ist Kontraktion mit Wärmeentw., Vol.-Ausdehnung mit endothermer Rk. verbunden. In beiden Diagrammen ist der Einfluß der krit. Zone der Nichtmischbarkeit auf die therm. Eigg. der Gemische erkennbar. Im n. Gebiet beträgt die Differenz zwischen gemessener u. berechneter spezif. Wärme 0,007—0,02 cal, im krit. Gebiet bis 0,128 cal. (J. Chim. physique 29. 362—66. 25/7. 1932.) R. K. MÜLLER.

M. J. Druyvesteyn und W. de Groot, *Temperaturstrahlung von Flammen und Gasentladungen.* Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen a) in einer Metall-dampf enthaltenden Flamme, b) in einem stromdurchflossenen Gase die Anzahl der angeregten Atome durch die BOLTZMANNsche Formel $n_a = n_0 \cdot e^{-\epsilon a/kT}$ gegeben wird, obgleich von den für das Temp.-Gleichgewicht unentbehrlichen Faktoren einige abwesend sind. Es seien N die Anzahl der Gasatome, n die der Dampf-atome, n_a die der angeregten Dampf-atome pro ccm. Im Hohlraum zerfällt das Temp.-Gleichgewicht in eine Anzahl gleichzeitig bestehender Gleichgewichte, von denen folgende betrachtet werden: 1. Das EINSTEINSche Gleichgewicht zwischen Absorption u. Strahlung, $n_a [A + B' u(\nu)] = n B u(\nu)$. 2. Das Gleichgewicht zwischen Anregung durch Elektronen u. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen u. angeregten Atomen, $n \cdot n_e \cdot I_1 = n_a \cdot n_e \cdot I_{11}$. n_e ist die Zahl der Elektronen pro ccm. Die Integrale I_1 u. I_{11} sind von der Form $\int \nu q(\nu) \mu(\nu) d\nu$. $q(\nu)$ ist der Anregungsquerschnitt, $\mu(\nu)$ die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilungsfunktion. 3. Das Gleichgewicht zwischen Anregung durch Gasatome u. den entsprechenden Stößen zweiter Art, $N \cdot n \cdot J_1 = n_a \cdot N \cdot J_{11}$. In einer Flamme spielen die unter 3. genannten Prozesse die Hauptrolle, während bei Abwesenheit von Selbstabsorption das Strahlungsgleichgewicht 1 unvollständig ist. Die Gleichung lautet in diesem Falle $N \cdot n \cdot J_1 = n_a (A + N J_{11})$. Daraus geht hervor, daß $n_a/n = e^{-\epsilon a/kT} \cdot N J_{11} / (A + N J_{11})$ ist. Aus bekannten Verss. über Schwächung von Resonanzstrahlung durch Gaszusatz geht hervor, daß in einer Bunsenflamme $A \ll N J_{11}$ ist. In einem Edelgas würde das Umgekehrte der Fall sein. Das KIRCHHOFFsche Gesetz gilt jedoch unabhängig von dieser Bedingung. In einer Gasentladung in einem verd. Edelgas gilt, falls eine Elektronentemp. T_e vorhanden ist, in Abwesenheit von

Selbstabsorption $n \cdot n_e \cdot I_1 = n_a (A + n_e I_{11})$. Temp.-Gleichgewicht würde nach der BOLTZMANNschen Formel fordern $A \ll n_e I_{11}$. Wenn $A = 10^8$, $T_e = 10000^\circ K$ ist, ist dies nur der Fall für eine Elektronenkonz. $n_e \gg 10^{16}$. Selbstabsorption verschiebt jedoch das Gleichgewicht in der Richtung des Temp.-Gleichgewichtes. Dasselbe tritt auf, wenn A klein ist, wie es bei metastabilen Atomen der Fall ist. (Physica 12. 153—66. 1932. Eindhoven, Natuurkundig Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabr.) DÜSING.

Henri Bouasse, Thermodynamique générale. Gaz et vapeurs. Paris: Delagravo. (578 S.) Br.: 60 fr.; rel.: 70 fr.

M. de Haas, Thermodynamika. 2e druk. Groningen, Batavia: P. Noordhoff 1933 (XVI, 419 S.) gr. 8°. f. 11.75; geb. 12.50.

Laporte, Les phénomènes élémentaires de la décharge électrique dans les gaz (gaz rares). Paris: Presses Universitaires de France 1932. (234 S.) Cart.: 75 fr.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Günter Viktor Schulz, *Die Bestimmung der Größe, Gestalt und Solvation von Makromolekülen*. Vorläufige Mitteilung über nachst. referierte Arbeit. (Naturwiss. 20. 592. 5/8. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) EISENSCHITZ.

Günter Viktor Schulz, *Die Bestimmung der Größe, Gestalt und Solvation von Makromolekülen*. Vf. hat in einer früheren Arbeit (vgl. C. 1932. I. 1503) einen Weg angegeben, um aus der osmot. Isotherme das Solvationsvolumen von Kolloidteilchen zu errechnen. Andererseits besteht nach EISENSCHITZ ein theoret. begründeter Zusammenhang zwischen der Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen, dem Volumen des Teilchens u. ihrem Schlankheitsgrad (Verhältnis von Länge u. Dicke). Wenn man das Solvationsvolumen als das für die Viscosität wirksame Volumen ansieht, kann man durch Kombination der osmot. u. Viscositätsmessungen Solvation u. Gestalt der Kolloidteilchen bestimmen. Vf. geht zuerst von der Annahme aus, daß in frischen *Kautschuk*lsgg. gestreckte Fadenmoll. vorliegen. Da *Kautschuk* aus *Isopren*-resten besteht u. das Röntgenogramm des *Kautschuks* sich derart hat interpretieren lassen, daß jede Identitätsperiode als Länge zweier *Isopren*-reste aufgefaßt wird, kann man aus dem Molekulargewicht des *Kautschuk*präparates die Teilchenlänge berechnen. Vf. zeigt nun, daß man mit diesen Daten u. der theoret. Viscositätsformel die richtige Viscosität berechnet. Aus dieser Übereinstimmung schließt Vf., daß die *Kautschuk*-moll., wie STAUDINGER annimmt, in Lsg. langgestreckte Form haben, aber daß sie im Gegensatz zu seinen Vorstellungen solvatisiert sind. Würde man etwa das Fehlen von Solvation annehmen, u. für den Durchmesser eines Fadens (auf Grund der Röntgendiagramme) 5 Å einsetzen, erhielte man zu kleine Viscosität. Auch wäre dann die empir. Formel STAUDINGERS für die Viscosität von *Polypren*en nicht mit den osmot. Messungen vereinbar. Bei *Paraffinkohlenwasserstoffen* kann man aus Röntgendaten u. der Viscosität schließen, daß die Solvation sehr klein ist. Denselben Schluß zieht Vf. für ein *Kautschukabbau*prod. (*Polypren*) vom Molgew. 3400. Vf. hält die Extrapolation der STAUDINGERSchen empir. Viscositätsformeln auf hohe Molgeww. wegen des verschiedenen Solvationsgrades der kleinen u. der großen Moll. für unsicher. Nachdem in einzelnen Fällen so durch Heranziehung der Röntgendaten die Gleichheit des osmot. Solvationsvolumens mit dem für die Viscosität wirksamen Volumen nachgewiesen wurde, verwendet Vf. diese Erfahrung zur Best. der Teilchenform von *gealterten Kautschuk*lsgg. Er findet für die Schlankheitsgrade zweier Lsgg. einmal ca. 5, einmal ca. 15. Unter Verwendung der Röntgendaten ergibt die Hauptvalenzkettenhypothese, daß das Kolloidteilchen aus 10 bzw. 5 parallel gelagerten Hauptvalenzketten besteht. Demgemäß wird das Altern so aufgefaßt, daß die langen Ketten bis auf $\frac{1}{10}$ ihrer ursprünglichen Länge vercracken u. daß die Bruchstücke sich zu Bündeln zusammenlegen. Bei *Gelatine* ergibt sich der Schlankheitsgrad zu 14,2. Die Anzahl der aneinander gelagerten Hauptvalenzketten kann hier mangels röntgenograph. Daten nicht berechnet werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 161. 441—62. Okt. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) EISENSCHITZ.

E. M. Abesgaus, *Zur Bestimmung von Größe und Anzahl der Teilchen in kolloiden Lösungen*. Die Änderung des Absorptionskoeff. eines trüben Mediums als Funktion von Wellenlänge u. Zeit wird unter Anwendung der Theorien von RAYLEIGH u. MIE untersucht u. danach die Berechnung der Größe u. Anzahl kolloider Teilchen (in Ag-Lsgg.) durchgeführt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 318—27. 1931. Moskau.) GURIAN.

C. M. McDowell und **F. L. Usher**, *Die Verteilung suspendierter Teilchen im Schwerefeld*. Das von PERRIN für Suspensionen im Gravitationsgleichgewicht aufgefundenen Gesetz der exponentiellen Abnahme der Konz. mit der Höhe, das von COSTANTIN (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 158 [1914]. 1171. 1341) u. von WESTGREN (Z. physik. Chem. 89 [1915]. 63) bestätigt wurde, wurde in seiner Gültigkeit durch die Unterss. von BURTON u. BISHOP (Proc. Roy. Soc., London 100 [1922]. 414), von PORTER u. HEDGES (Trans. Faraday Soc. 19 [1923]. 1) u. von BARKAS (C. 1926. I. 847) auf eine Tiefe von 0,01 cm u. eine numer. Konz. von 10^6 Teilchen im cm eingeschränkt. Vff. kritisieren zunächst die letztgenannte Gruppe von Unterss., bei denen die Temp. nicht genügend konstant gehalten wurde, u. bei denen die Einstellung des Gleichgewichts nicht abgewartet wurde. — Qualitative Verss. der Vff. — ähnlich denen von BURTON (l. c.) — an multidispersen Solen von Ag u. Au scheinen die Existenz eines krit. Radius zu beweisen; denn wenn nicht besonders auf Temp.-Konstanz geachtet wurde, koagulieren Suspensionen grober Teilchen nach einiger Zeit, während feindisperse Sole lange Zeit unverändert bleiben. Wenn jedoch die Temp. konstant gehalten wird, dann verschwinden die Unterschiede zwischen groben u. feindispersen Solen. Ein rotes, nach der ZSIGMONDYSchen Formaldehydmethode hergestelltes Au-Sol in zugeschmolzenem Glasrohr zeigt bei konstanter Temp. nach wenigen Tagen eine Abnahme der Farbe in den oberen Schichten, eine Zunahme der Farbe in den unteren Schichten. Nach einigen Wochen ist der größere Teil der Fl. nahezu farblos, während über dem Gefäßboden eine Schicht von 2–3 mm tiefrot gefärbt ist. Nach vorsichtiger Herausnahme des Röhrchens aus dem Temp.-Bad beginnt bald die Durchmischung. Nun wird die Verteilung in einem Au-Sol aus einem „Keimol“ in einer Schicht von 1 cm Höhe photograph. gemessen; die Temp.-Änderung betrug höchstens $0,001^\circ$ in der Stde.; zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde eine Zeit von 22 bis 30 Tagen abgewartet. Es ergibt sich, daß das PERRINSche Gesetz bis zu 0,9 cm unterhalb der Oberfläche u. bis zu Konz. von 10^{12} Teilchen im cm gilt; innerhalb dieses Bereiches werden keine größeren Abweichungen vom „idealen“ Verh. beobachtet. Aus der Neigung der Kurve $d \log n/dh$ (n = Teilchenzahl, h = Höhe) wird der Radius der Teilchen in den beiden untersuchten Solen zu $1,48 \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$ cm u. zu $1,55 \pm 0,02 \cdot 10^{-6}$ cm in guter Übereinstimmung mit Werten aus unabhängigen Bestst. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 138. 133–46. 1/10. 1932. Leeds, Univ.) LORENZ.

Lothar Hoek, *Wichtige, nichtelektrische Eigenschaften der Kolloide*. Besprechung der BROWNSchen Bewegung, des osmot. Drucks, des Diffusionsvermögens, der Sedimentation, der Elektrolytkoagulation von lyophilen u. lyophoben Solen, der Viscosität, der Quellung, der elast. Eigg. usw. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29. 319–23. Juni 1932. Gießen.) GURIAN.

R. N. Mitra und **N. R. Dhar**, *Herstellung und Eigenschaften hochkonzentrierter Sole*. Teil I. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sole möglichst hoher Konz. werden hergestellt durch Fällung einer k. FeCl_3 -Lsg. mit NH_3 , Waschen des Nd. bis zur Cl-Freiheit, Peptisieren mit einer möglichst geringen Menge CH_3COOH , Einengen bei Siedtemp. bis zur beginnenden Nd.-Bldg. u. folgende Reinigung durch Dialyse in der Wärme. Die Viscosität des dialysierten Sols, das 81 g Fe_2O_3 im l enthält, wird mit 2036 angegeben. Hochkonz. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole werden in ähnlicher Weise dargestellt. Die Viscosität des Sols mit 38,4 g Al_2O_3 im l ist 98,1. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Sol wird durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. zu einer konz., h. CrCl_3 -Lsg. mit darauffolgender Dialyse bei 70 – 80° dargestellt. Ein Sol mit 127 g Cr_2O_3 im l hat eine Viscosität von 1643. Die Oberflächenspannung der drei Sole wird stalagmometr. bestimmt; sie beträgt beim Fe-Sol 72,1; beim Cr-Sol 72,0, u. beim Al-Sol 67,1. — Das Verhältnis der Flockungswerte 1- u. 2-wertiger Ionen nimmt mit steigender Reinheit des Sols ab. Die Viscosität annähernd gleichkonz. Sole steigt stark mit zunehmender Reinheit des Sols (vgl. GORE u. DHAR, C. 1930. I. 498). Die Viscositäts-Konz.-Kurven ähneln denen typ. lyophiler Kolloide. Die hochkonz. Al- u. Cr-Sole verhalten sich wie reversible Koll. (J. Indian chem. Soc. 9. 315–27. Juli 1932. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

E. Karrer, *Eine kinetische Theorie der Elastizität hoch elastischer Gele*. Die Temp.-Abhängigkeit der Zähigkeit von *Gummilsgg.* wird durch eine 2-konstantige Gleichung erfaßt. Die Abhängigkeit der Konstanten von Konz. u. Mastizierung macht die Vorstellung langer Ketten wahrscheinlich. Die Zähigkeitsanomalien werden als Wechselwrgk. orientierender Kräfte u. der Wärmebewegung aufgefaßt. Die orientierenden Kräfte können von den Moll. ausgehen oder durch die mechan. Beanspruchung verursacht sein; in *Litharge-Glycerin* treten elektr. Kräfte auf. Die Elastizität wird darauf

zurückgeführt, daß die langen Ketten im therm. Gleichgewicht im Mittel stark durchgebogen sind u. durch mechan. Beanspruchung gestreckt werden. (Physic. Rev. [2] 39. 857. 1932. Medical School, Western Reserve Univ.) EISENSCHITZ.

St. Vencov und D. Teodorescu, *Änderung der Elastizität von Kolloiden mit der Temperatur*. Bei einem Kolloid kann unter Bedingungen, bei denen die Capillarkräfte eliminiert sind, der innere Druck bei jeder Temp. als der Druck eines gesätt. Dampfes angesehen werden. Es läßt sich dann zeigen, daß die Elastizität, wie sie durch SCHWEDOFF (J. Physique Radium 9 [1890]. 49) definiert wird, eine geradlinige Funktion der Temp. ist, wenn die spezif. Eigg. der Kolloidteilchen bei der Erwärkung nicht geändert werden. Aus Abweichungen von der Geradlinigkeit könnte dann auf Änderungen des Mol.-Gew. geschlossen werden. (Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 15. 91—94. 1932. Bukarest, Akust. u. opt. Labor.) LORENZ.

Bertram Lambert und Alexander Graham Foster, *Untersuchungen über Gleichgewichte: Gas/fester Stoff*. Teil IV. *Druck-Konzentrationsgleichgewichte zwischen Ferrioxydgel und Wasser, Athylalkohol oder Benzol, direkt bestimmt unter isothermen Bedingungen*. (III. vgl. C. 1932. I. 1621.) Beim Vers., die Druck-Konz.-Gleichgewichte zwischen Fe_2O_3 -Gel (vgl. C. 1929. II. 401) zu bestimmen, zeigt sich, daß nahe der Sättigung aus dem Gel kleine Mengen eines permanenten Gases freigemacht werden. Um diese Störung zu beseitigen, wird das Gel in W.-Dampf auf 148° erhitzt; dabei entsteht eine neue Art von Gel mit sehr geringem Retentionsvermögen. Vollständige Druck-Konz.-Gleichgewichte werden nun bestimmt für die Systeme: A.-ursprüngliches Gel; A.-,wasserbehandeltes“ Gel; Bzl.-,wasserbehandeltes“ Gel. Die Ergebnisse werden verglichen mit denen an den Systemen: Bzl.-ursprüngliches Gel (l. c.) u. den Ergebnissen an den Silicagel-Systemen (vgl. III.). Jedes dieser Gele verhält sich in seinem Absorptionsvermögen gegenüber A. u. Bzl. gleich. Die Bzl.- u. die A.-Isothermen an einem Gel unterscheiden sich in ihrer Gestalt nicht merklich voneinander. Die Absorptionskapazität jedes Gels ist für A. größer als für Bzl. Das „wasserbehandelte“ Gel besitzt eine um 20% niedrigere Absorptionskapazität für A. u. für Bzl. als das ursprüngliche Gel. Die Isothermen der Silicagelssysteme unterscheiden sich beträchtlich von denen der Fe_2O_3 -Gele. Die Isothermen für Silicagele steigen sehr langsam von der Druckachse bei steigender Konz. des absorbierten Dampfes; sie sind niemals konvex gegen die Druckachse u. sind über den ganzen Konz.-Bereich vollkommen reversibel: die „aufsteigende“ u. die „absteigende Kurve“ fallen zusammen. Die Isothermen der Fe_2O_3 -Gele steigen sehr rasch von der Druckachse bei steigenden Konz. des absorbierten Dampfes u. sind komplizierter als die Isothermen der Silicagelssysteme. Die Isothermen für die Fe_2O_3 -Systeme sind konvex gegen die Druckachse über einen großen Konz.-Bereich (bei den wasserbehandelten Gelen fast über den ganzen Bereich). Sie sind bei niedriger Konz. u. — in geringerem Maße — nahe der Sättigung reversibel, aber bei mittleren Konz. nicht. In diesem Bereich liegen die Gleichgewichtsdrucke der „aufsteigenden“ Isothermen durchweg höher als die der „absteigenden.“ Vff. halten es für sicher, daß diese Hysterese nicht allein durch die unvermeidliche Ggw. eines permanenten Gases bedingt ist. — Die extremen Typen von Druck-Konz.-Isothermen an Systemen Gas/fester Stoff werden durch die Bzl.-Silicagelisothermen u. die Bzl.-wasserbehandeltes Fe_2O_3 -Gelisothermen dargestellt: erstere, konkav gegen die Druckachse, zeigen das Verh. eines Gels hohen Retentionsvermögens, letztere, fast ständig konvex gegen die Druckachse, das Verh. eines Gels geringen Retentionsvermögens. — Eine Erklärung für die Beobachtungen dürfte in einer Kombination der Ansichten der Schichten- u. der Kondensationstheorien der Adsorption zu suchen sein, wobei die Durchmesser der Dampfml. u. die Größe der Capillaren berücksichtigt werden müssen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 136. 363—77. 1932.) LORENZ.

H. Lachs und Karolina Gestlówna, *Untersuchungen über kolloide Kohlelösungen*. II. *Kataphorese*. (I. vgl. C. 1932. II. 1762.) Deckt sich inhaltlich mit der C. 1932. II. 346 ref. Arbeit. (Roczniki Chem. 12. 327—40. 1932.) D. ROSENTHAL.

A. J. Rabinowitsch und E. W. Fodiman, *Über die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte*. VIII. *Austauschadsorption der Ionen und kataphoretisches Potential*. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 2. 336—53. 1931. — C. 1931. II. 24.) GURIAN.

P. S. Wassiljew und A. J. Rabinowitsch, *Über die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte*. IX. *Potentiometrische Titration der Koagulationsprozesse von kolloidalem Aluminiumhydroxyd*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 2147 ref. Arbeit.

(Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 354—75. 1931.) GURIAN.

A. J. Rabinowitsch und **E. S. Awtonomowa**, *Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. X. Potentiometrische Bestimmung der Silberionendesorption durch Wolframsäuresole*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 3191 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 662—69. 1931.) GURIAN.

B. P. Nikolski und **W. I. Paramonowa**, *Potentiometrische Titration von Aluminiumsalzen und kolloide Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds*. Bei der potentiometr. Titration von Al-Sulfat mit NaOH wird der Geh. des gebildeten Al-Hydroxydnnd. an $\text{SO}_4^{''}$ in Abhängigkeit vom pH der entstandenen Lsg. untersucht. Die $\text{SO}_4^{''}$ -Menge fällt mit wachsendem pH u. ist bei $\text{pH} = 9,5$ sehr gering. Vff. nehmen an, daß es sich hierbei um die Adsorption von $\text{SO}_4^{''}$ u. nicht um die Bldg. bas. Salze handelt. — Auf Grund zahlreicher Messungen, bei denen Al-Sulfat u. Al-Chlorid angewandt wurden, betrachten Vff. die Vorgänge vom Standpunkt der für das elektrokinet. Potential maßgebenden Schichten. Die Struktur der Micelle u. der elektr. Doppelschicht wird schemat. dargestellt in Modellen, die für die sauren bzw. alkal. Lsgg. gelten. Das Sulfation wird wesentlich stärker festgehalten als das Chloridion, weshalb die mit Al-Sulfat entstehenden Systeme alkalischer sind als die mit Chlorid gebildeten. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 687—701. 1931.) GURIAN.

John Satterly und **L. H. Collingwood**, *Über Oberflächenspannungen und Grenzflächenspannungen, mit einer Anwendung auf das Problem des „plate-ridge“*. (Vgl. C. 1932. II. 2802.) Mittels des Tensiometers von DU NOÛY wurden Oberflächen- u. Grenzflächenspannungen organ. Fl. gemessen. Die Adhäsionsarbeit scheint eine lineare Funktion der Grenzflächenspannung zu sein. Diese nimmt mit der Temp. zu. Dieses Verh. wird mit der Orientierung der Oberflächenmoleküle in Zusammenhang gebracht. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 25. 205—14. 1931. Toronto, Univ.) DÜSING.

L. Gay und **M. Donnet**, *Grenzflächenspannung der Berührungsfläche einer benzolischen Lösung von Palmitinsäure mit einer wässrigen Lösung von Natronlauge oder Baryt*. (Ähnliche Unters. vgl. DUBRISAY u. PICARD, C. 1924. I. 1161 u. DUBRISAY, C. 1924. II. 595.) Vff. wenden die theoret. Ergebnisse von GAY (C. 1932. II. 2159) auf die Berührungsfläche einer benzol. Lsg. von Palmitinsäure mit einer wss. Natron- oder Barytlauge an. Die Grenzflächenspannung einer benzol. Palmitinsäurelsg. konstanter Konz. fällt mit steigender Konz. der NaOH zuerst langsam u. von einem Punkt, den Vff. *Adamscher Punkt* nennen, plötzlich steil ab. Im ADAMschen Punkt sollen sich zwei Oberflächenphasen (*Epiphasen* genannt) ineinander umwandeln. Die beiden Epiphasen entsprechen der fl. expandierten bzw. der fl. kondensierten Phase von ADAM u. JESSOP (C. 1926. I. 2548). Bei Verwendung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wird die Grenzflächenspannung bei steigender $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konz. nach dem ADAMschen Punkt in einem zweiten Unstetigkeitspunkt, den Vff. *Marcelinschen Punkt* nennen, plötzlich konstant bis zu einem dritten Unstetigkeitspunkt, den Vff. *Punkt der freien Ausbreitung* nennen, wo sie einen höheren konstanten Wert annimmt. Vff. erklären das so, daß sich beim MARCELINSchen Punkt eine neue Phase (keine Epiphase), nämlich Seife bildet, die zuerst nur einen Teil der Oberfläche bedeckt. Beim Punkt der freien Ausbreitung bedeckt die Seife die ganze Oberfläche u. beginnt sich von da an frei (in ihrer Dicke) auszubreiten. Bei steigender NaOH-Konz. läßt sich von $\frac{1}{200}$ -n. (u. $\frac{1}{32}$ ‰ ig. Palmitinsäurelsg.) an die Grenzflächenspannung nicht mehr messen, weil die Tropfen immer kleiner werden, schneller hintereinander kommen u. schließlich in einen dünnen Strahl übergehen. Durch Extrapolation ihrer Kurven schließen Vff., daß die Grenzflächenspannung negativ wird, d. h. daß die Grenzfläche möglichst groß zu werden trachtet. Gleichzeitig bemerken Vff. Gel-Bldg. in der wss. Phase. Da die Seifenkonz. sehr klein ist, glauben sie ein „wirkliches Bzl.- u. -W.-Gel“ zu haben. (J. Chim. physique 29. 385—402. 25/10. 1932. Montpellier, Fac. des Sciences, Lab. de Chim.-Phys.) L. ENGEL.

W. Rosenhain, *Diffusion*. Theoret. Betrachtungen über den Vorgang der Diffusion in festen Metallen. (Metallurgist 1932. 125—27. Suppl. zu Engineer 26/8.) EDENS.

Emil Hatschek, *Die Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatinegelen als Funktion der Viscosität des Dispersionsmittels*. Bei Diffusion einer gel. Substanz in eine zylindr. Fl.-Säule ist der nach einer bestimmten Zeit zurückgelegte Weg der Wurzel aus der Zeit proportional. Wenn der Reibmgskoeff. der Fl. variiert wird, während alle anderen Eigg. des Systems unverändert bleiben, muß der Diffusionsweg nach ein u. derselben

Zeit der Wurzel aus der inneren Reibung umgekehrt proportional sein. Man nimmt an, daß die Diffusion in verd. Gallerten hauptsächlich in der fl. Phase vor sich geht. In diesem Falle sind die Voraussetzungen für die angegebenen theoret. Beziehungen erfüllt. Vf. führt eine experimentelle Prüfung derselben durch, indem er die Diffusion von K_2CrO_4 in verd. *Gelatine* untersucht. Es werden Vers.-Reihen mit Lsgg. vorgenommen, deren *Gelatine*geh. der gleiche ist, deren Viscosität aber durch Zusatz verschiedener Mengen *Glycerin* variiert wird. Es werden *Glycerin-W.-Gemische* von 10, 20, 30, 40 Vol.-% *Glycerin* hergestellt u. viscosimetriert. Jedes dieser Gemische wurde zur Darst. einer *Gelatinelsg.* verwendet, indem je 100 ccm Gemisch (bzw. *W.*) mit 8 g lufttrockener „harter“ *Gelatine* in einem Kolben bei Zimmertemp. 48 Stdn. stehen gelassen u. dann langsam bis auf 50° erwärmt wurden. Der Fl. wurde *Bleiacetat* als Indicator zugesetzt. Die Diffusionsverss. wurden mit Lsgg. von K_2CrO_4 in *W.-Glycerin*gemisch gleicher Konz. durchgeführt. Man erhält bei allen *Glycerinkonz.* die theoret. Abhängigkeit des Diffusionsweges von der Zeit. Aber die Wurzeln aus den Verhältnissen der Reibungskoeff. erweisen sich durchweg als etwas größer als die Verhältnisse der Diffusionswege. Die Abweichung ist um so größer, je weiter die Viscositätswerte auseinander liegen. Die Diffusion geht also im Gel mit niedrigerem *Glycerin*geh. scheinbar langsamer vor sich, als es der Viscosität des Dispersionsmittels entspricht. Eine wahrscheinliche Erklärung hierfür besteht in der Annahme, daß die *Gelatine* hydratisiert ist u. zwar mit zunehmendem *Glycerin*geh. in abnehmendem Maße; hierdurch wird der für die Diffusion verfügbare Querschnitt mit zunehmendem *Glycerin*geh. vergrößert u. die Viscosität der fl. Phase herabgesetzt. (Kolloid-Z. 60. 273—76. Sept. 1932. London.)

EISENSCHITZ.

Wm. D. Urry, *Weitere Untersuchungen über seltene Gase. I. Die Durchlässigkeit von verschiedenen Gläsern für Helium.* (Vgl. C. 1931. I. 2184.) Vf. untersucht die Durchlässigkeit von Pyrexglas, Bleiglas, Soda- u. Jena 16'''-Glas für He u. H bei Temp. bis zu 283°. Es werden tabellar. die He-Mengen angegeben, die durch die Oberflächeneinheit der Gläser von 1 mm Dicke bei verschiedenen Temp. u. verschiedenen Drucken hindurchdiffundieren, wenn auf der anderen Seite der Glaswand die von PANETH angegebene Analysenapp. angeschlossen ist, also Vakuum herrscht. Der Log. dieser hindurchdiffundierten Mengen aufgetragen gegen den Log. des He-Druckes gibt für eine bestimmte Temp. eine gerade Linie; die Geraden für verschiedene Temp. sind zueinander parallel. Ein Zusammenhang zwischen der Zus. der Gläser u. der Diffusionsgeschwindigkeit ist nicht zu erkennen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des He ist größer als die des H, z. B. im Verhältnis 18 zu 320. Vf. nimmt an, daß bei der Diffusion des He u. des H zuerst an der Glasoberfläche Gas adsorbiert wird u. von dieser adsorbierten, im Fall des H adsorbierten Schicht diffundiert das Gas durch das Glas hindurch. Die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten des H u. des He werden damit erklärt, daß H an der Oberfläche fester gebunden ist u. infolgedessen weniger zur Diffusion neigt als He, das weniger fest an der Glasoberfläche adsorbiert ist. Einige weitere Bemerkungen beziehen sich auf den He-Geh. von Gläsern, das Abpumpen von He, H u. Ne-Gemengen von Glaswänden u. die Beeinflussung der Diffusion durch Hochfrequenzentladung. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3887—901. Okt. 1932. Baltimore, Maryland, Departm. of Johns HOPKINS Univ.)

JUZA.

Thos. C. Poulter und Lester Uffelman, *Der Durchtritt von Wasserstoff durch Stahl bei viertausend Atmosphären.* Um das Verh. des Stahls gegen H_2 bei hohen Drucken zu untersuchen, verwenden Vf. 2 ineinandergeschobene Stahlzylinder, die gemeinsam einen Druck von 20 000 at ertragen. Im inneren Zylinder wird auf chem. Wege H_2 in Freiheit gesetzt; zwischen den beiden Zylindern befindet sich eine kleine Öffnung, durch die etwa aus dem inneren Zylinder austretender H_2 entweichen kann; er wird dadurch sichtbar gemacht, daß die Öffnung mit Öl überschichtet ist. Der innere Zylinder wird aus 2 verschiedenen Stahlsorten hergestellt. Bei der einen erfolgt bereits bei 4000 at ein Durchtritt von H_2 , bei der anderen erst bei 6000 at; diese beiden Drucke liegen niedriger als die Drucke, bei welchen bisher ein Durchtritt von H_2 durch Stahl beobachtet wurde. Bei dem ersten Zylinder zeigte sich, daß er durch die Einw. des H_2 für Öl von 4000 at durchlässig geworden war; der 2. Zylinder blieb auch nach der Einw. des H_2 dicht gegen Öl von 8000 at. (Physics 3. 147—48. Sept. 1932. Iowa Wesleyan College, Dep. of Phys.)

EISENSCHITZ.

Arthur F. Benton, *Adsorption und Lösung einiger Gase durch Metalle.* Es wird eine Reihe neuer Sorptionsverss. für die Systeme Cu- N_2 , Cu- H_2 , Cu-CO, Fe- N_2 , Fe-CO, Fe- H_2 , Ni- H_2 , Ag- O_2 mitgeteilt u. ähnlich, wie dies Vf. schon früher getan hat

(C. 1931. II. 2709) angegeben, auf welche Sorptionsvorgänge, nämlich physikal. Adsorption, aktivierte Adsorption u. Lsg., die Gasaufnahme durch die genannten Metalle zurückzuführen ist. Es werden für die angeführten Systeme Abbauiothermen bei verschiedenen Temp. aufgenommen, ferner wird auf die Feststellung der Einstellungsgeschwindigkeit der Sorptionsgleichgewichte u. auf die Änderung der Gleichgewichte bei rascher Temp.-Änderung Wert gelegt. In dem System Cu—N₂ wird nur physikal. Adsorption, in dem System Fe—N₂ physikal. u. aktivierte Adsorption festgestellt; bei den anderen genannten Systemen treten alle drei Sorptionserscheinungen auf. Es werden ungefähre Angaben über die Größe der in Frage kommenden Sorptionswärmen u. über die Mengen der sorptiv verschieden gebundenen Gase gemacht. An Hand der Vers.-Resultate werden die für die drei Sorptionserscheinungen charakterist. Eigg. ausführlich besprochen u. auf die Wichtigkeit der physikal. Adsorption als Zwischenzustand bei der Bldg. einer definierten chem. Verb. u. einer Lsg. hingewiesen. (Trans. Faraday Soc. 28. 202—18. 1932. Virginia, Cobb Chem. Lab. Univ.) JUZA.

E. W. R. Steacie, *Löslichkeit und aktivierte Adsorption*. Vf. hatte die Ansicht vertreten, daß zumindest in der Mehrzahl der in Frage kommenden Systeme Sorptionserscheinungen, die von TAYLOR als aktivierte Adsorption gedeutet wurden, als Lsg. des Gases in dem festen Körper zu erklären sind (C. 1931. II. 2581). Vf. geht nun kurz auf eine Entgegnung TAYLORS (Trans Faraday Soc. 28 [1932]. 444) ein u. weist nach, daß in den Systemen O—Ag, H—Cu u. H—Ni die von dem Metall aufgenommenen Gasmengen nicht größer sind als bei einem Lösungsvorgang zu erwarten ist, u. daß die Annahme einer aktivierten Adsorption überflüssig ist. (Trans. Faraday Soc. 28. 617—18. Aug. 1932. Montreal, Canada, Mc Gill Univ., Physical Chem. Lab.) JUZA.

D. Talmud, *Benetzung und Adsorption an der Grenzfläche dreier Phasen*. Vorl. Mitt. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 3314 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 744. 1931.) GURIAN.

H. Wölbling, *Die Adsorption von Platinmetallen durch A-Kohle*. Pt wird aus schwach salzsauren Lsgg. durch die 10—15-fache Menge Carboraffin rasch u. fast vollständig abgeschieden u. von unedlen Metallen getrennt. Ähnlich verhalten sich Pd u. Os, während Rh nur zu 5—10%, Ru bis zu 20—25% u. Ir bis zu 60—70% abgeschieden wird. Im Gegensatz zu Au u. Ag werden Pt u. Pd in Form von Ionen u. Verb. abgeschieden, die der Kohle durch h. konz. Lsgg. von NaCl u. HCl wieder entzogen werden können, wodurch mehrfache Verwendung der Adsorptionskohle ermöglicht wird; die Löslichkeit des adsorbierten Pt u. Pd geht durch 1—2-tägige Behandlung mit H₂ verloren. Die Kohleadsorptionen von Os u. Ru sind in h. HCl l., die des Ir fast unl.; in h. NaCl-Lsg. sind Os-, Ru- u. Ir-Adsorptionen swl. Auch andere akt. Kohlen zeigen gute Adsorptionswrkg. gegenüber Pt. Durch Erwärmen kann die bei Carboraffin schon große Adsorptionsgeschwindigkeit noch gesteigert werden; in stark saurer Lsg. werden die Pt-Metalle im Gegensatz zu Au schlechter adsorbiert. Rh kann aus ammoniakal. Lsgg. mit akt. Kohle schnell u. vollständig adsorbiert, mit Säuren wieder entfernt werden. Pt, Pd u. Os, nicht aber Ir, Rh u. Ru werden aus den komplexen bzw. kolloiden Lsgg. mit überschüssigem Alkalijodid mit A-Kohle vollständig adsorbiert, Pt, Pd, Os u. Rh auch aus kolloiden Lsgg. mit SnCl₂, u. zwar Pt u. Pd bereits in der Kälte, während von Os merkliche Restkonz. gel. bleiben u. Rh erst in der Wärme hochgradig adsorbiert wird. Auf dieses Verh. läßt sich in Verb. mit colorimetr. Best. des Pt u. Pd eine Trennungsmethode für Pt, Pd u. Rh gründen. (Angew. Chem. 45. 720—21. 12/11. 1932. Berlin, T. H., Abt. Bergbau, Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

B. Bruns und W. Pyshow, *Wirkung von Ozon auf Aktivkohle*. Deckt sich inhaltlich mit der C. 1932. I. 201 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 247—52. 1931.) GURIAN.

B. Bruns und O. Sarubina, *Adsorption von Elektrolyten an Aktivkohle in Gegenwart von Kohlenoxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) An reiner u. platinierter Aktivkohle wurden in einer CO-, O₂- u. H₂-Atmosphäre Adsorptionsmessungen ausgeführt. Als Elektrolyte dienten ca. 0,01-n. NaOH- u. HCl-Lsgg. Es zeigte sich, daß platierte Kohle in Ggw. von CO stärker positiv geladen ist (die Anionenadsorption in CO ist stärker als in einer H₂-Atmosphäre). Verss. mit neutralen Salzen (NaCl) ergaben keine gleichzeitige Anionen- u. Kationenadsorption, was dafür spricht, daß die gesamte Kohlenoberfläche in gleichem Sinne geladen ist. Bei der Adsorption von Kationen in einer CO-Atmosphäre wurde die Bldg. einer dem adsorbierten Kation äquivalenten CO₂-Menge in der Lsg.

beobachtet. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoj Chimii] 2. 680—86. 1931. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie, Physikal.-chem. Labor.)

B. Bruns und A. Pilojan, *Mechanismus der Adsorption von starken Säuren durch Aktivkohle in einer Sauerstoffatmosphäre.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoj Chimii] 2. 241—46. 1931. — C. 1931. II. 826.)

S. W. Wolkowa, *Adsorption von Alkoholen aus wässerigen Lösungen an Kohle und die Ultraporosität.* Zur Messung der wirksamen Kohlenoberfläche u. ihrer Beeinflussung durch die Ultraporosität wurden Isothermen der Adsorption von aliphath. Alkoholen u. ihren Isomeren aufgenommen (Methyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isoamyl- u. Heptylalkohol). Die Adsorptionsmessungen wurden nach TRAUBE (durch Oberflächenspannungsbest. vor u. nach der Adsorption) ausgeführt. Die wirksame Oberfläche wurde nach REHBINDER mittels der Formel $S = A_{\infty}/\Gamma_{\infty}$ (qcm/g) berechnet. Darin ist A_{∞} die maximale Adsorption in Mol/g (gemessen an der Grenzfläche Kohle/wss. Lsg.) u. Γ_{∞} die maximale Adsorption Mol/qcm (gemessen an der Grenzfläche Lsg./Luft, wobei Vf. voraussetzt, daß Γ_{∞} unabhängig von der Art der Grenzfläche ist). Bei Kohlen derselben Dispersität sinken die wirksamen Oberflächen nahezu linear mit zunehmendem Mol.-Gew. der Alkohole. Dies ist auf die Ultraporosität der Kohle zurückzuführen, indem die Mikroporen, welche einen wesentlichen Teil der Oberfläche ausmachen, für die großen Moll. der höheren Homologen unzugänglich sind. Für die untersuchten Alkohole wurden folgende Werte für die Größe der wirksamen Oberfläche erhalten: Methylalkohol — 720 qm/g, n-Propylalkohol — 480 qm/g, Isopropylalkohol — 570 qm/g, n-Butylalkohol — 376 qm/g, Isoamylalkohol — 250 qm/g u. Heptylalkohol — 37 qm/g. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoj Chimii] 2. 702—09. 1931. Moskau, Inst. f. industr. Pädagogik, Labor. für Molekularphysik.)

D. H. Bangham, N. Fakhoury und A. F. Mohamed, *Die Quellung von Kohle. Teil II. Einige Faktoren, die die durch Wasser-, Benzol- und Pyridindämpfe hervorgerufene Expansion kontrollieren.* (I. vgl. C. 1931. I. 1082.) Teilweise bereits referiert C. 1931. II. 1935. Beschrieben wird die neue App. zur Messung der Adsorption u. der dabei erfolgenden Expansion. Die Ergebnisse werden wieder unter der Annahme diskutiert, daß die Expansion ein annäherndes oder genaues Maß des Druckes in der Oberflächenschicht ist. Es zeigt sich dann, daß die GIBBSsche Gleichung bei Bzl. u. Pyridin über einen beträchtlichen Druckbereich gilt, während dies bei W. nicht der Fall ist. Bei niedrigen Drucken wird die primäre Adsorption von Bzl. u. Pyridin unter Bldg. gasförmiger Filme begleitet von einem sekundären Vorgang, der mit einer Kontraktion der Kohle verbunden ist, der sehr langsam verläuft u. durch Temp.-Erhöhung beschleunigt werden kann. — Die Expansionskurven von W. sind ähnlich den p - v -Kurven eines Dampfes bei Kondensation durch isotherme Kompression. Die Oberflächenphase ist jedoch bei höheren Temp. leichter kondensierbar als bei niedrigeren Temp. Bei -30° kondensiert die Oberflächendampfphase zu einem festen Film. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 138. 162—83. 1/10. 1932. Cairo, Ägypt. Univ.)

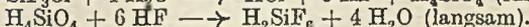
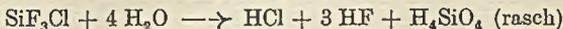
[russ.] Nikolaj Petrowitsch Peskow, *Physikochem. Grundlagen der Kolloidwissenschaft.* Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1932 (434 S) Rbl. 6.50.

B. Anorganische Chemie.

Susil Kumar Ray, *Über Untersuchungen an Polyhalogeniden. I. Teil. Bildung und Dissoziation von Polyhalogeniden des Wasserstoffs. (Chloridbromid, Chlordijodid, Bromdijodid, Tribromid und Trijodid des Wasserstoffs.)* Vff. untersuchen die Bldg.-Bedingungen von HClBr_2 , HClJ_2 , HBrJ_2 , HBr_3 u. HJ_3 u. die Dissoziationsrkk. von dem Typus $\text{Cl}^- + \text{J}_2$ (oder Br_2) \rightleftharpoons ClJ_2^- (oder ClBr_2^-) u. $\text{Br}^- + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$. HClJ_2 , HClBr_2 u. HBr_3 werden mit der F.-Methode nachgewiesen, die Verb. HBrJ_2 , HBr_3 u. HJ_3 können im festen Zustand, gemischt mit Eis, isoliert werden. Aus den Dissoziationskonstanten bei dem F. u. bei 25 bzw. 30° können für HClJ_2 , HClBr_2 u. HBr_3 die Bldg.-Wärmen berechnet werden. Diese sind für die drei Verb. 762 , 1044 u. 1467 cal. Die gefundenen Bldg.-Wärmen u. damit die Stabilität der Verb. sind in guter Übereinstimmung mit den chem. Eigg. der Verb. (J. Indian chem. Soc. 9. 259—69. 1932. Calcutta, Chem. Lab. Presidency College.)

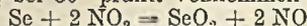
JUZA.

Walter C. Schumb und **E. Lee Gamble**, *Fluorchloride des Siliciums*. Vff. stellen zwei neue Fluorchloride, SiF_3Cl u. SiF_2Cl_2 dar, indem sie Gemenge von Cl u. Si_2F_6 zur Explosion bringen; dabei bildet sich ein Gemenge von SiF_4 , SiF_3Cl u. SiF_2Cl_2 . Die präparative Darst. u. die verwendete Apparatur werden ausführlich beschrieben. Mol.-Gew.-Bestst. u. Analysen bestätigen die angegebenen Formeln. Es werden folgende Konstanten bestimmt: Für SiF_3Cl : Kp. $-70,0^\circ$, F. -138° , Dampfdrucke zwischen -86 u. -58° , Verdampfungswärme 4420 cal, Troutonkoeff. $21,8$. Für SiF_2Cl_2 : Kp. $-31,7^\circ$, F. -144° , Dampfdrucke zwischen -78 u. -16° , Verdampfungswärme 5080 cal, Troutonkoeff. $21,1$. Mit W . hydrolysieren die Verb. nach folgenden Gleichungen:



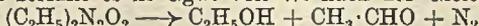
Die Verss. geben Anhaltspunkte für die Existenz von SiFCl_3 , dieses konnte aber noch nicht in größeren Mengen dargestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 3943—49. Okt. 1932. Cambridge, Massachusetts, Res. Lab. of Inorgan. Chem. Inst. of Techn.) **JU**.

Edward Barnes, *Einige Beobachtungen über Selen, Selendioxyd und Stickoxyde*. SeO_2 u. NO reagieren bei Temp. bis zu 315° nicht miteinander, Se u. NO bis zu 330° nicht. Se reagiert mit NO_2 bei 30° prakt. vollkommen nach der Gleichung:



(vgl. **JANNEK** u. **MEYER**, Ber. dtsh. chem. Ges. **46** [1913]. 2876); eine geringe Menge N_2 scheint bei der Rk. gebildet zu werden. Mit N_2O_4 bei 0° reagiert Se in langsamer Rk. nach: $\text{Se} + 2 \text{N}_2\text{O}_4 = \text{SeO}_2 + 2 \text{N}_2\text{O}_3$; SeO_2 löst sich in fl. NO_2 nicht. Mit HNO_3 reagiert Se auch bei völliger Abwesenheit von NO_2 . (J. Indian chem. Soc. **9**. 329—33. Juli 1932. Madras, Christian Coll. Chem. Dpt.) **LORENZ**.

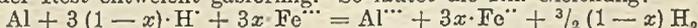
James R. Partington und **Chandulal C. Shah**, *Hyponitrite*. II. *Metallsalze*. III. *Ester*. (I. vgl. **C**. 1932. I. 202.) II. Die Hyponitritverb. des Ca , Sr , Ba wurden als kristalline Körper dargestellt, indem die Lsg. der betreffenden Nitrate im Überschuß zu $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Lsg. gegeben wurde. Bas. Pb -Hyponitrit, PbO , PbN_2O_2 oder auch $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbN_2O_2 konnte nicht erhalten werden. Das neutrale Salz PbN_2O_2 wurde als gelber Körper gewonnen. Cu -Hyponitrit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{N}_2\text{O}_2$ konnte ebenfalls nicht dargestellt werden. CO_2 zers. BaN_2O_2 , CaN_2O_2 ist gegen CO_2 beständig. CuN_2O_2 ist hygroskop. In der Hitze zerfallen die Hyponitrite in Metalloxyde, N_2O , NO u. N_2 . Durch verd. Säuren entsteht als gasförmiges Hauptprod. N_2O . — III. Äthylhyponitrit, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$ wird dargestellt aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in trockenem Ä. als Lösungsm. Das $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ wird zweckmäßig hergestellt durch langsames Eintropfenlassen einer 10% ig. AgNO_3 -Lsg. in verd. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ -Lsg. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$ ist bei gewöhnlicher Temp. stabil, explodiert jedoch beim Erhitzen. Durch Red. mit Na -Amalgam entstehen Amine. Von 40° an zerfällt es in Ggw. von W . nach der Gleichung:



Benzylhyponitrit wird in ähnlicher Weise dargestellt. Bei der Red. mit **DEVARDASCHER** Legierung entstehen keine Amine. Der Benzylester wird bei höherer Temp. durch Al -Amalgam in alkoh. Lsg. zu Alkohol reduziert, bei gewöhnlicher Temp. jedoch nicht. Alle Ester sind instabil. (J. chem. Soc. London **1932**. 2589—97. Okt. London, Univ., East London Coll.) **ASCHERMANN**.

J. Ettinger, *Schmelzkurve der Gemische von Natriumnitrit und Kaliumnitrit*. Deckt sich inhaltlich mit der **C**. 1932. II. 652 ref. Arbeit. (Roczniki Chem. **12**. 362—65. 1932.) **D. ROSENTHAL**.

Witali Heller, *Über die Löslichkeitsgeschwindigkeit von Aluminium in wässrigen Lösungen von Eisensalzen*. Im Rahmen der Unterss. über die Löslichkeit von Metallen in Salzlsgg. wurde die Auflösungs geschwindigkeit des Al (reines Präparat der Lautwerke) in wss. Ferrisalzlsgg., insbesondere des FeCl_3 , gravimetr., maßanalyt. u. gasvolumetr. untersucht. Der bei der Auflösung des Al entwickelte H_2 wird zum Teil zur Red. verbraucht, der Rest entweicht gasförmig. So lautet die Rk.-Gleichung:



wobei x (der zur Red. der Ferrisalzlsg. verbrauchte Bruchteil des Wasserstoffes) zu $0,9$ bestimmt wurde. x ist von der Konz., Temp., Rk.-Dauer u. Intensität des Rührens unabhängig. Es wurde festgestellt, daß im Konz.-Bereich von $0,15$ bis $0,43$ Mol FeCl_3 pro l die Geschwindigkeitskonstante K von der Konz. unabhängig ist, dagegen abhängig von der Rührgeschwindigkeit. Auch wird die Auflösungs geschwindigkeit von den Anionen beeinflußt. In $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ löst sich Al prakt. nicht auf, in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ nur wenig. Durch Hinzufügung von Cl^- wird der Lösungsprozeß beschleunigt, durch SO_4^{--} gehemmt.

— Der Temp.-Quotient im Bereich 25—35° K_{25}/K_{35} ist zu 1,27 bestimmt worden. — Anschließend wurde die Lösungsgerchwindigkeit von Mg in Orthophosphorsäure, Mandelsäure, Fumarsäure u. Gallussäure untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Lösungsgeschwindigkeit in diesen Säuren, wie auch in Lsgg. der Salze schwacher Basen, welche der Hydrolyse unterliegen, der $[H^+]$ proportional ist. (Roczniki Chem. 12. 341—61. 1932. Warschau, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) D. ROSENTHAL.

Alfred Schoep, *Über die Symmetrie von Kaliumbichromatkrystallen*. Vf. erzeugt unter Verwendung von W. als Ätzmittel Ätzfiguren auf den verschiedenen Krystallflächen von $K_2Cr_2O_7$ -Krystallen. Auf Grund der erhaltenen Ätzungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß $K_2Cr_2O_7$ -Krystalle in die pinakoidale Klasse des triklinen Systems gehören. Ätzfiguren im Original. (Naturwetensch. Tijdschr. 14. 86—90. 1932. Gent, Univ., Lab. voor Kristalkunde.) DÜSING.

Raymonde Duval und **Clément Duval**, *Über das Kobaltipersulfatopentamin-sulfat*. (Erwiderung an Herrn Klement.) Gegenüber der Kritik von KLEMENT (C. 1931. II. 2439), der die Formel $[CoOH(NH_3)_5]S_2O_8$ annimmt, halten Vff. an der früher (C. 1931. I. 885) festgestellten Existenz zweier Isomeren $[Co(NH_3)_5SO_4']SO_4'' \cdot H_2O$ [1] u. $[Co(NH_3)_5SO_4'']_2SO_4'''$ [2] fest. Die von KLEMENT beschriebene Verb. wird als wahrscheinlich existierend angenommen, konnte aber von Vff. nicht nachgewiesen werden. Die Diskrepanz wird darauf zurückgeführt, daß Vff. nicht dasselbe Persulfat verwenden, außerdem liegen Unterschiede im Geh. des zur Fällung verwendeten A. u. event. in Lichteinflüssen vor. Auch neue Verss. ergeben, daß das Persulfation im Komplex gebunden sein muß. Insbesondere spricht die jodometr. S_2O_8'' -Titration für diesen Befund. Auch die Formel $[Co(NH_3)_5S_2O_8]SO_4''$ entspricht weder der Zus. der dargestellten Verb., noch der jodometr. Best. Die Verb. 1 ist in W. beständiger als die Verb. 2, sie zeigt sich auch als stärker diamagnet.: 1. D. 2,1, $\chi_m \cdot 10^{-6}$ —588; 2. D. 1,7, $\chi_m \cdot 10^{-6}$ —212. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1035—40. Aug. 1932. Paris, Sorbonne, Lab. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

M. Centnerszwer und **Halina Zyskowiecówna**, *Über ein dunkelblaues Nickeloxyd*. Deckt sich inhaltlich mit der C. 1932. II. 1150 ref. Arbeit. (Roczniki Chem. 12. 681—85. 1932.) D. ROSENTHAL.

Christopher M. W. Grieb und **Ronald H. Jones**, *Phosphide des Nickels*. Die Reaktion zwischen Phosphor und Nickelcarbonyl. Fl. $Ni(CO)_4$ reagiert mit P oder PH_3 bei 50° unter Bldg. von NiP, einem schwarzen, metall., krystallinen Körper, welcher den therm. hergestellten Ni-Phosphiden ähnelt. Die amorphen Körper, welche bei der Einw. von $Ni(CO)_4$ -Dampf auf fl. P oder eine Lsg. von P in Terpentin erhalten werden, gehören zur 2. Klasse der Ni-Phosphide, den durch Fällung hergestellten. Hierbei findet sich auch ein höheres Ni-Phosphid, wahrscheinlich NiP_4 . (J. chem. Soc. London 1932. 2543—46. Okt. The Mond Nickel Co. Clydach.) ASCHERMANN.

Hans Reihlen und **Werner Hühn**, *Zur Stereochemie der Platinmetalle und des Nickels*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1931. II. 3092), die unter anderem die Darst. von Salzen des Di-2-aminomethyl-3-methyl-4-äthylchinolin- Pt^{II} (Aminomethylchinolin- Pt^{II}) betreffen, werden die analogen Pd-Verbb. dargestellt. Das Pd zeigt in fast allen Rkk. ein vollständig analoges Verh. zu dem, was über die Pt-Verbb. gefunden worden war; die Pd-Verbb. sind aber durchwegs leichter l. u. reagieren schneller, so daß einige Verss., vor allem die spontane Aktivierung der Komplexe durch HCl, die bei den Pt-Verbb. nicht durchführbar sind, hier glatt verlaufen. Es wird das Chlorid des Di-2-ammonomethyl-3-methyl-4-äthylchinolin- Pd^{II} -Ions dargestellt, indem man freies Aminochinolin auf K_2PdCl_4 oder eine ähnliche Pd-Verb. einwirken ließ u. ferner das Nitrat, Tartrat u. das α -Br-d-campher- π -sulfonat durch Umsetzung des genannten Chlorids mit den entsprechenden Na-Salzen erhalten. Das Sulfonat wurde aus dem Chlorid in 70%/ig. Ausbeute u. aus dem Nitrat bei Umsetzung mit Na-Br-Campher-sulfonat in 100%/ig. Ausbeute als reine linksdrehende Verb. mit dem Drehvermögen in 1—5%/ig. alkoh. Lsg. von $[M]_D = -112^\circ$ erhalten. Ein Gemisch der alkoh. Lsg. von Ammonium-Br-camphersulfonat u. komplexem Chlorid zeigt genau das Drehvermögen der entsprechenden verd. Lsg. von Ammonium-Br-camphersulfonat; die Aktivierung des Komplexes erfolgt also erst bei der Krystallisation. Es werden die für die genannten Verbb. existierenden verschiedenen Isomeriemöglichkeiten diskutiert; die Verhältnisse liegen hier etwas kompliziert, da in der cis-Form wegen der Größe der Chinolingruppe ster. Hinderung eintreten müßte, so daß das Mol. in dieser Form stark deformiert wäre; Einzelheiten sind aus dem Original ersichtlich. Es werden ferner die Zers.-Rkk. genannter Salze mit konz. HCl unter Bldg. eines schwer l. Di-

chloro-2-amminomethyl-3-methyl-4-äthylchinolinpalladiums studiert. — Das Amminomethylchinolin reagiert auch mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ unter Anlagerung von 2 Moll. des Diamins. Es wird das Chlorid u. das d-Br-Campher- π -sulfonat der linksdrehenden u. der rechtsdrehenden Base u. das neutrale Tartrat dargestellt. Aus dem Drehvermögen des d-Br-Camphersulfonats u. der geringen Neigung der Sulfonsäuren, Komplexe zu bilden, ist zu schließen, daß die in dieser Verb. enthaltenen W.-Moll. nicht zu dem Komplex gehören u. daß also dieses Sulfonat koordinativ 4-zähliges Ni enthält; bei den anderen Salzen kann der Koordinationsgrad des Ni nicht mit Sicherheit angegeben werden. (LIEBIG'S Ann. Chem. 499. 144—57. 15/11. 1932. Tübingen, Chem. Inst. d. Univ.) JUZA.

R. Strebing und **H. Holzer**, *Über eine neue Fehlerquelle bei der Abscheidung von K_2PtCl_6* . Die von Vff. (C. 1931. II. 3517) aufgestellte Behauptung, daß eine wesentliche Fehlerquelle in der Pt-Best. in der Verwendung von A. besteht, der reduzierende Substanzen enthält, wird durch ausführliche Unters. bestätigt. (Z. analyt. Chem. 90. 81—86. 1932. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. Mikroanalyse.) L. ENGEL.

E. Gordon Cox, **Frederic W. Pinkard**, **William Wardlaw** und **Graham H. Preston**, *Das grüne Salz von Magnus und einige verwandte Verbindungen*. Die Bedingungen für die Herst. des grün- u. des rosafarbenen Salzes von MAGNUS $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3] \cdot [\text{PtCl}_4]$ werden nachgeprüft. Durch röntgenograph. Unters. der grünen Verb. wird festgestellt, daß die Ionen $[\text{PtCl}_4]$ u. $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3]$ den gleichen Bau haben wie in K_2PtCl_4 u. $[\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$. Ein rhomb. kristallisierendes, rosafarbbtes Salz von MAGNUS scheint zu existieren, jedoch ist die gewöhnlich erhaltene, rosafarbte Verb. ident. mit dem Salz von CLEVE, $[\text{Pt} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]_2 \cdot [\text{Pt} \cdot \text{Cl}_4]$. Sowohl das echte rosafarbte Salz von MAGNUS als auch das Salz von CLEVE lassen sich in die grüne Verb. überführen. (J. chem. Soc. London 1932. 2527—35. Okt. Birmingham, Univ. Edgbaston.) ASCHERMANN.

Giuseppe Bruni, *Chimica generale ed inorganica*. 3 ed. con la collaborazione di G. R. Levi. Milano: C. Tamburini 1932. (XV, 535 S.) 8°. L. 60.

Théo Hannote, *Traité de chimie. I. Métalloïdes, lois fondamentales*. Bruxelles: Vanderlinden 1932. (352 S.) 16°.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Olof H. Ödman, *Mineragraphische Untersuchung über die undurchsichtigen Mineralien in den Laven von Mt. Elgon, Britisch-Ostafrika*. In den Laven von Mt. Elgon wird als häufigstes primäres Mineral Magnetit gefunden, danach folgt Perowskit, ferner werden festgestellt Spinell, Vallerit, Pyrrhotin, Chalcocit, Covellin, Buntkupfer, Kupferkies, Proustite u. einige unbekannte Mineralien. Von sekundären Mineralien kommen vor: Maghemit, Hämatit, Ilmenit, Fe-Hydrate u. Pyrit. Vf. diskutiert die Krystallisationsfolge von Magnetit, Spinell u. Perowskit u. den Ursprung der sulfid. Einschlüsse u. der sekundären Mineralien. (Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 54. 285—304. 1932. Aachen, T. H., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

E. E. Kostylewa, *Juxporit der Chibiner Tundren*. Juxporit ist ein rosa bis gelbrotes, nach Verwittern schwachrosa bis weißes Mineral. Struktur schuppig-faserig. Härte ca. 5, D. 3,06. Schm. zu einem durchsichtigen Glas; ll. in Säuren. Zus.: 39,14% SiO_2 , 15,39% TiO_2 , 0,6% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 0,11% MnO , 19,04% CaO , 2,04% BaO , 0,21% MgO , 7,60% Na_2O , 7,33% H_2O , 3,22% F, 0,75% Cl. Ein Analogon des Minerals ist vielleicht *Rosenbuschit*. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Sser. A.] 1932. 71—78.) SCHÖNFELD.

T. Hodge-Smith, *Obsidian aus den Philippinenseln*. Drei Typen Obsidiane werden unterschieden, nämlich der kuglige, der zylindr. u. der unregelmäßige Typ, je nach ihrem Aussehen. Die D. der Obsidiane ist ziemlich konstant u. schwankt nur zwischen 2,441 u. 2,448 an 5 Stücken gemessen, was auf eine gleichförmige Zus. schließen läßt. Die Zus. ist 70,88 SiO_2 , 12,33 Al_2O_3 , 1,20 Fe_2O_3 , 4,32 FeO , 2,62 MgO , 3,97 CaO , Spur MnO , 1,61 Na_2O , 2,39 K_2O , 0,86 TiO_2 u. 0,18 Glühverlust. Die Obsidiane unterscheiden sich chem. kaum von den Billitoniten der Philippinen. (Philippine J. Sci. 48. 581—85. Aug. 1932.) ENSZLIN.

Ivar D. Wallerius, *Umgewandelter Pyrophyssolit*. In einem Feldspatbruch bei Gundlebo wird eine graue oder schwach rosafarbene Mineralsubstanz gefunden, die von einer stark purpurgefärbten äußeren Zone umgeben ist. Die Grundmasse des Minerals ist Pyrophyssolit (D. 3,494, 33,76% SiO_2 , 54,12% Al_2O_3 , > 14,12% F. Härte 5), die purpurne Zone besteht aus dessen Umwandlungsprod., das seinen F-Geh. verloren

hat, im wesentlichen aus SiO_2 u. Al_2O_3 mit einer Spur Mn besteht u. eine D. von 2,76 besitzt. Ähnliche Umwandlungszonen sind bei Topas bekannt. (Geol. Föreling. Stockholm Förhandl. 54. 279—80. 1932. Göteborg.)
R. K. MÜLLER.

Satoyasu Iimori, Jun Yoshimura und Shin Hata, *Das Vorkommen eines schwach radioaktiven, lateritischen Bodens in Japan*. (Vgl. C. 1931. I. 2453.) Zum erstenmal konnten in Japan sicher laterit. Böden nachgewiesen werden. Die Roterde von Kamiama hat die Zus. 44,26% SiO_2 , 28,16% Al_2O_3 , 14,09% Fe_2O_3 u. 10,62% Glühverlust u. die Roterde von Toriya die Zus. 54,59% SiO_2 , 26,41% Al_2O_3 , 5,21% Fe_2O_3 u. 10,12% Glühverlust. Beide Böden zeigen schwache Radioaktivität. Zur Best. der laterit. Böden wurde eine neue Methode ausgearbeitet. 2 g Material werden mit 100 cem 5%ig. NaOH-Lsg. 5 Min. am Rückflußkühler gekocht u. die in Lsg. gegangene Al_2O_3 u. SiO_2 bestimmt. Das so erhaltene Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ gibt eine Handhabe zur Best. der Zugehörigkeit der Böden zu den Lateriten oder Kaolinen. Ist das Verhältnis > 2 , so gehört das Gestein zu den Lateriten. Bei einem Verhältnis $< 1,2$ ist das Gestein zu den Kaolinen zu rechnen, während die Verhältniszahlen zwischen 1,2 u. 2 das Gestein aus Laterit- u. Kaolinitbestandteilen besteht. Die Verhältniszahlen für die oben genannten Roterden sind 2,14 bzw. 2,01. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 18. Nr. 373/75. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstracts], Tokyo 11. 99—100. Aug. 1932.) ENSZLIN.

H. Schneiderhöhn, *Forschungsprobleme der deutschen Metallagerstätten mit besonderer Berücksichtigung der darin vorhandenen oder vermuteten selteneren Elemente*. Von den zahlreichen deutschen, oft schon jahrhundertlang abgebauten Lagerstätten ist in geochem. Beziehung äußerst wenig bekannt. Man kennt kaum in einem Falle die genau Zus. u. die Verteilung der selteneren Elemente auf die isogenet. Mineralparagenesen u. die Einzelminerale. Besprechung der dafür nötigen Unterss. Bei genauer Kenntnis der Lagerstätten ist bessere Ausnutzung möglich durch Gewinnung seltener Elemente, die heute nur nebenbei aus den Haupterzen gewonnen werden, u. durch Verhinderung des Eintritts solcher seltener Elemente in die Hauptmetalle deren Reindarst. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechnik 11. 617—22. 11/11. 1932. Freiburg i. Br., Mineral. Inst. d. Univ.) TRÖMEL.

Oliver R. Wulf, *Eine Theorie des Ozons in der unteren Atmosphäre und ihre Beziehung zum allgemeinen Problem des atmosphärischen Ozons*. Die beobachtete atmosphär. Absorption im Gebiet 2200—2000 Å kann größtenteils als Absorption durch das Mol. O_4 erklärt werden, wie durch eine Näherungsrechnung nachgewiesen wird. Gleichzeitig erhält man eine wenigstens teilweise Erklärung für den Ozongeh. der unteren Atmosphäre. Die oben genannte Absorption hat nämlich die photochem. Bldg. von Ozon (vorwiegend in der Troposphäre) zur Folge. (Physic. Rev. [2] 41. 375—76. 1/8. 1932. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry and Soils.) SKALIKS.

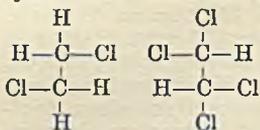
Herbert Percy Whitlock, *The story of the minerals*. 2nd ed. New York: Amer. Mus. of Natural History 1932. (144 S.) 12°. \$ 1.

D. Organische Chemie.

J. Timmermans, *Die Beziehung zwischen einigen physikalischen Eigenschaften organischer Moleküle und ihrer Konstitution und Konfiguration*. Die Beziehungen zwischen Konst. u. Eigg. sind bisher nie im kristallisierten Zustand untersucht worden. Dabei gibt es nur graduelle Unterschiede zwischen dem kristallisierten u. fl. Zustand: im ersteren k ö n n e n bewegliche Moll. nur eine Form haben, im letzteren haben sie gleichfalls meist eine bevorzugte Konfiguration. Auch im Mol.-Gew. im festen Zustand sind keine irgendwie störenden Anomalien vorhanden. So ergibt die Formel von LONGINESCU (J. Chim. physique 1 [1903]. 296) im allgemeinen dieselbe Zahl von Atomen pro Mol. im kristall. Zustand, wie sie in der amorphen Phase gefunden wird. Aus dem Verteilungskoeff. zwischen fester Lsg. u. Dampf ergibt sich ähnliches: Naphthalin u. die Naphthole haben nach KÜSTER (Z. physik. Chem. 51 [1905]. 222 u. früher) den Assoziationsgrad 2, ebenso die bei gewöhnlicher Temp. stabile Form des CBr_4 ; p-Dibrom- u. Dichlorbenzol sind n. Als drittes Argument werden die Röntgenogramme angeführt. — Die Frage, ob die Schmelztemp. mehr von den Eigg. der kristall. oder der fl. Verb. abhängt, wird zugunsten der ersten Alternative entschieden. — Es wird die Gültigkeit des Satzes diskutiert, daß die symmetrischsten Verb. am höchsten schmelzen (kettenisomere Verb., cis-trans-Isomere, disubstituierte Benzole, Derivv. des Biphenyls, Naphthalins). Ausnahmen: β -Methylzimtsäuren, α, β -Dibromzimtsäuren;

Nitrophenylpropionsäuren. Im allgemeinen korrespondiert dem höheren F. die geringere Löslichkeit. (Ausnahme: β -Äthylzimsäuren). Da es sich hier um die Eigensymmetrie der Moll. handelt, bleiben solche Regelmäßigkeiten nicht auf den krystall. Zustand beschränkt. — Die F.F. der höheren Glieder vieler homologer Reihen konvergieren gegen den Wert 117° („Konvergenzgesetz der F.F.“). VAN LAAR (J. Chim. physique 19 [1921]. 8) hat das theoret. zu begründen versucht. Mit steigender Kettenlänge überwiegt offensichtlich die Wrkg. des großen KW-stoffrestes die der polaren endständigen Gruppe. Die Regel gilt nicht für Substanzen, die gleichzeitig einen bas. u. einen sauren Rest enthalten (Aminosäuren) u. einige Typen, wie die Dianilide der Oxalsäurereihe. Hier liegt aber kein eigentlicher F., sondern ein Zers.-Punkt vor. Auch bei den hochgliedrigen alicycl. Ringsystemen gibt es solche Konvergenzerscheinungen, die auf das Vorliegen zweier an den Enden verknüpfter aliphät. Ketten zurückzuführen sind (vgl. bzgl. der Dilatationskoeff. organ. Fl. EIJKMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 13 [1894] 30; bzgl. des Drehvermögens DARMOIS, C. 1923. II. 825). Es wird weiter der Einfluß der Krystallstruktur auf die Eigg. diskutiert, vor allem der Zusammenhang zwischen Zickzackstruktur u. Eigg. (vgl. HINRICHS, Z. physik. Chem. 8 [1891]. 232). Das Alternieren der Eigg. ist nämlich darauf zurückzuführen, daß bei gerader C-Zahl von Paraffinen das Mol. ganz symm., die Rotationsachse von allen C-Atomen gleich weit entfernt ist; bei ungerader C-Zahl ist die Drehachse gegen die ungeradzahligen C-Atome verschoben. Das Trägheitsmoment des ersteren Mol. ist, weil das Mol. symm. ist, ein Maximum; der F. wird relativ hoch sein. Neben den „n.“ Homologenreihen, in denen die geraden Terme höher schmelzen, gibt es solche mit „i.“, „inversum Alternieren“ (monosubstituierte Malonsäuren, Chlorhydrate der primären Amine der Fettsäure, die o-Brom-p-toluidide von ROBERTSON u. a.), das inverse Alternieren ist häufig daran geknüpft, daß Halogen, S, CN oder CO im Mol. vorhanden ist; doch ist das Verh. stets n., wenn dieselbe Gruppe symm. zweimal im Mol. vorkommt. Bei den Anhydriden der zweibas. Säuren ist das Verh. dann u. nur dann, n., wenn das Sauerstoffatom zu den C-Atomen des Ringes gezählt wird. Dieses inverse Alternieren ist von NEKRASSOW (C. 1927. II. 2433; 1928. I. 2689) so gedeutet worden, daß Anziehungskräfte (statt der gewöhnlichen Abstoßung) zwischen den endständigen Gruppen auftreten, die die ungeradzahligen Glieder — in denen diese Gruppen an sich relativ nahe sind — stabiler machen als die geradzahligen. So wird auch verständlich, daß manchmal (Nitrile) eine Reihe zuerst inverses Alternieren zeigt, bei höheren Termen aber (wo die Wechselwirkungskräfte nachlassen) normales. Der umgekehrte Effekt ist unmöglich u. auch niemals aufgefunden worden. — In jeder Homologenreihe gibt es bei einem Glied ein F.-Minimum, häufig beim ersten Glied (bei den Benzol-KW-stoffen beim zweiten); bei den 2,4,6-Tribromaniliden u. den geraden Gliedern der Diamide in der Oxalsäurereihe nimmt der F. mit steigender Mol.-Größe kontinuierlich ab —, das Minimum ist noch nicht gefunden worden. Erwartungsgemäß findet es sich bei n. Reihen bei einem ungeraden, bei inversen bei einem geradzahligen Glied. Auch in diesem Fall finden sich Analogien bei anderen Eigg., nämlich bei der Löslichkeit u. den Schmelzwärmen. Es ergeben sich folgende allgemeine F.-Regelmäßigkeiten: Der F. des Anfangsgliedes einer homologen Reihe hängt ab von der Anwesenheit des charakterist. Substituenten, von der Molekülsymmetrie u. vom Assoziationsgrad der Verb. Wachsen der KW-stoffkette erniedrigt im allgemeinen den F., bis man wieder auf den ansteigenden Ast der F.-Kurve der Reihe kommt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen homologen Reihen verschwinden auf dem ansteigenden Ast. — Bzgl. des Polymorphismus organ. Verbb. wird betont, daß er an bestimmte Verb.-Klassen geknüpft zu sein scheint, wie schon gelegentlich vermutet worden ist, u. daß eine nur kleine Änderung im Feinbau der Moll. bereits Anlaß zu Polymorphieerscheinungen sein kann. Es wird kurz der mesomorphe Zustand u. der Isogonismus besprochen; letzterer wird darauf zurückgeführt, daß Verlängerung der Kette nur in einer Richtung die Elementarzelle des Krystalls verändert. Analog ist zu erklären, daß Acetylentetrajodid mit trans-Dijodäthyl isomorph ist, Dibenzyl mit Azobenzol u. dem festen Stilben. — Die Feinstruktur der Moll. ergibt sich auch aus dem Röntgenogramm. So hat Fumarsäure im Krystall trans-Struktur, Maleinsäure erscheint als cis-Form, aber deformiert. Dieser Unterschied findet sich überraschenderweise bei allen geometr. Isomeren; infolge einer (für jede Molekülhälfte verschiedenen) Deformation verliert die cis-Form ihre Symmetrieebene. Auch die Alternationserscheinungen u. die anderen F.-Regelmäßigkeiten finden sich im Röntgenogramm wieder. — Es wird schließlich auf die Synkrystallisationsphänomene eingegangen, Isomere analoger Struktur bilden Mischkrystalle: Äthylen-

chlorid mit trans-Dichloräthylen, Bernsteinsäure mit Fumarsäure, Buttersäure mit Crotonsäure, Dibenzyl mit Stilben, Hydrozimsäure mit trans-Zimsäure. Auch Acetylenverb. bilden mit den entsprechenden gesätt. Körpern Mischkristalle. Man hat



auf diese Weise die trans-Konfiguration von Acetylen- u. Äthanderivv. begründet. Stereomere von entgegen-gesetzter Struktur bilden hingegen Additionsverb.; nach PRICE u. BRASIER (J. chem. Soc. London 107 [1915]. 1719) trans-Dichlordiäthylendiammincobaltchlorid mit Malein-, Malon- u. Glutarsäure — die danach cis-konfiguriert sind —, nicht aber mit Fumarsäure u. den gesätt. Dicarbonsäuren C_2 , C_4 u. C_6 . Nach Verss. des Vf. bildet sich — was dem obigen entspricht — eine ideale Lsg. aus Chlorbenzol u. den Dichlorbenzolen, aus CCl_4 mit Chlf. u. Methylenechlorid, aus Chloräthyl u. Äthylenchlorid, aus symm. Trichloräthan u. Äthylenchlorid sowie Acetylen-tetrachlorid, aus letzterem u. Pentachloräthan. Hingegen gibt symm. Dichlor- u. Tetrachloräthan eine äquimolare Verb. Daraus wird auf entgegengesetzte räumliche Struktur der beiden Substanzen, also auf die obenstehenden Formeln geschlossen. — In der Diskussion hebt JÄGER hervor, daß die Monomolarität des Bzl. im festen Zustand nicht aus dem Röntgenogramm zu entnehmen sei, sondern dessen Deutung einfach zugrundegelegt wird. Überhaupt könne man von Eigensymmetrie der Moll. nur in der amorphen Phase sprechen. STAUDINGER führt als weiteres Beispiel für die Konvergenz die polymerhomologen Reihen der Polyoxymethylene u. Äthylenoxyde an. BOESEKEN weist darauf hin, daß Alternieren nicht unbedingt an den kristallisierten Zustand gebunden ist; so gibt es ein Alternieren auch in der W.-Dampflichkeit der Säuren. Nach DUCLAUX spricht für die Ablehnung großer Molekülaggregate im Kristall die Tatsache, daß die Schmelzwärmen stets negativ sind. Wenn im Kristall die Moll. eine Sonderexistenz besitzen, ist das erklärlich, denn der Schmelzprozeß überwindet dann nur zwischenmolekulare Kräfte. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4. (1931) 191—237.)

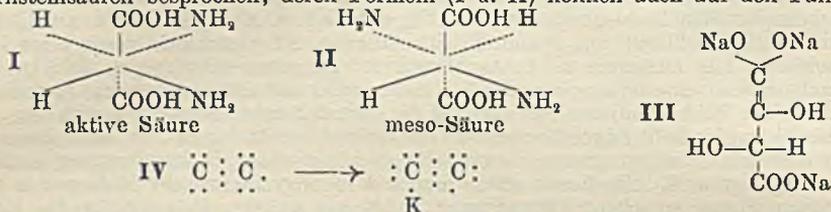
BERGMANN.

W. SCHLENK, *Die freien Radikale*. Elektronentheoret. Definition (die Zahl der Valenzelektronen eines einwertigen Radikals ist ungerade). Radikale mit einwertigem Sauerstoff (Phenanhroxyle, Dissoziation des Triphenylmethylperoxyds). Struktur von NO_2 , NO u. ClO_2 , die ihren Eigg. nach freie Radikale sind. Radikale mit Blei, Zinn u. Chrom als Zentralatom. Na-Hydrinitrit von ZINTL (C. 1928. I. 892). Unterphosphorsäureester. — Freie Radikale als Zwischenprodd. bei chem. Rkk.: WURTZsche Synthese, bei der BECKMANN u. CLARKE (C. 1927. II. 1829) das intermediäre Auftreten von Radikalen sicher festgestellt haben u. im Fall der Einw. von Natrium auf Brombenzol Vf. mit Triphenylmethyl das gebildete Phenyl z. T. als Tetraphenylmethan u. Diphenylfluoren abfangen konnte. Daß die photochem. Rk. von Diphenylmethan u. Benzophenon (PATERNO u. CHIEFFI, Gazz. chim. ital. 39. II [1909]. 415) über freie Radikale zum Tetraphenyläthylalkohol führt, ergibt sich aus dem Auftreten symm. Prodd. (Pinakone u. Tetraaryläthane) bei ähnlichen Rkk. (BERGMANN u. FUJISE, C. 1930. II. 3553). — Physikal.-chem. Probleme bei freien Radikalen. Valenztautomerie der Äthylene: Diradikalformen als Zwischenstufen der cis-trans-Umlagerung; thermochrome Äthylene (die auch im farblosen Zustand monomer sind u. eine radikalähnliche Reaktivität besitzen) wie Benzylhydrilidenanthron u. Dixanthylen. — Können freie Radikale opt. akt. sein? Wenn die CURTIUSsche Umlagerung über Radikale verläuft, gewiß —, weil akt. Benzylmethylacetazid ein akt. Isocyanat liefert (JONES u. WALLIS, C. 1926. I. 2575). — In der Diskussion vermutet ROBINSON, daß letztere Rk. über Ionen verläuft. Briner weist darauf hin, daß NO nach Messungen von ihm u. BIEDERMANN (C. 1926. I. 1625. 2646) bei -80° u. 120 at keine anomale Kompressibilität besitzt, die auf eine Tieftemp.-Assoziation des NO schließen ließe (obwohl eine solche die Erleichterung der Oxydation von NO durch Temp.-Erniedrigung erklären könnte). Auch die magnet. Suszeptibilität nimmt — worauf Sugden hinweist — bei höheren Temp. nicht ab (NO ist para-, N_2O_2 wahrscheinlich diamagnet.). (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4. (1931) 503—15.)

BERGMANN.

Richard Kuhn, *Die Stabilität räumlicher Konfigurationen und die Waldensche Umkehrung*. Abweichungen von der „Normalform“ sind bei organ. Molekülen ziemlich häufig. Beim kristallinen CBR₄ existiert eine monoklin-prismat. Modifikation, in der offenbar durch Bldg. von Doppelmolekülen die tetraedr. Struktur gestört ist; sie kehrt bereits oberhalb $46,91^\circ$ zurück. Die röntgeninterferometr. Verss. DEBYEs haben gezeigt, daß bei Polyhalogenverb. Valenzwinkelverzerrungen auftreten; Vf. vermutet, daß die

Ausbldg. des regulären Tetraeders nicht in der Natur des Kohlenstoffs liege, sondern durch Zahl u. Art der Substituenten bestimmt ist. Die Racemisierung von Methanderivv. gelingt nur, wenn am zentralen C ein H steht (neben einer Carboxyl- oder Carbonylgruppe). Eine Formänderung unter dem Einfluß von Licht haben HENRI u. SCHOU beim Formaldehyd beobachtet, dessen C—O-Abstand von 1,09 auf $1,28 \cdot 10^{-8}$ im aktivierten Zustand wächst. — Bzgl. der Äthanderivv. wird hervorgehoben, daß die Annahme freier Drehbarkeit nicht die Existenz bevorzugter Konfigurationen ausschließt; so soll nach WIERL (C. 1930. II. 693) das Äthylchlorid aus einem äquimolaren Gemisch von cis- u. trans-Form bestehen. Es wird die Überlegung von KUHN u. ZUMSTLIN (C. 1926. I. 2667) bzgl. des Baus u. der Umwandelbarkeit der Diaminobornsteinsäuren besprochen; deren Formeln (I u. II) können auch auf den Fall der

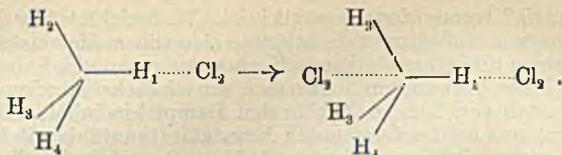


Weinsäuren übertragen werden; in beiden Fällen sind die angegebenen Konfigurationen wegen der Abstoßung der Carboxyle begünstigt. Vf. berichtet über Umwandlungsvers. an den verschiedenen Weinsäuren mit Alkali in Silbergefäßen. Es liegt ein echtes Gleichgewicht Racemsäure \rightleftharpoons Mesosäure vor, u. aus den Isomerisationskonstanten der d-Weinsäure (polarimetr. bestimmt) u. der Mesoweinsäure (mittels des schwer l. Monokaliumsalzes der Traubensäure bestimmt) ergibt sich, daß die Umwandlung $d \rightarrow l$ über die meso-Form verlaufen muß. Die Trinatriumverb. der d-Weinsäure (WINTHER, Z. physik. Chem. 56 [1906]. 465. 719) gibt bei der Hydrolyse nicht reine d-Säure, sondern auch die meso- u. rac.-Säure. Da sie außerdem viel stärker im Ultravioletten absorbiert als das Di-Natriumsalz, ist sie sicher das Enolat, dessen Bedeutung für die Isomerisierungserscheinungen klar ist (III). — Bzgl. der Form von langen aliph. Ketten erinnert Vf. an die Spiralthypothese von LEE u. an die ganz ähnliche Auffassung von den Polypeptidketten, die MARK u. MEYER für die Eiweißstoffe entwickelt haben. — Es wird weiter die Bldg. hochgliedriger alicycl. Ringe diskutiert sowie die Abweichungen vom ebenen Bau beim Benzol. Daß die danach zu erwartenden Enantiomeren nicht gefaßt worden sind, ist auf die leichte Umwandelbarkeit in der amorphen Phase zurückzuführen, die sich auch daraus ergibt, daß manche Benzolderivv. (wie Hexamethylbenzol) schon im krystall. Zustand ganz oder fast ganz eben sind. — Es folgt eine eingehende Diskussion der Biphenylisomeren nach den bekannten Arbeiten des Vf. im Sinne der Anschauungen von MILLS (C. 1927. I. 895) sowie von STANLEY u. ADAMS (C. 1930. II. 391). Es wird hervorgehoben, daß bei der Racemisierung der akt. Verb. von diesem Typ häufig katalyt. Einflüsse eine Rolle spielen. So ergab sich als Racemisierungskonstante der o-Nitrodiphenylsäure in Cyclohexanon bei 60° in einem gläsernen Polarisationsrohr 0,0038, in einem solchen aus Quarz 0,00077. — Eine Klassifizierung der Mittel, die konfigurative Umlagerung von Äthylenen bewirken, gab es bisher nicht. Vf. stellt folgende Überlegungen an: In der Reihe der Diphenylpolyene kennt man die möglichen Isomeren nur bei den beiden ersten Gliedern (Stilben, Diphenylbutadien); später lassen sich nur die völlig transkonfigurierten Formen fassen (KUHN u. HENGSTENBERG, C. 1930. II. 3505). Die Auffassung, daß mit steigender Zahl der Doppelbindungen sich eine Radikalform ausbildet (WITTIG u. WIEMER, C. 1931. I. 778) kann aber nicht unbedingt zutreffen, da vom Bixin Isomere bekannt sind. Vf. nimmt an, daß es einen gestörten Äthylenzustand gibt, in dem ein C-Atom 8, das andere aber nur 7 Elektronen hat (im n. Äthylen haben beide 8; eines von den „homöopolaren“ Elektronen ist ganz zu dem einen C-Atom abgewandert). Diese Form muß paramagnet. sein u. (wie Triphenylmethyl) mit anderen paramagnet. Substanzen leicht reagieren können. Vf. nimmt an, daß die Umwandlung der beiden Formen nicht spontan erfolgt, sondern daß die n. Form erst unter der Einw. einer paramagnet. Substanz in die gestörte übergeht. Addition des paramagnet. Katalysators K führt zu einem vom Standpunkt der Oktett-Theorie stabilen Bau (IV), in dem die doppelte Bindung stark gelockert ist, in dem sich also die beiden C-Atome weiter voneinander entfernen können (C—C-Abstand im Äthan 1,52, Benzol 1,44,

Äthylen 1,35!), so daß Isomerisierung möglich ist. Vf. berichtet über Verss., die zeigen sollen, daß paramagnet. Substanzen cis-Äthylene (Isostilben, Maleinsäuredimethylester) glatt in trans-Formen überführen können. Kochen der genannten Substanzen in Quarzgefäßen bewirkt keine Umwandlung, was man am einfachsten erkennen kann, wenn man einen Quarzstab von Zeit zu Zeit in den Dampf hineinhält. Die trans-Formen sind nämlich nicht nur infolge ihrer guten Krystallisationsfähigkeit leicht erkennbar; sie besitzen auch einen niedrigeren Kp., so daß der Dampf in den Verss. stets reicher an trans- als an cis-Moll. ist. Die paramagnet. Alkalimetalle sind sehr wirksam. Zn, Cd, Hg sind inakt., die Amalgame der Alkalimetalle verhalten sich wie die letzteren selbst. Mg, Ca u. Ba, die im Gegensatz zum Strontium paramagnet. sein sollen, sind (in Form der Amalgame angewandt) kaum wirksam. Al, Ga, In, Tl sind — mit Ausnahme des Al — im festen Zustand als diamagnet. erwiesen. Mit den letztgenannten drei konnte keine Wrkg. erzielt werden. Pt u. Pd sind wirksam, doch hängt das sehr von der Vorgeschichte ab, dergestalt, daß bei der Hydrierung gut wirksame Formen auch bei der Isomerisierung sich sehr akt. erweisen. Brom u. Jod, auch Chlor, reagieren im Sonnenlicht lebhaft. Dabei kann es sich nicht um eine Aktivierung der Doppelbindung handeln — Isostilben u. Maleinester absorbieren erst unterhalb 300 —, sondern nur um eine Dissoziation in die (paramagnet.) Halogenatome. Auch das paramagnet. NO₂ kann umlagernd wirken. Die Umlagerung von Isomeren durch Alkalimetall ordnet sich in den Rahmen der anderen alkaliorgan. Rkk. ein: Wenn nach Aufnahme eines Atoms Na letzteres einfach wieder abgestoßen wird, so kann Isomerisierung eintreten. Wenn die gebildeten Radikale paarweise zusammentreten, gibt es eine dimerisierende Rk.; ist das benachbarte C-Atom befähigt, ein zweites Na-Atom aufzunehmen, so findet „n.“ Rk. statt. Auch bei der Red. mit Na-Amalgam u. der katalyt. Hydrierung kann man primär Addition von Na bzw. Platin annehmen u. auch die bekanntlich durch Metallspuren oder paramagnet. Metallverb. katalysierten Autoxydationsrkk. will Vf. analog aufgefaßt sehen. Natürlich können nicht alle paramagnet. Substanzen alle Äthylene umlagern u. umgekehrt ist eine Schwächung der doppelten Bindung auch möglich durch Addition von diamagnet. Katalysatoren. Doch ist z. B. die Umlagerung durch HCl bestimmt nicht so aufzufassen, daß primär HCl wirklich addiert wird.

Waldensche Umkehrung (von Th. Wagner-Jauregg). Es wird ein Überblick über die Methode des opt. Vergleichs verschiedener ster. Reihen gegeben, die bekanntlich u. a. zu folgender Zusammenstellung von l-Verb. geführt hat: (+)-Milchsäure, (—)-Halogenpropionsäure, (+)-Alanin, (—)-Apfelsäure, (—)-Monohalogenbernsteinsäuren, (+)-Asparaginsäure. Weiter wird die Methode von KUEN u. WAGNER-JAUREGG (C. 1928. I. 2927ff.) zur Konfigurationsbest. von Substanzen mit einem asym. C-Atom behandelt, bei der durch Einführung eines asym. Hilfsatoms Diastereomere erzeugt werden, die bezüglich ihrer physikal. Konstanten miteinander verglichen werden; schließlich wird das Hilfsatom entfernt. So konnten die beiden Chlorapfelsäuren zu den beiden Weinsäuren (rac. u. meso) in Beziehung gesetzt werden. Ersatz von Cl durch OH mittels PCl₅ bewirkt WALDENSche Umkehrung, nicht hingegen die umgekehrte Rk. mit Ag₂O. In der Reihe der α-substituierten Propionsäuren u. der monosubstituierten Bernsteinsäuren hat sich ergeben, daß Ersatz von Halogen durch OH mittels Ag₂O (KOH) stets ohne (mit) Umkehrung verläuft. Keine Umkehrung erfolgt bei der Einw. von N₂O₃ auf Aminosäuren, vollständige bei der von PCl₅, SOCl₂, SOBr₂, PBr₅ auf Oxyssäuren u. bei der von NH₃ auf Halogensäuren. Teilweise Umkehrung rufen NOCl u. NOBr bei Aminosäuren hervor. — Es werden die verschiedenen Theorien der WALDENSchen Umkehrung diskutiert (Bldg. von labilen Additionsprodd., von Radikalen oder Lactonionen), vor allem die von MEISENHEIMER (C. 1927. II. 1347; 1930. I. 3777), die besagte Umkehrung mit der Allylverschiebung u. der trans-Addition an Doppelbindungen verknüpft. Nach ihr ist die Anordnung der Liganden um ein Zentralatom nicht von Natur durch feste Richtungen der Valenzen gegeben, sondern durch die wechselseitige Anziehung u. Abstoßung der Liganden bedingt. Der Substitutionsvorgang wird so aufgefaßt, daß primär eine Additionsverb. des Reagens an dem zu substituierenden Liganden sich bildet. In dieser ist das zentrale Atom verzerrt; es entsteht ein partiell freies Additionsfeld, an dem ein zweites Molekül des Reagens angreift, für die Methanchlorierung also vgl. nächst. Schema.

Es kann nun die Substitution entweder von rechts oder links erfolgen, letzterenfalls sitzt der neue Substituent nicht am selben Platz wie der alte. Auch die MEISENHEIMERSche Theorie erlaubt jedoch keine Voraussagen. Die Allylumlagerung bei



Substitutionsrkk. wird analog als trimol. Rk. gedeutet. — Weiter wird die von RÖRDAM (C. 1931. I. 918 u. früher) entwickelte thermodynam. Theorie der WALDENSCHEN Umkehrung behandelt, in der Radikale oder besser Verbb., in denen ein Ligand stark gelockert ist, zwischen zwei antipod. Konfigurationen hin u. her oscillieren. Diese Überlegungen waren nicht erfolglos; jedoch ist das RÖRDAMSche Beispiel der Umsetzung von Brombernsteinsäureverbb. mit Alkalixanthogenaten insofern schlecht gewählt, als hier nicht einfach Substitution, sondern z. T. auch Addition des Xanthogenats an primär gebildetes lacton-äpfelsaures Salz stattfindet. Vf. weist darauf hin, daß Theorien wie die RÖRDAMSche an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn man die Valenzen elektronentheoret. deutet. Man kann annehmen, daß in dem bei der Substitution von $C a b d e$ entstehenden Zwischenkörper $C a b d d$ nicht mit beiden Elektronen auf den Platz von e schwingt, sondern daß es nur eines seiner Elektronen mitnimmt u. sein Oktett mit dem von e zurückgelassenen Elektron komplettiert. Es wird schließlich auf die Phänomene der Autoracemisation eingegangen, denen im wesentlichen katalyt. Natur zugeschrieben wird. Für die „Autoracemisation“ von Brombernsteinsäureester ist etwas HBr verantwortlich (KUHN u. WAGNER-JAUREGG, C. 1929. I. 1437; WAGNER-JAUREGG, C. 1930. I. 35); die Halogenionen sind zu gering an Zahl, um mehr als katalyt. wirken zu können. Ihre katalyt. Wirksamkeit hängt auch von der Natur des Lösungsm. ab. Bei opt.-akt. Ammoniumsalzen haben WEDEKIND u. MAISER (C. 1928. II. 244) ähnliche Erscheinungen festgestellt (vgl. LOWRY, C. 1925. II. 1951. 1926. I. 1970). — In der Diskussion wird von Böeseken auf die Möglichkeit hingewiesen, die Konfiguration von Öl- u. Elaidinsäure durch Red. des COOH zu CH_2 u. anschließende Oxydation der Äthylene $R \cdot CH = CH \cdot R$ mit Permanganat zu bestimmen: der trans-KW-stoff muß ein rac. Glykol geben, der cis-KW-stoff die meso-Form. Bodenstein weist auf die Notwendigkeit der Annahme von Radikalformen für die Deutung der Oxydationskinetik von Acetaldehyd u. Acetylen hin. Von Timmermans wird eine neue Methode des konfigurativen Vergleichs mitgeteilt: Zwei entgegengesetzt konfigurierte Verbb. sind bestrebt, eine Verb. zu bilden, zwei gleich konfigurierte Mischkristalle oder wenigstens eine ideale Lsg. Sind die beiden Verbb. verschieden konstituiert, so würden sie ersterenfalls ein Racemoid ergeben. (+)-Chlorbernsteinsäure gibt z. B. eine lückenlose Mischkristallreihe mit (+)-, eine äquimol. Verb. mit (–)-Brombernsteinsäure, (–)-Äpfelsäure mit (–)-Weinsäure ein Eutektikum, mit (+)-Weinsäure eine äquimol. Verb. Letzterenfalls findet sich dieselbe Beziehung bei den Methylestern, Amidien, sauren u. neutralen Ammoniumsalzen wieder. — Bezüglich der Mutarotation der Tetramethylglucose teilt Lowry mit, daß sie durch Py. u. Kresol verhindert, durch ein Gemisch beider beschleunigt wird. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4 (1931). 337–411.) BERGMANN.

Bror Holmberg, *Die Reaktionsdistanzen und die Waldensche Umkehrung*. Wenn man annimmt, daß jeder Substitution Bldg. eines binären Komplexes vorangeht, so ist folgendes zu erwarten: Wenn in dem Komplex $a b c C Y + B X$ der Abstand $B-X$ kleiner ist als der Abstand $a b c C-Y$, so tritt beim Ersatz von Y durch X keine Umkehrung ein, anderenfalls ja. Man kann z. B. aus der Tatsache, daß Alkylhalogenide mit Alkalien leicht Äthylen geben, Halogenhydrine dagegen Äthylenoxyde, schließen, daß der Abstand Zentralatom—OH in der Base größer ist als der Abstand $C-Hal$. Dafür spricht auch, daß die Hydrolyse von Halogensäuren selten genau bimolekular verläuft u. häufig ster. gehindert erscheint. Vf. nimmt an, daß die Anionen von Elektrolyten allgemein größere „Rk.-Distanzen“ (intramol. Abstände) besitzen als homöopolare Bindungen an Kohlenstoff. Die Umwandlung von (–)-Brombernsteinsäure u. (–)-Bromsuccinamidsäure in rechtsdrehende chlorierte Säuren (HOLMBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 59 [1921]. 125. 1569) verläuft unter WALDENSCHER Umkehrung. Der Abstand $H-Cl$ ist größer als der $C-Br$. Auch die Racemisierung von Brombernsteinsäure durch HBr u. Bromide, bei der ja nach HOLMBERG (J. prakt. Chem. [2] 88 [1913]. 584) ein Austausch der Bromatome stattfindet, kommt dadurch zustande, daß der Abstand $H-Br$ bzw. $Me-Br$ größer ist als der Abstand $C-Br$ (vgl. BILMANN,

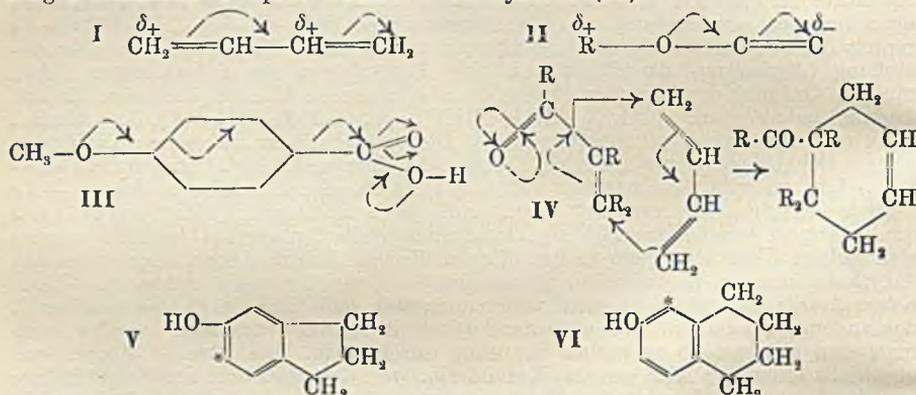
LIEBIGS Ann. Chem. 388 [1912]. 343, für die Racemisierung von Oxyssäuren durch Basen). Aus den bekannten Verr. von PHILLIPS (C. 1923. III. 541) über den Toluolsulfosäureester des Benzylmethylcarbinols folgt, daß die Distanz C_2H_5O-H im A. größer ist als der C—O-Abstand in dem genannten Ester. Man könnte vermuten, daß jede direkte Substitution von Umkehrung begleitet ist; doch ist das nicht richtig. Häufig tritt der Fall ein, daß direkte Substitution den einen, kompliziertere Rk. den anderen Antipoden liefert, z. B. bei der Umsetzung von halogenierten Säuren mit Xanthogenaten u. Sulphydraten. Diese Überlegungen führen zu denselben konfigurativen Zuordnungen wie die üblichen Methoden. Auch in anderen Fällen bewährt sich diese Denkweise; so kann die trans-Addition an Doppelbindungen auf die geringe Rk.-Distanz der C—C-Doppelbindung zurückgeführt werden. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4. (1931) 413—22.)

BERGMANN.

R. Robinson, *Grundzüge einer elektrochemischen Theorie des Mechanismus der organischen Reaktionen*. Systemat. Entw. der bekannten theoret. Vorstellungen des Vfs. Nach einem histor. Überblick wird die Einteilung der Reagenzien in anionide u. kationide gegeben (d. h. Elektronen abgebende, reduzierende bzw. Elektronen aufnehmende, oxydierende). In der Anionenreihe $NH_2-OC_2H_5-OH-OCOR-Cl$ nimmt die Reaktivität ab. Da Substitution von H durch Alkyl (Acyl) zu einer Abstoßung (Anziehung) der Elektronen vom Zentralatom des Substituenten führt, muß die Ordnung der folgenden Reihen der abnehmenden Affinität der Ionen für ihre Ladung entsprechen: $(CH_3)N-NH_2-NHCOR$ u. $C_2H_5O-OH-OCOR$. Ähnlich kann man auch eine Reaktivitätsreihe der Diazoniumkationen aufstellen: die Diazo-Gruppe zieht Elektronen an; tut sie das aus dem Innern des Mol. (Symbol $CH_3 \rightarrow C_6H_4-N_2^+$), so wird die Kupplung mit arom. Aminen u. Phenolen erschwert. — Es werden dann die „elektromeren“ Ionen (wie beim Acetessigestiger) diskutiert, in denen die Ladung an verschiedenen Atomen des Systems auftreten kann. C besitzt neutralen elektrochem. Charakter, denn in metallorgan. Verbb. sind die Alkyle anionid, in den Alkylhalogeniden z. B. kationid. Ebenso ist das C des Carbonyls kationid. — Jede polare Additionsrk. eines Äthylens verlangt an sich, daß eines der C-Atome anionid, das andere kationid ist. Da aber nur kationide Agenzien angelagert werden, muß man dem ungesätt. C anioniden Charakter zuschreiben. Die Benzol-C-Atome sind gleichfalls anionid; Nitrierung z. B. tritt ein, weil der Stickstoff der Salpetersäure kationid ist. — Es wird die Elektronenverschiebung in homöopolaren Bindungen unter dem Einfluß von Substituenten diskutiert (induktiver Effekt *J* u. elektromerer Effekt *T*), ferner die verschiedenen konjugierten elektromeren Systeme: *Polyäthenoide Systeme* vom Typus $C=C-C=C$, zu denen die arom. Stoffe gehören. Sie besitzen auch in offener Kette größere anionide Reaktivität als das Äthylen. Dabei ist stets das erste C-Atom das anionide Zentrum u. es wird angenommen, daß nur ein geringer Polarisationsgrad vorhanden ist (Schema I), weil sonst spontane Polymerisation der Diene eintreten müßte. *Heteroenoide Systeme* vom Typus $C=C-O$, in denen die stark anioniden Eigg. der Heteroatome zur Verstärkung ihrer Bindung an das benachbarte C verwendet werden können (Schema II, aus dem sich im Fall des Phenols ergibt, daß infolge des Wegströmens der Elektronen vom OH die Abstoßung des Protons durch den Sauerstoff verstärkt wird, im Fall des Anilins, daß die an Bindungen unbeteiligten Elektronen nicht so leicht zur Salzbdg. herangezogen werden können). *Kationoide Systeme* vom Typus $C=C-C=O$. In ihnen wird die anionide Reaktivität der C—C-Doppelbindung geschwächt, folglich auch die kationide des Carbonyls. Die Carbonylgruppe überträgt auf den ungesätt. Kohlenstoff z. T. die ihr eigentümliche Reaktivität. C=O muß stärker kationid sein als $C=NR$, da die Konfiguration in

$C \begin{array}{c} \curvearrowright \\ \text{O} \end{array}$ der Edelgaskonfiguration mehr entspricht als in $C \begin{array}{c} \curvearrowright \\ \text{NR} \end{array}$. *Neutralisierte Systeme* vom Typus $N-C=O$; ausgezeichnet durch verminderte Reaktivität infolge größerer permanenter Verschiebung von Elektronen. Letztere hat relativ hohe Kpp. u. Neigung zur Assoziation zur Folge. Es gibt Fälle, wo eine Gruppe an zwei Seiten neutralisiert wird, wie die Anissäure (III), die eine auffallend schwache Säure ist. — Es wird weiter der direkte (feldelekt.) Effekt (*F*) besprochen, der sich in Wrkgg. auf große Abstände hin äußert (Hydratation der Stearolsäure, die zu zwei verschiedenen Ketosäuren führt; Addition von HBr an Undecylensäure, die in Ä. anders verläuft als in Toluol). Nach einer Diskussion der Frage, welche Liganden als positiv, welche als negativ zu bezeichnen sind (die Nomenklatur soll sich auf die Polarität beziehen, welche die Atome zu erreichen suchen, nicht welche sie besitzen: Proton negativ, Chlorion elektropositiv)

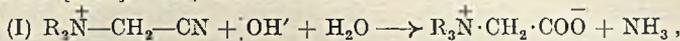
wird der Mechanismus einer Reihe von typ. Rkk. besprochen: Bldg. von Chlormethyl aus Methan, für die die Auffassung bevorzugt wird, daß Methan durch partielle Dissoziation aktiviert wird — Ersatz von Chlor durch Hydroxyl — Addition an ungesätt. KW-stoffe, wobei die MARKOWNIKOFFSche Regel folgendermaßen gedeutet wird: Im Propylen $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}=\text{CH}-\text{H}$ übt der ($-J$)-Effekt des Methyls einen Zug auf die Doppelbindung aus u. macht die elektromere Umwandlung in $\text{CH}_3-\text{CH}=\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2$ leichter als die in $\text{CH}_3-\text{CH}=\overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2$ — Eliminierungsrrkk. Der Dissoziation $\text{C} \rightarrow \text{Br}^\delta-$ des Äthylbromids gibt das C-Skelett, das mit einem Elektronendefizit zurückbleibt, dadurch nach, daß ein Proton ausgestoßen u. von der anioniden Gruppe des Reagens aufgefangen wird. Hierher gehört auch der Zerfall quaternärer Ammoniumhydroxyde u. die Pinakolinumlagerung. — Intramol. Umlagerungen (Keto-Enol-Tautomerie, Geraniol—Linaloolumlagerung, Benzilsäureumlagerung). — Häufig tritt in einer Phase einer Rk. die Umkehrung einer elektromeren Änderung in einer vorhergehenden ein. Nach Ansicht des Vfs. ist es diesfalls besser anzunehmen, daß die elektromeren Änderungen oszillieren. Beispiel: DIELSsche Diensynthese (IV).



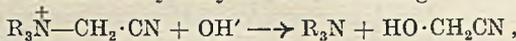
Der besondere Charakter der arom. Verb. wird dem „aromat. Sextett“ zugeschrieben. Beim Pyrrol gehören zu letzterem die an Bindungen unbeteiligten Elektronen des Stickstoffs, weshalb Pyrrol keine Base ist. Im Pyridin werden die fraglichen Elektronen nicht beansprucht, es hat bas. Charakter. Die Annahme des arom. Sextetts widerspricht nicht der KÉKULÉschen Formel, die im Gegenteil durch die Verss. von MILLS (C. 1923. I. 760) bewiesen erscheint. Die Substitutionsregelmäßigkeiten beim Benzol, die sich gewöhnlich auf den kationiden Angriff auf das anionide reaktive System beziehen, ergeben sich einwandfrei aus der entwickelten Theorie (vgl. INGOLD, C. 1929. II. 2773). Es wird hervorgehoben, daß das o,p-Verhältnis nicht ausschließlich von der substituierten Substanz abhängt, sondern auch vom substituierenden Agens. So wird 1-Naphthol-3-sulfonsäure von Benzoldiazoniumsalz u. Nitrobenzoldiazoniumsalz in 2 u. 4, von Dinitrobenzoldiazoniumsalz nur in 4 substituiert. — Es wird weiter folgende Regel bewiesen: Ersatz von H in einer Seitenkette durch einen Rest R mit ($-J$) bewirkt Tendenz der Seitenkette zu o,p-Direktion, durch einen Rest R mit ($+J$) zu m-Direktion. Z. B. gibt Nitrobenzol 93% m-Dinitrobenzol, ω -Nitrotoluol 48%, ω -Nitroäthylbenzol 13% m-Nitroderiv. In der Reihe Phenylmethylsulfon, Phenyläthylsulfon, Phenylisopropylsulfon ist die Menge gebildeten m-Nitroderiv. 98,5, 96, 80%, in der Reihe Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid 12, 35, 64%. Von MILLS u. NITON (C. 1931. I. 457) ist theoret. die Lage der Doppelbindungen im Hydrinten- u. Tetralinsystem (bzw. den beiden Oxyderiv. V u. VI) abgeleitet werden; diesen Formeln entspricht der Ort der Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid (C^*). — Bei arom. Verb. gibt es auch kationide Reaktivität, wenn eine kationide Gruppe direkt am Kern sitzt (Nitrobenzol, Benzil) oder einen Teil des Kernes bildet (Pyridin, Chinon); hier erleichtern natürlich elektronegative Gruppen die Substitution, elektropositive erschweren sie. Nitrobenzol gibt z. B. mit Ätzkali o-Nitrophenol, m-Dinitrobenzol mit Hydroxylamin 2,4-Dinitroanilin, Pyridin mit Na-Amid α -Aminopyridin. Schließlich werden noch die „dissoziierenden Systeme“ (Pseudosäuren u. -basen u. Verb. mit Tendenz zu solchen Zuständen wie o-Nitrotoluol oder α -Picolin) kurz be-

handelt. — In der Diskussion wird von **Lowry** darauf hingewiesen, daß die meisten organ. Rkk. über Ionen verlaufen; so sind auch die Bromadditionen polarer Natur, da in einem paraffinierten Gefäß Äthylen mit Brom nicht reagiert, folglich ein polarer Katalysator vorhanden sein muß. Neutrale Atome spielen hingegen wahrscheinlich bei der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch Brom im Sonnenlicht eine Rolle. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4 (1931). 423—501.) **BERGMANN**.

T. D. Stewart und **Karl Korpi**, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse einiger quartärer Basen von α -Aminonitrilen zu Betainen, ein Beitrag zur Kenntnis quartärer Ammoniumbasen*. Vff. untersuchen die Kinetik der von **KLAGES** u. **MARGOLINSKY** (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 4189) entdeckten Rk.:



u. zwar vor allem die geschwindigkeitsbestimmende Stufe u. die Beziehung zum therm. Zerfall quaternärer Ammoniumhydroxyde. Die Gleichung:



die dem letzteren Zerfall entspräche, konnte nur im Falle des Acetonderiv. $R_3\overset{+}{N}\cdot$

$\overset{OH}{C(CH_3)_2CN}$ verifiziert werden. Eine Entscheidung darüber, ob die Derivv. der Aminonitrile sich durch besondere Stabilität auszeichnen oder ob nur die Betainbildg. so viel schneller verläuft als der Zerfall, könnte durch Beantwortung der Frage getroffen werden, ob dieselben Faktoren für beide Rkk. von Einfluß sind. Man könnte etwa annehmen, daß Verb. I genau wie der quaternäre Ammoniumrest sonst ein H-Ion abstößt, daß aber dann Umlagerung zu $R_3\overset{+}{N}-CH=C=N^-$ eintritt, das von W. zum Betain hydrolysiert wird. Die diesfalls geschwindigkeitsbestimmende Rk. wäre entweder die von $R_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CN$ mit OH' , also von beider Konz. abhängig, oder einfach die Aktivierung des quaternären Ions — oder aber daß I OH addiert zu $R_3\overset{+}{N}\cdot CH_2-C=N^-$, das zum

$\overset{OH}{C}$
Betain hydrolysiert wird: auch diese Auffassung läßt beide Alternativen bzgl. der geschwindigkeitsbestimmenden Rk. zu. Die beobachtete weitgehende Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konz., Temp. u. Menge an Neutralsalzen gestattet eine Vernachlässigung der Ionenstärkeveränderungen in den Verss. u. die Verwendung der einfachen Ionenkonz. in den rechner. Ansätzen. Hält man die Konz. B des OH^- Ions sehr hoch, so kann man die Ordnung n der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konz. ($A-x$) des quaternären Nitrilions zur Zeit t (A Anfangskonz. dieses Ions, x Konz. des NH_3) graph. ermitteln. Es ist 1,3, u. zwar weitestgehend unabhängig von allen variablen Faktoren. Die Rk. darzustellen als Überlagerung einer mono- u. einer bimolekularen gelang nicht. Die Geschwindigkeit nimmt ab mit steigender Konz. des quaternären Ammoniumjodids u. ist nicht der ersten Potenz der OH^- Konz. proportional (s. u.). Ammoniak ist unter allen Bedingungen ohne Einfluß auf die Rk. — Wenn man umgekehrt A sehr hoch hält (u. es infolgedessen als konstant betrachten kann), so kann man graph. die Ordnung m der Abhängigkeit von ($B-x$) graph. bestimmen. Man erhält 1,8. Für gleiche Werte von A u. B erhält man für die gegen die Zeit aufgetragenen Werte von $1/(A-x)^{n+m-1}$ dann am ordentlichsten eine gerade Linie, wenn man $m+n=2,4$ setzt, unabhängig von der Konz. von Natrium- u. Jodidionen. Graph. läßt sich auch die Aktivierungswärme berechnen; sie beträgt 13000 cal. Vff. schließen, daß die Rk. von einem sehr einfachen Prozeß u. nicht von mehreren geschwindigkeitsbestimmenden Stufen gelenkt wird. Aus dem Vergleich der oben zu 1,3 u. 1,8 angegebenen Werte von n u. m mit $n+m=2,4$ ergibt sich, daß m u. n keine Konstanten sind, außer in ein u. demselben Vers. — Da bei Ggw. von Jodid dieselben Verhältnisse herrschen wie in seiner Abwesenheit (Umsetzung des quaternären Ammoniumjodids mit KOH bzw. Silberoxyd), werden offenbar die Potenzexponenten von Elektrolyten nicht beeinflusst. Die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit unterliegt jedoch einem solchen Einfluß; so konnte gezeigt werden, daß die Wrgk. von $1/10$ -n. Jodidion kleiner ist bei Ggw. von überschüssigen OH^- Ionen als sonst. — Die anfangs gegebene Theorie arbeitet mit den in Nachbarstellung zum Ammoniumstickstoff befindlichen H-Atomen. Vff. haben diese succesiv durch Methyl ersetzt u. die neugeschaffenen Verhältnisse untersucht. Die Verb. $[(C_2H_5)_2(CH_3)N^+-CH(CH_3)CN]J^-$ reagierte bereits sehr langsam. Es ergab sich $n=1,3$, bei einem Vers. mit gleichen Konz. der Reaktionspartner $m+n=2,4$ u. die Aktivierungswärme zu

12650 cal. Die Verb. $[(C_2H_5)_2CH_2]N^+ - C(CH_3)_2 - CN]J^-$ gab für n einen Wert von 1,3—1,4. Hier wurde die Aktivierungswärme zu 20500 cal gefunden. Wie schon erwähnt, trat hier reichlich der übliche Ammoniumzerfall ein; das vorliegende Material beweist, daß für die beiden miteinander zu vergleichenden Ammoniumrkk. die geschwindigkeitsbestimmende Rk. nicht dieselbe ist. Äthylene treten bei den Verss. nicht auf. — Die Geschwindigkeiten (120°) in den drei untersuchten Fällen sind für gleiche Konz. der Reagenten (0,0992-m) u. dieselben Konz. von Jodid- u. Natriumionen bei Annahme von $m + n = 2,4$ 1,1; 0,327; 0,144. — Die Aktivierungswärme für das Acetonderiv. ist etwa die gleiche wie für die alkal. Hydrolyse einfacher Alkylnitrile (19400 cal; von PESKOFF u. MEYER, Z. physik. Chem. 82 [1913], 167). Das bedeutet, daß das Acetonderiv. im Gegensatz zu den anderen Verb. einfach den Nitrilen im Reaktionsmechanismus entspricht. — Durch kryoskop. Messungen wurde zwischen Konz. von 0,2—0,01-m der Dissoziationsgrad ermittelt, um irgendwelche Anomalien auszuschließen. Bei 0,1-m. waren die Jodide zu 60—70%, bei 0,01-m. zu über 95% elektrolyt. dissoziiert. — Die Ausgangsmaterialien wurden so gewonnen, daß Formaldehydnatriumbisulfid, Diäthylamin u. Cyankali bzw. die Cyanhydrine von Acetaldehyd oder Aceton u. Cyankali umgesetzt (letzterenfalls unter Zusatz von Na-Sulfat bzw. Kalk als wasserabspaltendem Agens) u. die rohen Prodd. mit Jodmethyl bis zum Durchkristallisieren erhitzt wurden. Das Prod. aus Formaldehyd wurde aus Propyljodid, jedes der beiden anderen Präparate aus Propanol umkristallisiert. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3977—88. Okt. 1932. Berkeley, Californ. Univ.) BERGMANN.

T. D. Stewart und Clyde Allen, *Ausarbeitung einer Methode zur Spaltung racemischer Amine bei tiefen Temperaturen*. Wenn man annimmt, daß dreifach substituierte Ammoniumverb. nur deswegen nicht in opt.-akt. Form erhältlich sind, weil sie sich zu leicht racemisieren, erscheint es möglich, bei sehr tiefen Temp. aus solchen Verb. oder aus tert. Aminen mit drei verschiedenen Substituenten akt. Präparate zu gewinnen, um so mehr, als auch tert. Amine ihrem endlichen Dipolmoment nach sicher nicht eben gebaut sind. Die von den Vff. ausgearbeitete Methode funktioniert so, daß man Base u. akt. Säure bei Zimmertemp. in einem Lösungsm. löst, in dem das Salz wl. ist, u. zwar in solchen Konz., daß reichlich Salz ausfallen muß, abkühlt u. event. impft. Auf diese Weise können sowohl Löslichkeitsunterschiede, als auch Unterschiede in den Bildungsgeschwindigkeiten der diastereomeren Salze ausgenutzt werden. Man kann nun das ausgefallene Salz untersuchen u. die Lsg., die allerdings noch ungefallte Säure oder Salz außer dem durch die präsumptive Spaltung gebildeten asym. Material enthalten kann. Ob ein racemisierbares Amin oder Ammoniumsalz in der Lsg. vorhanden ist, kann man so zeigen, daß man bei tiefer Temp. die Drehung bestimmt, auf Zimmertemp. erwärmt, wieder einkühlt u. neuerdings die Drehung abliest. — Am Beispiel des Paares 1-Brom-(+)-campher-10-sulfosäure u. 1-Amino-1-phenyläthan — das an sich leicht spaltbar ist — wurde die Methodik (Einzelheiten im Original) erprobt. Es zeigte sich, daß eine Zerlegung nur möglich ist, wenn ein kristallines (kein sirupöses) Salz ausfällt. Wesentlich für eine erfolgreiche Spaltung ist bei den günstigsten Bedingungen ein Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit der Kristalle, weniger wichtig ist der Unterschied der Löslichkeiten. Es gelang nicht, Benzyläthylanilin mit 1-Brom-(+)-campher-10-sulfosäure oder (+)-Campher-1-sulfosäure zu zerlegen. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4027—39. Okt. 1932. Berkeley, Calif., Univ.) BERGMANN.

Alan Newton Campbell und Alexandra Jean Robson Campbell, *Die Geschwindigkeit und der Mechanismus der Racemisation*. I. Rochellesalz. Aus reaktionskinet. Überlegungen schließen Vff., daß bei der Racemisation des rechtsdrehenden K-Na-Tartrates (Rochellesalz) durch Erhitzen mit wss. NaOH 1. entweder eine Umwandlung des d-Tartrates direkt in das l-Tartrat zu erwarten ist oder 2. die Umwandlung des d-Salzes in das l-Salz über die meso-Form führt. Im ersten Fall wird die Konstante k der Gleichung $dx/dt = k(a-x) - kx$ mehr oder weniger scharf bis etwa auf die Hälfte des Anfangswertes fallen; das Abfallen ist darauf zurückzuführen, daß in einem gewissen Rk.-Stadium die inakt., racem. Form auszufallen beginnt u. daß dann das l-Salz eine konstante Konz. während des weiteren Rk.-Verlaufes hat. Im 2. oben angeführten Fall würde die Konstante k während der Rk. ständig ansteigen. Schließlich besteht noch die 3. Möglichkeit, daß beide Prozesse u. zwar entweder hintereinander oder nebeneinander vor sich gehen. Bei den Messungen, die bei 96,2° durchgeführt wurden, wurde der NaOH-Geh. der Lsg. stark variiert. Die experimentelle Anordnung wird ausführlich beschrieben. Die Konstante $k = 100/t \cdot \log^{10} (\alpha_0/\alpha_t)$, α_0 u. α_t sind die Drehungen zur Zeit 0 u. t , ändert sich mit der Zeit u. zwar bei ver-

schiedenen NaOH-Konz. verschieden. Bei einer NaOH-Normalität zwischen 6,97 u. 1,907 sinkt die Konstante im Verlauf von einigen Stunden auf etwa die Hälfte des Anfangswertes herab; bei diesen Konz. bildet sich also direkt das Racemat, begleitet von einer schwachen Rk. über die meso-Form. Bei einer Alkalinormalität von mehr als 9 sind die Lsgg. linksdrehend; die Gleichgewichtskonstante erreicht nach etwa 5 Stdn. ein Maximum u. fällt dann wieder. In diesen stark alkal. Lsgg. scheint sich ein stark linksdrehender Komplex zwischen Rochellesalz u. NaOH zu bilden. Es werden noch einige Einzelheiten dieser ziemlich unübersichtlichen Rk. diskutiert, anschließend wird kurz eine Phasenregelunters. über das System Rochellesalz-H₂O-NaOH mitgeteilt. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3834—41. Okt. 1932. Winnipeg, Canada, Departm. of Chem., Univ. of Manitoba.)

JUZA.

Anton Kailan und Rudolf Raff, *Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Essigsäure*. Wie in der letzten Arbeit (C. 1932. II. 2813) die Veresterungsgeschwindigkeit von in Ameisensäure gel. Alkoholen aus der Zunahme der Gefrierpunktsdepression ermittelt wurde, so untersuchen Vff. dasselbe nach derselben Methode nunmehr in Essigsäure verschiedenen Wassergeh. (bei 25°). Der F. des Eg. wurde zu 16,65°, die kryoskop. Konstante zu 3,85 angenommen (s. u.). Es wurden folgende Alkohole verwendet: Propylalkohol (Kp.₇₁₂ 96,5°, Acetylderiv. Kp.₇₁₂ 100,9°), Isopropylalkohol (81,6°; 91,3°), 1-Butanol (117,0°; 123,7°), 2-Butanol (98,8°; 111,3°), sek. Butylalkohol (107,2°; 115,8°), tert. Butylalkohol (81,9°; 95,3°), Pentanol-(1) (137,2°; —), Pentanol-(2) (118,3°; 133,3°), Pentanol-(3) (115,8°; 131,3°), 2-Methylbutanol-(4) (129,4°; 141,3°), Oktanol-(1) (194,2°; —), Oktanol-(2) (177,7°; 191,2°). 2-Methylbutanol-(4) enthält 20% linksdrehendes 2-Methylbutanol-(1). — In reinem Eg. sind die Alkohole assoziiert; das Mol.-Gew. ist vom W.- u. HCl-Geh. der Essigsäure nicht ganz unabhängig (in wasserärmerer Säure geringere Assoziation, Zunahme mit steigender Alkohol- u. HCl-Konz.), doch ist die Vergrößerung der Assoziation durch Vergrößerung der Alkoholkonz. bei den von Vff. verwendeten Verdünnungen nicht merkbar. Für die Alkohole werden die „kryoskop. Konstanten“ für n. Mol.-Gewichte berechnet u. weiterhin benutzt, für die Ester der Wert 3,85 angenommen. — Der Wassergeh. der verwendeten Essigsäure *w* wurde jeweils aus der Gefrierpunktabweichung Δ von 16,65° nach der Gleichung $w = 0,2460 \Delta + 0,02512 \Delta^2 - 0,00161 \Delta^3$ bestimmt. — Es wurde weiterhin der merkwürdige Effekt beobachtet, daß Lsgg. von KCl in wasserarmem Eg. ihren Konz. proportionale Gefrierpunktsdepressionen, in wasserreicherem hingegen ebensolche Gefrierpunkts erhöhungen zeigen. — Mit diesen Feststellungen wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten in wasserärmerer u. wasserreicherer, HCl-haltiger u. HCl-freier Essigsäure kryoskop. bestimmt (monomol. Rk.). Erhöhung des Wassergeh. beschleunigt die Veresterung in HCl-haltiger, verlangsamt die in HCl-freier Essigsäure, ersterenfalls etwa proportional dem HCl-Geh. Der Unterschied gegen die unkatalysierte Rk. ist um so größer, je größer deren Konstante ist (also beschleunigt die gleiche HCl-Konz. mehr bei primären als bei sek. Alkoholen). In HCl-haltiger, aber an W. armer Essigsäure sind die Konstanten der n. primären Alkohole ca. zehnmal größer als die der n. sekundären; vom Methanol bis Butanol nehmen sie stets ab (bei den primären Alkoholen, u. auch beim Übergang von Isopropylalkohol zu Butanol-(2)). Weitere Kettenverlängerung ist ohne Einfluß. Verzweigung hemmt, u. zwar um so stärker, je näher die Verzweigungsstelle dem Hydroxyl ist. Da Pentanol-(3) zehnmal langsamer verestert wird als Pentanol-(2), ist zu folgern, daß das Hereintrücken des OH vom zweiten zum dritten Kohlenstoff der n. Kette denselben Einfluß hat wie das Hereintrücken vom ersten zum zweiten. Tert. Butylalkohol hat eine dreihundertmal (viertausendmal) kleinere Konstante als sek. Butylalkohol (1-Butanol). (Mh. Chem. 61. 116—42. Okt. 1932. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

BERGMANN.

Anton Kailan und Paula Ulicny, *Über Esterbildung in Glycerin und Athylalkohol*. In Nachprüfung der Verss. von RAUPENSTRAUCH (C. 1925. II. 1420; vgl. OSTERMANN, C. 1930. I. 3424) bestimmen Vff. die Veresterungsgeschwindigkeit der n-Buttersäure, n-Valeriansäure u. Isovaleriansäure, Capron- u. Caprylsäure mit Glycerin-HCl, der n-Valeriansäure mit Glycerin-H₂SO₄ u. die Bildungsgeschwindigkeit der Glycerinschwefelsäure; ferner wird die Rk. von Benzoesäure mit Glycerin-HCl (KAILAN, C. 1923. I. 292) u. die von o-, m- u. p-Toluylsäure mit alkoh. HCl untersucht — alles bei 25°. Bei allen Verss. war die Veresterung prakt. vollständig. Die als monomolekular berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in (anfänglich) wasserfreien Medien proportional der HCl-Konz., in wasserreicheren nur bei den Fettsäuren in Glycerin, während die Konstante für Benzoesäure in Glycerin u. für alle Säuren in wasserhaltiger alkoh.

HCl schneller anwächst als proportional der HCl-Konz. Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Fettsäuren in Glycerin hängen nach dem Schema:

$$k = c/(\alpha + \beta w + \gamma w^2)$$

von der Katalysatorkonz. c u. der Wasserkonz. w ab (Werte für α, β, γ bei jeder Säure s. im Original); „gemeinsame Formel“ für $c = 0,1-0,4$; $w = 0,01-1,3$ mit $\alpha = 0,4598$; $\beta = 1,035$; $\gamma = -0,3890$). Für Benzoesäure hingegen gilt in wasserreichem Glycerin die Formel:

$$1/k = 23,43/c + (56,66/c - 38,13) w$$

(in beiden Fällen für 25°, BRIGGSche Logarithmen u. Zeit in Stunden). Die Veresterungsgeschwindigkeit der untersuchten Fettsäuren mit HCl als Katalysator ist so groß wie bei Buttersäure, $4,8 \times$ größer als bei Isovaleriansäure u. $2,1 \times$ größer als bei Verss. mit Schwefelsäure. — Die monomol. Konstanten der Toluylsäuren lassen sich als Funktion von c (zwischen 0,15 u. 0,7) u. w (0,02 bis 1,4) folgendermaßen darstellen:

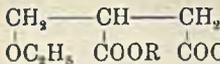
$$1/k = \alpha + \beta/c + \gamma/c^2 + (\delta + 2/c + \zeta/c^2) w + (\eta + \vartheta/c + i/c^2) w^2.$$

(Zahlenwerte der numer. Konstanten s. im Original.) Die Methylgruppe bewirkt in ortho die größte, in meta die kleinste Verzögerung in der Veresterung der Benzoesäure. Die Geschwindigkeitskonstanten der o -, m - u. p -Toluylsäure verhalten sich wie 1 : 3,28 : 3,02. (Mh. Chem. 61. 169—88. Okt. 1932. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) BERGMANN.

Andres L. Corso und **Carlos A. Durruty**, *Die Esterbildung aus Essigsäure und Äthylalkohol. Wert der Gleichgewichtskonstante*. Es werden die Gleichgewichtskonstanten der Esterbildung in Gemischen von absol. A. u. Eg. (98,70%ig.) bei verschiedener Zus. (10—85% Eg.) bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante steigt mit der Eg.-Konz. stark an (10% Eg. 0,79, 20% 2,08, 30% 2,65, 60% 4,32, 70% 4,60, 80% 5,00, 85% 5,34), in engen Konz.-Grenzen nahe dem äquimolekularen Verhältnis kann die Konstante der Eg.-Konz. proportional gesetzt werden. Für A.: Eg. = 1 : 1 wird die Gleichgewichtskonstante zu $3,80 \pm 0,03$ bestimmt. (An. Assoc. quim. argent. 20. 140—46. 1932.) R. K. MÜLLER.

Kenneth E. Stanfield und **Ernest R. Schierz**, *Einige neue Ester der α -Hexabromstearinsäure*. Als Ausgangsmaterial für die Darst. reiner Linolensäureester wurden 13 neue Ester der α -Hexabromstearinsäure, $C_{17}H_{29}Br_6COOH$ in üblicher Weise dargestellt. Mit steigender Anzahl von C-Atomen fallen die FF. der Ester der primären Alkohole. — Ester des: *n*-Butanols, F. 143,0—143,1°; *tert*. Butylalkohols, F. 162,0 bis 162,6°; Diäthylcarbinols, F. 135,8—135,9°; Isobutylcarbinols, F. 135,0—135,1°; Methylpropylcarbinols, F. 135,7—135,9°; Dimethyläthylcarbinols, F. 159,0—159,5°; sek. Butylcarbinols, F. 133,4—133,8°; Hexanols, F. 132,6—132,8°; Heptanols, F. 130,6—130,8°; Heptanols-4, F. 135,1—135,2°; Octanols, F. 128—129°; Octanols-2, F. 129,1—129,2°; Benzylalkohols, F. 140,4—140,5°. Die Reindarst. der Ester des Dimethylpropylcarbinols, Diphenyl- u. Triphenylcarbinols, sowie des Myricylalkohols gelang nicht. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4356—59. Nov. 1932. Laramie, Univ. of Wyoming.) BERSIN.

E. H. Coulson und **G. A. R. Kon**, *Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Itacon-, Citracon- und Mesaconsäureester*. Vff. untersuchen die Gleichgewichtseinstellung zwischen Itaconsäureäthylester u. den Isomeren mit α, β -ständiger Doppelbindung (Citracon- u. Mesaconester) nach der Methode von KON u. LINSTAD (C. 1929. II. 2881). Unter der Einw. von alkoh. Kali addieren alle 3 Ester Alkohol u. bilden ω -Äthoxymethylbernsteinsäureester; das Gemisch der 4 Verb. konnte nach der Verseifung in Anlehnung an die Methode von LINSTAD u. MAN (C. 1931. II. 35) analysiert werden; der Geh. an der Äthoxysäure wurde durch Zeiseln ermittelt. — Nach 5 Min. haben 50% des Esters A. addiert; maximal tun es 80%, so daß stets ungesätt. Ester vorhanden bleiben. Da auch der Äthoxyester mit alkoh. Alkali ein analoges Gemisch liefert, muß die A.-Addition reversibel sein. Bei kurzdauernden Verss. ist stets auch Itaconsäureester vorhanden, bei länger dauernden besteht der ungesätt. Anteil ausschließlich aus Citracon- u. Mesaconester. Aus ersterer Tatsache ergibt sich, daß die ungesätt. Ester sich tatsächlich ins Gleichgewicht setzen, u. zwar schneller als sie A. addieren. Beim Gleichgewicht liegen ungefähr 77% α, β - u. 23% β, γ -Verb. vor; der angegebene α, β -Wert ist sicher zu hoch, da die Addition von A., die künstlich β, γ -Form aus dem Gleichgewicht entfernt, die Menge an α, β -Form zu erhöhen strebt. — Bei den Verss. mit Citraconester nimmt die Menge an diesem Ester zunächst ab, denn — wenn der größte Teil Itaconester durch A.-Addition entfernt ist — wieder zu. Beim Mesaconsäureester ist es umgekehrt. Das erinnert an den Befund von LINSTAD u. MAN (l. c.), daß die wechselseitige Umwandlung der entsprechenden



Säuren über die Itaconsäure verläuft. Die (umst.) Struktur des Äthoxycesters ist von INGOLD, SHOPPEE u. THORPE (C. 1926. II. 1403) durch Überführung in Paracensäure aufgeklärt worden. Die von HOPE (J. chem. Soc. London 101 [1912]. 895) entsprechend dem Äthoxyester erhaltene Methoxysäure ist trotz der verschiedenen angegebenen F.F., wie Vff. zeigen konnten, ident. mit dem synthet. Präparat nach SIMONSEN (J. chem. Soc. London 107 [1915]. 783). Die dem Äthoxyester entsprechende Säure wurde zur Sicherheit noch synthetisiert: Das K-Enolat des Äthan- α,α,β -tricarbonsäureesters wurde mit Chlormethyläther umgesetzt u. der erhaltene Ester, u. zwar die Fraktion vom Kp.₁₄ 167—170° verseift, decarboxyliert, wieder verestert u. wieder verseift. Die *Äthoxysäure*, F. 81—82°, aus Ä.-Pae., war ident. mit dem aus den ungesätt. Estern erhaltenen Präparat. — Die Alkylierung der Ester mit Jodäthyl u. K in Toluol oder K-Äthylat in Ä. gelang nicht. — Vers., unter Umgehung der A.-Addition die Ester zu isomerisieren, schlugen fehl. Einfaches Erhitzen bewirkte außer einer Polymerisation des Itaconsäureesters keine Veränderung, ebenso nicht alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure. (J. chem. Soc. London 1932. 2568—73. Okt. London, Imp. Coll.)

BERGMANN.

J. B. Conant und A. F. Thompson jr., *Die freie Energie der Enolisierung substituierter Acetessigesters in der Gasphase*. Es ist zu erwarten, daß die Beziehung zwischen der freien Energie der Enolisierung u. der Konst. in der Gasphase am deutlichsten ist. Vff. bestätigen das am Beispiel des Acetessigesters, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sek. Butyl-, Benzyl- u. Phenylacetessigesters, Acetylacetons, Methyl-, Äthyl-, Benzylacetylacetons, des Acetylmalonsäurediäthylesters, Methantricarbonsäure-trimethyl- u. -triäthylesters u. des Acetessigsäuremethylesters. Da die Umwandlung im Gasraum bei Zimmertemp. nicht eintritt, mußte die fl. Phase als Zwischenglied eingeschaltet werden. Wenn in der fl. Phase Gleichgewicht herrscht u. sie mit der gasförmigen im physikal. Gleichgewicht steht, dann gibt die Kondensation der letzteren ein Prod., in dem die Tautomerer im selben Verhältnis wie im Dampf vorliegen — wenn bei der Kondensation keine Isomerisation stattfindet. Das wurde erreicht, indem das Kondensationsgefäß nach RICE u. SULLIVAN (C. 1929. I. 378) „unkatalyt.“ gemacht u. während des Vers. auf —80° gehalten wurde. In der fl. Phase wurde die Tautomerisation durch Zugabe von wasserfreiem Ba-Hydroxyd bewerkstelligt. Für die Analyse des Tautomerengemischs bewährte sich in fast allen Fällen (Ausnahme: Acetessigesters u. Acetylacetons) die indirekte Methode der Bromtitration besser als die direkte. Gewißheit, daß man bereits unter den Bedingungen des Gleichgewichts arbeitete, wurde so erreicht, daß nacheinander aufgefangene Kondensate — man kondensierte ca. 20 cem pro Stde. — dieselbe Zus. haben mußten. Beim sek. Butylacetessigesters konnte mit Ba-Hydroxyd Gleichgewicht nicht erreicht werden (erst nach 168 Stdn.), wohl aber mit etwas Tetramethylammoniumhydroxyd. Hingegen konnten beim Methantricarbonsäuretriäthylester überhaupt keine Gleichgewichtsbedingungen realisiert werden. — Die folgenden Zahlen beziehen sich auf Messungen bei 25° (bei Phenyl- und Benzylacetessigesters sind sie auf diese Temp. extrapoliert); die Werte für ΔF ($= -RT \ln K$) sind auf $\frac{1}{10}$ Cal genau: *Acetessigsäuremethylester* in der Gasphase 53,7—55,0‰ Enol; $\Delta F = -0,1$ Cal/Mol (Fl. 5,7—6,0‰, 1,6 Cal). — *Acetessigesters* 45,3—46,9‰, 0,1 Cal (in der Fl. 7,3—7,8‰, 1,5 Cal, in 0,1-m. Hexanlsg. 48—50‰ Enol, 0,0 Cal, in 0,1-m. alkoh. Lsg. 9—11‰, 1,2 Cal). — *Methylacetessigesters* 13,5—14,5‰, 1,1 Cal (Fl. 4,0—4,2‰, 1,9 Cal; Hexan 10,3—12,9‰, 1,1 Cal; A. 5,1‰, 1,7 Cal). — *Äthylacetessigesters* 9,8—10,2‰, 1,3 Cal (Fl. 2,9—3,1‰, 2,1 Cal; Hexan 14,0—15,0‰, 1,1 Cal; A. 3,0—4,0‰, 2,0 Cal). — *Propylacetessigesters* 13,1—13,4‰, 1,1 Cal (Fl. 6,8 bis 7,2‰, 1,5 Cal; Hexan 14,3—14,5‰, 1,1 Cal). — *Isopropylacetessigesters* 6,0—6,25‰, 1,6 Cal (Fl. 4,8—5,0‰, 1,8 Cal; Hexan 5,85—6,1‰, 1,6 Cal). — *Butylacetessigesters* 13,0—15,0‰, 1,1 Cal (Fl. 6,0—6,2‰, 1,6 Cal; Hexan 9,0—11‰, 1,3 Cal; A. 5,7—6,4‰, 1,6 Cal). — *sek. Butylacetessigesters* 8,0—10,0‰, 1,4 Cal (Fl. 8,3—8,5‰, 1,4 Cal; Hexan 8,6—9,9‰, 1,3 Cal; A. 9,0—9,5‰, 1,4 Cal). — *Phenylacetessigesters* 78—82‰, —0,8 Cal (Fl. 29,5—31,5‰, 0,5 Cal; Hexan 66—68‰, —0,4 Cal; A. 30,4—31,0‰, 0,5 Cal). — *Benzylacetessigesters* 11,0—14,0‰, 1,2 Cal (Fl. 4,8—5,0‰, 1,8 Cal; Hexan 11—13‰, 1,2 Cal; A. 5,0—5,5‰, 1,7 Cal). — *Acetylacetons* 91—93‰, —1,3 Cal (Fl. 76—80‰, —0,7 Cal; Hexan 91,4—92‰, —1,3 Cal; A. 82,5—83,5‰, —1,0 Cal). — *Methylacetylacetons* 43,5—44,5‰, 0,1 Cal (Fl. 30—31‰, 0,5 Cal; Hexan 58,5—59,4‰, —0,2 Cal; A. 30,6—32,3‰, 0,4 Cal). — *Äthylacetylacetons* 34,0—37,0‰, 0,3 Cal (Fl. 26—27‰, 0,6 Cal; Hexan 26,2—26,7‰, 0,6 Cal; A. 27,0—30,4‰, 0,5 Cal). — *Benzylacetylacetons* 68,0—72,0‰, —0,5 Cal (Fl. 61—62‰, —0,25 Cal; Hexan 66—70‰, —0,5 Cal; A. 45,0

bis 47,5%, —0,1 Cal). — *Methantricarbonsäuretrimethylester* 8—16%, 1,2 Cal (Fl. 1 bis 1,2%, 2,6 Cal). — Die ΔF im Gaszustand zeigen deutlich den Einfluß der Substitution; die Regelmäßigkeiten verschwinden in der fl. Phase u. in Lsg. (die mittleren Abweichungen vom ΔF_{Gas} sind für die fl. Phase 0,64, für die Hexanlg. 0,17, in A. 0,48). Nur Hexan ist für Gleichgewichtsmessungen einigermaßen brauchbar; für Ketoester u. 1,3-Diketone sind in diesem Lösungsm. Werte zu erwarten, die auf $\pm 0,3$ Cal genau sind. — Die Differenz im ΔF_{Gas} zwischen dem Methyl- u. Äthylester der Acetessigsäure ist erwartungsgemäß gering. Alle primären Alkyle wirken etwa gleich u. sind in bezug auf die Senkung der Enolisierung bei Diketonen wirksamer als bei Ketonensäureestern. Sek. Alkylgruppen verringern die Enolisierung noch stärker. Benzyl wirkt wie ein Alkyl, die Phenylgruppe erhöht stark die Enolisierung (erniedrigt ΔF um 0,7). Acetyl steigert die Enolisierung stärker als die Carbäthoxygruppe. Qualitative Messungen an Acetylmalonsäurediäthylester u. Methantricarbonsäuretriäthylester geben analog ΔF_{Gas} -Werte von —0,5 u. 1,8. Malonester gab ein prakt. enolfreies Destillat ($\Delta F > +6$), so daß also der Ersatz der beiden Ester- durch Acetylgruppen ΔF um mindestens 7 Cal senkt, pro Gruppe also um 3,5 Cal. Da sich ΔF für Acetylmalonester u. Methantricarbonsäuretriäthylester gleichfalls um 2,8 Cal unterscheiden, aber beim Vergleich der alkylierten Acetessigeste u. Acetylacetone sich eine Änderung nur von 1 bis 2 Cal ergibt, besteht keine einfache additive Beziehung bei der Wrkg. von Substituenten auf ΔF . Vff. führen das darauf zurück, daß die Enolform eine innerkomplexe Struktur besitzt, wie auch aus ihrer sonst unverständlichen großen Flüchtigkeit hervorgeht. — Es wurden Verss. auch bei anderen Temp. ausgeführt, um den Temp.-Koeff. der Konstanten K_{Gas} zu bestimmen. Die Erwartung, daß die Entropieänderung der Rk. Ketonform (Gas) \rightarrow Enol (Gas) gering ist, scheint sich nicht überall zu bestätigen; doch sind die Methoden zu ungenau für definitive Aussagen. Die Ungenauigkeit in der Best. der Temp.-Koeff. ist vielleicht auch der Grund für die scheinbar verschiedenartige Wrkg. des Benzyls in der Reihe des Acetessigesters u. des Acetylacetons. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4039—47. Okt. 1932. Cambridge, Massachusetts, Converse Mem. Lab. of Harvard Univ.)

BERGMANN.

J. B. Conant und G. H. Carlson, *Eine Untersuchung von Enolisierungsgeschwindigkeiten nach polarimetrischer Methode*. Wenn — was nach allen Erfahrungen sicher ist — die alkal. Racemisierung von Ketonen, Estern u. Säuren nur über die Enolstufe möglich ist, kann die polarimetr. verfolgbare Racemisierungsgeschwindigkeit als Maß der Enolisierungsgeschwindigkeit benutzt werden. Vff. haben noch gezeigt, daß (+)-Campholyphenylketon u. (+)-Methylphenylbutylacetophenon, die neben dem Carbonyl kein H-Atom haben, auch unter energ. Bedingungen nicht racemisierbar sind. Die Racemisation wurde verfolgt am Phenylbenzylacetophenon, Phenylmethylacetophenon, Benzylmethylacetophenon, Phenylbenzylacetomesitylen, Phenylmethylacetomesitylen u. Methylbenzyllessigsäuremethylester. Die Ketone wurden sämtlich aus den entsprechenden akt. Säuren bzw. deren Säurechloriden mit den Arylzinkhalogeniden hergestellt. Phenyltolylacetophenon racemisierte sich bereits in der letzten Stufe der Synthese, was die Erhöhung der Enolisierungsgeschwindigkeit durch zwei α -ständige Arylgruppen beweist. — Die monomol. Konstanten k (Zeit in Min.) wurden graph. aus dem Zeit—Drehungsdiagramm ermittelt; die anfängliche Konz. des akt. Körpers wurde von 0,007 bis 0,05-molar variiert. Es wurden folgende katalyt. Konstanten (Konstante k : Katalysatorkonz.) [u. Aktivierungsenergien (in Cal)] gefunden: Mit Na-Butylat in Butylalkohol bei (—)-Phenylbenzylacetophenon 1,56—1,45 [14,2], (+)-Phenylbenzylacetomesitylen 0,31—0,36 [14,6], (+)-Phenylmethylacetophenon 3,16 bis 3,50 [14,6], (+)-Phenylmethylacetomesitylen 16,3—18,3 [12,6], (+)-Methylbenzylacetophenon 0,51—0,575 [15,8]. — Mit Na-Methylat in Methanol: (—)-Phenylbenzylacetophenon 0,37—0,47 [16,6], (+)-Phenylmethylacetophenon 1,08—1,12 [16,4], (+)-Phenylmethylacetomesitylen 4,68—7,77 [12,1], (+)-Methylbenzylacetophenon 0,09—0,11 [16,4]. — Mit Piperidin in Butylalkohol: (—)-Phenylbenzylacetophenon 0,97—1,14 $\cdot 10^{-3}$, (+)-Phenylmethylacetophenon 2,57—2,39 $\cdot 10^{-3}$. — Mit Piperidin in Methanol: (—)-Phenylbenzylacetophenon 1,80—2,18 $\cdot 10^{-3}$, (+)-Phenylmethylacetophenon 3,54—5,76 $\cdot 10^{-3}$, (+)-Phenylmethylacetomesitylen 7,04—7,74 $\cdot 10^{-2}$, (+)-Methylbenzylacetophenon 3,02 bis 6,25 $\cdot 10^{-3}$. — Aus ihren Zahlen schließen Vff., daß die Racemisation nur pseudomonomolekular ist. Die wahre Rk., nämlich die zwischen Substrat u. Katalysator, ist bimolekular. Die richtige Gleichung wäre $d\alpha/dt = k_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{Kat}}(a - \alpha)$, wo C_{Kat} die Katalysatorkonz., k_{Kat} die wahre bimol. Konstante ist (= monomol. Konstante : C_{Kat}). — Saure Katalysatoren sind viel weniger wirksam als Alkoholate, größenordnungsmäßig

so stark wie Piperidin. Bei 26° wurden für den Fall des Benzylphenylacetophenons folgende katalyt. Konstanten gefunden: Schwefelsäure in Methanol $< 1 \cdot 10^{-5}$, Schwefelsäure in Eg. $2,7 \cdot 10^{-4}$, Salzsäure in Methanol $6,5 \cdot 10^{-3}$; die Geschwindigkeit ist etwa proportional der Katalysatorkonz. Offensichtlich wirken hier Säuren u. Basen katalyt., so wie bei der Mutaration der Glucose nach BRÖNSTED u. LOWRY. Im Fall der Alkoholate ist der A. die Säure, das Alkoholat-Ion die Base; im Fall der sauren Katalyse in alkoh. Lsg. ist der A. die Base, während als saure Katalysatoren das hydratisierte oder mit A. solvatisierte Proton, die undissoziierte Säure u. a. fungieren können. Die BRÖNSTEDSchen Gedankengänge können auf den vorliegenden komplizierten Fall nur qualitativ angewendet werden; doch ist bemerkenswert, daß die Alkoholate von Äthyl-, Propyl-, n-Butyl- u. sek. Butylalkohol etwa die gleiche Wrkg. besitzen (Katalysenkonstante 2,1—1,6 für Phenylbenzylacetophenon), während die Konstanten für Na-Methylat u. Piperidin bzw. 0,4 u. 0,001 sind. Die Konstanten sind danach deutlich parallel der Basizität. — Die relativen Enolisierungsgeschwindigkeiten sind nicht unabhängig vom Katalysator. So wird Methylbenzylacetophenon bei Verwendung von Piperidin in Butanol $\frac{1}{20}$ -mal so schnell enolisiert wie Phenylbenzylacetophenon, mit Alkoholaten $\frac{1}{3}$ so schnell, mit Salzsäure hingegen schneller. Man kann also ohne Berücksichtigung von Katalysator u. Lösungsm. (d. h. chem.: ohne Berücksichtigung des wirklichen Mechanismus der Protonübertragung) keine allgemeinen Gesetze bzgl. der Enolisierungsgeschwindigkeit aufstellen. Nimmt man das Mittel der mit Alkoholaten erhaltenen Werte als Basis, so ergibt sich, daß Ersatz von Methyl oder Benzyl durch Phenyl die Geschwindigkeit ebenso erhöht wie den Enolisierungsgrad (vgl. vorst. Ref.). Eine ähnliche Parallelität liegt in der Tatsache, daß Methylbenzylacessigester eine relativ geringe Enolisierungsgeschwindigkeit besitzt (mit Na-Methylat in Methanol bei 25° 0,003, bezogen auf Phenylbenzylacetophenon als 1). Anders als bei den Messungen der freien Energie verhält sich hier Methyl u. Benzyl nicht gleich. Ersatz von Phenyl durch Mesityl erniedrigt im einen Fall, erhöht im anderen Fall die Enolisierungsgeschwindigkeit durch bas. Katalysatoren. Es werden bei 25° folgende (relative) Enolisierungsgeschwindigkeiten (bezogen auf Phenylbenzylacetophenon mit demselben Katalysator als 1) angegeben: *Phenylmethylacetophenon* mit Na-Methylat in Methanol 3,0, mit Na-Propylat in Propanol 3,0, mit Butylat in Butanol 2,3, mit sek. Butylat in sek. Butanol 2,3, mit Methylat in tert. Butanol 2,1, mit Piperidin in Methanol (Butanol) 2,6 (2,2). — *Benzylmethylacetophenon* mit Na-Methylat in Methanol 0,26, mit Äthylat in A. 0,31, mit Propylat in Propanol 0,67, mit Butylat in Butanol 0,35, mit sek. Butylat in sek. Butanol 0,34, mit Methylat in tert. Butanol 0,40, mit Piperidin in Methanol (Butanol) 0,29 (0,06). Für *Phenylmethylacetomesitylen* sind die entsprechenden Zahlen 21, 10,5, 10,8, 12,7, 14,4, 12,8, 35,5, 36,2. — *Phenylbenzylacetomesitylen* mit Na-Methylat in Methanol 0,35, mit Butylat in n-Butanol 0,21. Offensichtlich besteht ein klarerer Zusammenhang zwischen Struktur u. freier Energie der Isomerisation als zwischen Struktur u. Isomerisationsgeschwindigkeit. — Die Aktivierungsenergie ist stets durchschnittlich 14 Cal; ob eine Beziehung zwischen ihr u. der Rk.-Geschwindigkeit besteht, ist nicht klar. — Es werden schließlich auf Grund rechnerischer Überlegungen u. auf Grund der Ergebnisse der vorst. ref. Arbeit für die nachstehenden Verb.-Typen Werte für die freie Energieänderung bei der Enolisation im Gaszustand angegeben (in Cal; für Alkylderivv. Ist R ein Aryl, so wird ΔF ca. 1,5 Cal negativer): $R_2CH \cdot COOC_2H_5$ 14 bis 16 Cal, $R_2CH \cdot COCH_3$ 10—12, $R_2CH \cdot CHO$ 10—7, $CH_2(COOC_2H_5)_2$ 7, $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot COOC_2H_5$ 1, $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot COOCH_3$ u. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ 0, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot (C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ —1, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COCH_3$ —1,3, $(RCO)_2CH < 3$.

Versuche. *Methylbutylphenylcarbinol*, $C_{12}H_{18}O$. Aus Butyl-MgBr u. Acetophenon. Kp.₆ 129—130°, $n_D^{20} = 1,5091$, $d_{20} = 0,9592$. — *Methyl-(α -methyl- α -phenyl-n-amyloxy)-äther*, $C_{13}H_{20}O$. Aus dem vorigen mit methylalkoh. Schwefelsäure. Kp.₆ 105—106°; $n_D^{20} = 1,4940$, $d_{20} = 0,9275$. — *α -Methyl- α -phenylcapronsäure*, $C_{13}H_{18}O_2$. Aus dem vorigen in Ä. mit K—Na-Legierung, dann CO_2 . Kp.₄ 155°. *Methyl ester*, $C_{14}H_{20}O_2$, aus dem K-Salz mit Dimethylsulfat bei 100°, Kp.₂ 115°, $n_D^{20} = 1,4964$, $d_{20} = 0,9938$. — (+)- *α -Methyl- α -phenylcapronsäure* wurde mittels des Chininsalzes hergestellt. $[\alpha]_{5461} = 13,65^\circ$. Mit Cinchonidin wurde nur eine Drehung von 10,68° erreicht. — (+)- *α -Methyl- α -phenylcaprophenon*, $C_{10}H_{16}O$. Aus dem rohen Chlorid des vorigen mit Phenylzinkchlorid. Kp._{0,5} 150—152°, $[\alpha]_{5461} = +30,78^\circ$ (in Ä.). — (+)-*Methylbenzylacetophenon*, $C_{16}H_{16}O$. Aus dem Chlorid der (+)-Methylbenzylacessigsäure (Na-Salz $[\alpha]_{5461} = 31,5^\circ$) mit Phenylzinkchlorid. Kp.₆ 148—150°, F. 42—43°, $[\alpha]_{5461} = 87,5^\circ$ (in Ä.). — (—)-*Phenylbenzylacetomesitylen*, $C_{24}H_{24}O$. Aus dem Chlorid der (—)-Benzylphenylacessigsäure ($[\alpha]_{5461} =$

—70,48°) wie oben. Aus Methanol F. 113—114°, $[\alpha]_{5461} = -8,06^\circ$ (in Aceton). — (+)-Phenylmethylacetomesitylen, $C_{18}H_{20}O$. Analog aus (+)-Phenylmethyllessigsäure ($[\alpha]_{5161} = 61,75^\circ$ in A.). F. 59—60,5°, $[\alpha]_{5461} = 71,5^\circ$ (in Methanol). — Der verwendete Benzylmethyllessigsäuremethylester hatte $[\alpha]_{5461} = -18,00^\circ$, das (—)-Benzylphenylacetophenon u. das (—)-Phenylmethylacetophenon F. 115—116° u. $[\alpha]_{5461} = -168,2^\circ$ bzw. F. 32—33° u. $[\alpha]_{5461} = 242,1^\circ$ (in Methanol), während die von MC KENZIE, ROGER, WILLS u. MILLS (C. 1926. II. 399) angegebenen Werte 121—121,5° u. —268° bzw. 34—35° u. 210,8° (in A.) sind. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4048—59. Okt. 1932. Cambridge, Massachusetts, Converse Mem. Lab. of Harvard Univ.) BERGMANN.

Harold Hibbert und J. Stanley Allen, *Der Valenzwinkel des Sauerstoffs und die Struktur von Glucose und verwandten Verbindungen.* (Vorl. Mitt.) Vf. führen die Anomalien der Kohlehydratchemie auf die Ungültigkeit der üblichen Annahme zurück, daß O- u. C-Atome denselben Valenzwinkel besitzen. Die Best. der Dipolmomente von sauerstoffhaltigen Heterocyclen hat zu Aussagen über den Valenzwinkel am Sauerstoff geführt. Er berechnet sich für Äthylenoxyd ($\mu = 1,88$) zu 77°, für Propylenoxyd (1,88) zu 77° (SMYTH u. WALLS, C. 1932. II. 2601: 65°), Trimethylenoxyd (2,01) 102°, Tetrahydrofuran 1,71 (105°), Tetrahydropyran 1,87 (88°), während der „normale“ Sauerstoffwinkel $90 \pm 5^\circ$ beträgt. Danach stellt ein Pyranosering ein spannungsfreies, nichtebenes System dar (alle C-Atome in einer Ebene, das Sauerstoffatom in einer anderen), während die Furanosen ebene Ringe enthalten, die aber infolge einer Verzerrung der C- u. O-Valenzen gespannt sind, was die relativ geringe Stabilität furoider Zuckerderiv. erklärt. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4115—16. Okt. 1932. Montreal, Canada, McGill Univ.) BERGMANN.

K. Douwes Dekker, *Beitrag zur Kenntnis der Glucosezersetzung.* I. Vf. gibt einen Überblick über die Literatur u. beschreibt (S. 759—92) eigene Verss. über die Zers. von Glucose, Fructose u. deren Gemischen. Die Zers. stellt eine komplizierte Rk. dar, wobei als primärer Vorgang Glucosatzers. unter dem Einfluß von OH-Ionen stattfindet. Die Zers.-Geschwindigkeit hängt aber nicht nur von pH u. Temp. ab, sondern auch von der Hexosekonz. u. der Konz. der anwesenden Saccharose. Mit zunehmender Dauer u. steigender Temp. wird die Rk. komplizierter. Die gesamte Säurebdg. nimmt bei 10° Temp.-Steigerung etwa auf das 3-fache zu. Das ROMYN-Red.-Vermögen ist in einer Lsg., die Zers.-Prodd. der Glucose enthält, wesentlich größer als der Aldosegeh.; die Zers.-Prodd. erleiden auch in neutralem u. schwach saurem Medium weitere Zers. — Vf. diskutiert die Bedeutung der Glucosezers. für die Praxis der Rohrzuckerfabrikation. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indie 1931. 723—802.) R. K. MÜLLER.

C. H. Möllering, *Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose.* Beim Eintragen in die 3—4-fache Menge Fluorsulfonsäure unter guter Kühlung wird Cellulose von einer viscosen, braunen, fast klaren Fl. gel. Identifizierung des gebildeten Cellulosederiv. gelang nicht. Beim Eingießen des in überschüssiger Fluorsulfonsäure gel. Rk.-Prod. in W. entsteht eine klare, gelbliche Lsg.; aus der Menge des zur Neutralisation verbrauchten Alkalis kann auf die Bldg. eines Cellulosefluorsulfonsäureesters geschlossen werden. (J. prakt. Chem. [2] 134. 209—14. Juli 1932.) KRÜGER.

Louis E. Wise, *Chemische Forschungsrichtungen.* Probleme u. Ergebnisse der modernen Cellulose- u. Ligninforschung. (Paper Ind. 14. 417—20. Sept. 1932. New York. State Coll. of Forestry.) KRÜGER.

Arne Winsvold, *Über die Ausbeute aromatischer Stoffe bei der Kalischmelze des Salzsäurelignins.* Bemerkungen zu den Äußerungen von K. G. Jonas und K. Freudenberg. (Vgl. HEUSER u. WINSVOLD, C. 1923. III. 1150.) Gegenüber JONAS (C. 1928. I. 2705) u. FREUDENBERG wird die früher erhaltene hohe Ausbeute an Brenzcatechin u. a. nochmals betont u. die Behauptung von FREUDENBERG, HARDER u. MARKERT (C. 1928. II. 2550), daß unreine Substanz zur Wägung gekommen sei, zurückgewiesen. (Cellulosechem. 13. 158—59. 9/10. 1932. Oslo.) KRÜGER.

Arne Winsvold, *Aromatische Stoffe aus Salzsäurelignin.* (Bemerkungen zu den Äußerungen von Prof. K. G. Jonas und Prof. K. Freudenberg.) (Vgl. vorst. Ref.) (Papir-Journalen 20. 149—50. 23/8. 1932. Oslo.) KRÜGER.

Hubert H. Capps und William M. Dehn, *Entschwefelung von Thioharnstoffen durch Bromat- und Jodatlösungen.* Thioharnstoffe vom Typus $R \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ u. $R \cdot NH \cdot CS \cdot NHR'$ lassen sich, mit Ausnahme von Phenylbenzylthioharnstoff, durch Kochen mit Bromat oder Jodat in alkal. Lsg. entschwefeln, während Verb. vom Typus $RR'N \cdot CS \cdot NH_2$, $R_2N \cdot CS \cdot NHR$ u. $R_2N \cdot CS \cdot NR_2$ unter diesen Bedingungen beständig sind. Die Rk. verläuft viel glatter, als mit Pb-, Hg- oder Ag-Verbb. Die Umsetzung ist voll-

ständig, wenn beim Erhitzen einer Probe mit Plumbitlsg. keine Schwarzfärbung eintritt. Während z. B. Thiocarbanilid innerhalb weniger Minuten reagiert, setzen sich andere Thioharnstoffe erst nach mehreren Stunden um. Die gebildeten *Cyanamide* scheiden sich nach dem Ansäuern der filtrierten Lsgg. aus, die *Harnstoffe* fielen direkt aus (beim Erhitzen der Lsgg. findet eine teilweise Spaltung in Base u. Thiocyanat statt). — Bei der Darst. der untersuchten Thioharnstoffe wurde beobachtet, daß nicht alle Basen mit Phenylsenföf oder Thiocyanensäure reagierten. Im Gegensatz zum *m-Nitranilin*, welches leicht *Phenyl-m-nitrophenylthioharnstoff* liefert, gab *p-Nitranilin* erst beim direkten Erhitzen Thiocarbanilid u. *Di-p-nitrophenylthioharnstoff*. *o-Nitranilin* u. *3-Nitro-o-toluidin* reagierten nicht. Weiterhin ließ sich *Piperidinthiocyanat* nicht zu Piperidylthioharnstoff isomerisieren, obwohl Piperidincyanat leicht Piperidylthioharnstoff gibt (vgl. CAHOUS, Ann. Chim. [3] 38 [1853], 84). Schließlich wird auf die Inkonzanz der FF. der unsymm. Thioharnstoffe u. Harnstoffe verwiesen (vgl. auch KJELLIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903], 197; ELBS u. SCHLEMMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903], 194). A. als Lösungsm. muß bei der Darst. von Thioharnstoffen aus Basen u. Phenylsenföf vermieden werden, da letzteres bekanntlich leicht Thiocarbanilsäureester bilden kann.

Versuche. *Thioharnstoffe* vom Typus $C_6H_5 \cdot NHCS \cdot NHR'$: *Phenyl-2,5-dichlorphenylthioharnstoff*, F. 168°. *Phenyl-o-phenetidylthioharnstoff*, F. 145°. *Phenyl-4-oxyl-2-methylphenylthioharnstoff*, F. 177°; *Phenyl-2,4-dichlorphenylthioharnstoff*, F. 168°. Typus $H_2N \cdot CS \cdot NHR'$: *p-Methoxyphenylthioharnstoff*, F. 210°. *2,5-Dichlorphenylthioharnstoff*, F. 185°. Typus $R \cdot NH \cdot CS \cdot NHR$: *2,4-Xylyl-o-tolythioharnstoff*, F. 162°. — Die entsprechenden *Harnstoffe* aus *Phenyl-2,4-dichlorphenylthioharnstoff*, *Phenyl-2,4-dimethylphenylthioharnstoff* u. *o-Tolyl-p-chlorphenylthioharnstoff* zeigten folgende FF.: 208°, 226° u. 212°. (J. Amer. chem. Soc. 54, 4301—05. Nov. 1932. Seattle, Univ. of Washington.)

BERSIN.

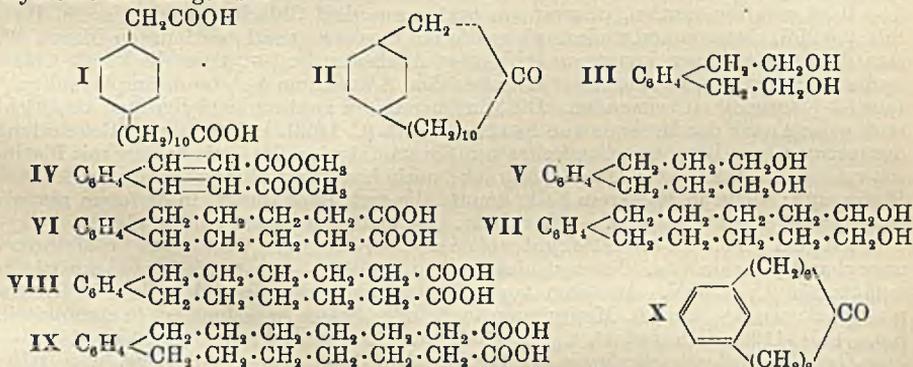
W. H. Mills, *Stereochemie der cyclischen Verbindungen*. Ein Methanderiv. mit verschiedenen Liganden ist sicher kein reguläres Tetraeder. Die interferomet. Röntgenanalyse hat in den chlorierten Methanen die gespreizten Winkel ermitteln lassen. Aus der Krystallstrukturbest. an langkettigen Paraffinen ergibt sich unter gewissen Voraussetzungen ein Valenzwinkel am Kohlenstoff von ca. 110°, also etwas größer als der Tetraederwinkel. Eine gewisse Information über den Valenzwinkel gibt auch die Kenntnis der Verbrennungswärmen der alicycl. KW-stoffe. Wenn man als n. Valenzwinkel in einem dialkylierten Methan 112° (provisor.) annimmt, so ist das Quadrat der Abweichungen δ in den Cycloparaffinen von 112° etwa proportional den potentiellen Energien ($\delta^2 = 2704, 484, 16, 0$ vom Cyclopropan bis Cyclohexan). Aus den vorliegenden Daten ergibt sich, daß die Verbrennungswärme des Cyclopropans, -butans, -pentans die des Cyclohexans um 8,3; 1,4; 0,6 Cal übersteigt. Da der minimale Abstand zweier Methylengruppen in benachbarten Moll. desselben Krystalls 3,75 Å ist, in Cyclopentan aber die Breite des Ringes höchstens 2,86, ist es durchaus möglich, daß die potentielle Energie der alicycl. KW-stoffe darin begründet ist, daß zwischen entgegengesetzten Seiten des Ringes eine Abstoßung besteht. Doch ist nicht klar, wie diese Energie mit der zusammenhängt, die auf die Valenzablenkung in den Ringen zurückgeht. Es wird dann der Bau des Cyclohexans diskutiert. Wenn er nicht eben ist, so kann er auch nicht starr sein, da sonst die Unzerlegbarkeit der cis-Hexahydroisophthalsäure in Antipoden u. die Identität der beiden Präparate von Cyclohexan-1,1-dicarbon säuremethylesteramid nicht verständlich wäre, die durch Vertauschung der Substituenten auseinander entstehen. — Besprechung der Dekalinisomeren u. der heterocycl. Analogiefälle. Wenn man im Dekalin den C-Atomen 9 u. 10 n. Valenzwinkel (109° 28') zuschreibt, zeigt eine Modellbetrachtung, daß cis- u. trans-Dekalin spannungsfrei sind, unabhängig davon, welchen Winkel zwischen 109 u. 120° man für eine Methylengruppe annimmt. Bzgl. des Hydrindensystems lehrt das Modell, daß durch Valenzablenkung in der trans-Form größere Spannung herrschen muß als in der cis-Form, daß aber eine gewisse Kompensation dadurch zustande kommt, daß die interatomaren Abstoßungen in der cis-Form größer sind als in der trans-Form. Daß der Cyclopentanring eben ist, ergibt sich aus dem Studium der komplexen Borsäuren oder der cycl. Acetonverbb. In der Cyclopentanreihe gibt das cis-Diol eine Acetonverb., das trans-Diol nicht, in der Cyclohexanreihe das cis-Diol eine leicht dissoziabale Acetonverb., die trans-Verb. keine. Die ein Maß für die Stabilität des cis-Diols bildende Gleichgewichtskonstante ist beim cis-Cyclohexandiol-(1,2) nur so groß (0,15) wie beim Äthylenglykol (0,14). — Bei der Bldg. vielgliedriger homocycl. Ringe ist die Geschwin-

digkeit proportional der Häufigkeit der Fälle, in der die ringschließenden Gruppen durch therm. Bewegung in die „günstige“ Lage kommen. Die Tatsache, daß die größere Häufigkeit dieser Stellung zu Fünf- u. Sechsringen führt, beweist, daß die Valenzwinkel in ihrer Größe zwischen dem Fünfringwinkel (108°) u. dem Sechsringwinkel (120°) liegen. Bldg. eines Ringes mit mehr als 6 Gliedern hat immer andere Gründe. So wird man die Bldg. von Hexamethyleniminchlorhydrat aus ζ -Chlorhexylamin (v. BRAUN u. STEINDORFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3083) zurückführen auf die Anziehung zwischen den Dipolmomenten der Gruppen CH_2Cl u. CH_2NH_2 ; ähnlich ist die in der Reihe der Oxy Säuren analogieose Lactambldg. der ε -Aminosäuren auf die innere Salznatur der Aminosäuren zurückzuführen. Auch die Ruzickaschen Synthesen sind dadurch bedingt, daß die den Ring schließenden $-\text{COO}'$ -Gruppen durch Verwendung eines mehrwertigen Metallions von vornherein in „günstiger“ Lage stehen. Beim vierwertigen Thorium ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei $-\text{COO}'$ -Gruppen desselben Mol. am selben Metallion haften, noch größer als beim Calcium, weshalb Thorium für diese Verss. besser geeignet ist als das klass. Calcium. — Substitution begünstigt, wie man schon lange weiß, Anhydridbldg. von Di- u. Polycarbonsäuren u. die Lactonbldg. von γ -Oxysäuren. Sie kann dazu entweder den Valenzwinkel ändern oder die Gleichgewichtslage der Molekülteile um die einfachen Bindungen verändern. Die Änderung des Valenzwinkels haben bekanntlich THORPE u. seine Schüler angenommen; dieser Effekt allein kann jedoch die vorliegende Tatsache nicht erklären, da Valenzwinkeländerung nur die Bldg. von drei-, vier- u. fünfgliedrigen Ringen erleichtern, die Sechsringbldg. sogar erschweren sollte. So wird vom Vf. die Unfähigkeit der ε -Oxyhexansäure zur Lactonbldg. auf die große räumliche Entfernung von OH u. COOH im Gleichgewichtsmodell der Säure zurückgeführt. Einführung eines β -Methyls u. eines ε -Isopropyls ermöglicht wieder den Ringschluß (BAEYER u. SEUFFERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3619). Auch der Vergleich der Ladungsabstände in den (sekundären Ionen von) alkylierten Bernstein- u. Glutarsäuren mit den Abständen in den unsubstituierten Säuren weist in dieselbe Richtung. Bei den beiden symm. Diisopropylbernsteinsäuren sind sicher entsprechende Valenzwinkel gleich, u. die völlig verschiedenen Dissoziationskonstanten können nur so erklärt werden, daß für die saurere Form die Carboxyle in cis-Stellung stehen (sie gibt auch leicht ein Anhydrid), für die weniger saure in trans. Substitution verwandelt die Zickzackkette in eine aufgerollte Form. — Wenn in einem Äthylen der Winkel zwischen den einfachen Bindungen eines ungesätt. C-Atoms der Tetraederwinkel wäre, müßte jede von diesen Bindungen mit der Ebene der Doppelbindung einen Winkel von $(360 - 109,5^\circ)/2 = 125,2^\circ$ bilden. In Wirklichkeit wird ersterer Winkel größer, letzterer kleiner sein. In einem Ring wird demnach durch Einbau einer Doppelbindung die Ringspannung noch erhöht. Im Cyclopropen ergäbe sich z. B. (mit einem $\text{C}=\text{C}$ -Abstand von 1,33 u. einem $\text{C}-\text{C}$ -Abstand von 1,54) der Winkel am CH_2 zu 51 , der an jedem CH zu $64,5^\circ$. Das würde eine abnorme Valenzablenkung bedeuten u. in der Tat ist das Cyclopropen (DEMJANOW u. DOJARENKO, C. 1923. III. 1558) abnorm unbeständig, das Cyclobuten nicht mehr so stark, aber doch reaktionsfähiger als die offenkettigen Olefine. Auch im Cyclopentensystem muß eine Spannung herrschen, nicht dagegen im Cyclohexen. Auf diesen Unterschied führt Vf. zurück, daß bei der Kondensation von Malonester mit Cyclopentanon ein α, β -, bei der mit Cyclohexanon ein β, γ -ungesätt. Ester entsteht (KON u. SPEIGHT, C. 1927. I. 726). Schließlich werden die Molekularsymmetrien ohne asymm. Atom besprochen (cis-trans-Isomerien an asymm. Ringsystemen, Spirane (im weitesten Sinne), Biphenylisomerien u. ähnliche Fälle beschränkter freier Drehbarkeit.) — In der Diskussion wird von Ruzicka mitgeteilt, daß die Verbrennungswärme pro CH_2 in den hochgliedrigen Ringen dieselbe ist wie im Cycloheptan ($156,7$ Cal) u. daß die Röntgeninterferenzen dieselben sind wie bei langen aliphatischen Ketten. Die Leichtigkeit des Ringschlusses bei Salzen hängt nicht einfach von der Wertigkeit ab; es gibt offenbar noch spezif. Einflüsse. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4 (1931). 1–60.)

BERGMANN.

L. Ruzicka, J. B. Buijs und M. Stoll, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XIX. Über 16-gliedrige m- und p-Benzopolymethylenringe.* (XVIII. Mitt. vgl. C. 1932. I. 2573.) Verbb., die an einem Benzolkern einen m- oder p-ständigen Polymethylenring angegliedert enthalten, sind bisher nicht bekannt. Vff. haben die p-Phenylenessigundecylensäure (I) von FOURNEAU u. BARANGER (C. 1931. II. 3467) durch Erhitzen des Cersalzes cyclisiert. Das in 2% Ausbeute erhaltene Semicarbazon (F. 200°) sollte zu einem Keton (II) gehören, das einen Benzolring u. in p-Stellungen angeschlossen

einen 16-gliedrigen Kohlenstoffring enthält. I gab mit Permanganat hauptsächlich Terephthalsäure, aber doch auch etwas Phthalsäure, war somit nicht einheitlich, worauf auch die mangelnde Krystallisationsfähigkeit hindeuten dürfte. — Vff. haben Dicarbonsäuren von sicherer Konst. als Ausgangsmaterial hergestellt: *m*-Phenyldiessigsäureester gab bei der Red. mit Na u. Alkohol nur sehr wenig 2,2'-(*m*-Phenyl)-diäthylalkohol (III); besser ließen sich *m*- u. *p*-Phenyldiacrylsäureester reduzieren: *p*-Phenyldiacrylsäureester (IV) gab *p*-Phenyldipropylalkohol (V), dessen Bromid auf dem Wege der Malonestersynthese *p*-Phenyldipentylsäure (VI) lieferte. Diese wurde nochmals nach BOUVEAULT reduziert u. das dem gewonnenen Dialkohol (VII) entsprechende Dibromid über das Dicyanid in *p*-Phenyldihexylsäure (VIII) übergeführt. Bei der Dest. von deren Cer-Salz wurde jedoch kein cycl. (15-gliedriges) Keton erhalten. Die aus dem 5,5'-(*m*-Phenyl)-dipentylalkohol (VII), der analog aus *m*-Phenyldiacrylsäureester gewonnen wurde, durch Malonestersynthese in derselben Weise zugängliche 7,7'-(*m*-Phenyl)-diheptylsäure (IX) hingegen ließ sich in 6,6'-(*m*-Phenyl)-dihexylketon (X) überführen, das einen 16-gliedrigen Ring enthält. Es soll untersucht werden, welches die minimale Ringgliederzahl eines in *m*- oder *p*-Stellung an den Benzolring angeschlossenen Hydroaromat. Ringes ist.



Versuche. Für Terephthalaldehyd wird eine neue Vorschrift gegeben, die 85 bis 90% der Theorie an Aldehyd aus dem ω -Tetrabrom-*p*-xylol liefert. — 2,2'-(*p*-Phenyl)-diacrylsäuredimethylester, $C_{14}H_{14}O_4$ (IV). Aus der Säure (SIKKIBHUSHAN DUTT, C. 1925. II. 1852) über das Chlorid. Aus Methanol Blättchen, F. 167—168°. — 3,3'-(*p*-Phenyl)-dipropylalkohol, $C_{12}H_{18}O_2$ (V). Aus dem vorigen in A. mit 24 Atomen Na. Kp., 178—180°, F. 55°. — 3,3'-(*p*-Phenyl)-dipropylbromid, $C_{22}H_{18}Br_2$. Aus dem vorigen mit HBr-Gas bei 120—130°. Kp., 158—162°. — 5,5'-(*p*-Phenyl)-dipentylsäurediäthylester, $C_{26}H_{30}O_4$ (entsprechend VI). Aus dem vorigen mit Na-Malonester; Verseifung, Decarboxylierung, Veresterung mit 10%ig. alkoh. H_2SO_4 , Kp., 195°. — 5,5'-(*p*-Phenyl)-dipentylalkohol, $C_{16}H_{26}O_2$ (VII). Aus dem vorigen mit Natrium u. A. Kp., 200—205°, F. 46—47°. — 6,6'-(*p*-Phenyl)-dihexylsäure, $C_{18}H_{28}O_4$ (VIII). Aus dem vorigen über das Dibromid u. Dicyanid, die nicht isoliert wurden; Verseifung mit Ätzkali. Aus Bzl. F. 124—125°. — 2,2'-(*m*-Phenyl)-diacrylsäuredimethylester, $C_{14}H_{14}O_4$ (IV). Aus Isophthalaldehyd wie oben. Aus Methanol F. 133°. — 3,3'-(*m*-Phenyl)-dipropylalkohol, $C_{12}H_{18}O_2$ (V). Aus dem vorigen. Kp., 165—168°. — 3,3'-(*m*-Phenyl)-dipropylbromid, $C_{12}H_{18}Br_2$, Kp., 165—168°. — 5,5'-(*m*-Phenyl)-dipentylsäurediäthylester, $C_{26}H_{30}O_4$ (entspr. VI), Kp., 185—187°. — 5,5'-(*m*-Phenyl)-dipentylalkohol, $C_{16}H_{26}O_2$ (VII), Kp., 192—195°. — 7,7'-(*m*-Phenyl)-diheptylsäure, $C_{20}H_{30}O_4$ (IX). Aus dem vorigen mit HBr; Umsetzung des rohen Bromids mit Malonester; Verseifung, Decarboxylierung, Reinigung über den Diäthylester, Kp., 207—210°. Aus Bzl. F. 65°. — 2,2'-*m*-Phenyldiäthylalkohol, $C_{10}H_{14}O_2$ (III). Aus *m*-Xylylendicyanid (Kp., 228—233°, F. 27°) durch Kochen mit alkoh. HCl; Red. des so erhaltenen *m*-Phenyldiessigsäurediäthylesters (Kp., 190—195°) nach BOUVEAULT. Ausbeute gering. — 6,6'-(*m*-Phenyl)-dihexylketon, $C_{19}H_{28}O$ (X). Aus dem Cerosalz der Säure IX bei 400—450°. Reinigung über das Semicarbazon, $C_{20}H_{31}ON_3$, aus A. F. 153—155°. Kp., 205°, $d_{25}^{21} = 0,9935$, $n_D^{21} = 1,5265$. — In geringen Mengen wurde ein Semicarbazon, F. 110°, isoliert. (Helv. chim. Acta 15. 1220—26. 1/10. 1932. Utrecht, Univ., u. Genf, Lab. d. Firma M. Naef u. Co.)

BERGMANN.

Joseph Mc L. Macdonald und Edgar Stedman, *Die Zerlegung von α -(*m*-Oxyphenyl)-äthylmethylamin in optische Antipoden und die Darstellung von (+)- und (-) Miotin (Methylurethane des (+)- und (-)- α -(*m*-Oxyphenyl)-äthylmethylamins). Das opt. inaktive Miotin haben STEDMAN u. STEDMAN (C. 1929. I. 3092) nicht in Antipoden zerlegen können. Die Verss. werden wieder aufgenommen, da sich Miotin als parasymph. Stimulans erwiesen hat (WHITE u. STEDMAN, C. 1931. II. 3630; AESCHLIMANN u. REINERT, C. 1932. I. 2606) u. außerdem die Fähigkeit besitzt, die Verseifung von Buttersäuremethyl ester u. Tributyrin durch Leberesterase zu verhindern. — Mit opt. aktiven Säuren konnten keine kristallisierten Salze des Miotins erhalten werden, so daß in einem früheren Stadium der Miotinsynthese die Spaltung versucht werden mußte. α -*m*-Oxyphenyläthylmethylamin konnte ebenfalls nicht zerlegt werden, so daß man auf das α -*m*-Oxyphenyläthylmethylamin zurückgriff, das aus α -*m*-Methoxyphenyläthylbromid u. Methylamin mit anschließender Entmethylierung hergestellt wurde u. erwartungsgemäß weniger lösl. Salze lieferte als die tertiäre Base. Weder über das kristallisierte saure Salz der (+)-Weinsäure noch über das entsprechende der (-)-Apfelsäure konnte eine wirksame Trennung der Antipoden erzielt werden, wohl aber konnte mit (+)- α -Bromcampher- π -sulfosäure das Salz der reinen (+)-Base erhalten werden, u. zwar am besten aus dem Chlorhydrat der racem. Base mit 0,5 Mol. Ammoniumbromcamphersulfonat in einer genau bestimmten Menge W. Aus den Mutterlaugen konnte in schlechter Ausbeute die (-)-Base direkt als Chlorhydrat erhalten werden; als besser erwies es sich, Ammonium(-)-bromcamphersulfonat (aus (-)-Borneol) zu verwenden. Die Einführung der zweiten Methylgruppe am Stickstoff gelang nach der Methode von SKITA u. KEIL (C. 1929. I. 3094) durch Behandlung der methylalkoh. Lsg. eines Gemisches von Formaldehyd u. der aktiven Base mit Platinschwarz u. H_2 unter geringem Überdruck; noch besser als Platinschwarz erwies sich Platinoxyd; denn in letzterem Falle konnte die tert. Base direkt, in ersterem nur als Chlorhydrat isoliert werden. — Die Bldg. des Methylurethans gelang glatt.*

Versuche. (α -*m*-Methoxyphenyläthyl)-chlorid, $C_{10}H_{11}OCl$. Aus *m*-Methoxyphenylmethylcarbinol u. Thionylchlorid. Kp_{12} 110°. — (α -*m*-Methoxyphenyläthyl)-methylamin, $C_{10}H_{15}ON$. Aus dem vorigen oder dem entsprechenden Bromid (STEDMAN u. STEDMAN, l. c.) u. Methylamin in A. oder besser (u. schneller) in Acetonitril. Kp_{15} 117—118°. Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}ONCl$, aus A. mit Ä. Prismen, F. 152—153°. — (α -*m*-Oxyphenyläthyl)-methylamin, $C_9H_{13}ON$. Aus dem vorigen mit konz. wss. HBr; Freimachen aus dem Salz mit Soda, das die Base aussalzt, bei Ggw. von etwas Ä. Aus Bzl., A. oder Essigester Nadeln, F. 160°. Chlorhydrat, $C_9H_{14}ONCl$, aus A. F. 160°. — (+)-(α -*m*-Oxyphenyläthyl)-methylamin-(+)- α -bromcampher- π -sulfonat, $C_{19}H_{28}O_5NSBr + 1,5 H_2O$. Aus dem vorigen wie oben angegeben. Aus W. rechtwinklige Tafeln, F. ca. 193°, wasserfrei 197° (so erhältlich durch direkte Krystallisation aus Essigester). — (-)-(α -*m*-Oxyphenyläthyl)-methylamin-(-)- α -bromcampher- π -sulfonat, $C_{19}H_{28}O_5NSBr$. Aus der Mutterlauge des vorigen wie angegeben. Aus W. F. 192°. — (+)-(α -*m*-Oxyphenyläthyl)-methylamin, $C_9H_{13}ON$. Aus dem Salz wie oben. Aus Essigester Nadeln, F. 171°, $[\alpha]_D = +68,0^\circ$ (in Py.). Chlorhydrat, $C_9H_{14}ONCl$, aus A. hexagonale Tafeln, F. 201°, $[\alpha]_D = +20,0^\circ$ (in W.). Die Eigg. des (-)-Isomeren waren die gleichen. — (+)-(α -*m*-Oxyphenyläthyl)-dimethylamin, $C_{10}H_{15}ON$. Aus dem vorigen wie im theoret. Teil angegeben. Aus Bzl. quadrat. Tafeln, F. 116°, $[\alpha]_D = +55,8^\circ$ (in A.). Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}ONCl$, aus A. mit Ä. Tafeln, F. 161°, $[\alpha]_D = +15,2^\circ$ (in W.). — (+)-Miotin, $C_{12}H_{18}O_2N_2$. Aus dem vorigen mit Methylisocyanat in der Kälte. Aus Ä. Prismen, F. 85°, $[\alpha]_D = +37,0^\circ$ (in A.). Chlorhydrat, $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$. Aus A. Tafeln, F. 167° (Sinterung ab 160°), $[\alpha]_D = +10,6^\circ$ (in W.). In der (-)-Reihe wurden die analogen Substanzen mit denselben Eigg. hergestellt. (J. chem. Soc. London 1932. 2513—19. Okt. Edinburgh, Univ. Dep. of Medical Chemistry.) BERGMANN.

E. Yamamoto, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen in Wasser*. 8. Mitt. (7. Mitt. vgl. C. 1932. I. 2312.) Vf. mißt die Zers.-Geschwindigkeit von o-, m- u. p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid. Im Fall der o-Verb. wurden nicht während des ganzen Vers. dieselben Konstanten erhalten, u. zwar findet das beobachtete Absinken von dem Zeitpunkt an statt, wo o-Chlorphenol ausfällt. Da es mit der Diazoverb. kuppelt, erhält man bei der Titration des unzersetzten Diazoniumsalzes mit L-Säure (wie üblich) eine um 100% zu große Konstante vor dem Ausfall des Chlorphenols; nachher erhält man die richtige Konstante unter Einführung der Zeit u. Konz. der Diazoverb. am Punkt des Ausfalles des o-Chlorphenols in die Rechnung (da von diesem Punkt ab die kuppelnde Menge o-Chlorphenol gleich bleibt). So erhält man gute

Werte, u. zwar ist die Geschwindigkeitskonstante bei $0^\circ K_0 = 0,000\,001\,66$, der Temp.-koeff. $A = 5194$. — Im Fall der *m*-Verb. wurden infolge der schnellen Kuppelung des gebildeten *m*-Chlorphenols die durch Titration gefundenen Konstanten durch 2 dividiert. Es ist $K_0 = 0,000\,002\,88$, $A = 106\,44$. — Bei der Unters. der *p*-Verb. mußte wie beim *o*-Körper verfahren werden. $K = 0,000\,000\,056\,2$, $A = 132\,62$. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 298—303. Juli 1932.) BERGMANN.

E. Briner und **A.-A. Bron**, *Über die katalytische Dehydratation der Phenole: Einfluß der Natur und Stellung von Substituenten*. Brenzcatechin, Resorein, Phloroglucin, Hydrochinon u. Orcin lieferten beim Vers. der Dehydratisierung mit Thoriumoxyd (350 — 650° , Stickstoffstrom) keine wasserärmeren Prodd.: offenbar hemmt ein zweites Hydroxyl. Schwächer ist die Hemmung durch ein Methoxyl, da Guajacol (bei 175°) 16% Diguajacyläther, F. 78° (Ber. dtseh. chem. Ges. 39 [1906]. 623) liefert. Aus Resorcinmonomethyläther wurde jedoch kein entsprechendes Prod. gewonnen. Von den drei Kresolen läßt sich die *p*-Verb. am besten dehydratisieren (Ausbeute an Dikresyläther: *o*-Verb. 2% , *m*-Verb. $7,5\%$, *p*-Verb. 28%); nur in diesem Fall konnte das Prod. kryst. isoliert werden (Geraniengeruch; F. 51°). Auch bei den 5 untersuchten Xylenolen (1,3,4-Verb. Ausbeute 25% , 1,2,4-Verb. 8% , 1,3,5-Verb. 21% , 1,2,5- u. 1,2,6-Verb. 0) zeigte sich die ster. Hinderung durch einen *o*-Substituenten. Thymol ergab bei 450 — 475° in 10 — 15% Ausbeute ein grünliches, nicht identifiziertes Öl, Kreosol kaum ein Umsetzungsprod. Von den drei Phenylphenolen ausgehend wurde erhalten: *Di-o-biphenyläther*, $C_{24}H_{18}O$, F. 75° (Ausbeute bei 550° 8%), *Di-m-biphenyläther*, $C_{24}H_{18}O$, F. 72° (Ausbeute bei 550° , 10%), *Di-p-biphenyläther*, $C_{24}H_{18}O$, F. 191° (Ausbeute bei 550° 10 — 12%). Aus α -Naphthol entstand neben Dinaphthyläther vom F. 110° das α -Naphthylenoxyd vom F. 180° ; u. zwar bildeten sich bei 475° gleiche Mengen, bei 550° Mengen im Verhältnis 2:3. Analog verhält sich β -Naphthol. Es liefert *Di- β -naphthyläther*, F. 104° , u. aus A. glänzende gelbe Blättchen, u. *Di- β -naphthylenoxyd*, F. 160° . (Helv. chim. Acta 15. 1234—41. 1/10. 1932. Genf. Univ. Labor. de Chimie technique et theorique.) BERGMANN.

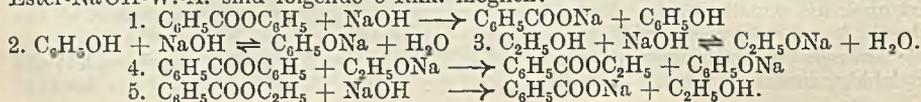
John W. Baker, *Reaktionen ω -substituierter Acetophenonderivate*. 3. Mitt. Vergleich des Mechanismus der Umsetzung von ω -Halogenacetophenonen und Benzylhalogeniden mit primären und tertiären Basen. (2. Mitt. vgl. C. 1932. II. 2638). Zum Vergleich mit den Umsetzungen von substituierten ω -Halogenacetophenonen mit primären u. tertiären Aminen u. um die Möglichkeit der Rk. über eine Enolform auszuschließen, wurden substituierte Benzylhalogenide mit Anilin u. Pyridin (Überschuß der Basen, also pseudomonomol. Rk.) umgesetzt. Es wurden $0,025$ -m. Lsgg. in 90% ig. A. bei $30,5^\circ$ verwendet u. folgende Konstanten (in min^{-1}) erhalten: *p*-Methoxybenzylchlorid u. -bromid reagierte mit Pyridin unendlich schnell. *p*-Methoxybenzylbromid mit Anilin $k = 87 \cdot 10^{-3}$ (mit Pyridin $9,5 \cdot 10^{-3}$), Benzylchlorid $0,70$ (0,09), Benzylbromid 35 (4,4), Benzyljodid 61 (5,1), *m*-Nitrobenzylbromid $30,4$ (1,4), -jodid 44 (1,6), *p*-Nitrobenzylbromid $22,3$ (1,56), -jodid $36,2$ (1,8). — Die Rk. mit Pyridin ist offensichtlich vom umgekehrten Typus wie die der ω -Halogenacetophenone, da letztere erleichtert wird durch Einführung einer Nitrogruppe in den Kern, deren —J. u. —T.-Effekt (induktiver u. elektromerer Effekt) bewirkt, daß die zweite Rk.-Phase, Koordination des N-Atoms mit der Methylengruppe von wesentlichem Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit ist als die erste (Anionisierung des Halogens). Bei den Benzylhalogeniden ist offenbar die erste Rk.-Phase bestimmend. Die Verss. können also nicht, wie gewünscht, die Möglichkeit der Enolphase bei der Rk. der ω -Halogenacetophenone ausschalten. — Eine Parallelität der beiden Rk.-Reihen besteht darin, daß bei dem *m*-Nitroderiv. ein Geschwindigkeitsminimum auftritt. Hier spielt also auch die zweite Rk.-Phase eine Rolle. — Veränderung des Halogens bei sonst gleichbleibendem Molekül führt zu einer Anomalie, da die gefundene Reaktivitätsreihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ genau der Erwartung entgegengesetzt ist (nach der sie mit der Reihenfolge der Elektronenaffinitäten zusammenfallen sollte). Die Frage, ob die Leichtigkeit der Anionisierung der Halogene parallel gehen muß der Anionenstabilität, bleibt noch unentschieden. — Vf. diskutiert weiter die abnorm große Rk.-Geschwindigkeit der *p*-Methoxybenzylhalogenide. Er nimmt an, daß es sich um die (Ionen-)Rk. des Pyridins mit einer Salzform der Methoxyverb. handelt, die sich infolge des starken (+T)-Effekts der Methoxygruppe ausbilden kann. Vielleicht ist auch die violette Farbe, die *p*-Methoxybenzylbromid im Dunkeln annimmt u. die durch A. u. W. zerstört wird, nicht aber beim Verdünnen mit Nitromethan (in dem sie reversibel beim Erwärmen, irreversibel auf Zusatz von Na-Acetat verschwindet) auf Salzbdg. zurückzuführen. — Bezüglich der Rk. mit Anilin zeigt sich wie bei der ent-

sprechenden der ω -Halogenacetophenone die Bedeutung eines dritten Faktors neben den beiden auch in der Rk. mit Py. auftretenden Phasen, nämlich der Anziehung der an der Bindung nicht beteiligten Halogenelektronen durch den positiv polarisierten Teil des Anilinmol., u. zwar darin, daß die Rk. mit Anilin mindestens 10-mal so schnell ist wie die mit Py. Auch das Verhältnis $K_{\text{Jodid}} : K_{\text{Bromid}}$ ist für die Anilinrk. größer als für die Py.-Rk. entsprechend der in der Reihe $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ steigenden Größe des (+T)-Effekts. — Zusammenfassend ergibt sich, daß die Rk. der ω -Halogenacetophenone infolge der durch die Carbonylgruppe induzierten positiven Ladung des Methylens über eine primäre Elektrostriktion des bas. N zu dieser Methylengruppe verläuft, die der Benzylhalogenide hingegen über eine primäre Anionisation des Halogens. — Konstanten der verwendeten Halogenide: Benzylchlorid Kp._{7,10} 179°, Benzylbromid Kp._{7,10} 199°, Benzyljodid F. 24°, p-Methylbenzylbromid F. 36°, p-Methoxybenzylchlorid F. 38°, p-Methoxybenzylbromid Kp.₁ 104°, m-Nitrobenzylchlorid F. 47°, m-Nitrobenzylbromid F. 57—58°, m-Nitrobenzyljodid F. 83—84°, p-Nitrobenzylbromid F. 100°, p-Nitrobenzyljodid F. 128°. — α -Phenäthylbromid, Kp._{1,16} 94°, gab mit Py. nur dessen Bromhydrat. — p-Methoxybenzylpyridiniumbromid, C₁₃H₁₃ONBr. Aus Py. u. p-Methoxybenzylbromid in A. Aus A. Nadeln, F. 162—163° (Zers.). (J. chem. Soc. London 1932. 2631—36. Okt. Leeds, Univ.) BERGMANN.

Bror Holmberg, *Synthese des 5-Pseudocumylacetons*. Das von CEDERQUIST u. HOLMBERG (C. 1923. I. 689; 1929. I. 871) im rohen Holzgeist aufgefundene 5-Pseudocumylacetone war bisher nicht synthet. erhalten worden. Die Synthese gelang jetzt durch Einw. von Methyl-MgJ auf 5-Pseudocumyl-N-dimethylacetamid. — 5-Pseudocumylacetylchlorid, C₁₁H₁₃OCl. Aus der Säure mit Phosphorpentachlorid. Kp._{0,8} 100 bis 102°, F. 40—42°. — 5-Pseudocumyl-N-dimethylacetamid, C₁₃H₁₉ON. Aus dem vorigen in Ä. mit wss. Dimethylamin. Aus A. mit W. prismat. Nadeln, F. 79,5—80,5°. — 5-Pseudocumylacetone, C₁₂H₁₆O. Aus dem vorigen mit Methyl-MgJ. Aus A. F. 69—70°. — 5-Pseudocumylacetone-mercaptolessigsäure, C₁₆H₂₂O₄S₂. Aus dem vorigen in Ä. mit Thio- glykolsäure u. etwas konz. HCl. Aus Essigester-Bzl. Täfelchen, F. 144—146°. — Die beiden letzten Verbb. waren ident. mit den entsprechenden aus rohem Holzgeist. (Ber. dtsh. chem. Ges. 65. 1348—49. 14/9. 1932. Stockholm, Techn. Hochsch.) BERG.

John H. Martin, *Polyjodide in Benzonitril*. Eine J₂-KJ-Lsg. in C₆H₅CN gibt mit wss. Stärkelsg. keine Blaufärbung, woraus hervorgeht, daß das Verteilungsgleichgewicht des Jods bei Ggw. von KJ fast vollständig auf der Seite des C₆H₅CN als Lösungsm. liegt, in welchem sich ein Polyjodid bildet. Aus der C₆H₅CN-Lsg. krystallisieren die Trijodide von NH₄, Cs u. Rb unvolatilisiert, während die Trijodide von Li, Na, K u. die Trijodwasserstoffsäure als Solvate erhalten werden. — KJ₃·2 C₆H₅CN krystallisiert in bräunlich-grünen, NaJ₃·2 C₆H₅CN in dunkel grünbraunen faserigen Krystallen u. LiJ₃·4 C₆H₅CN in dunkelgrünen Nadeln aus der äquimolekulare Mengen des Jodids u. J₂ enthaltenden C₆H₅CN-Lsg. aus. HJ₃·4 C₆H₅CN scheidet sich aus der eisgekühlten Mischung von wss. 70%ig. HJ-Lsg. u. einer J₂-Lsg. in C₆H₅CN in hellbraunen Krystallen ab. Die Krystalle können mit Filtrierpapier getrocknet u. über P₂O₅ vom überschüssigen C₆H₅CN befreit werden. Sie werden nach der Methode von GRACE (C. 1932. I. 1066) analysiert; die Analysen ergeben mit der Berechnung gut übereinstimmende Zahlen. — Die Verbb. schmelzen unzersetzt, zeigen scharfe FF. u. einen definierten C₆H₅CN-Dampfdruck, während die J₂-Konz. im Dampf geringfügig ist. In Übereinstimmung mit den Ansichten von CREMER, DUNCAN (C. 1932. I. 33) ist der Dampfdruck der Verb. um so niedriger, je höher der F. ist. Die FF. fallen mit steigendem Atomgewicht des Kations u. betragen 97° für HJ₃·4 C₆H₅CN; 92,5° für LiJ₃·4 C₆H₅CN; 67° für NaJ₃·2 C₆H₅CN u. 53° für KJ₃·2 C₆H₅CN. — o-Toluonitril gibt eine entsprechende grüne Lithiumverb. LiJ₃·4 CH₂(C₆H₄)CN, die der C₆H₅CN-Verb. sehr ähnlich ist. (J. chem. Soc. London 1932. 2640—43. Okt. Royal College of Science, S. Kensington.) ROM.

Clifton W. Gibby und **William A. Waters**, *Der Mechanismus der Verseifung von Benzoesäurephenylester in wäßrigem Alkohol*. Vff. wiederholen die Verss. von MC COMBIE u. SCARBOROUGH (J. chem. Soc. London 105 [1914]. 1304) über die alkal. Verseifung von Benzoesäurephenylester, aber mit A.-W.-Gemischen definierter Zus. Die Rk. erwies sich als außerordentlich kompliziert. In dem quaternären System Ester-NaOH-W.-A. sind folgende 5 Rkk. möglich:

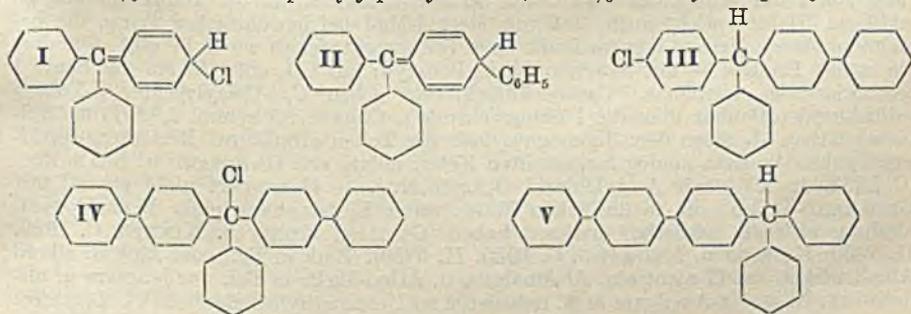


Von ihnen dürften 1, 4 u. 5 relativ langsam verlaufen. Die Geschwindigkeit der Bldg. von Na-Benzolat, die titrimetr. verfolgt wird, ist also nicht unbedingt dieselbe wie von Phenol oder Na-Phenolat. Die Vff. konnten zeigen, daß die Verseifung in A. nach Gleichung 4 u. 5 verläuft, wobei das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Rkk. 1000 : 1 ist. Das wurde qualitativ bestätigt durch den Nachweis von freiem Phenol im Gemisch von Benzoesäurephenylester u. NaOH in A. nach weniger als 1 Min. u. durch die Isolierung von Benzoesäureäthylester aus dem Rk.-Gemisch nach 5 Min. Benzoesäure-p-jodphenylester verhielt sich analog. Der Verseifungsprozeß ist im wesentlichen bedingt durch die Addition von a) Äthylationen an Benzoesäurephenylester, b) Äthylationen an Benzoesäureäthylester u. c) OH-Ionen an Benzoesäureäthylester. Die Reihenfolge der Geschwindigkeiten a u. b > c entspricht den sonstigen Erfahrungen. Phenol vermindert stark die alkal. Verseifungsgeschwindigkeit von Benzoesäureäthylester. (J. chem. Soc. London 1932. 2643—46. Okt. Durham, Univ. Science Laboratories.)

BERGMANN.

Fr. Fichter und Walter Siegrist, Über das Peroxyd der Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure). Dihexahydrobenzoylperoxyd, $C_{14}H_{22}O_4$, läßt sich aus dem Anhydrid der Cyclohexancarbonsäure (Kp.₁₄ 171°; LUMSDEN, J. chem. Soc. London 87 [1905]. 92) mit Bariumperoxydoktahydrat in Ä. darstellen. Fruchtartig riechendes Öl, das nur bei schnellem Arbeiten hochprozentig rein (72,8%) erhalten werden kann u. sich schon bei Zimmertemp. allmählich zersetzt. Es bildet sich dabei Cyclohexanol, Dicyclohexyl u. Cyclohexancarbonsäurecyclohexylester, also dasselbe Gemisch von Substanzen, das bei der Elektrolyse des cyclohexancarbonsäuren Kaliums in s. Lsg. erhalten wurde (vgl. C. 1932. II. 211). Die Annahme, daß die KOLBESCHE KW-stoffsynthese über ein Diacylperoxyd verläuft, erscheint damit bestens gestützt. (Helv. chim. Acta 15. 1304—07. 1/10. 1932. Basel, Anstalt für Anorg. Chemie.) BERGMANN.

C. S. Schoepfle und S. G. Trepp, Die Reaktion zwischen Triarylmethylhalogeniden und Phenylmagnesiumbromid. I. So wie die Bldg. von p-Phenyltetraphenyläthylen aus Tetraphenyläthylendichlorid u. Phenyl-MgBr (C. 1932. II. 2650) kann die von Biphenyldiphenylmethan aus Triphenylchlormethan u. Phenyl-MgBr (GILMAN u. JONES, C. 1929. II. 2326) durch Annahme einer chinoliden Form des Chlorids (I) erklärt werden, die zunächst den chinoliden KW-stoff II liefert. Wenn diese Auffassung richtig ist, müßte 4-Chlortriphenylchlormethan mit Phenyl-MgBr eine größere Reihe von Prodd. geben können. In seiner n. Form sollte es 4-Chlortetraphenylmethan geben. Bei der Chinolisierung nach dem chlorfreien Ring kann 4-Chlor-4'-phenyltriphenylmethan (III) entstehen, bei der Chinolisierung nach dem chlorhaltigen Biphenyldiphenylchlormethan (IV), das seinerseits auf n. Wege 4-Phenyltetraphenylmethan, über die chinolide Zwischenstufe Terphenyldiphenylmethan (V) oder Dibiphenyldiphenylmethan geben kann, je nachdem die Chinolisierung im Benzol- oder im Biphenylsystem von IV stattfindet. Isoliert wurde 4-Chlortetraphenylmethan (10%), III (28%), Dibiphenyldiphenylmethan (9%). Die Ausbeuten betragen, wenn man vom 4-Chlortriphenylbrommethan ausgeht, 9, 27 u. 17%. Analog reagiert auch 4-Bromtriphenylchlormethan mit Phenyl-MgBr: 13% 4-Bromtetraphenylmethan, 7% 4-Brom-4'-phenyltriphenylmethan, 20% Dibiphenyldiphenylmethan. 4-Brom-4'-phenyltriphenylmethan konnte infolge seiner schlechten Krystallisationsfähigkeit nicht in allen Ansätzen isoliert werden. Um festzustellen, ob 4-Phenyltetraphenylmethan u. V überhaupt aus IV gebildet werden können, wurde IV in isolierter Form mit Phenyl-MgBr umgesetzt. Zu 60—70% entstand Dibiphenyldiphenylmethan, zu 10% 4-Phenyltetraphenylmethan,

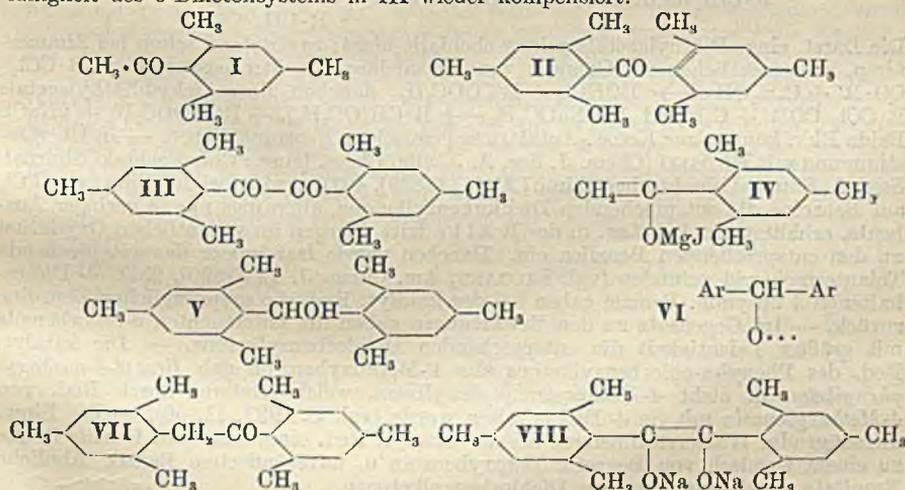


überhaupt nicht V, so daß die obigen Befunde erklärlich erscheinen. Offenbar ist die Chinolisierung im Benzolsystem leichter als die im Biphenyl. Da die Triarylchlor-methane in A. oder Bzl. sicher die klass. Formel haben, nehmen Vff. an, daß die Chinolisierung bei der Addition von $MgBr_2$ oder auch Phenyl-MgBr erfolgt.

Versuche. 4-Chlortetraphenylmethan, $C_{25}H_{19}Cl$. Darst. s. oben; neben 4-Chlor-4'-phenyltriphenylmethan (III) u. Dibiphenylphenylmethan als schwerstlösliches Prod. Aus Bzl. Nadeln, F. 227—227,5°. — 4-Chlortriphenylbrommethan, $C_{19}H_{14}BrCl$. Aus dem entsprechenden Carbinol in Bzl. mit Acetylchlorid. Aus Bzl. mit Lg. Prismen, F. 111—112°. — 4-Bromtetraphenylmethan, $C_{25}H_{19}Br$. Aus 4-Bromtriphenylchlormethan u. Phenyl-MgBr. F. 245°. — 4-Chlor-4'-phenyltriphenylmethan, $C_{25}H_{19}Cl$ (III). Außer nach den oben schon erwähnten Bildungsweisen aus 4-Chlor-4'-phenylbenzophenon mit Phenyl-MgBr; Red. des rohen Carbinols in Bzl. mit k. konz. HJ. Aus PAc. Rosetten, F. 102—103°. — 4-Chlor-4'-phenylbenzophenon, $C_{19}H_{13}OCl$. Aus p-Chlorbenzoylchlorid u. Biphenyl in CS_2 mit Aluminiumchlorid. Aus A. Tafeln, F. 169,5—170,5°. — 4-Brom-4'-phenyltriphenylmethan, $C_{25}H_{19}Cl$. Aus 4-Brom-4'-phenylbenzophenon (GOMBERG u. BAILAR, C. 1929. II. 1407) wie III. Aus PAc. oder Bzl.-A. F. 82—84°. — 4-Amino-4'-phenyltetraphenylmethan, $C_{31}H_{25}N$. Aus Biphenyldiphenylchlormethan u. Anilin-chlorhydrat in sd. Eg. Aus Toluol mit Lg. Prismen, F. 192°. — 4-Phenyltetraphenylmethan, $C_{31}H_{25}$. Aus dem vorigen durch Diazotierung mit Amylnitrit u. Eintragen des Diazoniumsulfats in sd. A. Aus Bzl.-Lg. Rosetten, F. 197—198°. — Biphenyldiphenylanilinomethan, $C_{31}H_{25}N$. Aus Biphenyldiphenylchlormethan u. Anilin in Bzl. Prismen, F. 154—155°. — Triphenyl-(p-phenylanilino)-methan, $C_{31}H_{25}N$. Aus Triphenylchlormethan u. p-Aminobiphenyl in Bzl. Aus Bzl.-A. hexagonale Prismen, F. 179,5—180,5°. Umlagerung in 4-(p-Aminophenyl)-tetraphenylmethan gelang nicht. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4059—65. Okt. 1932. Ann. Arbor, Michigan. Univ.) BERGM.

E. P. KOHLER u. R. BALTZY, *Sterische Hinderung bei einigen Mesitylenketonen*. Am Objekt des Acetylmesitylens (I), des Dimesitylketons (II) u. des Dimesityldiketons (III) untersuchen Vff., ob die ster. Hinderung durch ortho-Substituenten in gleicher Weise bei Substitutions- u. Additionsrkk. merkbar wird. I gibt bekanntlich nach den n. Methoden kein Oxim; daß es — wenn auch langsam — bei hohen Temp. reagiert, ergibt sich aus der Beobachtung von FEITH u. DAVIES (Ber. dtsch. chem. Ges. 24 [1891]. 3546), daß I mit Hydroxylaminchlorhydrat bei 160° Acetylmesidin (infolge BECKMANNscher Umlagerung) liefert. Im Gegensatz zu Acetophenon wird I von Alkalien nicht angegriffen, von Phosphorsäure hingegen in Mesitylen u. Essigsäure gespalten. Daß I sich glatt von Natrium u. A. zum Carbinol reduziert läßt (KLAGES u. ALLENDORFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 1003), läßt sich deswegen verstehen, weil nicht einfach 2 Atome H addiert zu werden brauchen (s. unten); dagegen wäre es mit den anderen Eigg. von I nicht verträglich, wenn I GRIGNARD-Reagentien addieren würde. Die diesbezügliche Angabe von KLAGES (Ber. dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2631) ist in der Tat unrichtig. I gibt mit C_2H_5MgJ kein Additionsprod. — das bei der Hydrolyse in I zurückverwandelt werden soll — sondern unter Entw. von 1 Mol. Äthan das Jodmagnesylenolat IV. I ist das einzige Keton, das unter den Versuchsbedingungen quantitativ ein Enolat gibt. Da man nicht annehmen kann, daß der orthosubstituierte Benzolrest die Geschwindigkeit oder Leichtigkeit der Enolisierung erhöht — es konnte gezeigt werden, daß I bei der Bromtitration kein Enol nachweisen läßt u. daß 2,4,6-Trimethylbenzoylessigester nicht stärker enolisiert ist als Benzoylessigester (homogen zu 24,5%, in A. zu 27,3%) —, ist zu folgern, daß die totale Enolisierung von I nur ermöglicht wird durch seine Unfähigkeit, an der Doppelbindung zu addieren. Dafür spricht auch, daß mit Methyl-MgJ bei gewöhnlicher Temp. die berechnete Menge Methan erst im Laufe einer Stunde entwickelt wird. IV gibt — anders als andere Enolate — mit Sauerstoff kein Peroxyd; mit CO_2 entsteht ein mit Säure I regenerierendes Carbonat. Carbonsäurechloride geben C,C-Diacylverb., p-Toluolsulfochlorid (offenbar über die I entsprechende ω -Chlorverb.) symm. 2,4,6-Trimethylbenzoyläthan — neben dem Jodmagnesylnsalz der Toluolsulfonsäure. Bemerkenswertere geben die ganz analog hergestellten Ketonenolate von GRIGNARD u. BLANCHON (C. 1931. I. 2035) mit Acetylchlorid O-Acylderivv. — II reagiert nicht einmal mit GRIGNARD-Verb., die in ähnlichen Fällen unter Einbeziehung einer Benzoldoppelbindung sich als addierbar erwiesen haben (GILMAN, KIRBY u. KINNEY C. 1929. II. 1400; KOHLER u. NYGAARD, C. 1930. II. 3759). Zink in Eg., oder Zink u. alkoh. Alkali wirken auf II nicht ein, Al-Amalgam u. Äthyl-MgBr in Bzl. nur langsam u. undefiniert; Na u. Na-Amalgam in A. reduzieren zu Hexamethylbenzhydrol (V). Letzteres

entsteht aus II auch durch Verwandlung in das grünblaue Ketyl u. Hydrolyse des letzteren, die zu einem äquimol. Gemenge von II u. V führt. Mit dem binären System aus Magnesium u. Magnesiumjodid entsteht eine tief purpurfarbene Lsg. — von Vff. gleichfalls auf ein Ketyl zurückgeführt — deren Hydrolyse ebenfalls ein Gemisch von II u. V liefert. Es wird vermutet, daß o-Substituenten die Bldg. von freien Radikalen begünstigen u. die Assoziation zu Äthanderivv. erschweren. Vff. nehmen auf Grund dieser Beobachtungen an, daß auch die so überraschend leichte Red. von II zu V mit Natrium über folgende Stufen verläuft: Ketylbdg., Ersatz von Na durch H, Umlagerung zum Radikal VI, Na-Addition am Sauerstoff, Hydrolyse. — V zeigt den Effekt ster. Hinderung nicht: Phosphor u. HJ reduzieren V im Gegensatz zu II glatt zu Dimesitylmethan, u. auch die Benzoylierung ist n. durchführbar. — III läßt sich mit Zink u. Alkali zu Hexamethyldeoxybenzoin (VII) reduzieren u. gibt auch — langsam — ein Monotim, reagiert hingegen nicht mit GRIGNARD-Verbb. u. o-Phenylen-diamin u. lagert sich nicht zur Benzilsäure um, was als ein Beweis für die Annahme angesehen werden kann, daß die Benzilsäureumlagerung über ein Alkaliadditionsprod. des Benzils verläuft (die Bldg. dieses Adduktes ist durch ster. Hinderung hier unmöglich). Von alk. H_2O_2 wird III zu 2,4,6-Trimethylbenzoesäure aufgespalten — offenbar findet entsprechend der Annahme von WEITZ u. SCHEFFER (Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 2327) primäre Addition an den Enden des konjugierten Systems statt. Dasselbe begibt sich bei der Addition von Natrium, die ein braunes Dienolat (VIII) liefert. Aus VIII entsteht mit Benzoylchlorid das entsprechende o-Dibenzoylderiv. Die ortho-Substituenten wirken offensichtlich hindernd nur bei Additionsrkk. am Ketonkohlenstoffatom; diese Hinderung wird durch die besondere Reaktionsfähigkeit des o-Diketonensystems in III wieder kompensiert.

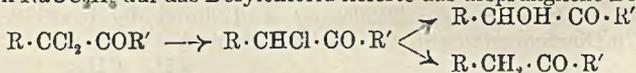


Versuche. *o*-Diacetylacetomesitylen, $C_{15}H_{18}O_3$. Aus I mit Äthyl-MgBr, dann Acetylchlorid in Ä. Zersetzen mit Eiswasser, Isolierung als Ä.-l., mit P.äe. fälltbares tiefblaues Cu-Salz, $C_{30}H_{36}O_6Cu$, aus Ä. Krystalle. Gewinnung des Triketons mit starker HCl. Aus Ä.-P.äc. F. 66°–67°. — *o*-Dibenzoylacetomesitylen, $C_{25}H_{22}O_3$. Darst. analog. Aus Aceton derbe Prismen, F. 192°. Cu-Salz, $C_{50}H_{42}O_6Cu$ (im Original H_{47} . — D. Ref.), aus Bzl. olivgrüne Prismen, in allen organ. Lösungsm. wl. (olivgrün, in Bzl. gelbbraun). — 2,4,6-Trimethylbenzoylmalonsäureäthylester, $C_{17}H_{22}O_5$. Analog mit Chlorkohlensäureäthylester. Isoliert als Mg-Verb. $C_{34}H_{42}O_{10}Mg$, aus wss. A., dann Bzl. F. 147°; Hydrolyse gab direkt 2,4,6-Trimethylbenzoylessigester, $C_{14}H_{18}O_2$, Kp.₁₁ 150°. Letzterer konnte nicht aus 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid u. Na-Acetessigester dargestellt werden; es entstand nur Mesitylencarbonsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp.₂₀ 139 bis 141°. — 3-Mesitylpyrazolon-(5), $C_{12}H_{11}ON_2$. Aus dem vorigen mit Hydrazin in A. Aus A. hellgelbe Tafeln, Zers. 290–300°. — 4-Benzalderiv., $C_{15}H_{18}ON_2$, gelbe Tafeln, Zers.-Pkt. 280°. — Dimesitylketon, $C_{18}H_{22}O$ (II). Aus Mesitylencarbonsäurechlorid (aus Mesitylencarbonsäure, dargestellt über die GRIGNARD-Verb. des Brommesitylens, mit Thionylchlorid; Kp.₁ 102–104°) u. Mesitylmagnesiumbromid. Aus Bzl.-A. Prismen,

F. 136—137°. — *Dimesitylcarbinol*, $C_{19}H_{21}O$ (V). Aus dem vorigen mit Na oder Na-Amalgam in A. Aus A., dann Bzl.-Päc. Prismen, F. 150°. *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{25}O_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus Päc. Nadeln, F. 154°. — *Dimesitylmethan*, $C_{19}H_{21}$. Aus V mit Phosphor u. HJ oder nach BAEYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 5 [1873]. 1908). F. 135° (Sinterung 130°), — *Dimesityldiketon*, $C_{20}H_{22}O_2$ (III). Aus Mesitylgyoxylsäurezim. u. Mesityl-MgBr. Kp.₆ 200°; aus Methanol goldgelbe Tafeln, F. 122°. *Monoxim*, $C_{20}H_{25}O_2N$. Aus III u. überschüssigem Hydroxylaminhydrat in wss. A. Aus CS_2 , dann Ä.-Päc. F. 209—210°. Da Ameisensäure Mesitylencarbonsäure liefert (BECKMANNsche Umlagerung), hat das Oxim dieselbe Konfiguration wie das α -Monoxim des Benzils. — *Hexamethyldeoxyzbenzoin*, $C_{20}H_{21}O$ (VII). Aus III mit Zink u. alkoh. Kali. Aus A. F. 141°. — *Dibenzoyleverb. des symm. 2,4,6,2',4',6'-Hexamethyldiphenyl-äthendiols*, $C_{34}H_{32}O_4$ (entspr. VIII). Aus III mit Na in sd. Toluol, dann Benzoylchlorid in der Hitze. Aus Ä.-Päc. Nadeln, F. 190°. Hydrolyse führt unter Oxydation zu III zurück. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4015—26. Okt. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ. Converse Memorial Labor.)

BERGMANN.

Johannes S. Buck und **Walter S. Ide**, *Gemischte Benzoine*. IX. *Mesochlor-derivate*. (VIII. vgl. C. 1932. II. 2457.) Die beabsichtigte Umwandlung gemischter Benzoine — verwendet wurden *Benzanisoin*, *o*-Chlorbenzanisoin u. *o*-Chlorbenzveratroin — in ihre Isomeren auf folgendem Wege: $R \cdot COH \cdot CO \cdot R' \rightarrow R \cdot CO \cdot CO \cdot R' \rightarrow R \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot R' \rightarrow (R \cdot CCl_2 \cdot COH \cdot R') \rightarrow R \cdot CO \cdot COH \cdot R'$ gelang nicht. Die Red. des Dichlorbenzylketons lieferte zuerst das Desylchlorid u. dann die Desoxyverb.; die Einw. von $NaOC_2H_5$ auf das Desylchlorid lieferte das ursprüngliche Benzoin zurück:



Die Darst. eines Diäthylacetals gelang ebenfalls nicht; es entstand schon bei Zimmer-temp. im wesentlichen ein Gemisch von Benzalchlorid u. Benzoesäureester: $R \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot R' + C_2H_5OH \rightarrow RCHCl_2 + R'COOC_2H_5$, daneben Benzaldehyddiäthylacetal: $R \cdot CCl_2 \cdot COR' + C_2H_5OH + 2 NaOC_2H_5 \rightarrow R \cdot CH(OC_2H_5)_2 + R' \cdot COOC_2H_5 + 2 NaCl$. Beide Rkk. können zur Konst.-Aufklärung gemischter Benzoine dienen. — In Übereinstimmung mit REDSKO (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 21 [1] [1889]. 421) wurden bei der Einw. von PCl_5 auf Benzoine die entsprechenden Dichlorbenzylketone, allerdings nur in geringer Ausbeute, erhalten. In Bzl.-Lsg. in der Kälte tritt dagegen im wesentlichen Oxydation zu den entsprechenden Benzilen ein. Daneben wurde fast immer das entsprechende Tolantetrachlorid gefunden (vgl. EILOART, Am. Chem. J. 12 [1890]. 231). — Die erhaltenen 3 unsymm. Benzile gaben bei der katalyt. Red. die ursprünglichen Benzoine zurück. — Im Gegensatz zu den Erwartungen gaben die untersuchten *o*-Chlorbenzile mit größter Leichtigkeit die entsprechenden Dichlorbenzylketone. — Die katalyt. Red. des Phenyl- α -chlorbenzylketons aus 4'-Methoxybenzoin gab *Benzyl-4-methoxyphenylketon* u. nicht *4-Methoxybenzylphenylketon*, welches letzteres durch Red. von *4-Methoxybenzoin* mit Sn + HCl erhalten wurde (vgl. C. 1931. II. 50). — Die Einw. ungenügender Wasserstoffmengen bei der katalyt. Red. eines unsymm. Benzils führte zu einem Gemisch von Benzoin, Desoxybenzoin u. unverändertem Benzil. Ähnliche Resultate erhält man mit den Dichlorbenzylketonen.

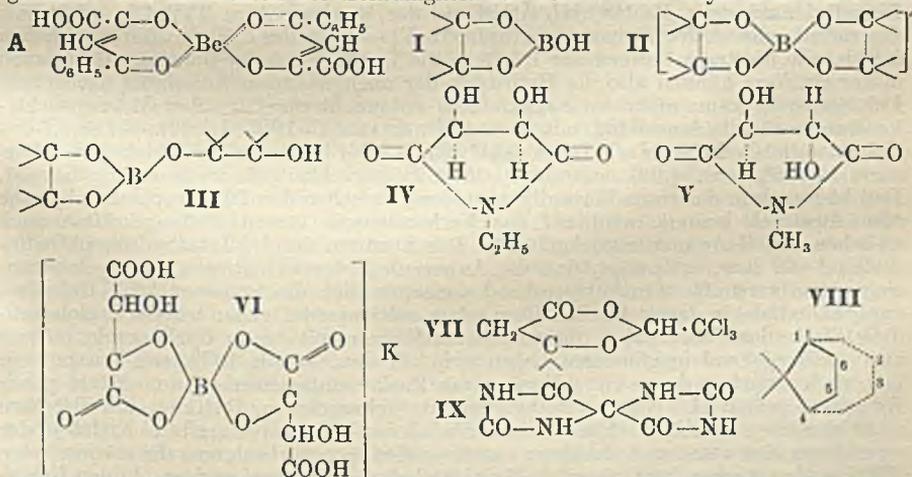
Versuche. Die substituierten Phenyl- α,α -dichlorbenzylketone wurden durch Kochen einer Lsg. von 0,03 Mol. des entsprechenden Benzils in 100 ccm Bzl. mit 0,09 Mol. PCl_5 am Rückfluß, Abdest. des Bzl. im Vakuum, Zers. mit Eiswasser, Ä.-Extraktion u. Krystallisation aus A. gewonnen. *4-Methoxyphenyl- α,α -dichlorbenzylketon*, $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$, F. 81°. *4-Methoxyphenyl- α,α -2-trichlorbenzylketon*, $C_{15}H_{11}O_2Cl_3$, F. 109°. *3,4-Dimethoxyphenyl- α,α -2-trichlorbenzylketon*, $C_{16}H_{13}O_3Cl_3$, F. 120°. — *p*-Methoxytolantetrachlorid, $C_{15}H_{12}OCl_4$, F. 153°. — Zur Darst. der Phenyl- α -chlorbenzylketone müssen die Dichlorketone in alkoh. Lsg. in Ggw. von wenig Platinoyd (10—20 mg) langsam hydriert werden (2 H pro Mol. Keton). Die nebenbei entstehenden Desoxyverb. wurden auch isoliert. *Phenyl- α -chlorbenzylketon*, $C_{11}H_{11}OCl$, F. 68°. *4-Methoxyphenyl- α -2-dichlorbenzylketon*, $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$, F. 75°. *3,4-Dimethoxyphenyl- α -2-dichlorbenzylketon*, $C_{16}H_{14}O_3Cl_2$, F. 99°. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4359—65. Nov. 1932. Tuckahoe [N. Y.], Burroughs Wellcome Co.)

BERLIN.

E. Margaret Luis, *Die wechselseitige Umwandlung gemischter Benzoine*. Wenn die Auffassung richtig ist, daß die Racemisation opt.-akt. Benzoine über die Endioldstufe verläuft, ist zu erwarten, daß aus gemischten Benzoinen $R_1CHOH \cdot CO \cdot R_2$ über

die Zwischenstufe $R_1 \cdot C(OH) = C(OH) \cdot R_2$ ein Gemisch der Isomeren $R_1 \cdot CHOH \cdot COR_2$ u. $R_1 \cdot CO \cdot CHO \cdot R_2$ unter den „Racemisationsbedingungen“ erhalten wird. Das Ausmaß der Umlagerung 2 wird weitgehend von dem Verhältnis der Löslichkeiten der Isomeren abhängen. Aus racem. 4'-Methoxybenzoin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5$ wurde mit alkoh. Kali bei Zimmertemp. rac. 4-Methoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ erhalten; die umgekehrte Umwandlung gelang nicht, was damit übereinstimmt, daß aus Benzaldehyd u. Anisaldehyd mit KCN nur 4-Methoxybenzoin entsteht. 4'-Dimethylamidobenzoin wird z. T. in 4-Dimethylamidobenzoin umgewandelt; nebenher entsteht etwas 4-Dimethylaminobenzil. 4-Dimethylamidobenzoin wird in Ggw. von Alkali nur z. T. autoxydiert; es entsteht dementsprechend ausschließlich bei der gemischten Benzoinkondensation von Benzaldehyd u. p-Dimethylamidobenzaldehyd. Da aus 4- u. aus 4'-Dimethylamidobenzoin mit h. alkoh. Kali p-Dimethylamidobenzil, Benzoesäure u. p-Dimethylamidobenzoesäure in gleicher Weise erhalten wurden (keine p-Dimethylamidobenzilsäure), kann die alkal. Spaltung nicht wie sonst bei Ketonen zur Konstitutionsbest. benutzt werden. Die Umwandlung von α -p'-Chlor-p-dimethylamidobenzoin in die β -Form beim Erhitzen mit alkoh. Kali (JENKINS, C. 1931. II. 2728) ist sicher analog zu erklären. (J. chem. Soc. London 1932. 2547—50. Okt. Univ. College Dundee, Univ. of St. Andrews.) BERGMANN.

J. Böeseken, Die Spirane. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die Geschichte der Spiranchemie, insbesondere über ihre Bedeutung für die Theorie der Valenzwinkelablenkung von THORPE u. INGOLD u. für das Pentaerythritproblem: hier zeigte die Existenz von opt.-akt. Dibenzalpentaerythrit u. von opt.-akt. Acetalen mit 2 Moll. Brenztraubensäure oder 2 Moll. Aminoacetaldehyd den tetraedr. Charakter des Zentralatoms an; ebenso sprach die Nichtexistenz geometr. isomerer Acetalpaare gegen die Annahme pyramidalen Struktur. Aus der Gleichheit der Röntgenogramme von akt. u. gewöhnlichem Dibenzalpentaerythrit ist zu schließen, daß letzterer die Racemform des ersteren ist. — Den Carbospirane am ähnlichsten sind die Nebenvalenzspirane u. zweiwertiger Metalle, wie das von MILLS u. GOTTS (C. 1927. I. 1293) entdeckte Derivat A des Berylliums. Bei den dreiwertigen Elementen wie dem Bor sind die Verhältnisse komplizierter. So lange das Bor sich nur an einem Ring beteiligt, ist die entstehende Verb. I nicht sehr verschieden von der Borsäure. Bildet es dagegen die Verb. II — wozu es auf Grund seiner koordinativen Vierwertigkeit (BF_4^1 !) befähigt ist — so muß es ein Elektron an sich gerissen haben; es hat sich eine starke Säure gebildet. Das Anwachsen der Leitfähigkeit auf Zusatz eines Glykols zu einer wss.



Borsäurelsg. ist ein Maß für den Zersetzungsgrad der gebildeten Verb. unter Öffnung eines Ringes (III), damit ein Maß für die mehr oder weniger „günstige“ Lagerung der Hydroxyle. Zusatz eines halben Mols der nachstehenden Glykole bzw. $\frac{1}{32}$ Mols Oxyssäure zu einer halbmolaren Borsäurelsg. bewirkt die angegebene Erhöhung der Leitfähigkeit (in KOHLRAUSCH-HOLBORN-Einheiten $\times 10^9$) über die Summe der Leitfähigkeit des Alkohols u. der Borsäure. Äthylenglykol u. 1,2-Propandiol 0, Glycerin 8,7,

Erythrit 64, Pentaerythrit 231, Mannit 685, Sorbit 795, Dulcitol 717, α -Oxyisobuttersäure 2100, Mandelsäure 1135, Glykolsäure 205, α -Oxyhydrozimsäure 884, Glycerinsäure 1025. Besonders günstig erwies sich die Lage der Hydroxyle im Brenzcatechin. Aus der Spaltbarkeit solcher Borspirane ergab sich ihr tetraedr. Bau, eine Feststellung, die durch die rasche Recemisierung in wss. Lsg. sehr erschwert wurde. Drei weitere Beweise für das Vorliegen der formulierten Komplexe (II) wurden erbracht durch die Best. des p_H in wss. Lsgg. von Diolen u. Borsäure, durch die Best. des p_H während der Neutralisation u. durch kryoskop. Messungen (vgl. MAAN, C. 1929. II. 2771). Wenn sich der Komplex aus 1 Mol. Borsäure (HB) u. n Moll. Polyol (D) bildet, so gilt $K_3 = [H^+][BD^-_n]/[HB][D]^n$ oder wegen der relativ geringen Acidität der Borsäure $\frac{1}{2} \log [HB] + n/2 \log [D] + K' = -p_H$. Wenn man auf dieselbe Menge HB im Verhältnis 1 bis a steigende Mengen Polyol nimmt, so erhält man die Differenz der $-p_H$: $\Delta p_H = n/2 \log a$. n ergab sich zu 2. — Auch die Tatsache, daß der Ausdruck $K_1 = [H^+][BD^-_2]/[HB][D]^2$, während der Neutralisationstitration konstant bleibt, spricht für die Formel II, ebenso Mol.-Gew.-Best., deren Prinzip folgendes ist: Wenn in einer wss. Lsg. KOH, HB u. Polyol im Verhältnis 1:1:3 vorhanden ist, so muß, wenn Formel II zutrifft u. der gebildete Komplex quantitativ elektrolyt. dissoziiert, aber nicht hydrolysiert ist, die Gefrierpunktdepression dreimal so groß sein, wie die für die Kaliumionen berechnete, bei einem Verhältnis 1:1:4 viermal so groß. Das ist in der Tat der Fall. — Der Bldg. der Verbb. II geht die von Verbb. des Typus I voraus. — Die Unfähigkeit der einfachen aliph. Glykole, Borsäureverbb. zu geben (Äthylenglykol, 1,2-Propandiol, Pinakon, Divinylglykol, α -Methyl- u. α -Phenylglycerin) wird darauf zurückgeführt, daß die freie Drehbarkeit Einstellung der OH-Gruppen in maximaler Entfernung gestattet. Mit steigender Zahl der OH wird durch die größere Vielfältigkeit der Wechselwrrkkg. die Häufigkeit der günstigen Lagerungen erhöht. Dieser Auffassung entsprechen die großen Δ -Werte bei arom. Diolen mit benachbarten Hydroxylen u. bei den cis-Formen der alicycl. Diole, die bei den meta- u. para-Verbb. bzw. den trans-Körpern nicht auftritt: Brenzcatechin 516, Pyrogallol 572, Oxyhydrochinon (alle $\frac{1}{2}$ Mol.) 322, Dinitrobenzocatechin ($\frac{1}{236}$ Mol.) 122, 1,2-Dioxynaphthalin ($\frac{1}{200}$) 17, 1,3-Dioxynaphthalin ($\frac{1}{200}$) 92, Gallussäuremethylester ($\frac{1}{32}$) 212, Tannin ($\frac{1}{218}$) 230, cis-Cyclopentandiol-(1,2) ($\frac{1}{2}$) 149, cis-Hydrindendiol ($\frac{1}{7}$) +63, cis-1-Methyl-1,2-cyclopentandiol ($\frac{1}{2}$) +114. Auch 1-Phenyl-1,2-cyclopentandiol zeigte in A. eine Leitfähigkeitserhöhung. Benzolring u. Cyclopentaning sind danach gleich starr; übrigens kommt es nicht auf die Natur der Ringglieder an, da z. B. das cycl. Äthylimid der Mesowinsäure (IV) $\Delta = +702$ hat, das racem. oder aktive Weinsäuremethylimid (V) —3. In der Cyclohexanreihe erhöhen die cis- wie die trans-Formen der 1,2-Diolo die Leitfähigkeit der Borsäure nicht; auch in der cis-Form können also die Hydroxyle der wechselseitigen Anziehung nachgeben. Der Sechsring kann nicht starr sein. Dem entspricht die Lage der Gleichgewichtskonstanten für die Acetalbildg. mit Aceton (HERMANS, C. 1925. I. 502). — Die 1,2-Cycloheptandiole erhöhen nach DEXR (C. 1923. I. 426) beide die Leitfähigkeit der Borsäure (+138°, bzw. +49), was eine größere Beweglichkeit als im Sechsring beweist. Daß hier auch in der trans-Form die Abstoßung zwischen den OH-Gruppen nicht ganz zum Ausdruck kommt, wird auf das Vorhandensein von Abstoßungskräften auch zwischen den H-Atomen zurückgeführt. Das Studium der 1,2-Tetrahydronaphthalindiole ($\Delta +7$ bzw. <0) zeigt, daß die Anwesenheit des Bzl.-Ringes den Cyclohexanring etwas versteift. Dementsprechend verhalten sich die isomeren 2,3-Tetrahydronaphthalindiole, in denen der Bzl.-Ring schon entfernter ist, genau wie die Cyclohexandiole. In beiden Fällen gaben übrigens die cis-Formen mit Aceton Cycloacetale, müssen also vorübergehend in günstigen Lagen sich befinden. — Die Bldg. von Borspiranen läßt auch zwischen den α - u. β -Formen der Zucker unterscheiden; nur erstere geben Komplexe gemäß II. Warum Methylglucosid, Rohrzucker u. Raffinose auf Borsäure nicht einwirken, bleibt unerklärt. — Am Modell der Weinsäuren ergibt sich, daß in der meso-Form eine stärkere Anhäufung negativer Gruppen vorliegt, was die stärker saure Natur u. den starken Einfluß auf die Leitfähigkeit der Borsäure erklärt. In den Estern der aktiven Säuren hingegen ist die Lage der alkoh. Hydroxyle günstiger als in den Mesoestern, was mit folgenden Δ -Werten übereinstimmt: d-Weinsäuredimethylester (-diäthylester) +10 (+8), Mesowinsäuredimethylester (-diäthylester) —1,8 (—5,9) (alle in $\frac{1}{5}$ -mol. Menge). Bekanntlich läßt sich das Kaliumsalz VI in Substanz isolieren. — Ob β -Oxysäuren die Leitfähigkeit der Borsäure beeinflussen, ist nicht untersucht worden; sie bilden jedenfalls Chloralide (VII) u. können danach die OH-Gruppen in

günstiger Stellung enthalten. Analoges findet man bei den aromat. o-Oxycarbonsäuren — wieder ein Beweis für die Starrheit des Benzolringes, der in meta- u. para-Verbb. nichts ähnliches erlaubt —: Salicylsäure $\Delta = +1264$, Resorcincarbonsäure $+1563$, Hydrochinoncarbonsäure 1164 (sämtlich $\frac{1}{64}$ -mol.). Ebenso gibt die niedrigschmelzende Borneolcarbonsäure-(2,3), in der die reagierenden Gruppen einem Fünfring angehören, $\Delta = +530$, während die Isoborneolcarbonsäure-(2,3) den Wert $= 31$ zeigt; erstere ist demnach die cis-, letztere die trans-Form; nur erstere gibt dementsprechend ein Chloralid. Das Verh. der cis-Form zeigt dabei, daß die Substituenten an einem Cyclopentanring sitzen u. daß der vorhandene Sechsring mit Brückenkohlenstoffatom sich nicht bemerkbar macht. Die beiden Fünfringe im Mol. des Camphers u. seiner Derivv. liegen nicht in einer Ebene, können sich diesem Zustand aber infolge der Beweglichkeit des Cyclohexansystems nähern. Jedenfalls wird in dem Modell VIII der Winkel zwischen den Richtungen 12 u. 16 kleiner sein als der Tetraederwinkel. Hiermit hängen nach Ansicht des Vfs. die anomalen Rkk. u. Umlagerungserscheinungen in der Campherreihe zusammen. — In der Diskussion wird von **Pope** auf das Dihydantoin (IX) hingewiesen, dessen opt. aktive Formen beide mit Hilfe von Brucin dargestellt werden können (das Salz mit 2 Moll. Brucin ist in der (—)-Reihe, das mit einem Mol. Brucin in der (+)-Reihe schwerer l.). Daß die Drehung in W. u. A. stark negativ, in Alkalien schwach positiv ist, ist auf die Bldg. des Dienols zurückzuführen. Nach **Jäger** kann man aus dem röntgenograph. Vergleich von akt. u. inakt. Dibenzalpentacerythrit nicht auf die Racemnatur des letzteren schließen, u. nach **Backer** ist die akt. Form nicht auf Grund ihrer Molekularasymmetrie aktiv — sie ist es nur im festen Zustand —, sondern wegen der schraubenförmigen Anordnung dreier Moll. im Elementarkörper. Die Symmetrie ist die eines rhomb. Bisphenoids, so daß die beiden Phenyle in der Achse des Mol. liegen. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4 (1931). 61—100.)

BERGMANN.

Marjan Puchalik, *Dipolmomente der Naphthole*. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. 7. 22—33. 1932. Lemberg, Univ., Inst. f. Experimentalphysik. — C. 1932. II. 534.)

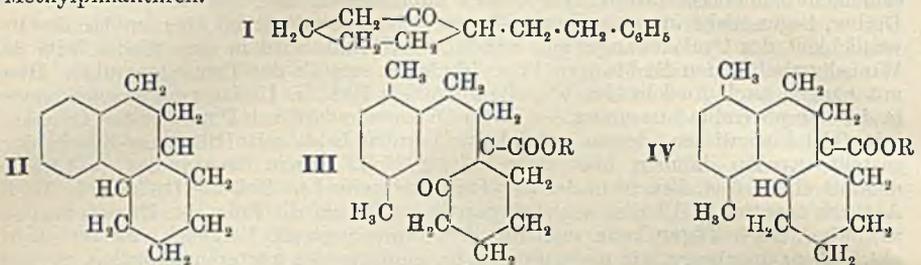
BERGMANN.

Louis F. Fieser, *Phenanthren-1-carbonsäure*. Die Säure wurde zu Vergleichszwecken von der Phenanthren-1-sulfonsäure aus dargestellt. *Phenanthren-1-nitril*, $C_{15}H_9N$, aus phenanthren-1-sulfonsaurem K u. $K_2Fe(CN)_6$. Nadeln aus A., F. 128°. Gibt mit CrO_3 in Eg. *Phenanthrenchinon-1-nitril*, $C_{15}H_7O_2N$ (orange Nadeln aus Eg., F. 339°), mit alkoh. Alkali *Phenanthren-1-carbonsäureamid*, $C_{15}H_{11}ON$ (Tafeln aus Essigsäure, F. 284°). *Phenanthren-1-carbonsäure*, $C_{15}H_9O_2$, aus dem Amid u. alkoh. Alkali bei 160°; die Rk. ist auch nach mehrstdg. Erhitzen unvollständig. Nadeln aus A., F. 232—233°. *Methyl ester*, F. 57°. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4110. Okt. 1932. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.)

OSTERTAG.

Jogendra C. Bardhan und **Suresh C. Sengupta**, *Harzsäuren*. 1. Mitt. *Synthese von Phenanthrenkohlenwasserstoffen, die sich von der (+)-Pimarsäure ableiten, und ein neuer Weg zum Phenanthren*. RUZICKA u. Mitarbeiter (C. 1924. II. 2466 u. früher) haben bei der Anwendung der VESTERBERG-DIELSSCHEN Dehydrierungsmethode auf Harzsäuren Reten u. ein Dimethylphenanthren (Pimanthren) erhalten, ferner Methylpimanthren u. Methylreten, deren zusätzlichen Methylene aus den Carboxylen der (+)-Pimarsäure bzw. Abietinsäure stammen. Nur für Reten u. Pimanthren steht die Struktur fest (1-Methyl-7-isopropyl- bzw. 1,7-Dimethylphenanthren); die anderen beiden KW-stoffe sollen deren 4-Methylderivv. sein. — Vff. wenden für ihre synthet. Verss. eine neue Phenanthrensynthese an. Cyclohexan-2-carbonsäureester läßt sich in Form seines Enolats mit β -Phenäthylbromid umsetzen zu einem Ester, dessen Hydrolyse zu 2- β -Phenäthylcyclohexanon (I) führt. Aufeinanderfolgende Behandlung mit Na in feuchtem Ä. u. mit P_2O_5 lieferte (über den I entsprechenden sekundären Alkohol) 1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenanthren (II), das auch aus dem Diketoctahydrophenanthren von RABE (Ber. dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 1896) nach CLEMMENSEN erhalten werden konnte. Die Methode erinnert an die Darst. von Methylisopropylhexahydrofluoren aus Benzylmenthol u. P_2O_5 (WALLACH, LIEBIGS Ann. Chem. 305 [1899]. 261); die Octahydrophenanthrenpräparate, die von anderen Forschern beschrieben worden sind, waren sicher nicht einheitlich. H wird von Selen bei 280—340° glatt zu Phenanthren dehydriert. — Das ausgehend von 4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureester erhaltene 2-Methylphenanthren erwies sich ident. mit dem Prod. von HAWORTH (C. 1932. II. 536). — 2,5-Dimethylbenzylchlorid wurde über das Cyanid in 2,5-Dimethylphenyllessigester übergeführt, der sich zu β -(2,5-Dimethylphenyl)-

äthanol reduziert ließ. Das Bromid wurde wie oben mit Cyclohexanon-2-carbonsäureester umgesetzt. Da Ketonspaltung des Rk.-Prod. III nicht gelang, wurde es direkt zum korrespondierenden Oxyester reduziert u. dieser mit P_2O_5 zu IV cyclisiert. Dehydrierung führte nunmehr zu 1,4-Dimethylphenanthren unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxäthylgruppe. Dieselbe Modifikation läßt sich allgemein anwenden, wie in der obigen Phenanthrensynthese gezeigt werden konnte. — Weiterhin wurde noch aus β -(o-Methylphenyl)-äthylbromid u. 4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureester 1,7-Dimethylphenanthren hergestellt; es erwies sich als ident. mit Pimanthren. Das 1,4,7-Trimethylphenanthren — worüber später berichtet wird — ist jedoch nicht Methylpimanthren.

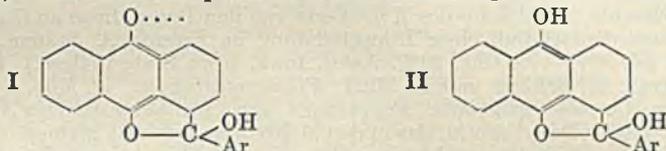


Versuche. 2-(β -Phenäthyl)-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, $C_{17}H_{22}O_3$. Aus dem Kaliumenolat des Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylesters in Bzl. mit β -Phenäthylbromid. Öl. Kp.₆ 184—185°. — 2- β -Phenäthylcyclohexanon, $C_{14}H_{18}O$ (I). Aus dem vorigen mit h. wss. Alkali. Kp.₆ 154°. Reinigung über das Semicarbazon, $C_{15}H_{21}ON_3$, aus A. Prismen, F. 179—180° (Zers.). — 2-(β -Phenäthyl)-cyclohexanol, $C_{14}H_{20}O$. Aus dem vorigen mit Na in feuchtem Ä. Kp.₆ 158—160°. Phenylurethan, $C_{21}H_{25}O_2N$, aus Methanol oder Bzn. Prismenbüschel, F. 115—116°. — 1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenanthren, $C_{14}H_{18}$ (H). Aus dem vorigen mit P_2O_5 im Vakuum bei 135—140°, dann 160—170°, oder aus Diketoctahydrophenanthren nach CLEMMENSEN. Kp.₃ 135°; $d^{25}_4 = 0,997\ 325$, $n^{25}_D = 1,548\ 575$. Verhält sich gegen Permanganat u. Brom gesätt. — 2- β -Phenyläthylcyclohexanol-2-carbonsäureäthylester, $C_{17}H_{22}O_3$. Aus dem Ketoester mit Na-Amalgam in feuchtem Ä. Kp.₃ 182—183°. Das bei der Behandlung mit P_2O_5 erhaltene Öl vom Kp.₄ 145—147° gibt bei der Dehydrierung ebenso wie II Phenanthren. — 2-(β -Phenäthyl)-4-methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, $C_{18}H_{24}O_3$. Darst. wie oben, aber aus 4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (KÖTZ u. MICHELS, LIEBIGS Ann. Chem. 348 [1906]. 95). Kp.₃ 175—178°. — 2-(β -Phenäthyl)-4-methylcyclohexanon, $C_{15}H_{20}O$. Kp.₃ 145—147°. Semicarbazon, $C_{16}H_{23}ON_3$, aus A. Prismen, F. 187° (Zers.). — 2-(β -Phenäthyl)-4-methylcyclohexanol, $C_{15}H_{22}O$. Kp.₆ 157—160°. — 2-Methyl-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthren, $C_{15}H_{20}$. Kp.₆ 137°. — 2-Methylphenanthren, $C_{15}H_{12}$. Aus Methanol Tafeln, F. 54—55°. Reinigung über das Pikrat, F. 117—118°, gelbe Nadeln. — 2,5-Dimethylbenzylchlorid, $C_9H_{11}Cl$. Aus p-Xylol, Chlorzink u. Formaldehyd mit HCl-Gas. Kp.₇ 85—86°. — 2,5-Dimethylbenzylcyanid, $C_{10}H_{11}N$. Aus dem vorigen mit KCN in wss. A. Kp.₆ 115—119°. — 2,5-Dimethylphenyllessigsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus dem vorigen mit alkoh. Schwefelsäure bei 130°. Kp.₄ 114°. — β -(2,5-Dimethylphenyl)-äthylalkohol, $C_{10}H_{14}O$. Aus dem vorigen nach BOUVEAULT u. BLANC. Kp.₅ 110—113°. — β -(2,5-Dimethylphenyl)-äthylbromid, $C_{10}H_{13}Br$. Aus dem vorigen mit 30%ig. HBr in Eg. Kp.₅ 104—106°. — 2-(β -2',5'-Dimethylphenyläthyl)-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{26}O_3$ (III). Darst. wie oben. Kp.₄ 192—194°. — 2-(β -2',5'-Dimethylphenyläthyl)-cyclohexanol-2-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{26}O_3$. Aus dem vorigen mit Na-Amalgam. Kp.₄ 195—198°. — 1,4-Dimethylphenanthren, $C_{16}H_{14}$. Aus dem vorigen mit P_2O_5 u. anschließender Selendehydrierung des erhaltenen Öls (Kp.₄ 170—174°) bei 300—320°. Aus Methanol Nadeln, F. 77°. Pikrat, $C_{22}H_{17}O_2N_3$, aus A. orangefarbene Nadeln, F. 155°. — 2-(β -o-Tolyläthyl)-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{26}O_3$. Aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylesterenolat u. β -o-Tolyläthylbromid [o-Tolyllessigester \rightarrow o-Tolyläthylalkohol (Kp.₅ 105—108°) \rightarrow o-Tolyläthylbromid (Kp.₂ 94—95°)]. Kp.₂ 185—187°. — 2-(β -o-Tolyläthyl)-4-methylcyclohexanol-2-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{26}O_3$. Aus dem vorigen wie oben. Kp.₃ 195—197°. — 1,7-Dimethylphenanthren (Pimanthren), $C_{16}H_{14}$. Aus dem vorigen mit P_2O_5 (Kp.₂ 175 bis 185°); Dehydrierung. Aus A. Tafeln, F. 86°. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 131—132°; ebenso Styphnat, F. 159° — wie die bekannten Abkömmlinge des Pimanthrens. (J. chem.

Soc. London 1932. 2520—26. Okt. Calcutta, Univ. College of Science and Technology. Presidency College.)

BERGMANN.

Louis F. Fieser und Wai Yun Young, *Eine potentiometrische Untersuchung der Scholl'schen Anthroxylradikale*. Die bei der Oxydation einwertiger Phenole primär entstehenden Oxylradikale sind gewöhnlich sehr instabil; auch die Phenanthroxyle sind insofern nicht stabil, als sie sich dimerisieren. Hingegen sind die Anthroxyle (I) von SCHOLL monomer, u. zwar wohl wegen der besonderen räumlichen Verhältnisse im Anthracenmol. Vff. wenden auf sie die potentiometr. Methode an, was dadurch ermöglicht wird, daß die Radikale mit ihren unmittelbaren Red.-Prodd. (II) reversible Oxydations-Reduktionssysteme mit charakterist. Normalpotential darstellen. — Bzgl. der Entstehung der Radikale wurde folgendes beobachtet: Wenn ein α -Aroylanthraquinon in alkoh. HCl katalyt. reduziert u. nach der Filtration sofort (in Stickstoffatmosphäre) elektrometr. mit p-Chinon titriert wurde, ergab sich eine Kurve, wie sie



für ein Anthraquinon-Anthrahydrochinonsystem charakterist. ist. Sie entspricht einer typ. 2 H-Oxydation, u. das Normalpotential 0,178 (für die Benzoylverb.) ist fast dasselbe wie das des Anthraquinons (0,154). Also werden bei der Hydrierung gleichzeitig zwei H-Atome aufgenommen. Nach einiger Zeit besteht die Titrationskurve deutlich aus zwei Stücken. Das erste hat wieder den Typ der 2 H-Oxydation u. in der Mitte ein Potential von 0,178; d. h. es ist einfach ein Teil des Aroylanthrahydrochinons aus der Lsg. verschwunden. Das zweite Stück entspricht der Aboxydation eines H-Atoms, u. das mittlere Normalpotential beträgt 0,361. Da die Menge an Oxydationslg., die für diesen zweiten Teil der Titration benötigt wurde, halb so groß war wie die Menge, welche dem zwischen der ersten u. zweiten Titration verschwundenen α -Aroylanthrahydrochinon entspricht, ergibt sich, daß diesem zweiten Teil der Kurve der Übergang II \rightarrow I entspricht, u. daß inzwischen die Umwandlung des Aroylanthrahydrochinons in II stattgefunden hat, offenbar unter dem katalyt. Einfluß der Säure. Die α -Benzoyl-, α -m-Xyloyl- u. α -p-Anisoylverb. haben mit 0,360, 0,361, 0,356 fast dasselbe Normalpotential. Größenordnungsmäßig ist das (wenig definierte) Normalpotential der SCHOLL'schen stickstoffhaltigen Radikale auch so groß. — Wenn man H als ein p-Alkoxyanthranol auffaßt, sollte sich sein Potential zu dem des Anthrahydrochinons verhalten wie das des p-Methoxyphenols (0,984) zu dem des Hydrochinons (0,715). Danach würde sich für das SCHOLL'sche System der Wert 0,423 berechnen, der mit dem gefundenen einigermaßen übereinstimmt. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4095—4100. Okt. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ. Converse Memorial Lab.)

BERGMANN.

D. F. Starr, Helen Bulbrook und R. M. Hixon, *Die Fähigkeit organischer Reste, sich an Bindungen zu beteiligen*. VI. Mitt. α -Substituierte Pyrroline und Pyrrolidine. (V. Mitt. vgl. C. 1932. I. 1372.) Die für die Unters. notwendigen α -substituierten Pyrroline wurden nach CLOKE (C. 1929. I. 3104; vgl. CRAIG, BALBROOK u. HIXON, C. 1931. II. 238) dargestellt, doch erwies sich ein Überschuß der GRIGNARD-Verb. als schädlich. Aus den α -substituierten Pyrrolinen wurden durch katalyt. Hydrierung die α -substituierten Pyrrolidine gewonnen: α -Phenylpyrrolin, $C_{10}H_{11}N$. Aus γ -Chlorbutyronitril u. der äquivalenten Menge Phenyl-MgBr. Kp.₁₈ 120—130°. Pikrat, F. 198°. — α -Benzylpyrrolin, $C_{11}H_{13}N$. Darst. analog. Kp.₃₅ 148—152°; Kp.₁₂ 110 bis 114°. Chloroaurat, F. 125°. Pikrat, aus A. F. 111—112°. — α -Äthylpyrrolin, $C_9H_{11}N$. Kp. 126°. Pikrat, F. 87°. — α -(p-Tolyl)-pyrrolin, $C_{11}H_{13}N$. F. 60—61°; Kp.₇ 125—132°. Pikrat, aus verd. A. F. 185—186°. Auch das Chloroaurat wurde dargestellt. — α -Cyclohexylpyrrolin, $C_{10}H_{15}N$. Kp.₂₃ 124—126°. Pikrat, aus A. F. 117°. — α -Benzylpyrrolidin, $C_{11}H_{15}N$. Aus α -Benzylpyrrolin durch Hydrierung mit Platinoxid-Platinschwarz in HCl-haltigem A. Kp.₁₈ 129—131°, Kp.₄₅ 150—153°. Pikrat, aus A. F. 136—137°. — α -(p-Tolyl)-pyrrolidin, $C_{11}H_{15}N$. Kp.₉ 128—130°; Kp.₂₄ 141—144°. Pikrat, aus A. F. 173°. Die von KATZENELLENBOGEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 3828) aus p-Tolylpyridazin erhaltene Verb. war kein α -(p-Tolyl)-pyrrolidin. — α -Cyclohexylpyrrolidin, $C_{10}H_{15}N$. Kp. 214—221°, Kp.₈ 84—87°. Chloroaurat, aus Bzl. F. 105—106°.

WIBAUT u. DE JONG (C. 1930. I. 2249) hatten nicht die richtige Verb. in Händen. — Nach der Methode von CAROTHERS, BICKFORD u. HURWITZ (C. 1928. I. 327) wurden die Dissoziationskonstanten von je drei Fraktionen der Basen bestimmt, die unter sich genügende Übereinstimmung der (elektrometr. ermittelten) Neutralisationsäquivalente zeigten. Es ergaben sich folgende Werte für $-\log K_B$ bei 25°: α -Äthylpyrrolin 6,09, α -Benzylpyrrolin 6,89, α -(p-Tolyl)-pyrrolin 6,41, α -Phenylpyrrolin 7,21, α -Cyclohexylpyrrolin 6,05, α -(p-Tolyl)-pyrrolidin 4,01, α -Benzylpyrrolidin 3,64, α -Cyclohexylpyrrolidin 3,21. Beim α -Benzylpyrrolin zeigten die Werte infolge einer Zers.-Rk. einen Gang; $-\log K_B$ ist wohl etwas zu klein. In Ggw. eines Äquivalents HCl war die Konstanz etwas besser, aber auch nicht befriedigend (vgl. LIPP u. WINMANN, LIEBIGS Ann. Chem. 409 [1915]. 79). — Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Natur der Reste R ist nach diesen Verss. dieselbe wie bei den Aminen R·CH₂·NH₂ u. RNH₂; sie geht offensichtlich auf eine inhärente Konstante der Substituenten R zurück. Der ziemlich konstante Abfall der $-\log K_B$ -Werte von den Pyrrolidinen zu den Pyrrolinen charakterisiert den Einfluß einer Doppelbindung im heterocycl. System. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3971—76. Okt. 1932. Ames, Iowa, Iowa State College.) BERGMANN.

P. Karrer, K. Schöpp und R. Morf, *Pflanzenfarbstoffe*. 42. Mitt. *Zur Kenntnis der isomeren Carotine und ihrer Beziehungen zum Wachstumsvitamin A*. (41. vgl. C. 1932. II. 2190.) Da α -Carotin, das in den Mohrrüben in relativ geringer Menge neben β -Carotin vorkommt, in organ. Lösungsm. etwas leichter l. ist, haben Vff. größere Mengen von Mutterlaugen, aus denen die Hauptmenge des Farbstoffs schon auskristallisiert war, auf α -Carotin verarbeitet, u. zwar durch Adsorption an Fasertonerde. Im unteren Teil des Chromatogramms fand sich ein Gemenge von viel α - u. wenig β -Carotin, das mit viel PAe. ausgewaschen u. durch neuerliche Adsorption getrennt werden konnte (α -Carotin unten, $\alpha + \beta$ -Carotin oben im Chromatogramm). Im obersten Teil des ersten Chromatogramms befand sich eine braungelbe Zone, die mit PAe. nicht, wohl aber mit 90%_{ig}. Methanol eluiert werden konnte. Überführung in PAe. gab ein gelbes Öl, dessen Farbstärke ca. 5% von der des Carotins betrug. Es besitzt in CS₂ zwei Absorptionsmaxima (482 u. 453 m μ , in Chlf. 436 u. 410 m μ), die kurzwelliger sind als die des Carotins, aber vielleicht noch durch Begleitstoffe verfälscht erscheinen. Es kommt offensichtlich in der Säule noch ein drittes, keine Wachstumswrkg. besitzendes Carotinoid vor, das vielleicht mit dem von VAN STOLK, GUILBERT u. RENAN (C. 1932. I. 3312) beobachteten Pigment ident. ist (Maxima in Toluol bei 428,4 u. 404,6 m μ). Es verhält sich bei der Verteilungsprobe zwischen Methanol u. PAe. wie die Carotinoid-KW-stoffe. — Vff. fanden an ihrem α -Carotin (aus CS₂-A. F. 172°) in Schwefelkohlenstoff noch um eine Einheit kurzwelligere Absorptionsmaxima (510, 476 m μ) als KUHN u. LEDERER (C. 1931. II. 590. 3214). Das sicher β -carotinfreie Präparat besaß jedoch nur die Drehung $[\alpha]_{641}^{24}$ +130°, enthielt also offenbar Racemform — so daß die opt. Drehung kein Maß für die α -Carotinmenge in einem Carotinpräparat ist. — Da alle vitamin-A-wirksamen Verbb. das Ionensystem enthalten [Vitamin A des Lebertrans, β -Carotin, Dihydro- β -carotin, Carotindijodid, α -Carotin (mit veränderter Lage der Doppelbindungen)], während das Ionensystem in den unwirksamen Carotinoiden unsubstituiert nicht vorkommt, ergibt sich seine Notwendigkeit für die Wachstumswrkg. Isocarotin von KUHN u. LEDERER (C. 1932. I. 3073) sollte danach einen besonderen Bau haben. Vff. erhielten die genannte Verb. nach besseren Reinigungsmethoden mit 11—12° höherem F. (192—193° statt 180—181°); aus Bzn. Blättern oder breite Nadeln von starkem, violettblauem Metallganz, ähnlich dem Isobixinmethylester u. Methylbixinester. Die Analyse stellte die Formel C₄₀H₅₀ sicher; Ozonabbau gab weder Geronsäure, noch Isogeronsäure (es liegt also der 1,1,3-Trimethylcyclohexanring mit gleicher Lage der Doppelbindung wie im α - oder β -Ionon nicht vor), hingegen etwas 1,1-Dimethylglutarsäure. Dieselbe Säure, sowie 1,1-Dimethylbernsteinsäure u. Spuren Bernsteinsäure (?) lieferte die Oxydation mit K-Permanganat in der Kälte, in der Hitze hingegen 4 Moll. Essigsäure. Oxydation mit CrO₃ gab 6 Moll. Essigsäure — alles Ergebnisse, die auch am Objekt des Carotins erzielt wurden. Im Gegensatz zu KUHN u. LEDERER fanden Vff., daß Isocarotin nur 12 Moll. Wasserstoff aufnimmt u. zu einem KW-stoff C₄₀H₃₀ führt. Bisher läßt sich über die Struktur des Isocarotins nur sagen, daß es mindestens einen Kohlenstoffring enthält; die an sich unwahrscheinliche Möglichkeit besteht, daß bei der Hydrierung Ringsprengung erfolgt. Die starke Farbvertiefung beim Übergang von Carotin in Isocarotin spricht dafür, daß letzteres eine Doppelbindung mehr enthält. Es wurden folgende Absorptionsmaxima beobachtet: in CS₂ 542, 503, 472 m μ , in Chlf. 518, 486 (? Im Orig. 586. D. Ref.) 455 m μ , in Hexan 502, 473,

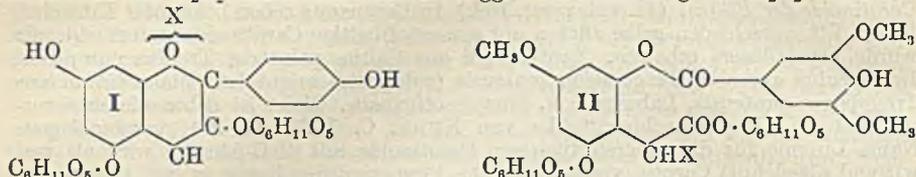
446 m μ , in A. 502, 473, 446 m μ . (Helv. chim. Acta 15. 1158—65. 1/10. 1932. Zürich, Univ.)

P. Karrer und **A. Nothafft**, *Pflanzenfarbstoffe*. 43. Mitt. *Zur Kenntnis der Carotinoide der Blüten*. (42. vgl. vorst. Ref.) In Ergänzung schon bekannter Tatsachen haben Vff. verschieden gelbe Blüten auf sauerstoffhaltige Carotinoide untersucht. Es wurde kristallisiert erhalten: Xanthophyll aus *Caltha palustris*, *Trollius europaeus*, *Ranunculus arvensis*, *Tragopogon pratensis* (subspecies *orientalis*), *Viola xanthina* aus *Tragopogon pratensis*, *Laburnum* u. *Sinapis officinalis*. Meist ist neben diesen sauerstoffhaltigen „Phytoxanthinen“ (der von KUHN, C. 1931. II. 251, vorgeschlagene Name *Luteine* für die sauerstoffhaltigen Carotinoide mit 40 C-Atomen wird als verwirrend abgelehnt) Carotin vorhanden. Die Phyttoxanthine liegen in den Blüten verestert vor. Lycopin wurde in den dunkelorangeen Blüten von *Dimorphoteca aurantiaca* gefunden, ebenso in den gelbten Varietäten von *Calendula* (ZECHMEISTER u. CHOLNOKY, C. 1932. II. 2667), nicht in den hellgelben. Aus *Senecio doricum* wurde Zeaxanthin isoliert, das hier zum erstenmal als Blütenpigment aufgefunden worden ist. Auch in manchen blauen, violetten u. roten Blüten kommen Carotinoide vor, so ließ sich in den violettblauen Wicken Lycopin spektroskop. nachweisen. (Im Original findet sich eine Zusammenstellung aller bisherigen Beobachtungen). — Vff. haben nach der Methode von KARRER u. ISHIKAWA (C. 1930. II. 1705. 3296) einige Zeaxanthinfettsäureester dargestellt; ihre FF. wie die der Xanthophyllester sinken mit zunehmender Größe der Säurekomponente: *Dipropionsäureester*, C₄₀H₅₄O₄, aus Bzl.-Methanol F. 142°, *Dibuttersäureester*, C₄₈H₆₈O₄, ebenso F. 132°, *Divaleriansäureester*, F. 125°, *Dicapronsäureester*, F. 117—118°, u. *Dicaprylsäureester*, F. 107°. (Helv. chim. Acta 15. 1195—1204. 1/10. 1932. Zürich, Univ.)

P. Karrer und **Ewald Tobler**, *Pflanzenfarbstoffe*. 44. Mitt. *Einige Beobachtungen über Umsetzungen des Gossypols*. (43. vgl. vorst. Ref.) Gossypol, der gelbe Farbstoff der Baumwollsamens (F. 199°), besitzt nach CLARK (C. 1929. II. 900 u. früher) die Formel C₃₀H₃₀O₈. Er ist kein Flavon. Die zuerst gelbe alkal. Lsg. wird nach kurzer Zeit infolge Autoxydation violett u. bleicht dann ganz aus, ein Effekt, dessen Ablauf durch H₂O₂ sehr beschleunigt werden kann. Ferrichlorid in A. färbt grün, auf Alkalizusatz rotbraun. Brom bromiert u. oxydiert; aber ebensowenig wie bei der Einw. von HCl konnten definierte Prodd. isoliert werden. Gossypol ist kein Glucosid; es bildet eine zur Reinigung sehr geeignete Mol.-Verb. mit Eg., u. verliert beim Schmelzen 2 H₂O: Anhydrogossypol. — Zwei Sauerstoffatome liegen als Carbonylgruppen vor (Dioxim, Dianil), sechs als OH; von letzteren sind zwei als Säuregruppen titerbar u. zwei lassen sich nach der Veresterung schwer regenerieren. 40%/ig. NaOH zerlegt in 2 Moll. HCOOH u. Apogossypol (C₂₈H₃₀O₆; sechs OH-Gruppen). Die Oxydation von Gossypol mit Permanganat führte schon CLARK außer zu einem Sirup zu Ameisensäure, Eg. u. Isobuttersäure, die von Hexaacetylgossypol zu „Tetraacetylgossypolon“, C₃₃H₃₀O₁₂. Vff. haben bei Abbauvvers. gleichfalls keine definitiven Ergebnisse erhalten. Mit o-Phenylendiamin erhielten sie ein *Chinoxalin*, aus Essigester-Methanol orangefarbenes, undeutlich kristallin. Pulver, F. 258° (ab 243° Sintern u. Schwarzfärbung), woraus auf Vorliegen eines o-Chinons geschlossen wird, mit Ozon unter bestimmten Bedingungen die *Gossypolsäure*, (C₁₂H₁₄O₄)_x, aus A., F. 241°, die sich in Alkalien oder Bicarbonat gelblich, in konz. H₂SO₄ reingelb löst, u. in A. mit FeCl₃ eine violette Farbrk. gibt (aromat. Oxyacbonsäure mit α -ständigem phenol. OH); sie reduziert ammoniakal. Silberlsg. Dem Mol.-Gew. nach ist x wahrscheinlich 2. Diazomethan bewirkt den Eintritt zweier Methylgruppen: *Methylgossypolsäuremethylester*, [C₁₂H₁₂O₂(OCH₃)₂]_x, aus A., F. 142°; daraus mit methylalkoh. KOH bei Zimmertemp. *Methylgossypolsäure*, (C₁₂H₁₃O₃·OCH₃)_x, aus verd. A., F. 225°. Neben Gossypolsäure liefert die Ozonisation Oxalsäure. — Gossypolsäure gibt mit Hydrazinhydrat in A. ein *Dihydrazon*, C₃₀H₃₄O₆N₄, aus Eg. rotes Pulver, F. ca. 285°. Natriumäthylat im Bombenrohr spaltet nur eine Hydrazongruppe u. führt zur Verb. C₃₀H₃₄O₆N₂, aus Ä.-Pae. carminrotes Pulver, das oberhalb 170° allmählich verkohlt, ohne zu schmelzen. (Helv. chim. Acta 15. 1204—12. 1/10. 1932. Zürich, Univ.)

P. Karrer und **G. de Meuron**, *Pflanzenfarbstoffe*. 45. Mitt. *Zur Konstitution der diglucosidischen Anthocyane*. (44. vgl. vorst. Ref.) Wie kürzlich gezeigt wurde, läßt sich die Stellung der Zuckerreste im Malvin auf Grund der Tatsache festlegen, daß im Malvon (durch Oxydation mit H₂O₂ zugänglich) der eine (esterartig gebundene) Glucose-rest bedeutend leichter abgespalten wird als der 3-ständige, nämlich schon mit verd. NH₃ oder mit Phenylhydrazin (Bldg. von Glucososazon). Außer beim Hirsutin konnten

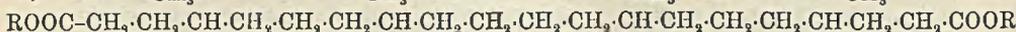
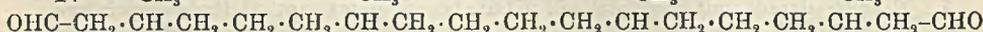
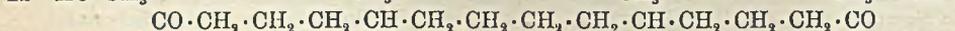
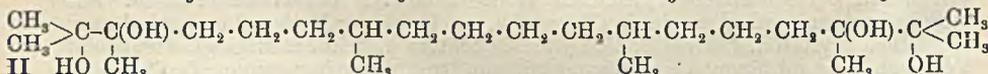
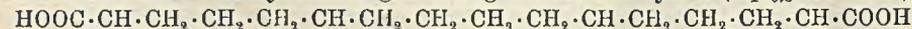
jedoch die dem Malvon entsprechenden Oxydationsprodd. nie isoliert werden. Vff. verzichten deshalb auf deren Isolierung, sondern behandeln die aus den wss. Lsgg. der Farbstoffe mit H_2O_2 erhaltenen farblosen Lsgg. nach Zerstörung von H_2O_2 durch Pt-



Schwarz direkt mit Phenylhydrazin, trennen das Osazon ab u. kochen die Mutterlauge mit verd. Salzsäure, wobei ein event. glucosid. gebundener Zuckerrest abgelöst wird u. wieder mit Phenylhydrazin identifiziert werden kann. Verss. an Salicin u. Amygdalin zeigten, daß glucosid. gebundene Zuckerreste durch H_2O_2 nicht abgelöst werden. Behandelt man die Oxydationsfl. nach dem Verdünnen mit viel A. mit gasförmigem NH_3 , so wird die esterartig gebundene Zuckergruppe u. der depsidähnlich gebundene arom. Säurerest zugleich abgespalten; sie bleiben im A. gel. u. können leicht bestimmt werden. Vff. konnten zeigen, daß Päonin, Cyanin u. Monardin (Salvinin) am Hydroxyl 3 Glucose enthalten, u. daß infolgedessen eine zweite Zuckergruppe in 5 oder 7 (wahrscheinlich 5) sitzt (vgl. ROBINSON, C. 1931. II. 3491). Die sich so ergebende Monardinformel (I) erklärt nicht die Existenz eines alkalilöslichen Methyläthers (KARRER u. WIDMER, C. 1928. II. 2470. 1929. I. 2192), der bei saurer Hydrolyse Pelargonidinmethyläther liefert. Da auch Hirsuton (II) mit Phenylhydrazin Glucosazon liefert, ist Hirsuton als Hirsutidin-3,5-diglucosid aufzufassen. Beim Perhydrolytabbau von Violanin entstand nicht Glucose- oder Rhamnoseosazon, sondern das Osazon eines Polysaccharids. Doch scheint Violanin nicht einheitlich zu sein. (Helv. chim. Acta 15. 1212—17. 1/10. 1932. Zürich, Univ.)

BERGMANN.

P. Karrer, P. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll und T. Takahashi, *Konstitution des Safranfarbstoffs Crocetin, Synthese des Perhydrobixinäthylesters und Perhydrocrocetins*. (Vorl. Mitt.) Vff. haben das Perhydrocrocetin (I) durch Bromierung der beiden α Stellen, Hydrolyse der C-Br-Gruppen zu C-OH, Umsetzung mit Methyl-MgJ zu II u. Oxydation mit Bleitetraacetat zu dem Diketone III abgebaut, das sicher keine Aldehydgruppen enthält (Kp._{0,2} 135—138°; Disemicarbazon F. 168°). Crocetin enthält also in beiden α -Stellungen Methyl u. ist wie Lycopin u. β -Carotin symm. gebaut (IV); das Tetrahydrocrocetin gab bei der Oxydation Methylbernsteinsäure, keine Bernsteinsäure. — Perhydrobixin gab analog einen Dialdehyd V (Kp._{0,3} 185—190°),



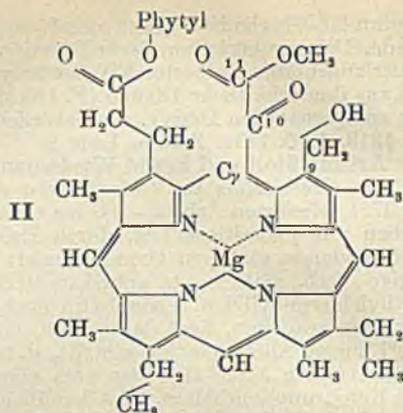
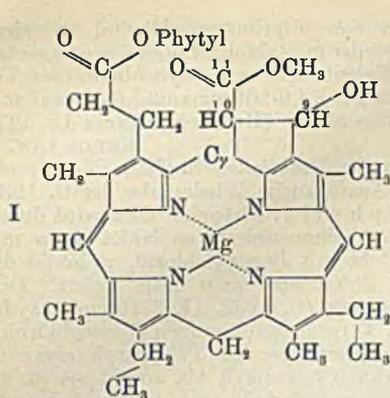
der sich zu entsprechenden Dicarbonsäure oxydieren ließ (Kp._{0,1} 220°). Oxydation von Tetrahydrobixin gab Bernsteinsäure, keine Methylbernsteinsäure. Daß auch Bixin symm. Bau besitzt, bewies die Totalsynthese des Perhydrobixinesters (VI) u. Perhydrocrocetins: Aus Trimethylenbromid u. 2 Moll. Na-Malonester wurde in üblicher Weise

Heptan-2,6-dicarbonsäureester erhalten, der zu dem diprimären Alkohol reduziert wurde. Das zugehörige zweifache Bromid wurde wieder mit 2 Moll. Malonester umgesetzt u. der zugehörige Halbester VII elektrolysiert. Es entstand so Perhydrobixinester VI; das aus ihm erhaltliche Diamid (f. 110,5°) u. das Bis-2,4,6-tribromanilid (83°) war mit den entsprechenden Derivv. des natürlichen Bixins ident. (Helv. chim. Acta 15. 1218 bis 1219. 1/10. 1932. Zürich, Univ.)

BERGMANN.

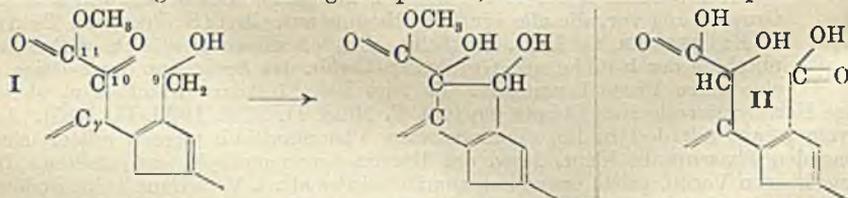
Arthur Stoll und Erwin Wiedemann, *Über den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1932 II. 3721 referierten Arbeit. — **Über Chlorophyll a**: Phäophorbid a wird durch Stehen mit jodbaltigem Eg. durch Dehydrierung allomerisiert; es bildet dann mit Hydroxylamin glatt ein Oxim, reagiert aber nicht mit Benzoylchlorid, während die native Verb. glatt einen wohlcharakterisierten Ester, aber kein Oxim liefert. Daß Methylchlorophyllid u. Phäophytin nach H. FISCHER (C. 1932. II. 3719) mit Hydroxylamin reagieren, liegt daran, daß unter den Versuchsbedingungen (Einschlußrohr, 120°) zuerst Allomerisation eintritt, d. h. Dehydrierung an C₉. Phäoporphyrene a u. Phylloerythrin leiten sich also vom allomerisierten Chlorophyll ab, soweit sie an C₉ eine Ketogruppe enthalten. Das dem Phäophorbid a zugrundeliegende, noch unbekannte „Protophäoporphyrin a“, das mit Phäoporphyrin a₆ spektroskop. identisch sein mußte, war erwartungsgemäß nur unter sehr schonenden Bedingungen mit Eg.-HJ erhältlich. Es tritt zuerst Red., dann durch das Jod sowohl Dehydrierung des Kernes (Protophäoporphyrin bldg.), als auch Dehydrierung an C₉ (Phäoporphyrin bldg.) ein. Das Protophäoporphyrin a, das die erwarteten Eigg. besitzt, ist sehr autoxydabel, u. geht unter Verlust der Phase leicht in Phäoporphyrin a₆ über, das ein Oxim zu bilden vermag. Protophäoporphyrin a geht durch die Phasenprobe (Aufspaltung des isocycl. Fünfringes) in Chloroporphyrin e₆ über. Es ließ sich auch im Phäophorbid a ohne Verseifung des Methylrestersystems mit Alkalien Allomerisation (zu einem Chlorinderiv.) erreichen. Alkal. bleiben also die dem Kerngerüst zugehörigen H-Atome, die die Chlorinnatur bedingen; es tritt nur Dehydrierung an C₉ u. hydratisierende Ring-spaltung des β-Ketosäureesters ein — mit oder ohne gleichzeitige Verseifung der Methyl-estergruppe an C₁₁. Sauer dagegen werden die „Chlorin“-H-Atome entfernt; das entstehende Protophäoporphyrin a geht aber leicht durch Dehydrierung in Phäoporphyrin a₆ über. All das erklärt Formel I für Chlorophyll a. — **Über Chlorophyll b**: Phäophorbid b gibt in der Kälte sowohl ein Benzoylderiv., wie ein Oxim, die beide eine leuchtend orangefelbe Phase zeigen; es enthält also neben der für die Phasenprobe notwendigen alkoh. Gruppe ein Carbonyl (das nicht unbedingt das von CONANT, C. 1932. I. 1247, mit Semicarbazid erfaßte sein muß, weil bei dessen Verss. Allomerisation nicht ausgeschlossen war). Das der Komponente a des Chlorophylls fehlende sechste O-Atom bedingt ihre Rhodinatur. Sein Ersatz durch =NOH macht die Komponente b der Komponente a ähnlicher. Bei b liegt die nebenst. Gruppierung vor, die alle synthet. Rhodine enthalten (H. FISCHER, TREIBS u. HELBERGER, C. 1928. II. 2726). Diese Auffassung erklärt, daß Phäophorbide der b-Reihe mit GRIGNARD-Verbb. das Spektrum der a-Reihe u. eine gelbe Phase bekommen. Es tritt Bldg. tertiärer Alkohole u. gleichzeitige Kernhydrierung zum Chlorin ein (vgl. C. 1928. II. 2722. 1929. II. 1686). Aus nativem u. aus mit Jod in Eg. allomerisiertem Phäophorbid b wurden mittels einer schonenden Phasenprobe ident. Lsgg. des Rhodin-g-monomethylesters erhalten. Die allomerisierten Verbb. geben erwartungsgemäß bei der alk. Verseifung keine anderen Prodd., als die nativen Materialien. Mit Eg.-HJ gibt Phäophorbid b das bis auf den ersten roten Streifen mit Protophäoporphyrin a ident. Protophäoporphyrin b. Es gibt, wie das entsprechende Porphyrin der a-Reihe, eine gelbe Phasenprobe, u. reagiert nicht ohne weiteres mit Hydroxylamin. Vff. nehmen an, daß unter Wanderung eines H-Atoms von C₉ nach C₁₀ der für die a-Komponente charakterist. isocycl. Ring aufgespalten wird, wobei an C₁₀ ein OH sich ausbildet. Analog ist die Bldg. von Phäoporphyrin a₆ aus Chloroporphyrin e₆ in Eg. (C. 1931. II. 3494). Wie Protophäoporphyrin a mit Alkalien über Phäoporphyrin a₆ in Chloroporphyrin e₆ übergeführt wird, gibt Protophäoporphyrin b ein neues Porphyrin, dessen Spektrum gegen das des Chloroporphyrens e₆ etwas nach Rot verschoben ist u. das eine Rhodoporphyrin-γ-glykolsäure sein sollte („Rhodinporphyrin g₇“). — Erwartungsgemäß ließ sich in der b-Reihe durch Red. die bei der Allomerisation gebildete Aldehydgruppe wieder zur primären Alkoholgruppe des Phäophorbids b reduzieren u. damit die rote Phase wieder herstellen, was bisher bei keinem Chlorophyllderiv. möglich war. Diese Reversibilität spielt vielleicht bei





der Kohlensäureassimilation eine Rolle. Für Chlorophyll b ergibt sich Formel II. — Vff. diskutieren noch das Auftreten der braunen Phase bei der Alkalibehandlung nativen Chlorophylls. Es wird angenommen, daß die primäre Rk. an C_9 erfolgt, worauf eine Verschiebung des ganzen Systems konjugierter Doppelbindungen erfolgt. Weiterhin bildet sich an C_9 die Carbonylgruppierung aus, u. das ursprüngliche System der Doppelbindungen regeneriert sich, weswegen auch die Spektren nativen u. allomerisierten Chlorophylls ident. erscheinen. Da die Phäophorbide dieselbe braune Phase haben wie die Chlorophyllide, müssen bei letzteren vorübergehend die die grüne Farbe bedingenden Partialvalenzbindungen des Magnesiums gel. werden. (Helv. chim. Acta 15. 1128—36. 1/10. 1932. Basel, Chem. Fabrik vorm. SANDOZ.) BERGMANN.

Arthur Stoll und Erwin Wiedemann, *Über die Konstitution des Chlorophylls und die Bildung der ihm zugrunde liegenden Dicarbonsäuren*. 2. vorl. Mitt. (1. vorl. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorangehenden Mitt. aufgestellten Formeln für Chlorophyll a u. b haben zu einer Reihe experimentell prüfbarer Folgerungen geführt, die sämtlich den angegebenen Formeln entsprachen. Die an dem labilen Hydroxyl in C_9 benzylierten Phäophorbide besitzen erwartungsgemäß erhöhte Stabilität gegenüber dehydrierenden Mitteln wie Jod in A., das auch in 24 Stdn. ohne Einw. auf Benzoylphäophorbid a blieb. Das Oxim von Phäophorbid b, das an C_{10} an Stelle des doppelt gebundenen Sauerstoffs die Gruppe $C=NOH$ trägt, läßt sich mit Magnesium nicht wie Phäophorbid b (unter Bldg. einer tertiären Alkoholgruppe) in ein Deriv. der a-Reihe verwandeln. Es gibt zwar ein Mg-Komplexsalz, das charakterist. Absorption besitzt,

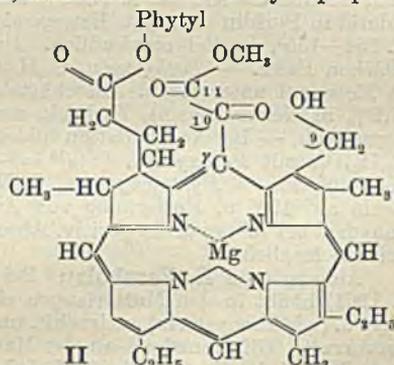
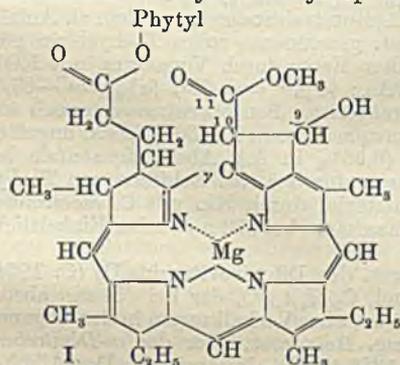


u. in A. sich grün mit dunkelroter Fluorescenz löst. Behandeln mit verd. Säure liefert aber die olivgrüne Farbe u. das Spektrum des Phäophorbid-b-oxims zurück. Da beim Übergang von Phäophorbid b in Rhodin g beim alkäl. Abbau an C_{10} sich nichts ändert (vgl. vorst. Ref.), ist verständlich, daß Rhodin g glatt ein olivgrünes Oxim bildet, dessen Spektrum dem des Phäophorbid-b-oxims ähnlich ist (vgl. das Semicarbazon des Rhodin-g-trimethylesters, CONANT, C. 1932. I. 1247). Die Annahme, daß bei dem sauren Abbau von Phäophorbid b mit Eg.-HJ die Rk. I abläuft, ist dadurch gestützt, daß Protophäoporphyrin b ein Porphyrin (kein Rhodin) ist, eine gelbe Phase gibt, gegen Hydroxylamin resistent u. spektroskop. mit Protophäoporphyrin a bis auf den ersten roten Streifen ident. ist. Es hat vor letzterem nur das voraus, daß an C_{10} ein OH statt eines Wasserstoffatoms sitzt. Die Phasenprobe führt Protophäoporphyrin b in Rhodinporphyrin g_7 über, das mit Phäoporphyrin a_7 spektroskop. ident. ist. Es hat die Formel II, während die γ -Glyoxylsäureformel von H. FISCHER (C. 1931. II. 3494.

1932. II. 3719) die Resistenz gegen Hydroxylamin unerklärt läßt u. exakt auf Rhodin g stimmt. Rhodinporphyrin g₇ u. Phäoporphyrin a₇ sind ident. u. ein gemeinsames Abbauglied der a- u. b-Reihe. (Der Name Rhodinporphyrin wird klarheitshalber statt des gelegentlich verwendeten Rhodoporphyrins benutzt.) Nach den früher mitgeteilten Beobachtungen über den Allomerisationsvorgang war zu erwarten, daß durch Zusatz eines Reduktionsmittels die Dehydrierung an C₉ bei der alkal. Verseifung u. damit die Allomerisation verhindert werden könnte. Das ist in der Tat sowohl bei Phäophorbid a wie b der Fall, wenn man der methyalkoh. Lauge etwas Na-Hydrosulfit zugesetzt. Es tritt nur Verseifung der Estergruppen ein. So gelang es, die dem Chlorophyll a u. b zugrundeliegenden Alkoholdicarbonsäuren Norphäophorbid a u. Norphäophorbid b darzustellen (positive gelbe bzw. rote Phase, Spektren wie Phäophorbid a u. b, Salzsäurezahl 9 bzw. 13). Bei der Phasenprobe liefern sie Chlorin e bzw. Rhodin g. (Helv. chim. Acta 15. 1280—85. 1/10. 1932. Basel, Chem. Fabrik vorm. SANDOZ.)

BERGMANN.

Arthur Stoll und Erwin Wiedemann, Über die Kernstruktur des Chlorophylls und seine katalytische Hydrierung. Die bisherigen Verss. der Vff. beschränkten sich vor allem auf die Atomgruppierung in der Umgebung von C₉ u. C₁₀ des Chlorophylls, die bei den synthet. Präparaten bisher noch nicht hergestellt worden ist. Die Unters. der katalyt. Hydrierung führt zu einer neuen Formel für Chlorophyll b (2 H Atome reicher), die die Formulierung von a u. b noch ähnlicher macht. Man erhält aus den Phäophorbiden zuerst krystallin. Hydrophäophorbide, dann fast farblose Perhydroporphine,



die an der Luft schnell zu Porphyrinen dehydriert werden. Da so aus Phäophorbid a glatte Protophäoporphyrin a entsteht, sind offenbar nur die Doppelbindungen des Porphinsystems hydriert worden. Die steigende Hydrierung von Doppelbindungen erkennt man im Spektrum der a- u. b-Reihe in gleicher Weise. Farbe u. Spektrum sind durch Konjugation von Doppelbindungen bedingt, von denen die bekannten Porphyrine zwei mehr als notwendig besitzen; beim Übergang von Porphyrinen zu Phäophorbiden bzw. zu Hydrophäophorbiden verschwindet die eine bzw. die zweite dieser Doppelbindungen. Weitergehende Hydrierung unterbricht die Konjugation u. läßt Farbe u. Porphinspektrum verschwinden. Nach Formel I unterscheidet sich Chlorophyll a von b (II) durch Mindergeh. eines O u. Ringbindung zwischen C₉ u. C₁₀. Möglicherweise entsteht der isocycl. Ring in a erst bei der Isolierung aus dem Blatt unter Wasserabspaltung, so daß Dehydrierung u. Wiederbldg. der „Phase“ bei beiden Komponenten gleich wären. Chlorophyll kann nicht nur an C₉, sondern auch im Kern H₂ (reversibel) aufnehmen, ohne das Spektrum wesentlich zu ändern. Vielleicht bilden sich im Assimilationsprozeß solche labilen H-reicheren Formen des Chlorophylls ständig u. werden zur Red. der an Magnesium gebundenen Kohlensäure verwendet. (Naturwiss. 20. 791—92. 21/10. 1932. Basel, Wiss. Lab. d. Chem. Fabrik vorm. SANDOZ.) BERGMANN.

A. Windaus, F. v. Werder und A. Lüttringhaus, Über das Tachysterin. Aus bestrahltem Ergosterin läßt sich das Tachysterin durch Rk. mit Citraconsäureanhydrid abtrennen; das Additionsprod. wird durch Acetanhydrid in das krystallisierte Tachysterylacetatcitraconsäureanhydrid überführt, das bei Hochvakuumdest. in die Komponenten zerfällt. Tachysterin läßt sich über den Dinitrotoluylsäureester ganz rein (aber nicht krystallisiert) gewinnen. Es hat eine hohe Absorptionsbande bei 280 m μ u. ist sehr sauerstoffempfindlich. 2 Doppelbindungen sind konjugiert, die dritte liegt

wie im Ergosterin in der Seitenkette zwischen C_{22} u. C_{23} . Tachysterin ist ohne antirachit. Wrkg., geht aber bei Bestrahlung mit unfiltriertem Mg-Funkenslicht in Vitamin D_2 , bei längerer Bestrahlung in die Suprasterine I u. II über. Da Lumisterin (C. 1932. I. 1923) bei Bestrahlung in Tachysterin u. Vitamin D_2 übergeht u. rückläufige Verwandlung nicht beobachtet wurde, ergibt sich die photochem. Reihe: Ergosterin \rightarrow Lumisterin \rightarrow Tachysterin \rightarrow Vitamin D_2 \rightarrow Suprasterine. Licht über 284 μ begünstigt die Ausbeute an Lumisterin, Licht unter 284 μ die Ausbeute an Tachysterin. Tachysterin hat wahrscheinlich eine unbekannte Vorstufe, aus der es in Dunkelrk. entsteht, da seine Absorptionsbande bei 280 μ in Bestrahlungsprod. beim Altern höher wird. Tachysterin zeigt in hohen Dosen ähnliche tox. Wrkgg. wie Vitamin D_2 ; Giftgrenzdosis an der Maus: 0,1—0,2 mg. Auch durch Erhitzen auf 190° dargestelltes „Pyrotachysterin“ u. durch Einw. von Na + A. erhaltene Prodd. mit Absorptionsbande bei 250 μ haben diese tox. Wrkg.

Versuche. *Tachysterylacetatcitraconsäureanhydrid*, $C_{35}H_{50}O_5$, aus *Tachysterincitraconsäure* (C. 1932. I. 1261) durch Erwärmen mit Acetanhydrid; aus verd. Eg. Nadeln, F. 161—162°, $[\alpha]_D^{20} = +75,2^\circ$ in Chlf. Keine Farbrk. nach LIEBERMANN u. nach ROSENHEIM. — Gibt bei Dest. bei 165—190° u. 0,001 mm (Vorlauf Citraconsäureanhydrid) *Tachysterylacetat*, das nach Verseifung mit KOH in A. rohes *Tachysterin* liefert. — *Tachysteryl-3,5-dinitro-4-methyl-1-benzoat*, $C_{36}H_{48}O_6N_2$. Mit Mg-Funkenslicht bestrahltes Ergosterin (Umwandlung 80%, ergosterinfrei) wird mit dem Säurechlorid in Pyridin verestert, Estergemisch aus Aceton fraktioniert; aus dem sl. Anteil; F. 154—155°, ist lichtempfindlich. Durch Dest. gewonnenes rohes Tachysterin gibt gleichen Ester. — *Tachysterin*, $C_{22}H_{44}O$, aus dem Ester durch Verseifung mit KOH in Methanol unter N_2 u. Ausschütteln mit PAe.; $[\alpha]_D^{18} = -70^\circ$, $[\alpha]_{5461} = -86,5^\circ$ (1,2% in Normalbenzin), Farbrk. wenig charakterist. Benzopersäureverbrauch abnorm hoch. — Bei Autoxydation bildet sich amorphes Prod., F. 130° (Zers.), ungefähr $C_{28}H_{44}O_7$, mit Peroxydrk., $[\alpha]_D^{19} = -100,6^\circ$ (0,56% in Ä.), Absorptionsbande bei 255—260 μ . — *Pyrotachysterin*, $C_{28}H_{44}O$, Darst. durch 6-st. Erhitzen von Tachysterin auf 190° u. Entfernung von Ausgangsmaterial durch Rk. mit Citraconsäureanhydrid bei 75°; es dreht positiv, Absorptionsmaximum bei 289 μ ; seine Einheitlichkeit ist fraglich.

Anhang (von E. Fernholz): Bei der Darst. des Dihydrovitamins D_2 (C. 1932. I. 1261) bleibt in den Mutterlaugen ein Alkohol, $C_{28}H_{44}(48)O$, der bei 254 μ absorbiert u. (wie Tachysterin) antirachit. unwirksam ist, aber Verkalkungen in den Organen hervorruft. Giftgrenzdosis an der Maus: 0,1 mg. Reindarst. über das *m-Dinitrobenzoat*, $C_{35}H_{46}(48)O_2N_2$, F. 164—165°, $[\alpha]_D^{18} = +138^\circ$ (0,58% in Aceton). Der Alkohol hat wahrscheinlich 3F (Benzopersäure), ist also offenbar ein Isomeres u. kein Hydrierungsprod. des Vitamin D_2 . — *Dihydrovitamin D_2 -m-dinitrobenzoat*, $C_{35}H_{48}O_6N_2$, F. 95°, $[\alpha]_D^{16} = +32,2^\circ$ (0,62% in Chlf.). (LIEBIGS Ann. Chem. 499. 188—200. 15/11. 1932. Göttingen, Univ. u. Darmstadt, Forschungsab. d. Fa. E. MERCK.) LÜTTRINGHAUS.

Hubert Bradford Vickery und Agnes Shore, *Die basischen Aminosäuren aus kristallisiertem Eieralbumin*. Nach COHN (Ergebn. Physiol. 33 [1931]. 781) können das Säure- u. Basenbindungsvermögen von Proteinen erklärt werden auf Grund ihres Geh. an dreiwertigen Aminosäuren (bas. Kerne enthaltende Aminosäuren u. Aminodicarbonsäuren). Vff. fanden an zwei Präparaten von kristallisiertem Eieralbumin drei Analysen 1,43; 1,25; 1,48% Histidin, 5,30; 5,31; 5,56% Arginin u. 4,97; 4,69; 4,78% Lysin. Die Werte von CALVERY (C. 1932. I. 2475) für Histidin u. Lysin beruhen auf einem Fehler. Die Analysenmethode war die von VICKERY u. BLOCK (C. 1932. I. 696) bzw. VICKERY u. LEAVENWORTH (C. 1928. II. 172. 1929. II. 3167). Wenn das Mol. des Eieralbumins das Mol.-Gew. 34000 besitzt (COHN, HENDRY u. PRENTISS, C. 1925. II. 1168; SVEDBERG u. NICHOLS, C. 1927. I. 1924), so besagen die Zahlen, daß es pro Mol. 3 Histidinreste, 11 Argininreste u. 12 Lysinreste enthält. (Biochemical J. 26. 1101—06. 1932. New Haven, Connecticut, Agricultural Experiment Station.) BERG.

James Bryant Conant, *Equilibria and rates of some organic reactions*. New York: Columbia Univ. Press 1932. (27 S.) 8°. pap. 50 c.

[russ.] M. S. Peschekerow, *Prakt. Arbeiten über organ. Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der Chemie der Terpene*. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (80 S.) Rbl. 1.50.
John Lionel Simonsen, *The terpenes; v. 2, The dicyclic terpenes, sesquiterpenes and their derivatives*. New York: Macmillan 1932. (638 S.) 8°. \$ 7.

E. Biochemie.

Frederick Smith und Macdonald Dick, *Der Einfluß der Plasmakolloide auf den Gradienten der Capillarpermeabilität*. In Fortführung der Arbeit von ROUS, GILDING u. SMITH (J. exp. Medicine 51 [1930]. 807) untersuchen Vff. die Beeinflußbarkeit des Gradienten der Capillarpermeabilität durch das Studium der Verteilung von *Chicago-blau G B* in dem Muskel von Kaninchen. Sie stellen fest, daß Änderung der osmot. Bedingungen, z. B. Injektion einer hyperton. Dextroselsg., die Geschwindigkeit des Überganges des Farbstoffes aus dem Blut in die Gewebe nicht beeinflusst, also den Gradienten der Capillarpermeabilität nicht ändert. Hingegen bewirkt eine Steigerung des Proteingeh. durch Injektion von artgleichem Plasma oder Serumkonzentrat (durch Ultrafiltration in einem eigens dazu konstruierten App. gewonnen) eine Herabsetzung des Gradienten der Capillarpermeabilität u. eine Verminderung des Proteingeh. (Aderlaß u. Ersatz des Blutverlusts durch Ultrafiltrat) eine Erhöhung des Gradienten. Dieser Effekt ist so zu erklären, daß ein großer Teil des Farbstoffes von den Proteinen adsorbiert wird u. dadurch langsamer in die Gewebe gelangt. (J. exp. Medicine 56. 371—389. 1/9. 1932. Lab. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res.) L. ENGEL.

William B. Wendel, *Die Rolle von Methämoglobin bei der Methylenblaukatalyse der Milchsäureoxydation*. Vff. hatte früher festgestellt (J. biol. Chemistry 92 [1931]. XLVII), daß HCN die Oxydation von Milchsäure (I) durch *Hundeerythrocyten* in Ggw. von *Methylenblau* (Mb.) nicht hemmt, sondern vielmehr beschleunigt. — Neue Vers. sprechen dafür, daß *Methämoglobin* (II) für die I-Oxydation in diesem System nicht wesentlich ist: 1. HCN-Konz., die die I-Oxydation durch Mb.-haltige Zellen beschleunigen, hemmen teilweise diese Oxydation durch Zellen, die II aber kein Mb. enthalten. 2. Zellen, die vorher mit Mb. u. HCN behandelt wurden, bis das gesamte Hämoglobin in Cyanmethämoglobin (III) übergeführt war, oxydieren in vollständig gefüllten Flaschen nur so viel I, als dem gel. O₂ u. Mb. entspricht. III wirkt also nicht oxydierend auf I. In Ggw. von O₂ oxydieren jedoch solche Zellen I sehr schnell, ein Zeichen, daß Mb.-Katalyse eintritt, wenn II inaktiv ist. — Die folgenden Beobachtungen deuten darauf, daß die beschleunigende Wrkg. von HCN nicht irgendeine Phase des O₂-aktivierenden Mechanismus betrifft, sondern daß sie wahrscheinlich auf Vereinigung von HCN mit dem Oxydationsprod. [*Brenztraubensäure* (IV)] zurückzuführen ist: 1. Die beschleunigende Wrkg. von HCN ist zu vernachlässigen, wenn die Mb.-Konz. geringer ist als für die maximale Geschwindigkeit der I-Oxydation nötig ist. 2. HCN beschleunigt nur dann die Oxydation, wenn die zugesetzte Menge größer ist, als die Quantität, die verbraucht wird durch Bindung an II, das entsteht durch Einw. von Mb. auf Hämoglobin. Mit zunehmenden Konz. über diesen Minimalwert hinaus (ca. 0,01-mol.) steigt die Beschleunigung bis zu 0,06-mol., um sich bei weiterer Konz.-Steigerung (bis 0,1-mol.) nicht weiter zu verändern. 3. HCN verbindet sich unter den Versuchsbedingungen mit IV, wahrscheinlich unter Cyanhydrinbildung. 4. *Semicarbacid*, das sich auch mit IV verbindet, beschleunigt die Oxydation ähnlich wie HCN. (J. biol. Chemistry 97. Nr. 1. LXXV—LXXVI. Juli 1932. Washington, Lab. of Biological Chemistry, St. Louis, Univ. School of Medicine.) KOBEL.

Leonor Michaelis, *Oxydations-Reductions-Potentiale mit bes. Berücks. ihrer physiol. Bedeutung*. 2. Aufl. Berlin: J. Springer 1933. (XI, 259 S.) 8°. — Michaelis: Wasserstoffionenkonzentration. Tl. 2 — Monographien aus d. Gesamtgebiet d. Physiologie d. Pflanzen u. d. Tiere. Bd. 17. M. 18.—; Lw. M. 19.60.

[russ.] **Jakow Iwanowitsch Michajlenko**, *Tabelle der Oxydoreduktionspotentiale u. die daraus sich ergebenden Schlußfolgerungen*. Leningrad: Kubutsch-Verlag 1932. (80 S.) Rbl. 1.50

E₁. Enzymchemie.

Max Bergmann, *Neue Synthesen und Enzymversuche im Eiweißgebiet*. Vortrag. — So wie nur bei den N-Acetylverb. von opt.-akt. Aminosäuren, nicht aber bei den Chloracetyl- u. Carbobenzoxzyderiv. die Möglichkeit besteht, durch Einw. von etwas Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temp. (über die Enolstufe) Racemisierung herbeizuführen, ist auch zu erwarten, daß die Eigg. echter Peptide u. Proteine von der Natur u. Reihenfolge der beteiligten Aminosäuren abhängen. — Die Beobachtung, daß Chloracetyllalanin mit mehr Acetanhydrid Acetyldehydroalanin (I) liefert, also eine Verb., die der Hydrolyse in Brenztraubensäure leicht zugänglich ist, ist ein Modell für die Aktivierung der Aminosäuren zur Dehydrierung mittels Einbaus in ein Peptidsystem. Auch gewisse Derivv. des Serins von Peptidcharakter lassen sich leicht in I überführen,

nahme u. Abtötung des Enzyms liegen. — Die mit dieser Methode ermittelte Beziehung zwischen Substratkonz. u. Reaktionsgeschwindigkeit, welche von großer theoret. Bedeutung ist, steht in Übereinstimmung mit der von MICHAELIS vorausgesagten Beziehung: $v = V_{\infty} a / (a + K_s)$, worin $a = \text{mol. Konz. der Stärke}$, $v = \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$, $V_{\infty} = \text{maximale, zur vollständigen Bindung des Enzyms an Stärke ausreichende Substratkonz. u. } K_s = (k_2 + k_3) / k_1 \text{ ist. Als beste Werte werden } V_{\infty} = 0,478 \text{ u. } K_s = 0,077 \text{ errechnet, so daß die MICHAELIS-Gleichung lautet: } v = 0,478 a / (a + 0,077)$. Für ein anderes Gerstenmalz wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei Stärkekonz. von 0,0328—0,820%, $p_H = 4,70$ —4,72, gefunden: $v = 0,554 \cdot a / (a + 0,079)$. — Die Angaben von EADIE (C. 1927. I. 904), daß bei kleinen Stärkekonz. eine Einw. der Amylase nicht stattfindet, wurden dahin aufgeklärt, daß die von EADIE verwendete Methode für Zuckerbest. (SHAFFER-HARTMANN) nicht empfindlich genug ist, um die kleinsten Mengen Zucker zu erfassen. Mit der Methode von HAGEDORN-JENSEN konnte Amylasewrkg. auch noch bei einer Substratkonz. von 0,005% nachgewiesen werden u. der Verlauf der Rk. bis zum n. Stillstand der Stärkespaltung (75%), der theoret. Spaltung) verfolgt werden. — Die Anfangsgeschwindigkeit der Stärkespaltung ist im Gebiet von $v = 0,022$ bis $v = 1,35$ der Enzymkonz. proportional. — Als Enzymmaterial diente Gerstengrünmalz (Blattkeime = $1/2$ — $3/4$ Kornlänge), das mit 0,1% ig. Essigsäure extrahiert wurde; aus diesem Extrakt wurde durch Fällen mit 70% A. (95% ig.) ein Trockenpräparat erhalten. (Biochemical J. 26. 1406 bis 1421. 1932. Cambridge, Botany School.) HESSE.

Edmund Marcell Mystkowski, *Einfluß von Guanidin und seinen Derivaten auf die Wirkung der Amylase*. Die Spaltung von l. Stärke u. von Glykogen durch Diastase (MERCK) u. durch Speichelamylase wird durch Ggw. von Guanidin u. Kreatin verzögert, durch Kreatinin beschleunigt. Die Wrkg. ist der Konz. proportional. Sind hemmende u. fördernde Substanzen zugegen (z. B. Guanidin + Glykoll), so ist die Geschwindigkeit der Rk. gleich der Geschwindigkeit, die sie aus den in Ggw. von jeder Substanz allein sich ergebenden Geschwindigkeiten berechnet. (Biochemical J. 26. 910—14. 1932. Warschau, Univ.) HESSE.

O. T. Rotini, *Untersuchungen über eine Gruppe von Katalasen*. Bericht über die Einw. verschiedener organ. u. anorgan. Katalasen auf H_2O_2 . Die erhaltenen Resultate gestatten den Schluß auf die Möglichkeit einer experimentellen Klassifizierung der Katalasen. Von organ. Katalasen wurden vor allem geprüft, Gewebekatalasen (Blut, Leber, Fett), Bakterien- u. Pilzkatalasen u. solche von keimenden Samen, z. B. von Kürbissamen. Die beobachtete Inaktivierung von Blutkatalase durch $NaNO_3$ ist vergleichbar mit der Giftwrkg. von $NaCl$ auf Milchkatalase. Die Giftwrkg. von CN -Verbb. auf Katalasen ließ sich durch kolloidale Metalle beheben. Andererseits wird die katalyt. Wrkg. von $Fe(OH)_3$ u. MnO durch Spuren von KCN u. $NaNO_3$ stark erhöht. (G. Chim. ind. appl. 14. 456—61. Sept. 1932. Mailand.) GRIMME.

James Batcheller Sumner und Joseph Stanley Kirk, *Gibt es ein Co-Enzym für Urease?* Bei Wiederholung der Verss. von ONODERA (Biochemical J. 9 [1915]. 575) bzw. KATO (C. 1923. III. 788. 1091) konnte im Gegensatz zu diesen Autoren kein Anhaltspunkt für die Ggw. eines Co-Enzyms der Urease gefunden werden. Die Beobachtungen der genannten Autoren können vielleicht durch eine Schutzwrgk. gegen Verunreinigungen durch Schwermetalle erklärt werden. — Akt. Urease plus (durch Kochen) inaktivierte Urease bilden nur wenig mehr NH_3 aus Harnstoff, als akt. Urease allein. Bei Zusatz einer minimalen Menge $CuSO_4$ wird Urease stark geschädigt; ist aber inaktivierte Urease zugegen, so ist die Schädigung viel geringer. (Biochemical J. 26. 551—54. 1932. Ithaca [New York], Cornell Univ.) HESSE.

Juda Hirsch Quastel, *Die Wirkung von Farbstoffen auf Enzyme*. III. Urease. (II. vgl. C. 1931. II. 3619.) Es wurde die Wrkg. von 23 Farbstoffen auf Urease aus Sojabohnen, sowie aus Jackbohnen untersucht. Saure Farbstoffe sind völlig ohne Einfluß. Dagegen wirken die meisten bas. Farbstoffe giftig; namentlich die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe sind sehr giftig; Brillantgrün wirkt auf Sojaurease bereits in einer Konz. von 1:100 000. Die Giftigkeit nimmt ab u. kann in niederen Konz. sogar verschwinden, wenn das Ureasepräparat gereinigt wird. Die Giftigkeit anderer Farbstoffe, wie Janusgrün oder Neutralrot, wächst mit wachsender Reinigung des Enzyms. In der Sojabohne ist eine Substanz vorhanden, welche die Giftwrkg. der bas. Triphenylmethanfarbstoffe gegen gereinigte Urease stark erhöht. Diese Substanz ist im Sojabohnenöl enthalten u. zwar scheint es sich um ungesätt. Glyceride zu handeln. — Es gibt viele Substanzen, welche die Urease gegen die giftige Wrkg. der

Farbstoffe schützen, z. B. Harnstoff, α -Aminosäuren, Sarkosin, Äthylendiamin, Methylamin, Dimethylamin, Hydrazin, Hydroxylamin. Ohne derartige Wrkg. sind Trimethylamin, Betain, Urethan, Methylharnstoff, Diäthylharnstoff u. a. Glykokoll verbindet sich in reversibler Weise mit Urease zu einem Komplex, dessen Dissoziationskonstante zu 0,0153 ermittelt wurde. — Die mit dem Enzym sich vereinigende Gruppe der schützenden Substanzen ist entweder eine NH_2 - oder eine NH -Gruppe. Diese verbinden sich in reversibler Weise mit sauren oder negativ geladenen Gruppen, welche ganz oder teilweise das aktive Zentrum der Urease ausmachen. Die bas. Farbstoffe scheinen sich mit diesen Gruppen in irreversibler Weise zu verbinden, wodurch dann die Inaktivierung erfolgt. Kaliumcyanat schützt die Urease vor der Wrkg. von Brillantgrün. Dagegen ist Ammoniumcarbamat ohne Einfluß. Es findet also anscheinend eine Vereinigung des Cyanats mit dem Enzym statt. (Biochemical J. 26. 1685—96. 1932. Cardiff City. Mental Hospital.) HESSE.

Marjory Stephenson und Leonard Hubert Stickland, Hydrogenylasen. Bakterienenzyme, welche molekularen Wasserstoff freimachen. HOPPE-SEYLER (Pflügers Arch. Physiol. 12 [1876]. 1) hat festgestellt, daß Calciumformiat durch gewisse Bakterien nach der Gleichung: $(\text{HCOO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ zerlegt wird. Das hierbei wirksame Enzym wird als *Ameisensäurehydrogenylase* bezeichnet; es ist verschieden von *Ameisensäuredehydrogenase* u. von *Hydrogenase* (vgl. auch C. 1931. II. 3619). Es handelt sich, wie Verss. an *Bact. coli* zeigen, um ein adaptives Enzym, das nur beim Züchten des *Bact. coli* in Ggw. von Formiat auftritt. Es entsteht auch, wenn die Nährsgg. *Glucose* oder *Glycerin* enthalten, was sich aber dadurch erklärt, daß diese Substanzen nach BRAAK (Onderzoekingen over vergishing van glycerine, Diss. Delft 1931) durch *Bact. coli* unter Bldg. von Formiat zersetzt werden. — Bei Einw. der Bakterien suspension (die bei $\text{pH} = 7$ auf trypt. Caseinogen in Ggw. von 0,5% Natriumformiat erhalten wurde u. zweimal unter Zentrifugieren mit Ringerlsg. gewaschen war) auf $\frac{1}{30}$ mol. Natriumformiat bei 40° (Messung des gebildeten H_2 im BARCROFT-Differentialmanometer) wurde als Optimum $\text{pH} = 7,0$ gefunden. Die Wirksamkeit des Enzyms wurde bis zu $\text{pH} = 5,0$ bzw. $8,0$ verfolgt. Die Affinität der Hydrogenylase zum Formiat ist geringer als die Affinität der Dehydrogenase. — Hydrogenylase wird durch Toluol, 1% NaF, 2% Urethan, 2% CO bei 1 at Druck um 100% gehemmt. H_2 (0,2 at) aus einem KIPP-App. hemmt völlig; diese Hemmung beruht auf Ggw. einer Verunreinigung, die bei Durchleiten des Gases durch AgNO_3 -Lsg. nicht entfernt wurde; H_2 aus einer Bombe (1 at) hemmt nur zu 40%. KCN hemmt in 10^{-5} mol. Konz. um 50%. In Ggw. von Nitrat wird die H_2 -Bldg. stark gehemmt. Dies beruht anscheinend auf einer direkten Vereinigung des Nitrates mit der Hydrogenylase. Die Meinung von PAKES u. JOLLYMAN (J. chem. Soc. London 79 [1901]. 459), daß hierbei eine Oxydation des Formiats unter Red. des Nitrats auftritt, wird abgelehnt. — *Bact. coli* bildet auch aus *Glucose*, *Mannose* u. *Fructose* H_2 . Es wurde gezeigt, daß *Ameisensäurehydrogenylase* von der Hydrogenylase, welche aus Zuckern H_2 freimacht, verschieden ist. Bei der Bldg. von H_2 aus Zuckern tritt keineswegs Ameisensäure als Zwischenprod. auf. (Biochemical J. 26. 712—24. 1932. Cambridge, Biochem. Labor.) HESSE.

K. George Falk und Grace Mc Guire, Richtungsgebende Einflüsse in biologischen Systemen. II. Lipasewirkungen von Pneumokokken vom Typ I und II. (I. vgl. C. 1932. II. 720.) Pneumokokken, die auf verschiedenen Arten von Fleischbrühe gezüchtet wurden, zeigten nur dann Regelmäßigkeiten in der Lipasewrkg. (im Nährmedium), wenn der gleiche Pneumokokkenstamm auf der gleichen Nährsgg. gezüchtet wurde. Wenn es erlaubt ist, aus diesen verschiedenen Enzymwrkgg. auch auf das Wachstum der Bakterien zu schließen, so dürfen demnach nur Ergebnisse verglichen werden, die mit denselben Nährböden erhalten wurden. (J. biol. Chemistry 97. 651—55. Sept. 1932. New York, Univ. u. Bellvue Hosp. Medic. Coll.) HESSE.

David Glick und C. G. King, Beziehungen zwischen der Aktivierung der Pancreaslipase und den Oberflächenkräften der betreffenden Verbindungen. (Vgl. C. 1932. I. 3188.) Es wurde gezeigt, daß *Lipase* im allgemeinen von denjenigen Verb., welche die *Esterase* am stärksten hemmen, am stärksten aktiviert wird. Je stärker eine Verb. die Oberflächenspannung erniedrigt, desto mehr wirkt sie aktivierend auf die Lipase (eine Ausnahme bilden Phenol u. Resorcin). Es scheint, daß der Aktivator auch die Grenzflächenspannung zwischen Enzym u. Substrat herabsetzt. Daß auch die Gallensalze eine Ausnahme bilden, beruht vielleicht auf ihrer Neigung zur Verb. mit Fettsäuren. Für die Erniedrigung der Oberflächenspannung wird folgende Reihe (nach dem wachsenden Ausmaß der Erniedrigung) gegeben: *Hexylresorcin* (1), *Octylalkohol* (2),

Na-Glykocholat (3), *Na-Taurocholol* (4), *Amyljudid* (5), *Amylalkohol* (6), *Capronsäure* (7), *Cyclohexanol* (8), *Phenol* (9), *Resorcin* (10). Für die Aktivierung der Lipase gilt folgende Reihe: (1), (2), (5), *Hexylalkohol*, (6), (9), (7), (8), (10); für die Hemmung der Esterase gilt folgende Reihe: (1), (2), (5), *Hexylalkohol*, (6), (9), (10), (3), (4), (8). (J. biol. Chemistry 97. 675—84. Sept. 1932. Pittsburgh, Univ.) HESSE.

Pietro Rondoni, *Proteolyse in Tumoren*. (Vgl. auch C. 1932. II. 74.) Die Tumoren von Mäusen mit Mäusekrebs nach EHRLICH ergeben mit saurem Glycerin Extrakte, deren proteolyt. Wirksamkeit auf die eigenen Proteine untersucht wurde. Das p_H -Optimum ändert sich etwas mit dem Alter der Tumoren u. der Extrakte; im allgemeinen wird bei $p_H = 4,7$ gearbeitet. Die Aktivität der Proteinase ist in den Tumoren nicht höher als in einigen n. Organen; jedoch ist der genaue Vergleich nicht einfach. Gewöhnlich werden 35% der Proteine in 6 Stdn. bei 70° abgebaut. Die Proteolyse erfährt durch *Lecithin* eine schwache Beschleunigung, durch *Cystein* eine mehr oder weniger ausgeprägte Beschleunigung. Der Geh. an *Dipeptidasen* wechselt. *Aminopolypeptidasen* fehlen in den Tumoren, wogegen sie in den Lebern der gleichen Mäuse nachgewiesen werden konnten. Behandlung der Tumoren aufweisenden Mäuse mit synthet. *Lecithin* u. mit *Lecithin ex ovo* verzögerte das Wachstum der Tumoren u. bewirkte Änderungen im Enzymgeh., indem sich die proteolyt. Wrkg. verringerte u. mehr *Dipeptidase* gefunden wurde. Diese Änderungen gingen nicht parallel mit Änderungen im Enzymgeh. n. Organe (Leber). Die proteolyt. Enzyme der untersuchten Tumoren zeigen keine von den Enzymen n. Gewebe abweichende Eigg. (Biochemical J. 26. 1477—87. 1932. Mailand, Krebsinst.) HESSE.

Dennis Leyton Woodhouse, *Untersuchungen über Enzymwirkungen in Hinsicht auf das Studium der Biochemie des Krebses. Die Aktivierung der pankreatischen Prolipase*. Für die Gewinnung von Extrakten aus Pankreas, welche inaktiv. *Prolipase* enthalten, wird eine Modifikation der Methode von ROSENHEIM angewendet. Hierzu werden 10 ccm eines wss. Pankreasextraktes (ein Teil gemahlene Drüse + zwei Teile steriles dest. W., 2 Stdn. Extraktion, 3 Min. bei 1500 Touren pro Min. zentrifugiert) mit 90 ccm dest. W., das 0,1 ccm reine Milchsäure enthält, in einem Zylinder stehen gelassen. Nach 6 Stdn. wird die *Prolipase* als flockiges Sediment von der überstehenden Fl. abgetrennt. Der Nd. kann zur Herst. eines Trockenpräparats mit Aceton u. Ä. behandelt werden. Diese *Prolipase* ist unwirksam gegen Lebertran, Olivenöl, Schweinefett u. Crotonöl, spaltet aber leicht Palmöl, Chaulmoograöl u. Cocosnußöl. — Ein Co-Enzym, welches die *Prolipase* zu aktivieren vermag, wird im Urin u. in Ovarfl., sowie im menschlichen u. tier. Serum gefunden. Vom Serum genügen sehr kleine Mengen zur Aktivierung; dabei wird im Gegensatz zu Beobachtungen früherer Untersucher kein Unterschied zwischen dem Serum von krebskranken u. von gesunden Menschen gefunden. Auch mit Bleisalzen wird eine Aktivierung der *Prolipase* erhalten, während Cu-, Th-, Ur-, Se-, Cd-Salze keine Wrkg. zeigten. (Biochemical J. 26. 1512—27. 1932. Birmingham, General Hospital.) HESSE.

Earl Judson King, *Die Wirkung von Knochenphosphatase auf die Phosphorsäureester des Blutes*. Die in trichloroessigsäuren Extrakten des Blutes enthaltenen Phosphorsäureester bestehen aus mindestens 2 Fraktionen. Eine dieser Fraktionen wird durch Knochenphosphatase bei $p_H = 9$ gespalten, während die andere vorzugsweise nahe beim Neutralpunkt gespalten wird. Beide Fraktionen werden bei annähernd neutraler Rk. in 2 Tagen bei 37 $\frac{1}{2}$ ° fast vollständig hydrolysiert. (Biochemical J. 26. 1697—1703. 1932. Toronto, Univ., Banting-Inst.) HESSE.

James Pace, *Die Bildung von Enterokinase aus einer Vorstufe im Pankreas*. Die von WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK (C. 1926. I. 1664) beschriebene Abtrennung einer Vorstufe der Enterokinase aus dem Pankreas wird bestätigt. In Übereinstimmung mit den genannten Autoren wird festgestellt, daß die so erhaltene Enterokinase mit der aus Darmschleimhaut erhaltenen Enterokinase ident. ist. Die Enterokinase vermag Trypsin in gereinigtem, wie in ungereinigtem Zustand zu aktivieren. Die Bldg. der Enterokinase aus der Vorstufe verläuft etwa nach der Gleichung der monomolekularen Rk. Das Optimum der Bldg. von Enterokinase wurde bei $p_H = 6,5$ —7,0 gefunden. (Biochemical J. 26. 640—49. 1932.) HESSE.

James Pace, *Die Bildung von Enterokinase aus einer Vorstufe im Pankreas. Ergänzende Notiz*. (Vgl. vorst. Ref.) Das krit. Inkrement der Umwandlung der Enterokinasevorstufe in Enterokinase wird zu 9600 cal gefunden. Dieser niedrige Wert läßt vermuten, daß es sich nicht um eine Änderung des kolloidalen Trägers handelt, sondern daß nur oberflächlich liegende Gruppen getroffen werden. — Die Vorstufe der Entero-

kinase kann zusammen mit Dipeptidase an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbiert werden. Vorstufe u. Dipeptidase können mit Na_2HPO_4 eluiert werden. In der Elution wird schließlich Enterokinase gebildet. Es ist denkbar, daß der Wrkg. der Dipeptidase die Bldg. der Enterokinase aus ihrer Vorstufe zuzuschreiben ist. — Ggw. von *Glykokoll* beeinträchtigt nicht das Ausmaß der Bldg. von Enterokinase. (Biochemical J. 26. 1566—70. 1932. Liverpool, Univ.) HESSE.

P. Rona und H. Kleinmann, *Untersuchungen über tierische Gewebsproteasen*. VI. Mitt. *Über die Arten der in Lymphdrüsen vorhandenen Proteinasen*. (V. Mitt. vgl. C. 1932. I. 535.) Es wurden Glycerin- u. Wasserauszüge sowie alkal. u. saure Extrakte aus Pferdelymphocyten u. Rindermilz untersucht. Als Substrate dienten Gelatine, Casein, Pferdeserum-Albumin, Extrakteigeneiweiß u. Edestin. Es zeigte sich, daß neben einem im schwach sauren Gebiet optimal wirkenden kathept. Enzym auch eine Fermentwrkg. im alkal. Gebiet vorhanden ist. Das bei $\text{pH} = 7-8$ wirkende Enzym wurde als Trypsin identifiziert. Durch Anwendung der nephelometr. Methode lassen sich Ereptasewrkgg. ausschließen. Der Trypsingeh. der Gewebe ist wesentlich geringer als der *Kathepsin*geh., so daß die trypt. Wrkg. dem Nachweis entgehen kann. Man kann das Trypsin alkal. u. sauer mit W. u. Glycerin in die Extrakte bringen. Der Blutgeh. der Gewebe kann nicht für die trypt. Wrkg. verantwortlich gemacht werden, da das Bluttrypsin großordnungsmäßig nicht annähernd mit dem Trypsingeh. der Gewebe übereinstimmt. Dagegen ließ sich nicht entscheiden, ob nicht das Trypsin durch Zerfall besonders trypsinreicher Myelocyten in die Gewebe hineingelangt ist. (Biochem. Z. 241. 283—315. 1931. Berlin, Univ., Chem. Abt. des pathol. Inst., Charité.) WEIDENHAGEN.

P. Rona und H. Kleinmann, *Untersuchungen über tierische Gewebsproteasen*. VII. Mitt. *Qualitative und quantitative Untersuchung des Kathepsins der Pferdelymphdrüsen*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Hinsichtlich der Kinetik unterscheidet sich das Kathepsin der Lymphocyten nicht von dem anderer tier. u. menschlicher Organe. Die Zeitumsatzkurve zeigt keine einfache Gesetzmäßigkeit. Proportionalität besteht nur bis zu Umsetzungen von 20—25%. Bei alkal. Glycerinextrakten zeigt sich im Gegensatz zu sauren, daß höhere Konz. geringere Umsätze bewirken als kleinere, woraus auf die Anwesenheit von Hemmungskörpern geschlossen wird. Die Aktivitäts- pH -Kurven zeigen das gleiche Bild. Das Optimum der Kathepsinwrkg. liegt mit Gelatine bei $\text{pH} = 4$, mit Casein bei $\text{pH} = 3$ u. 5, bei Serumalbumin bei $\text{pH} = 4$. Verss. mit Eigen-eiweiß zeigen ein kathept. Optimum bei pH etwa 4, sowie einen deutlichen Kurvenanstieg im trypt. Gebiet. Die Lage der pH -Optima ändert sich nach Reinigung der Roh-extrakte durch Kaolinadsorption nicht. Ebenso zeigen die reinen Lsgg. wie die Roh-extrakte eine H_2S -Aktivierbarkeit gegen Gelatine, aber nicht gegen andere Substrate. Hinsichtlich der Aktivierbarkeit durch HCN zeigt sich bei den gereinigten Präparaten auch gegen Gelatine keine Aktivierbarkeit mehr. Das Lymphdrüsenenzym gleicht in diesem Verh. völlig dem Milzenzym. Das quantitative Vork. des Kathepsins in den Drüsenextrakten ist von der Größenordnung anderer tier. u. menschlicher parenchymatöser Organe. Saure u. alkal. Extrakte geben dabei annähernd die gleiche Ausbeute. Schließlich wurde in Übereinstimmung mit den Werten bei anderen Gewebs-extrakten eine Dipeptidasewrkg. gegenüber Glycyl-Glycin u. Leucyl-Glycin festgestellt. (Biochem. Z. 241. 316—63. 1931. Berlin, Univ., Chem. Abt. d. pathol. Inst., Charité.) WEIDENHAGEN.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Anneliese Niethammer, *Die Pollenkeimung und chemische Reizwirkungen im Zusammenhange mit der Mikrochemie des Kornes*. Zu Keimungsverss. von Pollenkörnern in 5% Lsgg. von Trauben-, Rohr- u. Milhzucker werden Reizstoffe verschiedener Körperklassen in der Konz. 1:1 000 000 zugesetzt. Z. B. KJ , PbCl_2 , ZnSO_4 , CuSO_4 , MnSO_4 , Porphin, Atropin, Äpfelsäure, Pepton, Substanz aus der Thyreidea. Es werden übereinstimmende Fälle der Reizwrkgg. an Samen u. Pollenkörnern hervorgehoben. Orientierende mikrochem. Studien zeigen, daß zwischen Keimkraft u. Chemismus des Kornes gewisse Zusammenhänge bestehen. Die Aschenelemente u. organ. Säuren im Pollen werden studiert. (Biochem. Z. 249. 412—20. 5/7. 1932. Prag, Techn. Hochschule.) TAUBÖCK.

T. A. Bennet-Clark, *Eine Methode zur automatischen Registrierung der Sauerstoffaufnahme durch lebendes Gewebe*. Es wird ein App. beschrieben, der gestattet, die Zeit zu bestimmen, in der von der Versuchspflanze ein gegebenes Volumen O aufgenommen

wird. Die Zeiten werden graph. registriert. Der App., der nach dem Prinzip des Differentialmanometers arbeitet, ist unabhängig von den Änderungen in atmosphär. Druck. Die die Pflanze umgebende Atmosphäre bleibt während des Vers. annähernd konstant, da automat. soviel O₂ zugeführt wird, als verbraucht wird. Die auftretende Kohlensäure wird absorbiert u. kann titrimetr. bestimmt werden. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 20. 281—91. Sept. 1932. Manchester, Univ.) TAUBÖCK.

T. A. Bennet-Clark, *Die Atmungsquotienten succulenter Pflanzen*. In dem im vorst. Ref. erwähnten App. wird die Aufnahme von O₂ u. die Ausscheidung von CO₂ bei *verdunkelten* Blättern von *Sedum praealtum* verfolgt. Es ergeben sich charakterist. Veränderungen im Verhältnis CO₂: O₂. Der Wert für die ausgeschiedene CO₂ erreicht nach 6 Stdn. ein Minimum, um dann wieder größer zu werden u. für einige Tage annähernd konstant zu bleiben. Umgekehrt steigt die Menge des aufgenommenen O₂ zuerst zu einem Maximum, fällt dann zu einem Minimum u. erholt sich wieder, so daß sich schließlich der Atmungsquotient dem Werte 1 nähert. Also ist der Atmungsquotient während der ersten Hungerphase, in der aus Kohlehydraten Apfelsäure gebildet wird, niedriger als 1; in der folgenden Phase, in der die Apfelsäure wieder abgebaut wird, übersteigt er den Wert 1 beträchtlich. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 20. 293—99. Sept. 1932. Manchester, Univ.) TAUBÖCK.

Harry F. Clements, *Mannose und der erste Zucker bei der Photosynthese*. Bei der Unters. von 42 aus dem ganzen Pflanzenreich ausgewählten Arten wurde nirgends Mannose gefunden. Die Empfindlichkeit der angewandten Methode geht bis zu einer Verdünnung von 0,03% Mannose. Da in alkal. Medium Mannose zugleich mit Fructose aus Glucose entsteht u. da Mannose im Saft der Blätter nicht enthalten ist, wird geschlossen, daß die Fructose nicht aus Glucose entsteht, sondern daß sie zugleich mit dieser gebildet wird. Wenn man von den Pentosen u. Mannosen absieht, die man im Assimilationsprozeß nicht regelmäßig findet, darf man wohl schließen, daß Glucose u. Fructose zusammen die ersten Zucker bei der Photosynthese in grünen Blättern sind. (Plant Physiol. 7. 547—50. Juli 1932. Washington, Botan. Inst.) TAUBÖCK.

W. J. C. Lawrence, *Wechselwirkung von Flavonen und Anthocyaninen*. ROBINSON u. ROBINSON (C. 1931. II. 2622) haben auf die Rolle der Co-Pigmente für die Farben der Pflanzen hingewiesen. Vf. stellt fest, daß bei *Dahlia variabilis*, *Pelargonium*, *Tulipa* u. anderen Pflanzen ein elfenbeinfarbenes Flavonpigment als Co-Pigment fungiert. (Nature, London 129. 834. 1932. London, JOHN INNES Horticultural Institution.) WILLSTAEDT.

Erwin Chargaff und **Joseph Dieryck**, *Die Pigmente der Sarcina lutea*. Die auch in der Luft nachweisbare *Sarcina lutea*, welche auf Agarplatten mit orangegelber Farbe wächst, enthält auf Grund der Unters. nach den von KUHN u. BROCKMANN (C. 1932. II. 413) beschriebenen Verff. 2 Carotinfarbstoffe. Der eine verhält sich wie ein KW-stoff u. wird *Sarcinin* genannt. Die Bzn.-Lsg. zeigt 2 starke Absorptionsbanden bei 469 u. 440 m μ u. eine schwächere Bande bei 415 m μ . Der andere Farbstoff dürfte der Xanthophyllreihe angehören u. liegt zum Teil in Esterform vor. Er unterscheidet sich vom β -Xanthophyll durch ein anderes Verh. bei der Adsorption u. dadurch, daß seine äth. Lsg. beim Schütteln mit 25%ig. HCl nicht blau gefärbt wird. Absorptionsbanden bei 469 u. 440 m μ . (Naturwiss. 20. 872—73. 25/11. 1932. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

Michael Heidelberger und **Forrest E. Kendall**, *Das Molekulargewicht spezifischer Polysaccharide*. (Vgl. C. 1932. I. 2964.) Vff. führen Mol.-Gew.-Bestst. spezif. Polysaccharide, insbesondere an dem von Pneumococcus Typ III (S III) durch. Es wird gezeigt, daß Diffusionsmessungen bei Polysacchariden allgemein nur unsichere Rückschlüsse auf das Mol.-Gew. zulassen, bei S III wird die Best. infolge seines Charakters als starke Säure noch komplizierter. — Gefunden werden folgende Zahlen: 1. Aus Diffusionsmessungen in W. u. Salzlgg. unter Berücksichtigung der Hydratation, die nach KUNITZ aus der Viscosität berechnet wird, 5600. — 2. Aus Diffusionsmessungen nach einer neuen Berechnungsmethode der Vff. 4100. — 3. Aus Viscositätsmessungen an einer polymer-homologen Reihe (Saccharose-Raffinose-Hydrolysenprod. von S III), wobei die erhaltene molekulare Viscositäts„konstante“ für die Hydratation korrigiert werden muß, etwa 1000. — Der wahre Wert wird vermutlich zwischen diesen Grenzen liegen. Für die anderen spezif. Polysaccharide (Pneumococcus Typ I u. II, Rindertuberkel, Gummi arabicum) wird ebenfalls angenommen, daß sie ein Mol.-Gew. unter 10000 haben.

Versuche. Die Darst. des spezif. Polysaccharids von Pneumococcus Typ III folgt den früher beschriebenen Methoden mit Einschaltung einer zusätzlichen Reinigung

durch Ba(OH)₂. S III enthielt 0,18% Asche, SZ. 358, $[\alpha] = -34^\circ$ (W., $c = 1$). — Spezif. Polysaccharid des Rindertuberkelbacillus enthielt 0,11% Asche, SZ. 12 200, $[\alpha]_D = +92,8^\circ$. Bzgl. der Einzelheiten der Messungen u. Rechnungen muß auf das Original verwiesen werden, das 8 Tabellen enthält. (J. biol. Chemistry 96. 541—58. 1932. New York, Columbia-Univ. u. Presbyterian Hospital.) ERLBACH.

Fernando C. Rusquellas und **Elena Croce**, *Gramfärbung und Reaktion des Mediums bei Milchsäurebakterien*. Vff. untersuchen einen Stamm von Milchsäurebakterien vom Typ des *B. bulgaricus*. Im jugendlichen Zustand sind die Bakterien stark gram positiv, später werden sie gram negativ. Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Gram negativität und der allmählichen Ansäuerung des Kulturmediums durch die Tätigkeit der Bakterien, wie ihn Vff. zuerst vermuteten, konnte nicht festgestellt werden. (An. Farmac. Biochim. 3. 81—90. 1932.) WILLSTAEDT.

Edward Lawrie Tatum, **William Harold Peterson** und **Edwin Broun Fred**, *Wirkung des gemeinsamen Wachstums auf die von gewissen Bakterien gebildeten Formen der Milchsäure*. Läßt man Milchsäurebakterien, welche allein entweder nur d-Milchsäure oder nur l-Säure bilden, zusammen mit *Clostridium acetobutylicum* (das keine Milchsäure, sondern Aceton + Butylalkohol bildet) wachsen, so entsteht nicht eine der opt. akt. Säuren, sondern i-Milchsäure. Hierfür ist anscheinend eine innige Berührung zwischen den beiden Mikroorganismen erforderlich, denn die beschriebene Wrkg. wird nicht erzielt, wenn die beiden Organismen durch eine Viscosmembran getrennt sind. Diese Trennung läßt sich durch Kollodiummembran, welche von den Mikroorganismen passiert wird, nicht erzielen. Das die Rk. bewirkende Agens ist anscheinend nicht diffusionsfähig; es wird durch Hitze zerstört. Die beschriebene Wrkg. scheint nur dem *Cl. acetobutylicum* eigentümlich zu sein; andere, diesem nahe verwandte Buttersäurebakterien sind ohne Wrkg. Auch Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) ist ebenfalls ohne Wrkg. (Biochemical J. 26. 846—52. 1932. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE.

Stig Veibel, *Über Alkoholgärung*. Übersicht über Arbeiten, welche NEUBERG'S Theorie stützen (vgl. auch C. 1931. II. 3009). (Dansk Tidsskr. Farmaci 5. 201—18. 1931.) E. MAYER.

E₅. Tierphysiologie.

Janis Skuja, *Über das chemische Fraktionieren des Spinatsekretins und über ein neues Pflanzensekretin*. Der akt. Bestandteil läßt sich aus Spinatsekretinpräparaten durch Phosphorwolframsäure vollständig ausfällen; aus dem Nd. läßt sich in üblicher Weise die Histidinfraktion isolieren, die das Sekretin in angereicherterem Zustand enthält. — In Sauerkohllake ist ein Sekretin vorhanden, das sich physiol. u. gegenüber Phosphorwolframsäure ähnlich Spinatsekretin verhält. Dieses Sekretin ist im frischen Kohl nicht vorhanden, es entsteht sehr wahrscheinlich während der Gärung. (Skand. Arch. Physiol. 65. 84—91. Nov. 1932. Riga, Lettland, Univ., Inst. f. allg. Pathologie.) WADEHN.

Peter Hauptstein, *Das Acetylcholin in der menschlichen Placenta*. Die Unterss. einer Anzahl von Placenten aus verschiedenen Perioden der Schwangerschaft ergab in allen Fällen die Anwesenheit von verhältnismäßig großen Mengen von Acetylcholin (59—280 mg pro kg Organ). Die relativ größten Mengen wurden jedoch in unreifen Placenten gefunden, so daß Acetylcholin offenbar nicht als wehenerregende Substanz angesehen werden kann. Das chem. Isolierungs- u. Identifizierungsverf. wird beschrieben. (Arch. Gynäkol. 151. 262—80. 24/10. 1932. Freiburg, Univ.-Frauenklinik.) SCHWAIBOLD.

Egon Werner Winter, *Hormonanalysen im Urin und im Brustdrüsensekret*. Beitrag zur Biologie und Pathologie der Brustdrüse in und außerhalb der Schwangerschaft. In Unterss. mit der Methode ZONDEK wurde im Urin Neugeborener Ovarialhormon bis zum 3. Tag, Hypophysenvorderlappenhormon bis zum 9. Tag post partum gefunden, kein Hormon wurde in der Brustdrüse gefunden. Im Colostrum Schwangerer findet sich Hypophysenvorderlappenhormon vom 7. Monat u. ist im Sekret bis zum 6. Tage nach der Entbindung nachzuweisen. Ovarialhormon fand sich nicht im Colostrum. Im 1. Stadium des Klimakteriums fand sich im Urin Ovarialhormon, im letzten Stadium häufig Follikelreifungshormon. Hormonanalysen im Urin von Frauen mit Regelanomalien liefern weder hinsichtlich des Krankheitsbildes, noch der Therapie nützliche Ergebnisse. Bei Sterilität wurde keines der Hormone im Urin gefunden. Als Ursache des Ingangkommens der Brustdrüsenfunktion wird eine Störung des Konz.-Verhältnisses der beiden Hormone (O u. H), im besonderen Überwiegen des H angesehen. (Arch. Gynäkol. 151. 201—19. 24/10. 1932. Gießen, Univ.-Frauenklinik.) SCHWAIB.

Philip Guy Marshall, *Die gonadotropen Hormone (ρ -Faktoren)*. 3. Mitt. *Die weitere Reinigung und die Eigenschaften der wirksamen Substanzen*. (2. Mitt. vgl. C. 1932. I. 2599.) Präparate von ρ -Faktor lassen sich durch Ultrafiltration reinigen. Membranfilter „ultrafein mittel“ lassen die wirksamen Substanzen vollständig durch, Filter „ultrafein fein“ fast überhaupt nicht. Letzterenfalls gehen die farbigen Verunreinigungen weitgehend ins Filtrat. Man erhält Präparate von 20 Einh./mg (vgl. C. 1932. II. 2837). Reinigungsverss. mit Phosphorwolframsäure führten nicht soweit, u. Adsorption an Permutit in saurer Lsg. mit anschließender ammoniakal. Elution war ganz ohne Erfolg. Eine Unters. der Präparate zeigte, daß die akt. Substanz sicher stickstoffhaltig ist (je akt. das Prod., um so größer der Stickstoffgeh.). Bei einem Aschgeh. von 7,16% (kein Ca, Ba, Spur Eisen) berechnete sich der N-Geh. eines Präparats zu 9,09%. Das Vorliegen eines Polypeptids ergibt sich daraus, daß die Ninhydrink. negativ, aber nach kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure positiv ausfällt. Das gereinigte Präparat enthielt 1,25% Tyrosin u. höchstens 0,6% Tryptophan (Methode von FOLIN u. MARENZI, C. 1929. II. 2082). Die Anwesenheit eines Zuckerkomplexes ist höchst unsicher (1 g gab 10 mg eines nach Glucosazon aussehenden Prod. vom F. 183—185°). 0,1 mg des Präparats bewirkte innerhalb 24 Stdn. beim Kaninchen Follikelbruch u. Ovulation. Daß die Wrkg. nicht mit der n. Polypeptidkette verknüpft sein kann, ergibt sich aus der Tatsache, daß eine Lsg. der gereinigten ρ -Faktoren bei $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 100° die gesamte Aktivität einbüßt. Will man an der Polypeptidnatur der wirksamen Substanz festhalten, so muß man bei der Inaktivierung eine Umlagerung oder Abspaltung einer Seitenkette in einer Schlüsselstellung (ohne Veränderung der Polypeptidbindungen) annehmen. (Biochemical J. 26. 1358—64. 1932. Edinburgh, Univ. The Macaulay Laboratory, Institute of Animal Genetics.) BERGMANN.

Armando Novelli, *Zur Auswertung von Extrakten aus Hypophysenhinterlappen*. Kritik des Vfs. an einer von CAPRA in einer Arbeit gleichen Titels (Anales de la Facultad de Quimica y Farmacia [Montevideo] 1 [1931]. 103) vorgeschlagenen Einheit zur Best. der Wirksamkeit solcher Extrakte u. an der Methodik dieses Autors. (An. Farmac. Bioquim. 3. 77—80. 1932.) WILLSTAEDT.

H. Lampert, *Die Physik der Blutgerinnung*. (Vgl. C. 1931. II. 3358.) Es besteht ein Parallelismus zwischen der Gerinnungszeit des Blutes u. der Benetzbarkeit der Wände des Gefäßes, in dem es sich befindet derart, daß die Gerinnung desto schneller vor sich geht, je stärker die Gefäßwand benetzt wird. Nach zunehmenden Gerinnungszeiten ordnen sich die Gefäßmaterialien folgendermaßen: Glas, Seife, Quarz, Celluloid, unedle Metalle, Harze, Edelmetalle, Blei u. Paraffin. Durch Hochglanzpolitur werden höhere Gerinnungszeiten erzielt. In fibrinarmem Blut sind die durch die Gefäßwand bedingten Unterschiede ausgeprägter als in fibrinreichem. Da bei der Messung der Benetzbarkeit die gleichzeitige Gerinnung stark störte, wurde sie nur mit dest. W. ausgeführt. Als Maß der Benetzbarkeit wurde die von der durch Benetzung gehobenen Fl. in der Ebene, die auf die Fl.-Oberfläche u. die Gefäßwand n. steht, eingenommene Fläche folgendermaßen bestimmt: In die Fl., die sich in einem nicht benetzenden Gefäß (mit einem Gemisch von 73% Bienenwachs u. 27% Paraffin überzogenes Glas) mit planparallelen Wänden befand, wurde ein Stab des zu untersuchenden Materials eingetaucht, aus horizontaler Richtung photographiert u. das Bild ausgemessen. Der Zusammenhang zwischen Gerinnungszeit u. Benetzbarkeit ist so zu erklären, daß die stark benetzbaren Körper mit ihren großen Oberflächenkräften die Blutplättchen anziehen, u. durch die oberflächliche Konz.-Erhöhung den Gerinnungsvorgang einleiten. Die *Serumabscheidung* nach erfolgter Gerinnung wird auch durch das Material der Gefäßwand wesentlich beeinflusst, weil sie durch die Retraktion des Blutkuchens bedingt ist. Von Glas löst sich z. B. der Blutkuchen ab u. es tritt reichliche Serumabscheidung ein, von Bernstein hingegen nicht, weshalb nur minimale Mengen Serum abgeschieden werden. Wenn man aber, selbst noch nach 48 Stdn., den Blutkuchen von der Gefäßwand mechan. ablöst, so tritt Serumabscheidung in fast gleicher Menge wie im Glasgefäß ein. Den Vorgang der Ablösung des Blutkuchens von der Wand (z. B. Glas) stellt sich Vf. so vor, daß von der stark benetzenden Glaswand die Serumtröpfchen angezogen werden u. durch Anreicherung des Serums an der Gefäßwand das Gefüge des Blutkuchens dort gelockert wird. (Kolloid-Z. 60. 3—13. Juli 1932. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklinik u. Univ. Inst. f. physikal. Therapie.) L. ENGEL.

E. J. Conway, M. Moriarty und J. M. O'Connor, *Über die Umkehrbarkeit der Konzentrationsvorgänge bei der Harnbildung*. Vff. konnten in Tierverss. feststellen, daß

die physikal. Diffusion das führende Moment bei der Bldg. eines konz. Harnes darstellt. (Pflügers Arch. Physiol. **281**. 280—98. 15/11. 1932. Dublin, Univ.) FRANK.

E. Maurer, *Über Ernährungsversuche mit jodangereicherter Nahrung an Säuglingen*. Krit. Bemerkungen über in jüngster Zeit bekanntgegebene Feststellungen von Thyreotoxikosen durch Vollsatz. Verss. an einer größeren Anzahl von Kindern durch Zufuhr von Milch von Kühen mit Zulagen an Jodkalium bzw. durch Verabreichung von Gemüsen, die eine Joddüngung erhalten hatten. Die erhöhte Jodzufuhr, die etwa derjenigen von Vollsatz bei Erwachsenen entsprach, verursachte in keinem Falle irgendwelchen Schaden. Außer einem Falle von Heilung einer Furunkulose war wegen der äußeren Umstände (Fehlen von Epidemien usw.) keine Gelegenheit, eine günstige Wrkg. der Jodzufuhr gegenüber Krankheiten festzustellen. (Wien. klin. Wschr. **45**. 1381—83. 4/11. 1932. München, Säuglingsheim Lachnerstr.) SCHWAIBOLD.

L. Ribadeau-Dumas, *Über den Milchbedarf des Kindes und die zu seinem Wachstum nötigen Mindestmengen*. (1.) Vf. weist nach, daß Kinder mit einer im wesentlichen vegetabil. Diät ohne Milch ernährt werden können, jedoch nur für eine beschränkte Zeit u. ohne, daß das Wachstum n. ist. Die Mindestmenge des Milchzusatzes, um ein einigermaßen befriedigendes Wachstum zu erreichen, scheint 10% Vollmilchpulver zu sein, was auch aus Verss. mit Ratten deutlich gemacht wird. Bei einer Ernährung mit mehr oder weniger beschränkter Milchzufuhr ist vor allem auf ausreichende Versorgung mit Vitaminen zu achten, besonders mit Vitamin-B-Komplex durch Hefe oder Extrakten daraus. Als Ursache der Wachstumswrkg. der Milch wird nicht eine einzelne Substanz, sondern eher ein Zusammenwirken einer größeren Anzahl von Faktoren bzw. Milchbestandteilen angesehen. (Lait **12**. 754—60. Sept./Okt. 1932. Paris, Salpêtrière.) SCHWAIBOLD.

Leslie William Mapson, *Über den Nachweis des Vorhandenseins eines das allgemeine Wachstum und die Lactation anregenden Faktors*. Verabreichung von frischer Leber bzw. Autolysaten bzw. A.-Extrakten steigerte das Wachstum von Ratten wesentlich auch als Zulage zu einem Futtergemisch, das alle bekannten Nahrungsfaktoren in zweifach n. Menge enthielt. Die Anregung war bei männlichen Tieren stärker als bei weiblichen. Eine Wachstumsanregung war auch bei jungen entwöhnten Tieren vorhanden, die von mit Leberzulagen ernährten Muttertieren stammten. Auch die Lactation wurde angeregt. Die Zahl der Jungen der mit Leberzulagen gefütterten Tiere war höher als diejenige der Kontrolltiere. Die Natur der fraglichen Substanz, die Physin genannt wird, konnte an Hand der bis jetzt durchgeführten chem. Unters. noch nicht erkannt werden. (Biochemical J. **26**. 970—86. 1932. Cambridge, Biochem. u. Dunn Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

Hans von Euler, *Wirkungen des Carotins und des Vitamins A*. (Vgl. C. 1932. II. 2675.) Kurze Zusammenfassung der neueren Ergebnisse über Vitamin A. Zum Schluß streift Vf. die Beziehungen zwischen Carotin, Xanthophyll u. den Sexualfunktionen. (Umschau Wiss. Techn. **36**. 761—64. 24/9. 1932.) WILLSTAEDT.

Joseph Ratcliffe Edisbury, Albert Edward Gillam, Isidor Morris Heilbron und Richard Alan Morton, *Absorptionsspektren von Derivaten des Vitamins A*. Der Antimontrichloridtest auf Vitamin A blaßt bekanntlich schon nach einer Minute ab. Möglicherweise bildet sich zuerst eine Additionsverb. — weswegen auch das Verhältnis SbCl₃: Vitamin 20000:1 günstig ist —, die sich sekundär verändert. Beim Eingießen in W. zeigt sich, daß bereits ein Teil des Vitamins zerstört ist u. sich in eine Substanz umgewandelt hat, die eine große Zahl schmaler Absorptionsbanden besitzt (425, 399, 376, 357, 340, 324, 308 u. 280). Die neue Substanz entsteht nicht erst mit W.; ihre Banden werden schon bei stärkerer Verd. der Testlsg. mit Chlf. sichtbar. Substanzen mit solchen Banden entstehen auch aus dem Vitamin mit alkoh. HCl; u. zwar ist der wesentliche Faktor die Konz. der Salzsäure. Zusatz von Na-Äthylat stoppt die Umwandlung sofort ab, ohne eine Rückverwandlung zu bewirken. Das unter geeigneten Bedingungen erhaltene Prod. ist deutlich nicht homogen u. etwas polymerisiert (Mol.-Gew. 403 statt 327). Ebenso führt die langsame Hochvakuumdest. zu dem Prod. mit schmalen Absorptionsbanden; es hat die Struktur eines hydrierten Naphthalinderiv. (vgl. die folgenden Ref.). — Durchleiten von Luft durch Lsgg. des Vitamins in A. oder alkoh. Lauge bewirkt erst nach 8—10 Stdn. eine merkliche Abnahme der Intensität des Maximums bei 328 m μ ; es treten wenig intensive Banden bei 392, 369 u. 350 m μ auf u. eine starke Intensivierung der Absorption auf der ultravioletten Seite von 328 m μ . Offenbar besitzt das Primärprod. der Oxydation ein breites ungegliedertes Band bei 290 m μ . Ozonisierter Sauerstoff bewirkt eine rasche Abnahme der Absorption

bei 328 $m\mu$, eine viel langsamere bei 250—300 $m\mu$, so daß die Primärprod. offensichtlich stärker im mittleren Ultraviolett als bei 300—400 $m\mu$ absorbieren u. wahrscheinlich auch das breite Band bei ca. 290 $m\mu$ besitzen, dessen Intensität so groß ist wie die der 328 $m\mu$ -Absorption des Vitamins. Manchmal wurde ein zweites Maximum bei 272 $m\mu$ beobachtet. Nach längerer als 1 Minute während der Einw. von ozonhaltigem O₂ zeigte die Lsg. zwischen 300 u. 500 $m\mu$ keine merkliche Absorption mehr. — Vergleich mit den Absorptionsspektren bekannter Verb. (vgl. vor allem EULER, KARRER, KLUSSMANN u. MORF, C. 1932. I. 2343) führt die Vff. zu dem Schluß, daß die selektive Absorption des A-Vitamins auf die offene Kette mit vier konjugierten Doppelbindungen zurückgeht; die Verschiebung gegen das Decatetraen-ol von EULER u. Mitarbeiter (310 → 328) ist durch die fünfte Doppelbindung u. die beschwerende Wrkg. des Iononringes bedingt. Das erste Ozonisationsprod. des Vitamins (Absorption bei 290 $m\mu$) dürfte durch den Angriff auf eine Doppelbindung der Seitenkette, das zweite (272 $m\mu$) durch selektive Oxydation einer zweiten entstehen. Daß nur zwei Zwischenstufen der Oxydation spektroskop. festgehalten werden können, ist deshalb nicht überraschend, weil Sorbinsäure ihr Maximum im Ultraviolett, Sorbinalkohol das seine wahrscheinlich bei noch kürzeren Wellen hat. (Biochemical J. 26. 1164—73. 1932. Liverpool, Univ.) BERGMANN.

Albert Edward Gillam, Isidor Morris Heilbron, Richard Alan Morton und Jack Cecil Drummond, *Die Isomerisation von Carotin durch Antimontrichlorid*. Wenn man die beständige blaue Lsg. aus Carotin u. Antimontrichlorid in Chlf. in W. gießt, erhält man wieder eine rote, carotinfarbene Lsg., die die Isolierung roter Krystalle vom F. 185° (aus Py.) gestattet. Diese sind aber, wie die Unters. des Absorptionsspektrums zeigte (Maxima bei 540, 505, 478, 445 $m\mu$, statt α -Carotin: 511, 478, 448, β -Carotin 520, 485, 454), von Carotin deutlich verschieden, dürften aber mit dem Isocarotin von KUHN u. Mitarbeitern (543, 503, 472) ident. sein. Dafür spricht auch die physiol. Unwirksamkeit. Das regenerierte Prod. gibt mit Antimontrichlorid eine blaue Lsg. mit einem Maximum bei 583—587 $m\mu$, also prakt. demselben wie die aus Carotin erhältliche. Jedoch scheint die Intensität etwas geringer zu sein. (Biochemical J. 26. 1174—77. 1932. Liverpool, Univ., u. Univ. Coll., London.) BERGMANN.

Isidor Morris Heilbron, Robert Norman Heslop, Richard Alan Morton, Eric Taylor Webster, Jose Lorenzo Rea und Jack Cecil Drummond, *Charakterisierung hochaktiver Vitamin-A-Präparate*. Vitamin A zeigt in Leberölen u. Konzentraten ein breites Absorptionsband von 260 bis 380 $m\mu$, Maximum 328. Die mit SbCl₃ entstehende blaue Lsg. hat zwei Maxima bei 617 u. 583 $m\mu$, von denen das erstere intensiver ist u. das letztere leicht verdeckt. In den unverseiften Ölen liegt das Maximum bei 606 u. 573 $m\mu$. In manchen Konzentraten scheint noch eine andere, bei 693 $m\mu$ absorbierende Substanz vorhanden zu sein (MORTON, HEILBRON u. THOMPSON, C. 1931. II. 591), so daß als ein Zeichen für die Reinheit eines Vitaminpräparats erst gelten kann, wenn alle drei Maxima (328, 617, 583) sichtbar sind, jedes mit seiner maximalen Intensität — wenn auch natürlich dieser Zustand kein endgültiges Reinheitskriterium ist. Bis zu diesem Punkt haben die Vff. die Reinigung des A-Vitamins, ausgehend von verschiedenen Materialien, treiben können. Es hat sich als unerläßlich erwiesen, von hochakt. Leberölen auszugehen, wobei festgestellt werden konnte, daß der Vitamingeh. im Winter viel kleiner ist als im Sommer u. daß die Heilbutte das beste Ausgangsmaterial liefert. Es wird die Gewinnung des Unverseifbaren aus einem solchen Leberöl beschrieben, Abtrennung der Sterine mit Digitonin bei — 50°. Verteilung zwischen verschiedenen Lösungsm. führte ebensowenig zu wesentlichen Erfolgen wie Adsorption an Kieselgur, Ca-Carbonat u. Kaolin. Die langsame (3½ Tage) Hochvakuumdest. bei 0,0001 mm führte zu einem goldgelben Öl, das aber bereits eine Veränderung erlitten hatte, wie die auftretenden schmalen Banden zeigten. Dieselbe Veränderung wird auch durch saure Reagenzien bewirkt (vgl. das folgende Ref.). Es wurde daher die Dest. bei 10⁻⁵ mm in einer Molekularpumpe ausgeführt, die schnelle Dest. bei 137—138° u. eine starke Anreicherung bewirkte, die bei Wiederholung des Vers. sich nicht mehr weiter treiben ließ. Auch aus Störlebern u. aus Säugetierlebern konnte dieselbe Substanz auf demselben Wege erhalten werden. Trotzdem halten Vff. es nicht für ausgeschlossen, daß auch die besten Präparate noch eine Verunreinigung enthalten, die gleichfalls mit Antimontrichlorid eine Farbkr. gibt. Die von KARRER, MORF u. SCHÖPP (C. 1932. I. 91. 92) angegebene Reinigung durch Adsorption u. Elution ist, wie Vff. nachweisen, nicht besser als die durch Hochvakuumdest. — die bei der zweiten Adsorption von den genannten Autoren beobachtete Steigerung der Reinheit von 9100 auf 10500 C.L.O.

Menge auch aus dem Vitamin selbst, das also zuerst unter den Versuchsbedingungen cyclisiert wird. — Das 1,6-Dimethylnaphthalin wurde als Pikrat u. Styphnat sowie durch sein Absorptionsspektrum identifiziert. (Biochemical J. 26. 1194—96. 1932. Liverpool, Univ.) BERGMANN.

William John Dann, *Über die Überführung des Vitamins A von den Alten zu den Jungen bei Säugetieren.* In der Leber von neugeborenen Ratten u. Kaninchen findet sich immer Vitamin A, aber nur in geringer Menge, die durch Erhöhung der Carotinzufuhr bei den Muttertieren während der Trächtigkeit nicht erhöht werden kann. Während der Säugeperiode erhöht sich der A-Geh. der Leber der Jungen. Diese Erhöhung kann durch erhöhte Zufuhr von Carotin bei den Muttertieren gesteigert werden, jedoch nicht über ein gewisses Maß hinaus. Die Bedeutung dieser Befunde für andere Arten wird besprochen u. geschlossen, daß beim Menschen (Kind) direkte Zufuhr des Vitamins zur Bldg. der Reserve vorzunehmen ist. (Biochemical J. 26. 1072—80. 1932. Cambridge, Univ., Nutrit. Labor.) SCHWAIBOLD.

T. Moore, *Über die Vitamin-A-Reserven der menschlichen Leber bei Gesunden und Kranken, unter besonderer Berücksichtigung der Anschauung, daß Vitamin A ein Infektionen hindernder Faktor ist.* Der Vitamin-A-Geh. von 300 menschlichen Lebern von Gesunden u. mit verschiedenartigen Erkrankungen behaftet Gewesenen wurden colorimetrisch untersucht. In allen Fällen, auch in den Organen von Gesunden, durch Unfall Getöteten wurden große Verschiedenheiten im A-Geh. der Leber festgestellt, die von kaum feststellbaren bis zu sehr hohen Werten schwankten. Ein deutlich niedrigerer mittlerer Geh. bei Infektion konnte nicht festgestellt werden, wonach Vitamin A nicht als besonderer Infektionen verhindernder Faktor anzusehen ist. Bei Fällen mit Diabetes war der A-Geh. der Leber meist sehr hoch, was auf diätet. Behandlung zurückgeführt werden kann. (Lancet 223. 669—74. 24/9. 1932. Cambridge, Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

Myra Melissa Sampson, Marjorie Dennison und Vladimir Korenchevsky, *Die Absorption von Stickstoff und Fett im Verdauungskanal der Ratte bei Vitamin-A-freier Ernährung.* Verss. an 4 Ratten von gleichem Wurf, je 2 Tiere mit bzw. ohne A-Zufuhr (Lebertran) bei sonst gleicher Fütterung. Zur Zeit des Aufhörens des Wachstums bei den A-frei ernährten Tieren war die Nahrungsaufnahme u. die N- u. Fettresorption nur wenig verändert. In der letzten Periode war dagegen die Nahrungsaufnahme so vermindert, daß diese als Hauptgrund des Wachstumsstillstandes bzw. der Gewichtsabnahme erscheint. Während der ganzen Zeit war bei den A-Mangeltieren der Stickstoffumsatz erhöht, ein Umstand, der offenbar ebenfalls das Wachstum ungünstig beeinflusst. Bei Zufuhr gleicher Futtermengen war das Wachstum der Tiere mit A-Zufuhr wesentlich besser als dasjenige der A-Mangeltiere. (Biochemical J. 26. 1315—21. 1932. London, Lister Inst.) SCHWAIBOLD.

Myra Melissa Sampson und Vladimir Korenchevsky, *Über den Einfluß von Vitamin-A-Mangel auf männliche Ratten in paarweisen Fütterungsversuchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an 63 Tieren aus 12 Würfen mit Vers.-Beginn bei verschiedenem Lebensalter u. wechselnder Vers.-Dauer. Es wurde Körpergewicht, Fettspeicherung u. Gewicht der endocrinen Organe beobachtet, um evtl. mittelbare (Nahrungsaufnahme) u. unmittelbare Wrkkg. des A-Mangels feststellen zu können. Beide Arten der Wrkg. wurden festgestellt, indem $\frac{2}{5}$ des Mangels an Körpergewicht durch verminderte Nahrungsaufnahme, $\frac{3}{5}$ durch eine direkte Wrkg. des A-Mangels verursacht zu sein scheint. Hinsichtlich der Fettablagerung wird ein umgekehrtes Verhältnis angegeben. Bezogen auf das jeweilige Körpergewicht waren die Geschlechtsorgane der A-Mangeltiere von höherem Gewicht als diejenigen der Tiere mit A-Zufuhr; die Testikel der ersteren erschienen ödematös. Das Gewicht der Thymus der A-Mangeltiere war vermindert, offenbar als unmittelbare Folge des A-Mangels. Das Gewicht der Nebennieren u. des Thymus war unverändert. Die Thyreoidea der A-Mangeltiere war hypertroph. Diese Hypertrophie trat nicht auf bei Jodzulage, die aber auf die übrigen Veränderungen keinen Einfluß hatte. (Biochemical J. 26. 1322—39. 1932.) SCHWAIBOLD.

Harry N. Green, *Über den Vitamin-A-Gehalt der Leber bei Puerperalsepsis.* Der Vitamin-A-Geh. von 14 Organen wurde colorimetr. bestimmt, ferner weitere 20 Organe von Personen, die während der Erkrankung besondere Zulagen von Vitamin erhalten hatten. Auch in diesen Fällen wurden nur verhältnismäßig geringe Mengen Vitamin A in der Leber gefunden, in einigen Fällen waren sie sehr gering. Vf. schließt aus den Beobachtungen, daß in degeneriertem Zustande die Leber kein Vitamin A mehr

speichern kann. In zwei Fällen wurde überhaupt kein Vitamin A gefunden. (Lancet 223. 723—26. 1/10. 1932. Sheffield, Univ., Dep. Pharmac.) SCHWAIBOLD.

George E. Ewe, *Fallgruben, auf die der Anfänger beim Arbeiten an Vitamin-A-Prüfungen stößt*. Besprechung einiger Fehlerquellen bei der Vitamin-A-Best. nach dem Rattenwachstumsverf. u. der zu ihrer Vermeidung erforderlichen Maßnahmen. (Amer. J. Pharmac. 104. 608—12. Sept. 1932. Boston, Mass., U. S. A. Research Lab. Tailby-Nason Company.) DEGNER.

Fredrick Ender, *Über die Reaktion von Fischlebertranen mit Antimontrichlorid*. (Vorl. Mitt.) Lebertrankonzentrate von Hippoglossus hippoglossus (Heilbutt) ergaben Blaufärbungen mit Antimontrichlorid, die eine gewisse Übereinstimmung mit der biol. Wirksamkeit zeigten. Die Blaufärbung war bei Zimmertemp. sehr vergänglich, jedoch bei -40° für einige Stdn. beständig. Das blaue Rk.-Prod. einer größeren Menge von Unverseifbarem wurde bei tiefer Temp. wieder mit W. zerlegt. Es konnte wieder eine Substanz (chromogener Anteil) isoliert werden, die erneut Blaufärbung ergab, aber nur $\frac{2}{3}$ des Ausgangsmateriales wog u. biol. unwirksam war. Auch sonst konnte aus dem Rk.-Gemisch keine biol. wirksame Substanz mehr isoliert werden. Vi. kommt daher zu dem Schluß, daß die Blaufärbung durch eine Substanz bewirkt wird, die nicht mit Vitamin A ident. ist, oder aber, daß das Vitamin bei der Bldg. der blauen Substanz u. deren Wiederzerlegung zers. wird, selbst aber ebenso wie die biol. inakt., chromogene Substanz eine Blaufärbung mit SbCl_3 ergibt. (Biochemical J. 26. 1118—23. 1932. Skoyen [Oslo], State Vitamin Inst.) SCHWAIBOLD.

Richard Alan Morton, *Über die Anwendung von 7-Methylindol bei der Antimontrichloridreaktion von Vitamin A*. Es wird festgestellt, daß 7-Methylindol in der angewandten Konz. zwischen 290 u. 350 $\mu\mu$ prakt. keine Absorption zeigt. Das Absorptionsspektrum einer Lsg., die Vitamin-A-Konzentrat u. 7-Methylindol in Chlf. enthält, entspricht der Summe der Absorption der beiden Komponenten. Demnach findet eine chem. Umsetzung der beiden Stoffe nicht statt, bevor SbCl_3 hinzugefügt wird. Sowohl bei Lebertran selbst als auch bei den aktivsten Konzentraten dämpft 7-Methylindol das Blaufärbungsvermögen entsprechend der zugesetzten Menge. Im wesentlichen wird hinsichtlich der Absorption nur die Bande bei 617 $\mu\mu$ geschwächt, während diejenige bei 583 $\mu\mu$ unbeeinflusst bleibt. Bei den aktivsten Konzentraten ist die Bande bei 617 $\mu\mu$ von etwa doppelter Intensität wie diejenige bei 583 $\mu\mu$, erstere kann aber durch Zusatz der 4-fachen Gewichtsmenge von 7-Methylindol bzgl. ihrer Intensität der letzten stark angenähert werden, wodurch eine einwandfreie Beobachtung dieser ermöglicht wird. Da im ursprünglichen Öl offenbar in wechselnder Menge Substanzen von der Wrkg. des 7-Methylindols enthalten sind, empfiehlt sich die Unters. des Unverseifbaren. Es ist noch unentschieden, ob die Konzentrate Gemische nahe verwandter Substanzen sind oder ob das Vitamin in verschiedener Weise mit SbCl_3 reagieren kann. Infolgedessen kann eine Erklärung der Absorptionsvorgänge noch nicht gegeben werden. (Biochemical J. 26. 1197—1201. 1932. Liverpool, Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

Harriette Chick, *Über die Beziehung zwischen ultraviolettem Licht und Ernährung*. Besprechung der Wrkgg. von Vitamin D auf den Mineralstoffwechsel, anderer Wrkgg. der Bestrahlung auf den Organismus u. die antirachit. Strahlung der Sonne. Entstehung u. Vork. des antirachit. Vitamins in den Lebensmitteln u. die Faktoren, die die Diäterfordernisse beeinflussen. (Lancet 223. 377—84. 20/8. 1932. London, Lister Inst.) SCHWAIBOLD.

A. F. Hess und J. M. Lewis, *Mit Kohlenbogenlampe bestrahlte Milch*. Kuhmilch wurde in geeigneter Weise bestrahlt (etwa $3\frac{1}{2}$ Millionen Erg pro ccm während 16 Sek.), wodurch ein Geh. von etwa 50 Ratteneinheiten im l erreicht wurde. Kinder, z. T. rachit., im Alter von $1\frac{1}{2}$ bis 6 Monaten erhielten u. a. täglich 750—1000 ccm der bestrahlten Milch, die sich als sehr wirksam sowohl für Prophylaxis als auch für Therapie erwies. Die Wrkg. bei den Vers.-Kindern erschien wesentlich beträchtlicher als es nach dem Ergebnis der Verss. an Ratten zu erwarten gewesen wäre. Die Anwendungsgebiete der bestrahlten Milch bzw. der anderen wichtigsten antirachit. Prodd. werden besprochen. (J. Amer. med. Ass. 99. 647—53. 20/8. 1932. New York.) SCHWAIBOLD.

Henry Dale, A. Marble und H. P. Marks, *Über die Wirkung von hohen Dosen von Calciferol (Vitamin D) bei Hunden*. Die Eingabe von hohen Dosen (50—400 mg) von kristall. Vitamin D verursachte die gleichen tox. Erscheinungen wie rohes Bestrahlungsprod. u. auch bei intravenöser Zufuhr war die Wrkg. die gleiche. Durch vollständige Entfernung der Parathyreoidea wurden die Erscheinungen weder ver-

hindert noch gemildert. Es wird nur u. U. der Blutcalciumspiegel vor dem Tode etwas erniedrigt. Es scheint demnach die Wrkg. des Vitamins nicht durch eine Anregung der Sekretion der Parathyreoidea zu wirken u. auch nicht in der Weise, daß das Vitamin den Organismus gegenüber dem Hormon empfindlicher macht. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 111. 522—37. 1/10. 1932. Hampstead, Nat. Inst. Med. Res.) SCHWAIBOLD.

H. O. Kleine, *Zur röntgenologischen Symptomatologie der Osteomalacie, gleichzeitig ein Beitrag zur Vigantoltherapie*. In einem Fall von Osteomalacie, durch Röntgenunters. festgestellt u. vorher jahrelang unter der Diagnose Ischias behandelt, wurde nach 4 Wochen dauernder Vigantolbehandlung Schwinden der Schmerzen u. der Gestörungen u. deutliche Abheilung der Knochenschäden erzielt. (Arch. Gynäkol. 151. 282—89. 24/10. 1932. Heidelberg, Univ.-Frauenklinik.) SCHWAIBOLD.

Martha M. Eliot, E. M. Nelson, Susan P. Souther und M. Katharine Cary, *Über die Bewertung von Lachsöl bei der Behandlung der Rachitis beim Kinde*. In Verss. an 13 rachit. Kindern wurden Öle von 3 verschiedenen Lachsarten in täglichen Dosen von 10 bis 20 cem verabreicht. Der Vitamin-A-Geh. war bei 2 Ölen gleich demjenigen einer Durchschnittsprobe von Medizinallebertran, beim 3. Öl war er geringer; höherer A-Geh. ging mit größerer Farbtiefe einher. Der Vitamin-D-Geh. war bei 2 Ölen doppelt so hoch wie bei Medizinallebertran, beim 3. Öl 50% höher als bei diesem. Die Öle wurden gut vertragen, in fast allen Fällen trat Erhöhung des Blut-Ca- bzw. P-Spiegels ein u. es wurden günstige Heilungserfolge erhalten. Die Öle wurden von konservierten Abfällen der Tiere gewonnen, Öl von konserviertem Lachs selbst war wenig wirksam. (J. Amer. med. Ass. 99. 1075—82. 24/9. 1932. New Haven, Conn., School Med. dic.) SCHWAIBOLD.

Ronald Sydney Morgan, *Über die Bestimmung des Vitamins D durch Messung auf Grund des „line test“*. Die Best. des Heilungsgrades durch bestimmte Dosen von Vitamin D wird in der Weise durchgeführt, daß an vergrößerten Zeichnungen der entsprechenden Knochenpräparate die Fläche der neuen Verkalkung gemessen wird. Die Unters. an Ratten ergaben, daß der so gefundene Heilungsgrad (= Verkalkungsfläche) dem Logarithmus der Vitamin-D-Dosis proportional ist. Es können so feinere Unterschiede im Heilungsgrade als durch die übliche Beurteilung mit dem Auge festgestellt werden. Der zu erwartende Fehler ist bei Verwendung von 10 Paaren von Ratten + 7,7 oder — 7%, u. der einmalig in 22 Verss. zu erwartende Fehler ist + 25 oder — 20%. Die Hauptfehlerquelle ist die wechselnde Wrkg. gleicher Dosen bei verschiedenen Individuen, während der Einfluß von Geschlecht u. Gewicht gering erscheint. (Biochemical J. 26. 1144—54. 1932. Port Sunlight, Cheshire.) SCHWAIBOLD.

Herbert McLean Evans, *Vitamin E. Auffindung u. Nachweis des Vitamins*. Charakterist. Erscheinungen der Unfruchtbarkeit infolge Mangel an Vitamin E im Gegensatz zu den Erscheinungen bei Mangel anderer Vitamine. Nachweis der Speicherung u. des Verbrauchs von Vitamin im n. Stoffwechsel. Andere Wrkkg. von Vitamin E u. sein Vork. in Lebensmitteln. (J. Amer. med. Ass. 99. 469—75. 6/8. 1932. Berkeley, Calif., Univ., Inst. Exp. Biol.) SCHWAIBOLD.

Harriette Chick und Hester Mary Jackson, *Eine Bemerkung über den internationalen Standard für antineuritisches Vitamin B₁*. In Verss. an Ratten wird festgestellt, daß das vom Völkerbund als internationaler Standard angenommene Prod. (Adsorption durch Fullererde von einem sauren wss. Extrakt aus Reiskleie) sehr wirksam (Rattendosis täglich 10 mg) u. leicht zu handhaben ist. Es ist bei Zimmertemp., bei 37° oder im Eisschrank während eines Jahres haltbar. Sein Geh. an Vitamin B₂ ist gegenüber B₁ zu vernachlässigen u. das Prod. kann demnach bei Fütterungsverss. als Quelle für Vitamin B₁ benutzt werden. (Biochemical J. 26. 1223—26. 1932. London, Lister Inst.) SCHWAIBOLD.

H. W. Kinnersley, J. R. O'Brien und R. A. Peters, *Krystalline Präparate von Vitamin B₁ aus Bäckerhefe*. Aus 50 kg feuchter Hefe wurden 30 mg eines krystallisierten Chlorhydrats von der Wirksamkeit 2—4 γ pro Tag u. Taube erhalten: Das Kohleabsorbat wurde mit verd. HCl extrahiert u. das Vitamin bei $pH = 5-2$ als Phosphorwolframat gefällt; weiter wurde mit Hilfe des Goldsalzes u. durch Krystalle aus saurem A. oder A.-PAe. gereinigt. Es ergaben sich nadelförmige Krystalle, beim Umkrystallisieren Büschel von Tafeln. Die Verwendung von Hefe erlaubt die Gewinnung eines reineren Präparats als die von Reis nach JANSEN u. DONATH. Auch die Substanz von WINDAUS, TSCHECHE, RUHKOFF, LAQUEUR u. SCHULTZ (C. 1932. I. 1116. 2602) war nicht so rein wie das Chlorhydrat der Vff. (F. 227—230° u. Zers.; Pikrolonat

F. 165°), von dem 10 γ bei der PAULYSchen Rk. eine gelbe Farbe gaben. Die Substanz ist schwefelhaltig. (J. Physiology 76. 17P. 16/9. 1932. Oxford, Dept. of Biochem.) BERG.

J. R. O'Brien und **V. B. Reader**, *Krystalline Präparate mit Vitamin B₄-Eigenschaften*. Aus dem nach PETERS dargestellten Vitamin B₄-Adsorbat an Tierkohle wurde das Vitamin mit saurem A. eluiert u. nach dem Eindampfen nacheinander mit Mercurisulfat, Baryt, H₂S u. phosphorwolframsaurem Na behandelt. Das bei pH = 2 gefällte u. aus 50%ig. A. umkrystallisierte Phosphorwolframat wurde in Aceton mit Baryt zerlegt u. der Acetonrückstand mit 5%ig. HCl 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Eindampfen u. Füllen mit A. u. Ä. gab Nadeln C₄N₄H₄Cl vom F. 248° (Zers.). (J. Physiology 76. 8P—9P. 16/9. 1932. Oxford, Dept. of Biochem.) BERGMANN.

E. K. Nelson, *Die Isolierung der Hexuronsäure*. Für die Isolierung von Hexuronsäure aus Orangensaft ist das Verf. von WAUGH u. KING (C. 1932. II. 1468 u. früher) am besten geeignet. Es ist zu beachten, daß das verwendete Pb-Acetat kupferfrei sein muß u. daß die Hygroskopizität des Prod. Arbeiten mit trockenen Reagentien u. in trockenen Räumen erfordert. Die Fermentation von Orangensaft ist unprakt., weil so störende Nebenprodd., z. B. Bernsteinsäure, aus der Hefe hereinkommen. Hexuronsäure muß unter Luftausschluß aufbewahrt werden. (Science 76. 345. 14/10. 1932.) BERGM.

Frank P. Underhill, *Klinische Betrachtungen über den Vitamin-G-Mangel*. Übersichtsbericht. (J. Amer. med. Ass. 99. 120—24. 1932. New Haven, Conn., Yale Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Manayath Damodaran, **Gunnar Jaaback** und **Albert Charles Chibnall**, *Die Isolierung von Glutamin aus einer enzymatischen Verdauung von Gliadin*. (Vgl. C. 1932. II. 232.) Aus Lsgg., welche durch aufeinanderfolgende Verdauung von Gliadin (aus Weizenkleber mit 73%ig. A. hergestellt) mit Pepsin, Trypsin u. Hefedipeptidase erhalten wurden, konnte Glutamin isoliert werden. Die Ausbeute (bezogen auf den nach VAN SLYKE ermittelten Glutamingeh. des Gladins) ist schlecht. (Biochemical J. 26. 1704—13. 1932. South Kensington, Imp. College of Science and Technology.) HESSE.

J. Duwez, *Der Tetrachlorkohlenstoff*. Eigg., Identitäts- u. Reinheitsprüfungen, therapeut. Anwendung u. Toxikologie des CCl₄. (J. Pharmac. Belgique 14. 671—74. 25/9. 1932.) DEGNER.

C. H. Wedekind, *Über Wirkung und Nebenwirkung des Kaffeegetrunks*. Nach Vf. besteht die besondere Wrkg. des Kaffeeaufgusses auf einer Komplexwrkg. seiner Bestandteile, bei der die Chlorogensäure eine wesentliche Rolle spielt. Im „Idee-Kaffee“ (Herst. J. J. DARBOVEN, Hamburg) soll die Chlorogensäure auf physikal. Wege ohne Anwendung von Chemikalien weitgehend abgebaut worden sein u. der Kaffee deshalb vom Magen-, Darm-, Leber- u. Gallensteinkranken anstandslos vertragen werden. (Med. Welt 6. 1283. 3/11. 1932. Bad Kissingen.) FRANK.

Hans Schlossmann, *Zur Pharmakologie des Rauchens*. Vf. weist auf den Zusammenhang zwischen Tabakrauchen u. einer Reihe von Krankheitserscheinungen hin, so scheint es sicher zu sein, daß oft eine Angina pectoris durch Rauchen ausgel. werden kann. Kranken u. Personen mit Veranlagung zu Gefäßspasmen ist das Rauchen ganz zu untersagen, für gesunde Personen ist es innerhalb gewisser Grenzen unschädlich. (Med. Klinik 28. 1191—92. 26/8. 1932. Düsseldorf, Med. Akad.) FRANK.

M. Lazarew, *Über die percutane Resorption von Schlafmitteln*. Die untersuchten Schlafmittel lassen sich in 3 Gruppen einteilen: percutan wirksame, percutan mittelstark wirksame u. percutan wenig akt. oder unwirksame Schlafmittel. *Chloreton*, *Chloral*, *Urethan*, *Neuronal*, *Isopral* u. *Aleudrin* sind percutan wirksam. Diese Schlafmittel verursachen eine tiefe Narkose, oft mit tödlichem Verlauf. Die Schlafsymptome treten langsamer auf als nach oraler u. subcutaner Eingabe. *Amylenhydrat* u. *Paraldehyd* sind percutan mittelstark wirksame Schlafmittel, die einen tiefen Schlafzustand u. sogar Narkose, doch ohne tödlichen Verlauf verursachen. *Diäthylbarbitursäure* (*Veronal*), *diäthylbarbitursäures Na* (*Medinal*), *Allylisopropylbarbitursäure* (*Numal* „Roche“), *Äthylphenylbarbitursäure* (*Luminal*), *Bromdiäthylacetureid* (*Adalin*) u. *Allylisopropylacetureid* (*Sedormid*) sind percutan fast unwirksam, da sich trotz mehrfacher lokaler Applikation höchstens undeutliche Schlafsymptome erzeugen lassen. Für die percutane Resorption ist die chem. Konst. von untergeordneter Bedeutung, wohl aber spielen die physikal.-chem. Eigg. eine maßgebende Rolle. So sind alle percutan stark wirksamen Schlafmittel durch eine relativ gute Löslichkeit in Öl u. W., durch Flüchtigkeit u. niedrigen F. gekennzeichnet. Versuchstiere waren Kaninchen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 168. 162—70. 22/10. 1932. Basel, Pharmakol. Labor. Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE u. Co., A.-G.) MAHN.

J. Lerman, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß einiger Schlafmittel auf den Blutzuckerspiegel*. Verss. an Hunden. Die der Gruppe der Barbitursäure angehörenden Schlafmittel zeigten eine Tendenz zur Herabsetzung des Blutzuckerspiegels, das Vorhandensein der Äthylgruppe scheint die Herabsetzung der Zuckerkonz. des Blutes zu begünstigen. Demnach bewirkten auch *Proponal*, *Luminal* u. *Adalin*, ferner *Medinal* in kleinen Dosen u. *Chloralose* in großen Dosen eine Senkung des Blutzuckerspiegels. *Chloräthion* bewirkte zunächst Steigerung, dann Senkung, *Chloral-Formamidat* u. *Dionin* übten keine charakterist. Wrkg. auf die glykäm. Kurve aus. (Z. ges. exp. Med. 85. 536—46. 21/11. 1932. Astrachan, Med. Inst.)

FRANK.

H. Schrottenbach, *Eine neue Schlafmittelkombination „Quadro-Nox“*. *Quadro-Nox* ist eine Kombination von Analgeteis mit Barbitursäure, als Schlafmittel von hervorragender Wrkg. ohne Nebenerscheinungen. (Wien. med. Wschr. 82. 1181—82. 10/9. 1932. Graz.)

FRANK.

E. V. Lynn und **Frederick V. Lofgren**, *Ester von Dialkylaminomethanolen als Lokalanästhetika*. (Vgl. C. 1932. II. 1917.) *Benzoyl-, Cinnamoyl-, m- u. p-Aminobenzoylester* einer Reihe von *Dialkylaminomethanolen* u. ihre Salze werden mit dem Procainhydrochlorid bzgl. ihrer lokalanästhesierenden Eigg. verglichen. Einige von ihnen erwiesen sich als wirksamer. Die l. Salze höheren Mol.-Gew. zeigen Reizwrkg. auf der Hornhaut des Kaninchens. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 761—64. Aug. 1932.) P. H. SCHULTZ.

D. Adam, *Über die Herabsetzung der Chloralhydratmortalität durch Cardiazol*. Die Mortalität von Ratten durch *Chloralhydrat*mengen bis zu 80 mg/100 g Tier wird durch *Cardiazol*mengen bis 10 mg/100 g Tier herabgesetzt. Bei höheren *Cardiazol*mengen (20 mg) läßt sich keine lähmende Komponente nachweisen. Es ergibt sich aber ein Optimum der Dosierung. Oberhalb dieses Optimums hält die *Cardiazol*wrkg. länger an als die *Chloralhydrat*wrkg., so daß dann ein *Cardiazol*tod unter Krämpfen eintritt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 168. 171—74. 22/10. 1932. Gießen, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

MAHN.

Heinrich Berning, *Über eine Komplexverbindung von Amidopyrin mit sulfosalicylsäurem Strontium*. Die untersuchte Komplexverb. von *sulfosalicylsäurem Sr* u. *Pyramidon (Pyrasulf)*, die wasserlöslich u. in 10⁰/₀ig. Lsg. ohne Gewebsreizung u. mit deutlichem lokalanästhet. Effekt (Quaddelvers. am Menschen, Froschischiadikus, Kaninchenkornea) injizierbar ist, wirkt nach Verss. an Kaninchen stärker antipyret. u. atmungserregend, als ihrem *Pyramidon*geh. entspricht, während die krampferregende Wrkg. geringer ist. Sie erhöht den durch *Pernocton* experimentell herabgesetzten Blutdruck (Kaninchen), wirkt ferner analget. (Maus), u. zwar besonders in Kombination mit unterschwelligen *Morphium*gaben u. mit *Veronal* (Kaninchen). Während die *Schlafwrkg.* des *Veronals* herabgesetzt wird, ist im Gegensatz zum *Pyramidon* eine deutliche Steigerung der *Urethanschlafwrkg.* durch *Pyrasulf* zu beobachten. Weiter wurde die Einw. des *Pyrasulf* am isolierten Froschherz bei *Dauerdurchströmung*, am isolierten Kaninchendünndarm u. *Meerschweinchenuterus* studiert. Außerdem wurden *Harn* u. *Blut* nach *Pyrasulf*darreichung untersucht. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 168. 206—16. 22/10. 1932. Münster, Pharmakol. Inst.)

MAHN.

F. Marcus, *Über die Verwendung von Xanthova, als Analgetikum bei pulmonalen und pleuralen Schmerzen*. (Med. Klinik 28. 1611—12. 11/11. 1932. Wien, Spital d. Stadt Wien.)

FRANK.

E. Ballmann, *Über Phosvitanon, ein neues Tonergetikum*. *Phosvitanon* (Herst. CHEM.-PHARMAZEUT. A.-G., BAD HOMBURG, Frankfurt a. M.) enthält neben tonisierenden Extrakten aus *Chinarinde*, *Strichnos* u. *Kolanuß* als wichtigste Bestandteile anorgan. P u. *Traubenzucker*. Das Präparat erwies sich als sehr wirksam bei Behandlung schwerer Erschöpfungszustände. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1839—40. 18/11. 1932. Fulda, Landeskrankenh.)

FRANK.

Bernhard Chomet, *Bonoproton, ein neues Proteinkörperpräparat*. *Bonoproton* (Herst. STAATL. SERUM-INSTITUT), ein *Milchpräparat*, erwies sich als wirkungsvoll in der parenteralen Eiweißtherapie. (Wien. klin. Wschr. 45. 1478—79. 25/11. 1932. Wien, Kaiser Franz-Josef-Spital.)

FRANK.

P. Orłowski, *Über ein nur lokal wirksames Yohimbin*. *Tonotan* (Herst. LUITPOLD-WERK, München) enthält *Yohimbe-Extrakt* mit Beigabe eines Extraktes aus *Labiaten* u. einer *Aminoverb.* des *Phenylpropanols*. Das Präparat bewährte sich als sexuelles Tonikum. (Med. Welt 6. 1282. 3/11. 1932.)

FRANK.

H. E. Kersten, *Über Kombination von Chinin und Lecithin*. Die Kombination *Chinin—Lecithin* stellt eine Wirkungssteigerung der anerkannt günstigen *Lecithin-*

therapie, besonders bei der Malariabehandlung, dar. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1852. 18/11. 1932. Gelnhausen.)
FRANK.

T. Gordonoff, *Physiologie und Pharmakologie der Expektorantien*. VI. teilt die *Expektorantien in sekretomotor. u. sekretolyt. ein*. Zu den ersteren rechnet er NH_4Cl , *Thymol* u. *Guajacol*. Von den sekretolyt. Arzneien steht an 1. Stelle *KJ*, dann folgen *Saponine*, *verschiedene Alkalien*, *S u. A.* (Med. Welt 6. 1638—40. 12/11. 1932. Bern.) FK.

Karl Hochsinger, *Ein Beitrag zu den pflanzlichen Expektorantia*. Zur Behandlung von grippösen Bronchitiden u. anderen Erkrankungen der Atmungsorgane empfiehlt Vf. *Junicosan*, ein aus Wacholderextrakt unter Zusatz von Kal. sulfogujacol. hergestelltes Präparat. (Wien. med. Wschr. 82. 1126. 27/8. 1932. Wien, 1. Kinder-Kranken-Institut.)
FRANK.

M. J. Gutmann, *Calcio-Coramin*. *Calcio-Coramin* (CIBA), eine Kombination von *Coramin* mit *Ca*, wird als hervorragendes Expektorans u. Mittel zur Unterstützung des Kreislaufs empfohlen. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1446—47. 9/9. 1932. München, Kuranst. Thalkirchen.)
FRANK.

G. Schalenkamp, *Behandlung der Kreislaufschwäche mit Sympatol*. Klin. Bericht über gute Erfolge bei Behandlung von Kreislaufschwäche mit *Sympatol*. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1642. 14/10. 1932. Mühlheim-Ruhr, St. Marien-Hospital.)
FRANK.

Hermann Breuckmann, *Die Kennzeichen einiger muskelverkürzender Gifte*. Von den am *M. rectus u. sartorius* von *Rana temporaria* untersuchten Verbb. lassen *Pyrrolidin*, *Piperidin*, *Cytisin*, *Arekolin*, *Hämatin u. Bilirubin* den nichtton. *Sartorius* selbst in hohen Konz. unbeeinflusst, während sie den ton. *Rectus* schon in sehr niedrigen Konz. verkürzen. Dagegen wirken *Chinolin*, *Collidin u. Spartein* auf beide Muskeln verkürzend. *Pyrrol* steht zwischen den 2 Gruppen, nähert sich aber in seiner Wrkg. der ersten Gruppe. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 168. 217—22. 22/10. 1932. Münster, Pharmakol. Inst.)
MAHN.

F. Eichholtz, *Toxikologie der Kriegsgase*. Ihrem wesentlichen Wrkg.-Typus entsprechend teilt Vf. die *Kriegsgase* ein in *Grünkreuz-, Gelbkreuz- u. Blaukreuzgruppen*. Die *Grünkreuzgruppe* enthält Lungenreizstoffe, in 1. Linie das *Phosgen*, die *Gelbkreuzgruppe* die blasenziehenden u. ätzenden Kampfstoffe, vor allem das *Dichlordiäthylsulfid* (Senfgas) u. das diesem verwandte, aber schwächer wirkende *Lewisit*. In der *Blaukreuzgruppe* sind die Nieß- u. Tränengase zusammengefaßt, die bezüglich ihrer tödlichen Wrkg. gegenüber den beiden ersten Gruppen in den Hintergrund treten. Die oft als 4. Gruppe zusammengefaßten *Stickgase* (*HCN, CO*) besitzen wegen ihrer starken Flüchtigkeit nur einen geringen Kampfwert. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1629—30. 14/10. 1932.)
FRANK.

H. Assmann, *Über die Einwirkung der Kampf- und Bombengase auf den menschlichen Körper*. Die *Grünkreuzstoffe*, besonders *Phosgen* u. *Chlorpikrin*, sind wesentlich schwerer als Luft u. lagern deshalb auf dem Boden, ihre Einw. auf den menschlichen Körper betrifft vor allem die Lunge, besonders das Alveolarepithel. Unter der Einw. des *Phosgens* werden die Epithelien durchlässig für die Blutfl., das Serum tritt aus dem Blut in die Alveolen über u. vermischt sich hier mit der Luft. Neben Erstickungsgefahr droht Erlahmung des Herzens. Prophylakt. wichtig, abgesehen von den Gasschutzmaßnahmen, möglichste körperliche Ruhe, O_2 -Zufuhr u. Aderlaß. Nach Überstehen der akuten Vergiftung sind Dauerschädigungen nach *Grünkreuzvergiftungen* selten. Die *Blaukreuzstoffe*, von denen besonders *Arsenrichlorid*, *Diphenylarsinchlorid* u. das als *Adamsit* benannte *Diphenylaminarsinchlorid* hervorzuheben sind, sind nicht gasförmig oder fl., sondern bestehen aus feinverteilten festen Teilchen. Ihre Einw. auf den menschlichen Körper besteht in einer starken Reizwrkg. auf die Augenbindehaut u. die Schleimhaut der Atemwege, schwere Erkrankung oder Tod ist selten. Die *Gelbkreuzstoffe*, wie *Senföl*, *Lewisit*, wirken als Fl. in Dampfform langsam, aber sehr gefährlich ätzend auf alle mit ihnen in Berührung gekommene Körperstellen, auch auf die Schleimhäute der Atemwege u. die Augenbindehaut. Nach *Gelbkreuz* werden auch resorptive Wrkgg. an den inneren Organen beobachtet, wie tox. Blutungen in Gehirn, Nieren, Magen u. Darm. Prophylakt. ist der ganze Körper möglichst vor jeder Berührung mit den *Gelbkreuzstoffen* zu schützen. Sofort nach der Berührung des Körpers mit *Gelbkreuz* u. in den folgenden Minuten kann die Substanz noch durch Oxydationsmittel, wie *Chlorkalklsg.*, H_2O_2 , unschädlich gemacht werden. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1630—32. 14/10. 1932.)
FRANK.

Kayser, *Therapie bei Kampfgaserkrankungen*. Klin. Verhaltensmaßregeln bei

Erkrankungen nach *Kampfgaseinw.* (Dtsch. med. Wschr. 58. 1633—34. 14/10. 1932.) FRANK.

Korallus, *Erste Hilfe bei Gasvergiftungen.* (Vgl. vorst. Ref.) (Dtsch. med. Wschr. 58. 1632—33. 14/10. 1932.) FRANK.

H. Gerbis, *Chronische Methylalkoholvergiftung.* Todesfall nach Genuß von *Methylalkohol* bei einem 45-jähr. Arbeiter in einer chem. Fabrik. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. 2. 171—74. 1931. Berlin.) FRANK.

Georg Lockemann, *Zur Haffkrankheit.* Vf. kommt auf Grund seiner Beobachtungen u. Ermittlungen an Ort u. Stelle zu der Anschauung, daß für die Entstehung der *Haffkrankheit* nur der Genuß von solchen Aalen aus dem Frischen Haff, die sich mit Giftstoffen beladen haben, von entscheidender Bedeutung ist. Die Herkunft oder Bldg. dieser Giftstoffe ist auf die dem Haff in einem Zustande ungenügender Reinigung u. Klärung zugeleiteten Königsberger Abwässer zurückzuführen, für die Bldg. dieser Giftstoffe scheint eine längere Zeit anhaltende w. u. ruhige Witterung besonders günstig zu sein. Nur diejenigen Haffaale sind giftig, die längere Zeit der Einw. der Fäulnisvorgänge im W. ausgesetzt waren. Der As-Geh. der Fabrikablaugen scheint jedenfalls keine Rolle zu spielen. (Med. Welt 6. 1669—71. 19/11. 1932. Berlin.) FRANK.

C. Hegler, *Berufliche, nicht tödliche Diphenylarsinsäurevergiftung.* Ein mit dem Durchsieben von *Diphenylarsinsäure* beschäftigter 30-jähr. Arbeiter erkrankte nach etwa 3-wöchentlicher Beschäftigung. Nach längerer Zeit vollkommene Wiederherst. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. 2. 209—10. 1931. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.) FRANK.

Joh. F. Bratt, *Blausäurevergiftung.* Vergiftungsfall durch Einatmen von *HCN*, mit dem im Nachbarhaus eine Raumdesinfektion vorgenommen worden war. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. 2. 169—70. 1931. Trondhjem-Nidaros [Norwegen], Krankenh.) FRANK.

K. Wagner, *Phanodormvergiftung.* Selbstmord durch Einnehmen von etwa 48 Tabletten, rund 10 g, *Phanodorm*. Im Harn konnten 21 mg *Phanodorm* ermittelt werden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. 2. 159—60. 1931. Berlin, Inst. f. gerichtl. Med.) FRANK.

K. Wagner, *Pyramidonvergiftung.* Einnehmen einer größeren Menge *Pyramidon* wirkte bei einer 41-jährigen Frau tödlich. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. 2. 111—12. 1931. Berlin, Inst. f. gerichtl. Med.) FRANK.

Julius Balázs, *Somnifenvergiftung.* Vergiftungsvers. durch Trinken einer Flasche (ca. 12 cem) *Somnifen* (ROCHE). Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. 2. 161—62. 1931. Budapest, St. Rokús-Spital.) FRANK.

C. Riebeling, *Veronalvergiftung.* Selbstmordvers. mit 4 g *Veronal*. Ausgang in Heilung. *Veronal* konnte im Liquor nachgewiesen werden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. 2. 157—58. 1931. Hamburg-Friedrichsberg, Psychiatr. Univ.-Klin.) FRANK.

Willy H. Cröhn, *Zur Wirkung hoher Coramindosen bei Vergiftungen.* Vf. konnte feststellen, daß bei schweren Vergiftungen durch *Barbitursäurepräparate* mit einer Rettung durch hohe *Coramindosen* dann nicht mehr zu rechnen ist, wenn zwischen der Gifteinnahme u. dem Einsetzen der *Coramin*-behandlung eine zu große Zeitspanne, etwa 10—12 Stdn., verstrichen ist. (Med. Klinik 28. 1200—01. 26/8. 1932. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenh.) FRANK.

[russ.] **A. P. Fridman**, *Cerebrospinalflüssigkeit.* Leningrad: Akademie der Wissenschaften 1932. (339 S.) Rbl. 7.50.

J. A. Gunn, *An introduction to pharmacology and therapeutics.* London: Oxford 1932. (230 S.) 8°. 5 s. net.

L. J. Henderson, *Blut. Seine Pathologie und Physiologie.* M. e. Nachtrag: Die Eigenschaften des menschl. Blutes im Allgemeinen. Dtsch. hrsg. von **Michael Tennenbaum**. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1932. (287 S.) 8°. Geh. RM. 30.—, geb. RM. 32.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

V. Friis und **N. Chr. Tobiassen**, *Über Agar-Agar als Konstituens.* Angabe von Beispielen, welche dartun, daß die Agarmenge u. die Anwesenheit von Kohlehydraten bei der Zerfallszeit von Pillen eine Rolle spielen. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 3—5. 1932. Kopenhagen, Amts-Krankenhaus- u. Øresundshospitals-Apoth.) E. MAYER.

Svend Aage Schou und Johanne M. Olsen, *Einiges über das Verhalten von Gummischleim (Inaktivierung, Viscosität und Wasserstoffionenkonzentration)*. Vff. zeigen, daß die Viscosität im pH-Intervall 4—10 maximal u. beinahe konstant ist, darunter oder darüber stark abnimmt. Durch Erwärmung des Schleimes während 30 Min. auf 100° zwecks Inaktivierung wird die Viscosität nur wenig herabgesetzt, dagegen der pharmazeut. Wert, gemessen durch Verwendung des Schleims als Schutzkolloid bei der Herst. von Camphertrituratur ziemlich bedeutend herabgesetzt. (Dansk Tidsskr. Farmaci 6. 6—16. 1932. Kopenhagen, Apoth. d. Reichskrankenhaus.) E. MAYER.

P. Gillois und A.-M. Morisot, *Veränderungen in der Saccharidverteilung bei Geranium pratense L. im Verlaufe der jährlichen Vegetationsperiode*. Unterss. an Material aus der Gegend von Nancy zeigten, daß der Geh. an den verschiedenen Zuckerarten sowohl in den ober-, als auch in den unterird. Teilen des Wiesenstorchschnabels großen Schwankungen unterliegt. Im Kraut wie im Rhizom ist die Anwesenheit von Saccharose u. einem anderen, durch Invertin teilweise hydrolysierbaren Zucker wahrscheinlich. Isoliert wurde aus dem Rhizom Raffinose, $[\alpha]_D = +105^\circ$, mit HNO₃ oxydierbar zu Schleimsäure, F. 213—214°. Die Isolierung der Saccharose gelang nicht. Der Stärkegeh. des Rhizoms steigert sich vom Mai bis Oktober u. fällt vom Oktober bis Mai. (Bull. sci. pharmacol. 39 (34). 465—71. Aug./Sept. 1932. Nancy, Faculté de Pharmacie.) DEGNER.

Robert W. Morrison und A. Richard Bliss jr., *Das Verhältnis Strychnin-Brucin bei Nux vomica und die relative Wirksamkeit dieser Alkaloide*. Entgegen den Berichten anderer Autoren liegt der Gesamtalkaloidgeh. bei Samen Strychni zwischen 2,000 u. 2,483%, im Durchschnitt 2,272%, u. zwar finden sich Strychnin u. Brucin im Verhältnis 44 : 56. Im gleichen Verhältnis gehen beide Alkaloide in ihre galen. Zubereitungen über. Die relative Wirksamkeit von Strychnin u. Brucin ist beim Kaninchen 1 : 37, bei der Katze 1 : 35, beim Hund 1 : 45, beim Frosch 1 : 80 (Verhältniszahlen für die Mengen, die den gleichen pharmakolog. Effekt herbeiführen). (J. Amer. pharm. Ass. 21. 648—58. 753—60. Juli 1932.) P. H. SCHULTZ.

F. Gstirner, *Zur Herstellung von Extractum Ipecacuanhae fluidum*. Vergleichende Unterss. der Verf. des deutschen, schweizer., dän., schwed., brit. u. amerikan. Arzneibuches u. des Diakolationsverf. nach BREDDIN (C. 1930. II. 583) lassen das — geringfügig modifizierte — Verf. des schwed. Arzneibuches als das beste erscheinen, da es mit das alkaloidreichste u. ein nicht absetzendes, mit der geringsten Menge Ballaststoffe belastetes Präparat liefert. — Das rationellste Verf. ist das von BREDDIN, da es A. erspart, hohen Alkaloidgeh. aufweist u. die mit der Wärmeanwendung verbundene Zers.-Gefahr vermeidet; doch setzen die nach ihm erhaltenen Präparate stark ab. (Pharmaz. Ztg. 77. 1112. 26/10. 1932. Halle [Saale], CAESAR & LORETZ.) DEGNER.

Aaron Lichtin, *Tinkturen von Kino, Krameria und Gambir, ihre Haltbarkeit und Untersuchungsmethoden*. (Vorl. Mitt.) Es wird versucht, Methoden zu finden zur Best. von Tanninen in tanninhaltigen Drogen u. solchen ihrer Zubereitungen, die ihrer adstringierenden Wrkg. wegen benutzt werden. Vf. macht dabei Studien über die Haltbarkeit der Zubereitungen. I. Colorimetr. Methoden. II. Fällungsmethoden. III. Permanganatmethode. Einzelheiten der Methodik vgl. Original. (J. Amer. pharm. Ass. 21. 774—78. Aug. 1932.) P. H. SCHULTZ.

Alfred Neumann, *Über die Verfärbung der Digitalistinktur*. (Vgl. BRANDRUP, C. 1930. II. 2158.) Unterss. über den Zeitpunkt der Verfärbung (grün → braun) von Digitalistinktur u. über den Einfluß des Lichtes, des A.-Geh. u. der Gefäßfarbe auf diesen Vorgang ergaben, daß die Tinktur, in weißen Flaschen dem Tageslichte ausgesetzt, sehr bald — aber auch in den für sie vom D. A.-B. VI vorgeschriebenen braunen Flaschen nach kurzer Zeit — ihre dunkelgrüne Farbe verliert. Nur völlig vor Tageslicht geschützt u. mit mindestens 98,6%ig. A. bereitet, behält sie ihre ursprüngliche Farbe unbegrenzt lange. (Pharmaz. Ztg. 77. 1126—27. 29/10. 1932. Hamburg, Apotheke des allgemeinen Krankenhauses in Eppendorf.) DEGNER.

Henri Leclerc, *Das Leinsamenmehlkataplasma*. Dieses uralte Volksheilmittel ist zu Unrecht von der wissenschaftlichen Medizin verworfen worden. Nach den Grundsätzen moderner Asepsis bereitet u. angewandt (Vorschrift), ist es in seinem Wirkungsbereich unübertroffen. In geeigneten Fällen wird es vorteilhaft mit frischen Efeu-Blättern oder mit einer daraus bereiteten Salbe (Vorschrift) kombiniert. (Bull. Sci. pharmacol. 39 (34). 504—12. Aug./Sept. 1932.) DEGNER.

A. Eberhard, *Zur Nomenklatur unserer Arzneimittel*. Vers. einer Orientierung über die Fragen, die auf dem Gebiete der internationalen pharmazeut. Nomenklatur noch

zu lösen sind (vgl. DANN, C. 1926. I. 3413). (Pharmaz. Ztg. 77. 1045—47. 8/10. 1932. Darmstadt.)

DEGNER.

J. G. Roberts, *Die Flüchtigkeit der Jodtinktur*. Proben von je 50 cem J-Tinktur wurden 2, 4 u. 7 Tage bei Zimmertemp. offen stehen gelassen. Nach den angegebenen Zeiten wurden Geh. an J u. A., sowie Gesamtl. u. D. bestimmt. Die Unters. ergab, daß die Verdunstungsgeschwindigkeit des A. größer als die des J ist, daß also trotz der a b s o l. J-Verluste beim offenen Stehen der J-Tinktur eine Zunahme ihres r e l a t i v e n J-Geh. eintritt. (Amer. J. Pharmac. 104. 635—36. Sept. 1932. Philadelphia, Pa., SMITH, KLINE and FRENCH, Lab.)

DEGNER.

George M. Karns, *Das Verhalten von Jodlösungen an Grenzflächen flüssig-fest*. I. *Das Adsorptionsvermögen für Jod aus verschiedenen antiseptischen Lösungen*. Adsorption von Jod auf Seidenfaser in verschiedenen Lsgg.: 1. Jod in wss. KJ-Lsg. 2. Jod in einem KJ—A.—W.-Gemisch. 3. KJ in einem Glycerin—W.-Gemisch. Das Adsorptionsvermögen für Jod aus wss. KJ-Lsgg. ist dem aus A.- u. Glycerinlsgg. überlegen. Das Adsorptionsvermögen für Jod aus wss. Jodidlsgg. ist eine annähernd logarithm. Funktion des verfügbaren Lösungsvermögens der Lsg. für Jod. Die absol. Oberflächenspannung der Lsg. hat nur indirekt Einfluß auf das Adsorptionsvermögen für einen einzelnen Konstituenten. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 779—82. Aug. 1932.)

P. H. SCHULTZ.

George M. Karns, Leonard H. Cretcher und George D. Beal, *Das Verhalten von Jodlösungen an Grenzflächen flüssig-fest*. II. *Seine Bedeutung für die Darstellung neuer jodhaltiger Antiseptika*. (I. vgl. vorst. Ref.) Einfluß der Konz. auf das physikal. Verh. Die in physikal. Hinsicht geeignetste Lsg. Die chem. angepaßte Lsg. Die der Anwendung angepaßte Lsg., ihr Verh. u. ihre Wirksamkeit. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 783—87. Aug. 1932.)

P. H. SCHULTZ.

Marvin J. Andrews, *Experimentelle Studie über die Zersetzung von Spiritus aetheris nitrosi*. Übersicht über die ältere Literatur. Einfluß verschiedener zur Darst. zu verwendender Lösungsm.; Wrkg. zugesetzter Konservierungsmittel, gefärbter Gläser. Als Lösungsmm. werden verwendet: A. 95, 99, 90, 75%, Isopropylalkohol, Squibbs Liquid Petrolatum. Von allen erwies sich 99%ig. A. als am besten geeignet. Die zweckmäßigste Aufbewahrung ist die in braunen Gläsern. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 799—807. Aug. 1932.)

P. H. SCHULTZ.

E. V. Christensen, *Lactas calcicus Ph. Helv. V. und DAK*. Nachprüfung der Dak-Vorschrift, welche vollständig zufriedenstellend gefunden wird. Die abweichenden Resultate, zu welchen R. EDER u. J. BÜCHI (C. 1931. II. 3359) gelangt sind, dürften auf zu geringe Kochdauer zurückgeführt werden. (Arch. Pharmac. og Chem. 38. 599 bis 603. 1931. Kontroll-Lab. d. Apothekervereinigung Dänemarks.)

E. MAYER.

—, *Neue Arzneimittel. Immetal* (I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen a. Rh.): Dijoderucasäureisobutylester. Hellgelbe, ölige, in W. unl. Fl. D. ca. 1,25. Zur Behandlung der Arthritis deformans nach KÖNIG, als Röntgenkontrastmittel bei der Hysterosalpingographie u. Myelographie usw. Identitätsrkk. u. Geh.-Best. s. Original. — *Preloban* (Herst. dets.) enthält Hormone des Hypophysenvorderlappens. Standardisiert nach *Reifungseinheiten* (Rf.-E.). 1 „Rf.-E.“ bewirkt bei täglicher Injektion durch 6 Tage am 4—6 Wochen alten, nicht kastrierten Hähnchen am 8. Tage eine Gewichtsvermehrung des Hodens gegenüber unbehandelten Kontrolltieren um 50%. 1 Dragee Preloban enthält 5 Rf.-E. Die stoffwechselsteigernde Wrkg. des Präparates verläuft annähernd parallel. Indicationen: endokrin bedingte Fettsucht, zur Anregung der männlichen Sexualdrüsen, bei Potenzstörungen, männlichem Klimakterium, ferner bei Menstruationsstörungen, hypophysärer Kachexie, Migräne, Psoriasis, Haar-ausfall. (Pharmaz. Ztg. 77. 1166—67. 9/11. 1932.)

HARMS.

K. C. Kühn, *Mercinol*. Die Unters. von 13 Originalpackungen dieses als Öl mit 40% metall. Hg deklarierten Präparates ergab in 3 Serien Mittelwerte von nur 18, 25,5 u. 33,7% metall. Hg. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 660—62. 20/10. 1932. Gütersloh [Westf.].)

DEGNER.

E. V. Christensen, *Liquor Barbipheni compositus DAK*. Vorschrift zur Herst. von Lsgg. für Injektionen. (Arch. Pharmac. og Chem. 39. 529—31. 15/10. 1932. Kontroll-Lab. d. Apothekervereinigung Dänemarks.)

E. MAYER.

Hans Moser, *Die Herstellung keimarmen und keimfreier Arzneimittel durch die oligodynamische Wirkung des Silbers*. Vf. empfiehlt die Sterilisation von W. durch die oligodynam. Wrkg. von Ag — von dem W. bei intensiver Berührung winzige, aber baktericide Mengen in ionaler Form aufnimmt — u. Darst. steriler Arzneimittel, sowie

Keimfreimachung von Geräten durch solches „Silberwasser“. Dieses wirkt auch dann noch stark keimtötend, wenn es nachträglich infiziert wird; es schädigt die in Frage kommenden Arzneimittel nicht, wie manche andere, chem. nicht indifferente Zusätze oder Erhitzung. Seine Anwendung ist anderen vorsichtigen Sterilisationsverf., wie der Tyndallisierung, an Sicherheit der Wrkg. überlegen. (Apoth.-Ztg. 47. 1341—42. 29/10. 1932. Landau [Pfalz].)

DEGNER.

André Leseurre, *Sterilisation nach vorhergehendem Vakuum*. Fortsetzung der Kontroverse mit JOUAN (C. 1932. I. 1803). Vf. hält an seiner Auffassung fest, daß bei der Sterilisation nur das nasse Verf. schnell u. sicher wirke (C. 1928. I. 547). (Bull. Sci. pharmacol. 39 (34). 487—91. Aug./Sept. 1932. Paris.)

DEGNER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Urethan-abbkömmlingen* durch Einw. von Oxyalkyl-, Cycloalkoxyalkyl- oder Aryloxyalkylaminen auf Chlorkohlensäureester. — Man erhält z. B. aus *Chlorameisensäureamylester* (I) in A. mit *Monoäthanolamin* (II) in Ggw. von NaOH das *N-Oxyäthylurethan* Kp.₁₂ 165—175°. — Aus *Chlorameisensäureisopropylester* u. II entsteht *N-Oxyäthylisopropylurethan*, Kp.₁₂ 155—162°. — *Chlorameisensäureoctadecylester* liefert mit *Monoäthanolamin* das *N-Oxybutyloctadecylurethan*, weißes Pulver. — *Diäthylcarbonat* wird mit II unter Abdest. des freiwerdenden A. in *N-Oxyäthylurethan* umgewandelt, Kp.₁₂ 140 bis 150°. — Aus *Diäthanolamin* u. I erhält man *N-Dioxyäthylamylurethan*, Kp.₁₀ 210 bis 215°. — *Chlorameisensäurebenzylester* u. I liefern das *Oxyäthylbenzylurethan*, Zus. C₆H₅CH₂O·CONH·CH₂·CH₂OH, Kp.₁₅ 215°. — Die Verb. können als Lösungsmm. für *Heilmittel*, sowie als *Zwischenprodd.* verwendet werden. (E. P. 378 390 vom 6/5. 1931, ausg. 8/9. 1932. F. P. 726 257 vom 14/11. 1931, ausg. 26/5. 1932. D. Prior. 27/12. 1930.)

ALTPETER.

Robert Geller, Karlsruhe i. Baden, *Herstellung tropfenbeständiger fester alkoholischer Jodlösungen unter Verwendung von Seifen für therapeutische Zwecke*, dad. gek., daß man 1. einen Teil der Seifen durch benzoesaures Na, salicylsaures Na oder neutrales phthalsaures Na einzeln oder in Mischung untereinander ersetzt, — 2. daß man diese Salze durch Neutralisieren der betreffenden Säuren mit Na-Alkoholat erzeugt. — Hierzu vgl. E. P. 310869; C. 1930. I. 2277. — Es lassen sich Jodstifte bei einem Geh. an freiem J₂ bis zu 9% herstellen. (D. R. P. 563 211 Kl. 30h vom 3/5. 1928, ausg. 2/11. 1932.) ALTP.

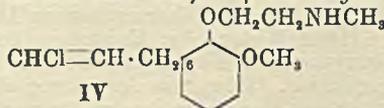
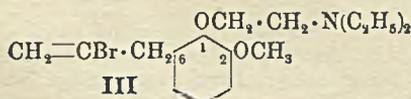
Hans Kaufmann, Münster i. W., *Darstellung von Schwefel in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten*, 1. dad. gek., daß man S₂Cl₂, in dem gegebenenfalls vorher S gel. wurde, in Stoffen, wie *Vaseline* oder *Paraffin* löst u. darauf mit W. zers. — 2. dad. gek., daß man S₂Cl₂, in dem gegebenenfalls S gel. wurde, auf Öle oder Fette im Überschuß einwirken läßt u. darauf auch den gel. S durch W. in kolloidaler Form abscheidet. — 3. dad. gek., daß man das W. zwecks guter Durchmischung mit den Trägern des S₂Cl₂ in *Wollfett* aufgesaugt oder als konz. wss. *Seifenlg.* verwendet. (D. R. P. 563 010 Kl. 30h vom 14/7. 1928, ausg. 31/10. 1932.)

SCHÜTZ.

M. Szarka, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von kolloidalen Schwefel enthaltenden Arzneimitteln*, dad. gek., daß man den S aus anorgan. oder organ. S-Verbb. durch Zers. herstellt. Die Zers. der S-haltigen Verb. wird mit solchen Stoffen durchgeführt, die selbst Heilmittel sind, oder bei der Umsetzung solche ergeben. Beispiele von Umsetzungen: *J-Sulfide* (Poly-); *Thiosulfat* u. *Sulfid* oder *Sulfit* u. *Sulfid-Sulfosalicylsäure* oder *Chiminsulfosäure*; H₂S-H₂O₂. (Ung. P. 103 874 vom 17/4. 1931, ausg. 2/1. 1932.)

G. KÖNIG.

I. D. Riedel-E. de Haen Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung von basischen Abbkömmlingen des Guajacols* (I), dad. gek., daß man I in üblicher Weise in die β- oder γ-Brom- oder -Chloräthyläther überführt, diese zweckmäßig in gel. Zustande, durch Erhitzen auf höhere Temp. in die C-Halogenallylguajacole umlagert, worauf man entweder Äthylen-dihalogenide auf sie in alkal. Mittel einwirken läßt u. die dabei sich bildenden Halogenäthyläther mit Mono- oder Dialkylaminen erhitzt oder an Stelle von Äthylen-dihalogeniden unmittelbar Mono- oder Dialkylaminoäthylhalogenide auf die Halogenallylguajacole zur Einw. bringt. — Z. B. läßt man zu einer Lsg. von I in Na-Alkoholat bei 40° 2,3-Dibrompropen-(1) zulaufen. Der entstandene *Guajacol-β-bromäthyläther*

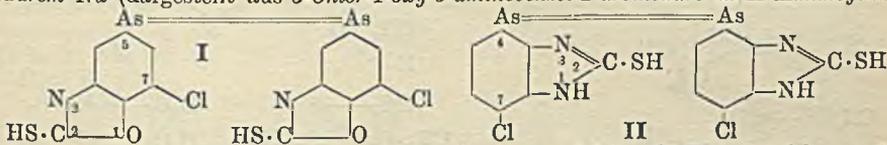


(Kp.₃ 120°) wird in Dekahydronaphthalin 6 Stdn. gekocht, wobei *6-Methoxy-2-bromallyl-1-oxybenzol* entsteht, Kp.₁₂ 157—160°, F. 39—40° (aus Bzn.). Löst man die Verb. in alkoh. KOH u. setzt sie mit *Athylendibromid* (II) in der Siedehitze um, so entsteht der *6-Methoxy-2-bromallyl-1-oxybenzoldibromäthyläther*, Kp.₂ 158—160°, der mit (C₂H₅)₂NH im Rohr (4 Stdn., 80°) den *2-Methoxy-6-bromallyl-1-oxybenzoldiäthylaminoäthyläther* liefert, Kp.₂ 164—165°, Zus. III. — Aus I u. *1,3-Dichlorpropen*(I) erhält man den *γ-Chlorallyläther* von I, Kp.₃ 110—115°, der in sd. Dekahydronaphthalin das *6-(γ-Chlorallyl)-guajacol* liefert, Kp.₃ 115—120°; dieses wird in alkoh. KOH mit II zum *Bromäthyläther* umgesetzt (Kp.₃ 165°), der mit CH₃NH₂-Lsg. (alkoh.) bei 80—90° in die Verb. IV übergeht, Kp.₃ 165°. — Setzt man *6-(β-Bromallyl)-guajacol* in Na-Alkoholat mit *β-Bromäthyläthylaminhydrobromid* um, so entsteht gleichfalls III. — Die Verbb. haben *secaleartige* Wrkg. (D. R. P. 563 259 Kl. 12 q vom 16/3. 1929, ausg. 3/11. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Schmidt**, Wuppertal-Vohwinkel), *Herstellung von löslichen Abkömmlingen organischer Antimonverbindungen*, dad. gek., daß man in Weiterbildg. des Hauptpat. hier aminosubstituierte arom. Arsenantimonverbb. mit HCHO-Disulfid oder mit HCHO u. Disulfid behandelt. — Hierzu vgl. E. P. 326 537; C. 1930. II. 136. Nachzutragen ist folgendes: In gleicher Weise lassen sich umsetzen: *m-Amino-p-harnstoff-m'-amino-p'-oxystibioarsenobenzol* (aus *m-Amino-p-oxyphenylarsin* u. *m-Amino-p-harnstoffphenylstibinchlorürhydrochlorid*), — *4,4'-Dioxy-3,3'-aminoarsenostibiobenzol*. — Aus *Brechweinstein* unter Zusatz von *weinsäurem K-Na* u. NaOH durch Einw. von *4-Oxy-3-aminophenylarsinacetat* in CH₃OH unter nachfolgender Einw. von HCHO-Disulfid erhält man eine Verb., die etwa zwei Aldehyddisulfidreste enthält. — Die Verbb. zeichnen sich durch einen hohen chemotherapeut. Index bei verschiedenen Infektionskrankheiten aus. (D. R. P. 558 567 Kl. 12 q vom 7/11. 1928, ausg. 8/9. 1932. Zus. zu D. R. P. 513 205; C. 1931. I. 1827.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehrle**, Bad Soden, Taunus, **Hans Hilmer**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Hans Schmidt**, Wuppertal-Vohwinkel), *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Komplexverbindungen der Brenzcatechinarsinsäuren mit Metallen oder Metalloiden*, dad. gek., daß man die Arsinsäuren in neutraler Lsg. unmittelbar oder mittelbar mit Oxyden oder Hydroxyden von Metallen oder Metalloiden umsetzt, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali oder Basen u. aus den so erhaltenen Lsgg. die Komplexverbb. in fester Form nach bekannten Methoden abscheidet. Hierzu vgl. das Ref. über E. P. 366 026 (C. 1932. II. 2845). Nachzutragen ist folgendes. Man löst z. B. 25,6 g *brenzcatechinmonoarsinsäures Na* in 200 ccm W., versetzt so lange mit einer Suspension von frisch gefälltem Cu(OH)₂, wie noch Lsg. eintritt u. hält dabei durch Zusatz von NaOH neutral. Man filtriert die grüne Lsg., engt im Vakuum ein u. scheidet durch Eingießen in Aceton ab. Das Komplexsalz bildet nach dem Lösen in Methanol u. Ausfällen mit Ä. ein grünes Pulver. Die wss. Lsg. wird durch verd. Lauge nicht getrübt. Mit (NH₄)₂S fällt CuS. In analoger Weise erhält man mit Bi(OH)₃, Sb(OH)₃, Sn(OH)₂, Al(OH)₃ u. H₃AsO₃ weiße, mit Mo₂O₃ ein bräunlichgelbes u. mit Co(OH)₂ oder Ni(OH)₂ graue Pulver. Die Prodd. dienen als *Therapeutica*. (D. R. P. 557 726 Kl. 12 q vom 18/10. 1930, ausg. 26/8. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., und **Paul Fritzsche**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von schwefelhaltige heterocyclische Ringe enthaltenden Arsenverbindungen*, dad. gek., daß man Benzolarsenverbb. mit 3- oder 5-wertigem As., die im Bzl.-Kern geschwefelte heterocycl. Ringe u. mindestens einen weiteren beliebigen Substituenten enthalten, reduziert oder kondensiert. — Man versetzt z. B. eine Lsg. von *7-chlor-2-mercaptobenzoxazol-5-arsinsäurem Na* (dargestellt aus *3-Chlor-4-oxy-5-aminobenzol-1-arsinsäure* u. *K-Xanthogenat*



zur *7-Chlor-2-mercaptobenzoxazol-5-sulfarsinsäure* u. nachfolgende Entschwefelung mit Pb-Carbonat, farbloses Pulver) mit Hydrosulfid u. erwärmt etwa 1 Stde. auf 70°, wobei *7,7'-Dichlor-5,5'-arseno-2,2'-dimercaptobenzoxazol* (Zus. I) erhalten wird, gelber Nd., unl. in W., ll. in verd. Alkali, organ. Basen, NH₃. — Aus *7-chlor-2-mercaptobenzimid-*

azol-4-arsinsaurem Na u. H_3PO_4 in Ggw. von HJ entsteht Verb. II, unl. in W. — 7-Acetyl-amino-2-mercaptobenzoxazol-5-arsinsaures Na liefert 7,7'-Acetyl-amino-5,5'-arseno-2,2'-dimercaptobenzoxazol. Weiter lassen sich darstellen: 6,6'-Dicarboxyl-5,5'-arseno-2,2'-dimercaptobenzoxazol, die entsprechende (carboxylfrcie) 7,7'-Dimethoxyverb., die entsprechende 7,7'-Dicarboxylverb., -7,7'-Dijodverb., 7,7'-Diaminoverb. (aus 7-Jod-2-mercaptobenzoxazol-5-arsin u. 7-Jod-2-mercaptobenzoxazol-5-arsinoxid), — ferner 7,7'-Arseno-2,2'-dimercaptobenzoxazol-5,5'-disulfonsäure. — Die Verb. sind bei Piroplasmose per os stark wirksam. (D. R. P. 563 397 Kl. 12p vom 27/3. 1931, ausg. 4/11. 1932. E. P. 377 994 vom 2/4. 1931, ausg. 1/9. 1932.)

ALTPETER.

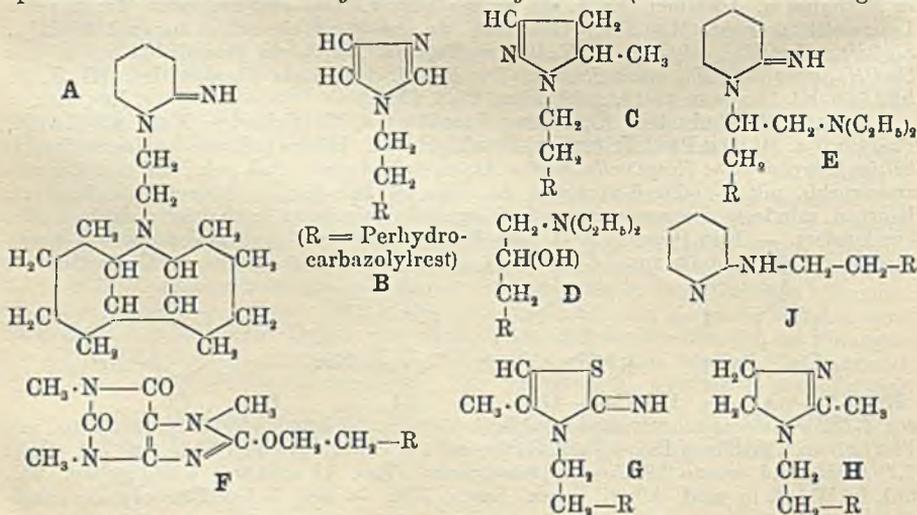
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Darstellung einer Doppelverbindung des Pentamethylentetrazols (I), dad. gek., daß man auf 2 Moll. I 1 Mol. $CaCl_2$ einwirken läßt. Die Rk. wird durch Verschmelzen oder in Lösungsm., wie A., W., Aceton bewirkt. Die Verb. ist sl. in W., A., Aceton, unl. in Ä.; sie soll *therapeut.* verwendet werden. — Auch Ca-Salze anderer Halogenwasserstoffsäuren, der HSCN, Benzoc., Salicylsäure oder von Sulfonsäuren lassen sich mit I vereinigen. (Schwz. P. 156 270 vom 30/11. 1931, ausg. 1/10. 1932. D. Prior. 20/7. 1931.)

ALTPETER.

Schering - Kahlbaum A. - G. (Erfinder: Hans Georg Allardt und Otto von Schiekh), Berlin, Darstellung von 3,5-Dihalogen-2-pyridon-N-alkylcarbon- und -sulfonsäuren bzw. deren Salzen, dad. gek., daß man halogenierend wirkende Mittel auf die 2-Pyridon-N-alkylcarbon- oder -sulfonsäuren bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. einwirken läßt. — Man läßt z. B. auf 2-Pyridon-N-essigsäure in Eg. ClJ einwirken, wobei die 3,5-Dijodverb. entsteht, F. 236°. — Aus 2-Pyridon-N-methansulfonsäure wird mit Br_2 die 3,5-Dibromverb. erhalten. Ebenso läßt sich 2-Pyridon-N-äthansulfonsäure umsetzen. — Die Verb. sollen als Röntgenkontrastmittel verwendet werden. (D. R. P. 563 131 Kl. 12p vom 17/9. 1930, ausg. 2/11. 1932.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von basisch substituierten Perhydrocarbazolen durch Ersatz des Iminwasserstoffes im Perhydrocarbazol (I) mittels solcher Prodd., deren N mit dem I über aliph. Reste verbunden wird. — Man behandelt z. B. I (vgl. D. R. P. 514 822; C. 1931. II. 1762) bei 40—50° mit Äthylenoxyd oder erhitzt es 8 Stdn. auf 150° mit überschüssigem Äthylenchlorhydrin. Das entstandene Oxyäthylperhydrocarbazol (II) hat Kp., 126—130°, farbloses dickes Öl. Durch Einw. von $SOCl_2$ in Chlf. geht es in das N-Chloräthylperhydrocarbazol (III) über, das bei 1-std. Erhitzen am W.-Bad mit 2-Aminopyridin (IV) die Verb. A liefert, F. des Dihydrochlorids 274°, Krystalle aus A.-Aceton. — Verwendet man 4-Methyl-2-aminopyridin, so entsteht eine entsprechende Verb. vom F. 258° (Dihydrochlorid); mit Hilfe von 4-Aminopyridin wird eine Verb. vom F. 245° (Dihydrochlorid) erhalten. — Benutzt man 2-Aminochinolin, so entsteht eine Verb. vom F. 261° (Dihydrochlorid) — die entsprechende Verb. aus 6-Athoxy-4-amino-2-methylchinolin (enthält in 4-Stellung des



Py-Restes eine —NH— -Gruppe) hat F. 278° (Dihydrochlorid). — Aus III u. *Imidazol* wird die Verb. B erhalten, Kp.₃ 198—205°, F. des Dihydrobromids 238°. — Mit 5-Methylpyrazolin liefert III die Verb. C, Kp.₄ 173—180°. — Erhitzt man III mit alkoh. CH_3NH_2 -Lsg. 2 Stdn. auf 100°, so entsteht *Methylaminoäthylperhydrocarbazol*, F. des Dihydrochlorids 209°. Entsprechend: *Diäthylaminoäthylperhydrocarbazol*, Kp.₃ 135—142°, F. des Dihydrobromids 191°, — *Methylbenzylaminoäthylperhydrocarbazol* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$), F. des Dihydrochlorids 240°, — die *Benzylaminoäthylverb.* hat Kp.₄ 180—190°, F. des Dihydrobromids 232°. — Aus I u. *Diäthylaminoepihydrin* wird durch Erhitzen in Ggw. von wenig W. auf 100—110° (5 Stdn.) die Verb. D erhalten, Kp.₄ 179—180°. — Läßt man auf D in Chlf. SOCl_2 einwirken, so wird das OH durch Cl ersetzt. Durch Einw. von IV auf diese Cl-Verb. entsteht E, F. des *Trihydrochlorids* 247°. — Aus II wird durch Verrühren mit NaNH_2 in sd. Toluol u. Einw. von *Chlorcaffein* die Verb. F erhalten, F. des Hydrochlorids 221°. — I liefert bei 2-std. Erhitzen mit *Äthylenbromid* in Bzl. das *Diperhydrocarbazolyläthan*, F. des Hydrobromids 111°. — Aus III u. 4-Methyl-2-aminothiazol wird die Verb. G erhalten, F. des Dihydrochlorids 224°. — 2-Methyl-4,5-dihydroimidazol u. III liefern H, Kp.₃ 220°, F. des Dihydrobromids 211°. — Aus IV wird durch 2-std. Verrühren mit NaNH_2 am Dampfbad u. nachherige Einw. von III Verb. J erhalten, Kp.₂ 200—205°, F. des Dihydrobromids 209°. — Ausgehend von 2-Methylperhydrocarbazol (Kp.₄ 124—126°, erhältlich durch Hydrierung von 7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol) wird mit Äthylenchlorhydrin die *N-Oxyäthylverb.* erhalten (Kp.₄ 152—158°), die mit IV eine der Verb. A analoge Verb. vom F. 217° (Monohydrochlorid) liefert. — Die Verbb. sollen *therapeut.* verwendet werden. (E. P. 377 255 vom 14/4. 1931, ausg. 13/8. 1932.)

ALTPETER.

Ivar Ivanov Franić, Jugoslavien, *Gewinnung der Glucoside Fraxin und Fraxinin, die als Mittel gegen Malaria verwendet werden sollen.* 1 kg Eichenrinde wird mit 2—5 l W. extrahiert. Dem h. filtrierten Extrakt werden 50—100 g bas. Pb-Acetat zugesetzt. Das Filtrat wird zur Sirupdicke eingedampft. Der nach Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wird ausgewaschen, bei 30—40° getrocknet u. aus W. oder A. umkrystallisiert. Die Trennung des Fraxins von Fraxinin erfolgt durch Behandeln mit k. W., wobei das Fraxin in Lsg. geht. (Jugosl. P. 8 224 vom 21/11. 1930, ausg. 1/8. 1931.)

SCHÖNFELD.

Heinrich Kraut, Dortmund, und Erwin Bumm, Münster i. W., *Gewinnung von den Glucoseabbau beschleunigenden Präparaten*, dad. gek., daß man aus tier. Geweben, besonders *Gehirn, Milz oder Retina*, einen wss. Extrakt der nach bekannten Verff. mit Aceton u. Ä. gewonnenen Trockenpulver herstellt, danach diesen Extrakt mit A. fällt u. den die wirksame Substanz enthaltenden Nd. mit W. extrahiert u. diesen zweiten Extrakt durch Adsorption mit Kaolin oder Tonerde reinigt. — Aus dem Adsorbat kann man den wirksamen, therapeut. wertvollen Stoff mit 2%ig. NaHCO_3 -Lsg. auswählend herauslösen. (D. R. P. 563 153 Kl. 30 h vom 30/1. 1931, ausg. 2/11. 1932.)

ALTPETER.

Chemisch-Pharmazeutische Akt.-Ges. Bad Homburg, Bad Homburg, *Herstellung therapeutisch verwertbarer Öllösungen von an sich in Ölen unlöslichen oder schwerlöslichen Lipoiden* nach Pat. 501 502, dad. gek., daß an Stelle oder neben Benzylalkohol andere öllösliche Alkohole, wie z. B. *Octylalkohol* (I), weiterhin z. B. Terpene, wie *Thymen, Citral, Terpineol*, ferner *Eugenol* (II), *Zimöl* usw., als Lösungsvermittler verwendet werden, wobei neben den eigentlichen Lösungsvermittlern noch Hilfsstoffe, wie das als Lösungsvermittler für andere Verbb. bekannte *Urethan* angewendet werden können. Es lassen sich z. B. folgende Lsgg. herstellen: 3 Teile *Lecithin* (III), 3 Teile *Phenyläthylalkohol*, 5 Teile *Olivenöl* (IV). — 1 Teil *phenylcinchoninsaures Bi*, 2 Teile III, 4 Teile II, 4 Teile IV. — 8 Teile einer Lsg. von III in *Terpentinöl* (1 : 2) oder *Fenchylalkohol* + 1 Teil *Hg-Chininjodid* (bei 50° lösen), dazu 4 Teile IV. — 1 Teil *campher- α -äthylestersaures Hg* in 1 Teil III + 2 Teilen I + 5 Teilen IV. Die Lsgg. sind injizierbar. (D. R. P. 563 301 Kl. 30 h vom 19/2. 1927, ausg. 3/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 501 502; C. 1930. II. 1402.)

ALTPETER.

Richard Kuhn, Heidelberg, *Verfahren zur Gewinnung des optisch aktiven Anteils des Carotins.* Man versetzt eine Lsg. des *Carotins* in einem indifferenten organ. Lösungsmittel, z. B. *Bzl.*, unter Kühlung mit der seinen Geh. an β -Carotin mindestens äquimolekularen Menge *Jod*, z. B. auf 1 Teil *Carotin* 0,4 Teile *Jodlsg.* in *Bzl.*, filtriert den gebildeten Nd. des β -Carotindijodids ab u. engt das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Jodes, z. B. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, im Vakuum ein; worauf der opt. aktive Anteil auskrystallisiert. Dieser besteht nach dem Umkrystallisieren aus *Bzl.-Methanol* aus

kupferglänzenden bis violetten Krystallen mit F. 175—176°. Seine Drehung in benzol. Lsg. beträgt $\alpha_{20}^{Dd} = +360^\circ$. In CS_2 gelöst, zeigt er Absorptionsbanden bei den Wellenlängen 448, 473 u. 511 μ . (Schwz. P. 155 444 vom 21/3. 1931, ausg. 1/9. 1932.) DERS.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Herstellung eines zur Gewinnung von Sexualhormonen dienenden Ausgangsstoffes* aus Körperfl., dad. gek., daß man diese aussalzt u. die sich bildende hormonhaltige Schicht abtrennt. — Man sättigt z. B. 100 l *Schwangerenharn* mit 1200 ME./l mit $(NH_4)_2SO_4$, trennt am nächsten Tag die obere Schicht (5—8 l) ab, die nunmehr etwa 100000 ME. an Hormon enthält. — 100 l *Männerharn* werden mit $NaHSO_4$ gesätt. Nach Stehen über Nacht enthält die obere Schicht (6—7 l) fast die gesamte Menge des männlichen Sexualhormons. (Schwz. P. 156 116 vom 22/9. 1931, ausg. 1/10. 1932. D. Prior. 27/10. 1930.) ALTETER.

Chemisch-Pharmazeutische A.-G. Bad Homburg Werk Frankfurt a. M., Frankfurt a. M., *Gewinnung von therapeutisch verwertbaren, das Ovarialhormon enthaltenden Lösungen aus Follikelsaft* (I), dad. gek., daß der I mit Aceton gemischt, von den hierbei ausfallenden Bestandteilen getrennt, die erhaltene Lsg. nach Entfernung des Acetons eingeeignet u. hierauf zwecks Ausfüllung weiterer Beimengungen nochmals mit Aceton behandelt wird, welche Behandlung gegebenenfalls mehrmals durchgeführt werden kann. — Das Verf. bietet den Vorteil, daß die sonst übliche Entwässerung des I fortfällt. (D. R. P. 563 473 Kl. 12p vom 19/9. 1928, ausg. 5/11. 1932.) ALTP.

Fritz Wadeh, Danzig-Oliva, *Reinigung des weiblichen Sexualhormons in organischen Lösungsmitteln, wie Äther*, dad. gek., daß man diese hormonhaltigen Lsgg. einer Behandlung mit einer H_2SO_4 über 50% oder einer HCl über 20% unterwirft, so daß die Ballaststoffe zerstört u. säurelöslich werden u. nach Abtrennung der Säuren eine organ. Lsg. bleibt, die die Hormone enthält u. die nach dem Eindampfen einen Rückstand liefert, in dem sich die Hormone in hochgereinigtem Zustande befinden. — Man behandelt einen Benzolextrakt von *Schwangerenharn* mit 50%ig. u. dann 2-mal mit 80%ig. H_2SO_4 , wäscht dann mit W. u. Kalkwasser nach u. dampft das Bzl. ab. — Äther. *Hefeextrakt* wird in gleicher Weise gereinigt. — Getrocknete *Ovarien* werden mit Ä. extrahiert; der Ä. wird abdest. u. der Rückstand in k. Aceton eingetragen. Nach Abtrennen der Phosphatide wird das Aceton verdunstet. Der Rückstand wird in k. CH_3OH gegossen, die obere Schicht abgehoben, der CH_3OH verdampft u. das erhaltene Öl in Ä. gel., worauf man mit 30%ig. HCl schüttelt, solange als noch färbende Stoffe in die HCl übergehen. (D. R. P. 562 988 Kl. 12p vom 30/5. 1928, ausg. 31/10. 1932.) ALTETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung des Ostruhormons*. Adsorbate, die durch Verrühren von Harn schwangerer Lebewesen oder von Galle mit Tierkohle erhalten sind, werden mit einem Gemisch von CH_3OH u. $Chlf.$ extrahiert. — Man verwendet hierbei z. B. ein Gemisch von 3 Teilen $Chlf.$ u. 4 Teilen CH_3OH ; es wird eine besonders hohe Hormonausbeute erzielt. (E. P. 881 900 vom 31/5. 1932, Auszug veröff. 3/11. 1932. D. Prior. 25/7. 1931.) ALTP.

Quintino Mingoa, *Tecnica farmaceutica e medicamenti galenici*. Messina-Milano: G. Principato 1932. (XII, 583 S.) 8°.

Jahresbericht der Pharmazie, hrsg. vom Deutschen Apothekerverein. Bearb. von Carl August Rojahn unter Mitw. von S. M. v. Bruchhausen. Jg. 66 (Der ganzen Reihe Jg. 91). Bericht über d. J. 1931. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1932. (7, 426 S.) gr. 8°. nn M. 24.—; Lw. nn M. 26.50.

G. Analyse. Laboratorium.

Fritz Lesser, *Der Rotatropfer. Eine unzerbrechliche Tropf- und Spritzflasche*. Beschreibung einer aus *Steriolin*, einem neuen Kunstharz, hergestellten Tropfflasche. Herst. ROTA-WERKE G. M. B. H., Aachen. (Med. Welt 6. 1654—55. 12/11. 1932. Berlin.) FRANK.

Clyde W. Totten, *Ein automatisches Ventil für einen Heber*. Zusätzliche Vorr. an einem n. Saugheber, die dessen Wrkg. unterbricht, sobald ein gewünschtes Niveau in dem zu füllenden Gefäß erreicht ist. Das Vorratsgefäß, aus dem abgefüllt wird, ist mit einem Stopfen fest verschlossen. Durch den Stopfen führt das Rohr des Saughebers u. ein zweites Rohr, das den Luftraum des Gefäßes mit der Außenluft verbindet. An dieses Rohr ist mittels eines längeren Gummischlauches ein Rohrstück angeschlossen, das in das zu füllende Gefäß eintaucht u. am Heberrohr mittels einiger Gummiringe

verschiebbar angebracht ist. Stellt man den unteren Rand dieses Rohres auf die gewünschte Fl.-Höhe ein, so wird es durch die steigende Fl. geschlossen, u. dadurch die Luftzufuhr zum Vorratsgefäß unterbrochen u. der Heber hört auf zu laufen. (J. chem. Educat. 9. 1831. Okt. 1932. Tonkawa, Oklahoma, College.) RÖLL.

Gerhard Lewin, *Über Mikropyrometrie*. Zur Pyrometrie von Glühlampenwendeln werden Pyrometer mit starker Vergrößerung benötigt, die einen Glühdraht von 15 μ Durchmesser aus einem Objektstand von ca. 40 mm zu pyrometrieren gestatten. Die Konstruktion von Pyrometern üblicher Konstruktion für diese Bedingungen scheidet daran, daß der Öffnungswinkel des vom Objektiv auf den Pyrometerfaden entworfenen Lichtbüschels größer (ca. 3-fach) sein muß, als der Öffnungswinkel des durch das Okular austretenden Lichtbüschels. Diese Forderung läßt sich unter den zur Zeit erreichbaren opt. Verhältnissen nicht für die obengenannten Messungsbedingungen erfüllen. Vf. umgeht die Schwierigkeiten, indem er mittels einer Mikroskopoptik ein vergrößertes Bild des Lampenfadens auf einem MgO-Schirm entwirft u. dies mit einem möglichst lichtstarken Pyrometer anpyrometriert. Durch die starke Lichtschwächung infolge diffuser Streuung ist die Methode nur für hohe Temp. (z. B. 2400° absol.) anwendbar, gestattet dann aber die Pyrometricierung von Drähten von 5 μ Durchmesser. (Vgl. auch C. 1932. II. 2337.) (Z. techn. Physik 13. 497—98. 1932. Berlin.) RÖLL.

Pierre Muller, *Ein Apparat zur Mikroschmelzpunktsbestimmung*. (Vgl. C. 1932. I. 842.) Der früher beschriebene F.-Best.-Block wird dadurch vervollkommenet, daß der neue App. die gleichzeitige mikroskop. Unters. des auf seinen F. zu prüfenden Stoffes gestattet. Der Körper wird auf der leicht ausgehöhlten Spitze eines zylindr. elektr. geheizten Quarzstabes, durch den die Lichtstrahlen in die darüberliegende Optik eines Mikroskopes gelangen, zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelztemp. wird mit einem Thermosteament gemessen. Die Heizvorr. ist in einen Al-Block eingeschlossen, der auf dem Tisch des Mikroskopes montiert ist. Das Objektiv wird zum Schutz gegen die Hitze von einer unten offenen Metallhülse umgeben. Diese ist mit dem Objektiv durch einen Kautschukring verbunden. Das Ganze wird durch W. gekühlt. Die Genauigkeit der Messung beträgt bei geeigneten Stoffen ca. 0,1°. Es lassen sich Schmelztemp. zwischen 30 u. 1000° messen. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 14. 340—41. 15/8. 1932.) WOECKEL.

C. I. Swayze, *Über eine automatische Kontrolle für eine Vakuumapparatur*. Zur Vermeidung der dauernden Inbetriebhaltung einer Vakuumpumpe wird eine Apparatur angegeben, die die Pumpe jeweils nur bei Verringerung des Vakuums in Gang setzt bzw. bei Erreichung des gewünschten Vakuums wieder ausschaltet. Die Vorr. besteht aus einer auf beiden Seiten geschlossenen Glasröhre, in die zwei Platindrähte münden, welche durch eine in der Röhre befindliche Portion Hg in leitende Verb. gebracht werden können, u. zwar durch Drehen der Glasröhre um eine Achse. Die Drehung wird durch einen entsprechenden Schwimmer bewirkt, der sich im offenen Schenkel eines Hg-Manometers befindet. Durch einfache Verschiebung der Hebe- u. Senkepunkte (Gummistopfen) des Schwimmers (Glasröhre) kann auf beliebiges Vakuum eingestellt werden. (Science 76. 196—97. 26/8. 1932. Cornell Univ., Bot. Dep.) SCHWAIB.

Günther Balz, *Ein neues Rückschlagventil für Wasserstrahlpumpen*. Für den Dauerbetrieb des Kryostaten nach SIMON (C. 1927. I. 1865. 1929. I. 774) konstruiert Vf. ein Rückschlagventil, das auf der Sperrwrkg. von Jenaer Glasfilterplatten gegen Hg beruht u. vor dem von HEIN (C. 1927. II. 1490) konstruierten den Vorteil hat, daß die Filterplatte nicht mit zurücksteigendem W. in Berührung kommen kann. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38. 868—69. 7/11. 1932. Stuttgart, Techn. Hochschule, Lab. f. anorgan. Chem. u. anorgan.-chem. Technologie.) L. ENGEL.

Ch. O. Guillaumin, *Über eine einfache Vorrichtung zum Absaugen korrodierender oder brennbarer Dämpfe im Laboratorium*. Einer nichtmetall. Saugpumpe (Wasserstrahlpumpe) ist eine 3-fach tubulierte Flasche vorgelegt, bei der das Verb.-Rohr zur Pumpe eingeschliffen ist. Der zweite Tubus ist mit Glasstöpsel verschlossen, in den dritten ist ein bis an das untere Drittel der Flasche führendes Rohr eingeschliffen, das oben zu einer größeren Kugel aufgelassen ist. Die Kugel ist in einem Winkel von 45° zur Waagerechten mit einer Bohrung versehen, durch die der Hals des Reagenstrohres oder Kolbens eingeführt wird. Die Vorr. gestattet, ohne Abzug z. B. die Zerstörung von Blut, Geweben, Nahrungsmitteln u. dgl. mit HClO₄, KJELDAHL-Analysen usw., vorzunehmen. Die Vorlageflasche wird zu etwa $\frac{1}{3}$ mit einer geeigneten Absorptionsfl. beschickt. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1021—23. Aug. 1932. Paris.) R. K. MÜ.

Oskar Hagen, *Neuerungen an Extraktoeren und Kühlern*. Der vom Vf. (Ztschr. angew. Chem. 34 [1921]. 499) konstruierte u. von THIELEPAPE (C. 1931. II. 1164) verbesserte Extraktor läßt sich noch weiter vervollkommen durch Verwendung eines Schraubenkühlers nach FRIEDRICHS an Stelle des Kugelkühlers. Die Verluste an Lösungsm. werden hierdurch bedeutend herabgesetzt. Zweckmäßig ist ferner ein Wärmeschutz der kühlenden Flächen (Einpacken in Watte). Gegen Bcschlagen des Kühlers genügt bei kurzem Arbeiten Umwickeln mit Fließpapier in dreifacher Lage, bei Dauerbetrieb auf dem Wasserbad ist Auffangschale mit Ablaufröhrchen unerlässlich (Chem. Fabrik 5. 424—27. 9/11. 1932.) R. K. MÜLLER.

Herbert Alber, *Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten*. V. Mitt. Weitere Untersuchungen im System Methylalkohol—Aceton; ein Beitrag zur Anwendung der „visuellen Methode“. (IV. vgl. SCHALLY, C. 1931. II. 3515.) Die Brauchbarkeit der visuellen Methode der Schlierenbeobachtung nach ALBER u. RENZENBERG (C. 1931. II. 3515) wird durch Unters. des Systems Methylalkohol—Aceton bestätigt. Die Abhängigkeit des Brechungsindex für die D-Linie bei 20° von der Konz. ist graph. wiedergegeben. Die Dest.-Kurve wurde aufgenommen (hierzu waren nur je 15—18 cem Methylalkohol u. Aceton nötig) u. recht zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren erhalten. Der Konstant-Kp. bei ca. 87% Aceton wird eindeutig erkannt u. die Existenz des 2. Konstant-Kp. bei 95% Aceton in Übereinstimmung mit OTHMER (C. 1928. II. 1128) wahrscheinlich gemacht. (Z. analyt. Chem. 90. 87—99. 1932. Graz, Techn. Hochsch., Lab. f. allg. Chemie.) L. ENGEL.

Herbert Alber, *Notizen über ein verbessertes Mikrofraktionierkölbchen*. Vf. verbessert das von EMICH (C. 1930. I. 41) beschriebene Mikrofraktionierkölbchen (für Fl.-Mengen von 0,1 bis 1 cem) durch Einhängen eines Thermometers, das gleichzeitig als Fraktionierkolonne wirkt. Das Kölbchen ist auch für Destst. unter vermindertem Druck verwendbar. Das Kölbchen wurde bei den Verss. der vorst. ref. Arbeit verwendet u. hat sich bewährt. (Z. analyt. Chem. 90. 100—03. 1932. Graz, Techn. Hochsch. Lab. f. allg. Chemie.) L. ENGEL.

Hans Wagner und M. Zipfel, *Oberflächenmikroskopie*. Vff. beschreiben die Prinzipien des Schräglichtilluminators, des Auflichtspiegelkondensors u. des Opakilluminators u. geben Aufnahmen aus der Anstrichtechnik mit den verschiedenen Instrumenten in Verb. mit einer mikrophotograph. Apparatur (ROMEIS-Kamera). (Chem. Fabrik 5. 421—23. 9/11. 1932. Stuttgart, Kunstgewerbeschule) R. K. MÜLLER.

Alfred Grabner, *Ein Mikroskop zur Untersuchung von Metallen im auffallenden polarisierten Licht*. Vf. schildert, daß die mkr. Beobachtung von Metallen u. Erzen im auffallenden polarisierten Licht die Unters. des Metallgefüges erleichtert u. darüber hinaus Aufschlüsse gibt, die auf anderem Wege nicht zu erreichen sind. Die Einrichtung eines Mikroskopes zu solchen Beobachtungen wird beschrieben. (Montan. Rdsch. 24. Nr. 15. 9—11. 1/8. 1932. Wien.) DÜSING.

Philip Krieger und Paul H. Bird, *Befestigung von Anschliffen in Bakelit*. In einem heizbaren Stahlzylinder mit planparallel eingeschliffenem Stempel wird der Bakelit auf 140° erhitzt u. der Anschliff, welcher auf dem Boden liegt, wird vollständig durch Druck in den Bakelit eingedrückt. Nach dem Erkalten wird die Schlißfläche nachpoliert. (Econ. Geol. 27. 675—78. Nov. 1932.) ENSZLIN.

P. Terpstra, *Die praktische Anwendung kristallographischer Messungen zum Identifizieren und Bestimmen chemischer Produkte*. (Vgl. C. 1931. II. 34.) Vf. erörtert die Vorzüge der systemat. kristallograph. Methode von BARKER. (Naturwetensch. Tijdschr. 14. 168—70. 1932.) KUNO WOLF.

M. E. Nahmias, *Quantitative Krystallanalyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen*. Die Methoden von NAVIAS (C. 1925. II. 971) u. von GREBE, ZWETSCH u. STUMPEN (C. 1930. II. 3175) haben viele Fehlerquellen. Es wird daher eine neue Methode ausgearbeitet, um den Prozentgeh. einer krystallinen Substanz in Mischung von 2 oder 3 krystallinen Bestandteilen zu bestimmen. Die Resultate sind noch nicht befriedigend, doch hält Vf. das Prinzip der Methode für gut: Auf einem 0,03 cm dicken Al-Faden wird mit Hilfe von Kanadabalsam eine bestimmte Menge der pulverförmigen Substanz aufgebracht; diese Menge wird gewogen. Wenn z. B. der Quarzgeh. einer Erde bestimmt werden soll, wird 100%_{ig}. Quarz auf den Faden gebracht; der Faden wird hierauf in die Mitte einer DEBYE-Kammer gespannt u. schraubenförmig bewegt (nicht einfach gedreht). Das Verhältnis J_1 der Intensität einer Quarzlinie zu der einer benachbarten Al-Linie wird gemessen. Eine entsprechende Intensitätsmessung wird mit der zu analysierenden Mischung ($x\%$ SiO₂) vorgenommen (J_2). Aus J_1 u. J_2 läßt sich

x berechnen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] 83. 329—39. Nov. 1932. Paris.) SKALIKS.

L. A. Tumerman, *Fluorometrische Methode zur Messung der Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums*. Die Unters. der Fluoreszenzmethode zur Absorptionsmessung im Ultraviolet ergab, daß sie in allen denjenigen Fällen anwendbar ist, in welchen Messungen von breiten Absorptionsstreifen oder einzelnen Punkten gemacht werden sollen. Zur Klärung der Feinstruktur ist die photograph. Methode der Fluorometr. überlegen. Bei Anwendung eines geeigneten lichtstarken Spektrographen können jedoch auch feine Differenzierungen erkannt werden. Die Unters. wurden ausgeführt mit Lsgg. von K-Nitrat, -Chromat, -Dichromat. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 328—35. 1931. Inst. f. Physik u. Biophysik.) GURIAN.

Otto Gaertner, *Die thermoelektrische Messung kurzwelliger ultravioletter Strahlungskomponenten mit selektiv reflektierendem (Silber) Auffänger*. Vf. benutzt die Eig. des Ag, daß sein Reflexionsvermögen unter 320 m μ stark abfällt, zur teilweisen Trennung des kurzwelligen UV von der langwelligen Strahlung. Er benutzt eine Anordnung aus einem Filter der CORNING GLASSWORKS (Corex 986 A red purple), das in ca. 5 mm Dicke von der Strahlung über 400 m μ fast nichts mehr durchläßt, u. einem blanken Ag-Auffänger, der von der vom Filter durchgelassenen Strahlung die Anteile über 320 m μ reflektiert, während die kürzeren Wellenlängen absorbiert werden. Die dadurch erfolgende Erwärmung des Auffängers gestattet eine Berechnung der absorbierten Energiemenge. Die Methode gestattet noch die absol. Messung der UV-Strahlung einer elektr. Wolframandlampe. Vf. gibt eine Tabelle, in der die Energieverteilung in einigen von ihm gemessenen Lichtquellen zusammengestellt ist. (Z. techn. Physik 13. 499—501. 1932. Bonn, Röntgenforschungsinst.) RÖLL.

Carl Leiss, *Über ein vereinfachtes registrierendes Ultrarotspektrometer*. Eine Registriereinrichtung für das in C. 1932. I. 2742 beschriebene Spektrometer wird kurz beschrieben. (Z. Physik 78. 704—06. 18/10. 1932. Berlin-Steglitz.) BORIS RO.

Adolf Mayrhofer, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten (ätherischen Ölen)*. (Unter Mitarbeit von Erika Sommer.) Das von ALBER u. v. RENZENBERG u. SCHALLY (C. 1931. II. 3515) u. EMICH (C. 1930. I. 41 u. 1929. I. 974 u. Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., S. 38) entwickelte Schlierenmeßverf. wird zur Anwendung bei der für das kommende österreich. Arzneibuch in Aussicht genommenen Best. des n_D der officinellen äth. Öle empfohlen. Die Ausführung nach der visuellen Methode (ALBER) wird an Oleum Caryophylli erläutert. Vers.-Ergebnisse mit diesem, Oleum Menthae piperitae u. Cinnamomi ceylanici werden mitgeteilt. Als Vergleichsfl. dienen Mischungen von Paraffinöl mit α -Monobromnaphthalin, Cineol oder Amylalkohol. Die Apparatur wird beschrieben u. abgebildet. (Pharmaz. Presse 37. 129—33. Okt. 1932. Wien, Univ.) DEGNER.

A. I. Brodski und **Sh. M. Scherschewer**, *Interferometrische Bestimmung der Brechungsindices verdünnter Lösungen*. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 303—17. 1931. — C. 1932. I. 257.) GURIAN.

Manfred Richter, *Ein Rechenschieber zur Auswertung von Messungen mit dem Polarisationsphotometer*. Der Rechenschieber gestattet die Berechnung u. direkte Ablebung der Transparenzen u. Remissionszahlen u. der Dichtezahlen aus den am Polarisationsphotometer abgelesenen Winkeln, sowie die Vornahme weiterer Rechenoperationen mit diesen Werten. Bezugsquelle: KOCH, HUXHOLD u. HANNEMANN, Hamburg. (Z. techn. Physik 13. 493—97. 1932. Dresden, Dtsch. Forschungsinst. f. Textilind.) RÖLL.

—, *Wasserstoffionenmessung. Vorteile der elektrometrischen Methode*. Beschreibung des Prinzips der potentiometr. Titrationsmethode u. der Apparate zur Ausführung dieser Arbeitsweise. (Chem. Age, London 26. 557—59. 18/6. 1932.) DÜSING.

Fernando C. Rusquellas und **Elena Croce**, *Die Wasserstoffionenkonzentration in Kulturmedien. Eine Vorrichtung, um sie nach der Sterilisation aseptisch einzustellen*. Vff. beschreiben ihre apparative Anordnung. Abb. im Original. (An. Farmac. Bioquim. 3. 91—93. 1932.) WILLSTAEDT.

G. D. Harper, *Fortschritte bei gasanalytischen Apparaturen*. Zur Raumersparnis werden anstatt der üblichen Pipetten tauchglockenförmige verwandt, die in einem oben offenen Zylinder hängen, der als Vorratsgefäß für das Reagens dient. Das Einleitungsrohr der Pipetten ist bis zum Boden verlängert, um größere Berührungszeiten für durch-

perlende Gasblasen zu erreichen. Ein eingangs angebrachtes Ventil steuert den Gasweg. — Bei einem von LOEWY beschriebenen App. wird die Analyse der verschiedenen Gasbestandteile in der Explosionspipette vorgenommen. Vor jedem Analysengang werden einige ccm des benötigten Reagens in diese eingefüllt, wodurch stets frische Lsg. verwendet wird. Der App. beansprucht geringen Raum. Eine Gesamtanalyse kann in 30 Min. gemacht werden. (Chem. Engng. Min. Rev. 24. 255. 1932.) LOEB.

G. R. Schultze und John L. Wilson, *Eine Trocknungspipette*. Eine Pipette zur Trocknung von Gasen für die Analyse. Als Trockenmittel dient KOH, das durch Schmelzen als dünner Überzug auf der Wand der Pipette verteilt wird. Konstruktive Einzelheiten siehe Original. (Chemist-Analyst 21. Nr. 5. 22. Sept. 1932. Minneapolis, Univ.) RÖLL.

P. Schläpfer und C. Mosca, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Jod-pentoxid-Oleumsuspensionen und Jod-Oleumlösungen für die Kohlenoxydbestimmung*. Besprechung der Vorliteratur. Unters. des physikal. Verh. von J_2O_5 -Oleumsuspensionen. Unters. des Oxydationsvermögens verschiedenartig zusammengesetzter Suspensionen ohne u. mit Jodzugabe ergab, daß letztere keine prakt. Vorteile liefert. Als günstigste Suspension, die bei geringster Sedimentation in der Orsatpipette noch leicht beweglich ist, wurde ein Gemisch von 1 Gewichtsteil J_2O_5 mit 18 Gewichtsteilen 10%ig. Oleum ermittelt, deren Verh. gegen Äthan, Methan, Propan, Wasserstoff u. Kohlenoxyd eingehen geprüft wurde. Beschreibung der Herst. u. Anwendung der Suspension in der Gasanalyse. Vor- u. Nachteile im Vergleich zur Kupferchlorürmethode. Jod-Oleumslgg. oxydieren CO ebenfalls bei Zimmertemp., können auch zur Zerstörung von CO dienen, sind aber für die Gasanalyse weniger gut geeignet als J_2O_5 -Oleumsuspensionen, weil die typ. Verfärbungen fehlen. In der J_2O_5 -Suspension wird das CO nach zwei nebeneinander verlaufenden Rkk. oxydiert: $J_2O_5 + 5 CO = 5 CO_2 + J_2$ u. Red. des freien SO_3 zu SO_2 in Ggw. von freiem J. J-Oleumslgg. oxydieren das CO nur nach der zweiten Rk. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern 12. 205—14. 253—67. 286—92. Sept. 1932. Zürich.) SCHUSTER.

—, *Ein kontinuierlicher Kohlenoxydanzeiger*. Das Instrument arbeitet nach folgendem Prinzip: Das CO wird in gleichmäßigem Strom durch einen Trockenturm in eine Zelle geschickt, die mit einem Katalysator (*Hopcalit*) gefüllt ist. Dieser Katalysator bewirkt die vollständige Oxydation des CO zu CO_2 . Die Rk.-Wärme ist direkt proportional dem anwesenden CO u. wird thermoelekt. gemessen. Das Instrument hat normalerweise einen Meßbereich von 0—0,15% CO, kann aber bis zu einem solchen von 1,5% gebaut werden. Die Genauigkeit beträgt 0,01%. Anwesenheit anderer brennbarer Gase beeinträchtigt die Genauigkeit nicht. Die Katalysatorzelle hat eine Lebensdauer von 200 Betriebsstdn. Die Erneuerung des Katalysators bedingt keine Neueichung. Das Instrument wird von der MINE SAFETY APPLIANCES CO., Pittsburgh, als tragbares Gerät zum Anschluß an Batterie oder Lichtnetz geliefert. (J. sei. Instruments 9. 327—28. Okt. 1932.) RÖLL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

C. van Zijp, *Mikrochemische Reaktionen mit Loretin*. Mikrochem. Rkk. des Loretins (2-Jod-1-oxychinolin-4-sulfosäure) mit 51 Salzen. — Empfehlenswerte prakt. Anwendungsmöglichkeiten: 1. Zum Nachweis von Kreide in Zink- u. Bleiweiß; zu 1 Tropfen der wss. Suspension des Farbmehles Loretin im Überschuß zusetzen, ohne Analysator bei voll geöffneter Blende beobachten, orange Nadeln zeigen 5% $CaCO_3$ noch mit Sicherheit an; 2. ebenso zum Nachweis von $CaCO_3$ in $MgCO_3$; 3. ebenso zur Erkennung von Dolomit ($CaCO_3$ neben $MgCO_3$); 4. zum Nachweis von Zn in pflanzlichem Material: H_2SO_4 zusetzen, versachen, Asche mit HCl (25%) befeuchten, zur Trockne verdampfen, Rückstand mit W. + H_2O_2 (30%) mischen u. über NH_3 halten (Abscheidung von Fe^{+++} u. Mn^{++} in unl. Form), bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen, Rückstand mit NH_3 -Fl. (10%) behandeln u. filtrieren, Filtrat zur Trockne verdampfen, Rückstand mit HCl (25%) befeuchten, bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen, Rückstand in W. aufnehmen, Loretin im Überschuß zusetzen, rhomb., leicht zu stern- oder fliegerförmigen Gebilden auswachsende Krystalle mit diagonaler Auslöschung u. spitzem Winkel von 72—74°, der durch (n_d) halbiert wird, zeigen Zn an. (Pharmac. Weekbl. 69. 1191—97. 8/10. 1932.) DEGNER.

René Danet, *Standardvergleichslösung für Arbeiten mit Nessler's Reagens*. Zur schnellen colorimetr. NH_3 -Best. mittels NESZLERS Reagens empfiehlt Vf. folgende Lsg.

als Vergleichsfl.: 10%₀ig. K_2CrO_4 -Lsg. 0,8 ccm, 10%₀ig. Kobaltnitratlsg. 22 ccm, W. ad 100 ccm. Sie ist unbegrenzt haltbar u. entspricht in der Intensität der Färbung einer NH_3 -Lsg. von 10 mg pro l nach Behandlung mit NESZLERS Reagens. (J. Pharm. Chem. Chim. [8] 16 (124). 68. 16/7. 1932.) P. H. SCHULTZ.

W. G. Leemann, *Die Benutzung von Mangansulfat bei der Bestimmung von Antimon nach der Methode von Low*. Um zu vermeiden, daß der Endpunkt der Titration bei der Sb-Best. nach LOW infolge allzu raschen Verschwindens der durch Permanganat verursachten Rosafärbung schwer zu erkennen ist, empfiehlt Vf. den Zusatz von Mangansulfat zum Titrationsgut. Der Endpunkt der Titration ist dann 1—3 Minuten sichtbar. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 284. 19/8. 1932.) DÜSING.

Herbert Blumenthal, *Zur Bestimmung des Antimongehaltes von Handelskupfer. Entgegnung auf die Abhandlung von W. Böhm und W. Raetsch (C. 1932. II. 1480)*. Daß BÖHM u. RAETSCH nach dem BROWNSON'Schen Verf. alles Sb im Nd. vorfinden, ist nur durch die Anwesenheit von Pb bei ihren Verss. u. die dadurch eintretende Fällung von Bleiantimonat bedingt. Die früheren Befunde des Vfs. (C. 1928. II. 371) bestehen also zu Recht. (Ztschr. analyt. Chem. 90. 118—21. 1932. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) L. ENGEL.

W. H. Jansen und J. Heyes, *Die Anwendbarkeit der Spektralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien*. Vff. übertragen die Methode von LUNDEGÄRDH (Die quantitative Spektralanalyse, 1929) auf die Mineralanalyse biolog. Lsgg. Die Spektren der zu untersuchenden Lsg. (als Beispiel: Neuenahrer Sprudel) u. der Vergleichslsgg. werden auf einer Platte photographiert, die Schwärzung der entsprechenden Linien photometr. ausgewertet u. durch Interpolation die Ionenkonz. der unbekannt. Lsg. gefunden. Vff. beschreiben eine neue Zerstäuberkonstruktion, der Fl.-Nebel wird in eine C_2H_2 -Luft-Flamme (Glasbrenner mit Kappe aus Duranglas) gedrückt. Die $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ u. $LiCl$ in bekannter Konz. enthaltende Vergleichslsg. wird auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ u. $\frac{1}{16}$ Konz. verd. Die spektroskop. bestimmten Konz. stimmen mit den durch chem. Analyse gefundenen befriedigend überein. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 211. 75—87. 10/9. 1932. Bonn, Marienhospital-Venusberg u. Physikal. Inst. d. Univ.) R. K. MÜLLER.

B. V. J. Cuvelier, *Mikrochemische Kaliumbestimmungen. Colorimetr. Best.* Der auf bekannte Weise gefällte Nd. von K_2PtCl_6 wird durch mehrmaliges Zentrifugieren gewaschen u. nach dem Auflösen in W. mit einer Lsg. von NaJ versetzt. Das intensiv rot gefärbte PtJ_6 wird im PULFRICH-Photometer colorimetr. bestimmt. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,005—0,05 mg K bestimmen. *Gravimetr. Best.*: Auf u. Weise ausgeführte Bestst. des K als K_2PtCl_6 ergaben bei Benutzung eines Mikrofilterbechers zu kleine Auswaagen, wenn die angewandte KCl -Menge unter 0,2 mg lag. Beim Fällen des K_2PtCl_6 in Mikroreagensgläsern von 2 ccm Inhalt u. Waschen der Ndd. durch Zentrifugieren konnten solche Mengen besser bestimmt werden. Z. B. wurden 0,05 mg K noch mit einem Fehler von 0,5%₀ bestimmt. Bei 0,001 mg K betrug der Fehler z. B. erst 16%₀. (Naturwetensch. Tijdschr. 14. 107—10. 1932. Delft, Techn. Hochsch., Lab. voor Microchemie.) DÜSING.

L. Cuny, *Über eine Methode zur quantitativen Ermittlung von Kalium-Natrium-Kobaltnitrit und ihre Anwendung zur Bestimmung von Kalium*. Bei Vorliegen geringer Mengen von Kalium-Natrium-Kobaltnitrit empfiehlt Vf., statt gravimetr. folgendermaßen zu verfahren: Den erhaltenen Nd. in konz. HCl lösen, Überschuß der Säure durch Erhitzen verjagen u. die Chloride der drei Metalle nach CHARPENTIER-VOLLHARDT bestimmen. Auf Grund der Formel $Co(NO_2)_6K_2Na$ entsprechen 5 Atome Cl 2 Atomen K. Einzelheiten der Methodik vgl. im Original. (J. Pharm. Chem. [8] 16 (124). 55—58. 16/7. 1932.) P. H. SCHULTZ.

P. Ed. Winkler, *Titrimetrische Bestimmung von Zinn. Anwendung auf die Trennung von Antimon-Zinn*. Sn wird in salzsaurer Lsg. mit Zn zu Stannosalz reduziert, dann wird die Lsg. mit überschüssiger J_2 -Lsg. versetzt u. nachher das nicht-reduzierte J_2 mit Natriumhyposulfitlsg. zurücktitriert. Die Trennung des Sn vom Sb wird ähnlich der bekannten Methode von CLARKE durchgeführt. (Bull. Soc. chim. Belgique 41. 115—37. 1932. Mons, Lab. de Chimie analytique de l'École des Mines et de Métallurgie.) DÜSING.

E. F. Waterhouse und W. R. Schoeller, *Analytische Untersuchungen über Tantal, Niob und ihre mineralischen Begleiter. XXII. Die Trennung der Erdsäuren von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.* (XXI. vgl. C. 1932. II. 2494.) Die Trennung von Tantal u. Niob einerseits von Antimon, Wismut u. Kupfer andererseits wird untersucht.

Wenn die gemischten Oxyde mit Bisulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Weinsäure gel. u. die klare Lsg. mit H_2S behandelt wird, so enthalten die ausgefallenen Sulfide stets einige Milligramm der Erdsäuren. Diese Mitfällung wird einer hydrolyt. Spaltung der Weinsäure-Erdsäurekomplexe zugeschrieben. Die Trennung kann zu einer vollständigen umgestaltet werden, wenn der Nd. in starker H_2SO_4 gel. wird. Diese Lsg. wird mit Weinsäure u. einem Überschuß von NH_3 versetzt u. in gelbe Ammoniumsulfidlg. eingegossen. Bi_2S_3 u. CuS fallen aus. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, wobei Antimonsulfid ausfällt. Im Filtrat findet sich dann die ursprünglich von den Sulfiden eingeschlossene Menge der Erden. (Analyst 57. 284—89. 1932. London, The Sir John Cass Techn. Inst.) DÜSING.

Frank F. Grout, *Gesteinsproben für die chemische Analyse*. An Hand von Analysen wird festgestellt, daß bei der Probenahme von feinkörnigen Graniten u. anderen feinkörnigen Gesteinen ein größeres Stück zur Probenahme für die Analyse u. den Dünnschliff ausreichend ist. Bei grobkörnigeren Gesteinen sind größere Mengen Probenmaterial möglichst von verschiedenen Stellen zur Erzielung einer genauen Durchschnittsanalyse nötig. Von Ergußgesteinen sollten zur Ermittlung der Zus. alle Phasen im ungefähren Mengenverhältnis zusammengestellt werden, da diese Gesteine beträchtliche Differentiationsunterschiede zeigen. Bändergneise werden am besten an mehreren Stellen mit dem Handbohrer gebohrt u. die Muster nach Entfernung des Eisens mit dem Magneten zusammengestellt. (Amer. J. Sci. [SILLIMAN] [5] 24. 394—404. Nov. 1932.) ENSZLIN.

Organische Substanzen.

M. Oesterlin, *Die maßanalytische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom*. Vf. ändert das Verf. von VIEBÖCK (C. 1932. I. 2979. 2980) zur Best. von Cl_2 u. Br_2 in organ. Substanzen, die mit Ag -haltiger $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ verbrannt werden, insofern ab, als das entstehende Halogen nicht in neutraler H_2O_2 -Lsg., sondern in konz. Hydrazinhydratlsg. aufgenommen wird. So ist die Möglichkeit gegeben, auch in Stoffen, die bei der Verbrennung saure Gase oder Dämpfe entwickeln, Cl_2 u. Br_2 zu bestimmen. Das nun ionogen vorliegende Halogen wird nach der Methode von VOTOCEK (Chem.-Ztg. 42 [1918]. 257. 271. 371) mit $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. u. Nitroprussidnatrium als Indicator bis zur Trübung durch Nitroprussidquecksilber in HNO_3 -saurer Lsg. titriert. Die Genauigkeit der Titration, bei der immer 0,05 cem des Titrationsmittels vom Ergebnis abzuziehen sind, beträgt 0,05 cem bei Verwendung von 0,01-n. Lsgg. Rechnet man mit durchschnittlich 2 mg Halogen, so lassen sich diese auf 1% genau bestimmen. Liegen Chloride halogenierter Basen vor, so wird das ionogene Halogen direkt in HNO_3 -saurer Lsg. mit $Hg(NO_3)_2$ titriert u. in einer zweiten Portion der Gesamthalogengeh. bestimmt. (Angew. Chem. 45. 673—74. 22/10. 1932. Hamburg, Chem. Abt. d. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) WOECKEL.

William Campbell, *Ein modifizierter Apparat zur Bestimmung von Methoxylgruppen*. Der ganze App. besteht aus Pyrexglas. Auf einen Kolben (150 cem) mit eingeschmolzenem CO_2 -Einleitungsrohr ist durch Schliff ein 6-Kugelrohr aufgesetzt. Das oben anschließende absteigende Rohr mündet über einen Schliff in ein durch W.-Mantel auf 50—55° (>Kp. CH_3J) erhitztes Gefäß, das eine wss. Suspension von rotem P enthält u. zur Absorption von HJ dient. Die abziehenden Dämpfe werden in zwei hintereinandergeschaltete Reagensgläser mit alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. eingeleitet. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. 590—91. 8/7. 1932. Princes Risborough, Bucks., Forest Prod. Res. Lab.) R. K. MÜLLER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

R. W. Gerdel, *Bestimmung des anorganischen Stickstoffs bei Maispflanzen nach der Preßsaftmethode*. Zur Best. des anorgan. N im Preßsaft wurde die Aspirationsmethode von SESSIONS u. SHIVE (Plant Physiol. 3 [1928]. 499) ein wenig modifiziert. Das gebildete NH_3 wird in 4% Borsäure aufgefangen u. unter Verwendung von Bromphenolblau als Indicator titriert. Preßsäfte können ohne Schaden durch Einfrieren bei -20° oder durch Toluolzusatz (Eisschrank) eine zeitlang konserviert werden. (Plant Physiol. 7. 517—26. Juli 1932. Ohio, Landwirtschaftl. Versuchsstat.) TAUB.

Robert Hill, *Bestimmung von Eisen in biologischem Material*. Zum Nachweis von anorgan. Fe in biolog. Material wird α,α' -Dipyridyl vorgeschlagen. Die Verb. gibt mit Ferrosalz zwischen $pH = 3,5$ — $8,5$ eine intensive Rotfärbung. Der Nachw. wird durch andere Metalle kaum gestört. Ferriion stört nur in hohen Konz. Die Dipyridyl-

Ferroverb. sind l. in Ggw. der Mehrzahl der Anionen, weniger l. in Ggw. von überschüssigem Jodid; Fällung in Ggw. von Wolframatn u. durch Alkaloidreagenzien. Mit Ferrithiocyanat u. HCl gibt Dipyriddy einen blauen, in W. unl. Nd.; wl. in Ä. u. Amylalkohol. Mit Cu-Salzen u. Thiocyanat in Ggw. von Säure bildet Dipyriddy eine grünelbe, unl. Substanz. Das Hämatin-Fe wird durch Dipyriddy nicht angegriffen. Zum Nachw. von anorgan. Fe in einer Fl. zwischen $pH = 3,5-8,5$ ist deshalb nur ein Zusatz von Dipyriddy u. eines Red.-Mittels erforderlich. Als Red.-Mittel wird Na-Hydrosulfit verwendet, das in gesätt. Lsg. mit Dipyriddy versetzt, filtriert u. dann durch A. ausgefällt wird. Das mit A. ausgekochte u. ausgewaschene Hydrosulfit wird im Vakuum getrocknet. Es zeigt dann keine Rotfärbung mit Dipyriddy. Für die Colorimetrierung der Färbung benutzt man eine Serie von Röhrchen, ähnlich wie bei der pH -Best. mit Indicatoren. Das Verf. gestattet die Best. von Fe bis zu 0,000 2 mg/cm mit einer Genauigkeit von 10%. Das anorgan. Fe im Eigelb scheint als Fe^{++} vorzuliegen u. erinnert in den Eigg. an kolloides $Fe(OH)_3$. So wird das im Acetattuffer suspendierte Eidotter durch das Reagens nicht gefärbt; eine tiefrote Farbe erscheint erst nach Zusatz von Hydrosulfit; der Fe-Geh. betrug etwa 0,008 0%; nach Veraschen wurde ein Fe-Geh. von 0,0083—0,0086% gefunden. Aus Hefe wurde durch Auswaschen mit W. 0,000 12%, hierauf mit Dipyriddy 0,000 15% Fe nachgewiesen. Insgesamt enthielt Bäckereihefe 0,0016% Fe. Das Fe lag in gewaschener Hefe in Ferriform vor. Ein Vorteil der Methode ist, daß das Material nicht verascht zu werden braucht. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B 107. 205—14. Cambridge.)

SCHÖNFELD.

R. L. Shriner, *Die Bestimmung der Stärke in pflanzlichen Geweben*. Um kleine Stärkemengen auch in zahlreichen Parallelvers. in kurzer Zeit bestimmen zu können, wurde eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß die Stärke mittels Takadiastase in Glucose u. Maltose gespalten u. der gemeinsame Red.-Wert von Glucose + Maltose jodometrisch bestimmt wird. Es wird eine einfache Methode zur Berechnung der Stärkewerte aus den Reduktionszahlen angegeben. (Plant Physiol. 7. 541—46. Juli 1932. Urbana [Illinois], Univ.)

TAUBÖCK.

P. S. Massagetow, *Zur Bestimmung des Santonins in Pflanzenteilen*. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 270. 392—95. Okt. 1932. — C. 1932. II. 2694.)

SCHÖNFELD.

Hugo Kühl, *Eine Farbreaktion auf Lecithin, Phytin und Phytosterin*. Braun-, violett- bis kirschrote Färbung mit konz. H_2SO_4 ist eine den Phytosterinen, Phytinen u. Lecithinen gemeinsame Rk. Besonders charakterist. erhält man sie, wenn alkoh. Auszüge entfetteter Samen mit H_2SO_4 unterschichtet werden. Zur Unterscheidung der drei genannten Gruppen dient der Umstand, daß die Phytosterine weder P, noch N, die Phytine viel P u. keinen N, die Lecithine P u. N enthalten. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 625—29. 6/10. 1932. Berlin, Inst. f. Müllerei.)

DEGNER.

Edward Charles Dodds und Eric James Gallimore, *Die Bestimmung kleiner Oxalsäuremengen*. Bei Ggw. von viel freier Mineralsäure kann Oxalsäure aus wss. Fl. (wie Harn) mit Ä. extrahiert werden. Dabei gehen aber auch andere Substanzen in den Äther. Vff. beschreiben ein Verf., die Oxalsäure durch Verestern u. Vakuumdestillation von der sauren alkohol. Lsg. abzutrennen, in der die Begleitsubstanzen verbleiben. Man fällt als Ca-Oxalat u. bestimmt die Oxalsäure im Nd. gasometr. nach VAN SLYKE u. SENDROY (C. 1930. I. 1835). (Biochemical J. 26. 1242—45. 1932. London, Middlesex Hospital, The Courtauld Inst. of Biochem.)

BERGMANN.

Walter E. Thrun, *Die schnelle Eindampfung von Urin, Milch und Blut für die Veraschung*. Aus einer Blechbüchse von ca. 7,5 cm Durchmesser u. 10 cm Höhe entfernt man Boden u. Deckel u. bohrt in halber Höhe 3 Löcher in gleichmäßigem Abstand hinein, durch die man die Enden eines Drahtdreiecks steckt. Am oberen u. unteren Ende macht man je zwei gegenüberliegende dreieckige Einschnitte von ca. 2 1/2 cm Durchmesser. Auf das Drahtdreieck stellt man den Tiegel mit der einzudampfenden Fl. Man nimmt einen Tiegel von ca. 30 ccm Inhalt für 10 ccm Fl. Die ganze Vorr. wird von unten erhitzt (z. B. durch eine elektr. Heizplatte). Wenn die Fl. zum Kriechen oder Schäumen neigt, kann man über der Vorr. noch eine Heizplatte umgekehrt, mit der Heizfläche nach unten, anbringen. Indessen verhindern bereits die oben u. unten angebrachten Löcher infolge der eintretenden Ventilation ein Kriechen oder Schäumen. Mit der Vorr. können 10 ccm Fl. in weniger als 2 Stdn. eingedampft werden. Die Veraschung im Muffelofen dauert weitere 80 Min. (Chemist-Analyst 21. Nr. 5. 21—22. Sept. 1932. Valparaiso Univ., Ind.)

RÖLL.

Juan A. Sánchez, *Eine neue Reaktion zur Erkennung primärer cyclischer Amine und ihre Anwendung auf Arzneimittel.* (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 22. 31—33. Juli 1932. — C. 1932. II. 259.) WILLSTAEDT.

K. Brand und Erwin Rosenkranz, *Beiträge zur Kenntnis pharmazeutisch wichtiger Arsenverbindungen.* Als Ergebnis vergleichender Verss. werden zum Nachweis von Arsenaten (A) u. Sulfarseniten (B) in FOWLERScher Lsg. u. von As_2S_3 in arseniger Säure (C) folgende Verff. an Stelle der weniger sicheren u. empfindlichen des DAB. 6 vorgeschlagen: A. 3 ccm mit 0,5 ccm $AgNO_3$ -Lsg. (5%) u., in Gaben von je 0,5 ccm, mit 1,5 ccm verd. Eg. (30%) versetzen; schon bei einem Arsenatgeh. entsprechend 0,007% As_2O_5 tritt eine deutlich rotbraune Färbung auf. — B. 2 ccm erst mit 0,5 ccm HNO_3 (25%) u. dann mit 3—6 Tropfen $AgNO_3$ -Lsg. (5%) versetzen, schon bei einem Sulfarsenitgeh. entsprechend 0,00048% As_2S_3 tritt ein deutlich erkennbarer bräunlicher Farbton auf. — C. 2 ccm einer Lsg. von 1 g As_2O_3 in 10 g NH_3 -Fl. (10%) u. 10 g W. erst mit 1,5 ccm HNO_3 (25%) u. dann mit 0,5 ccm $AgNO_3$ -Lsg. (5%) versetzen, schon bei 0,1% As_2S_3 -Geh. färbt sich die Lsg. deutlich braun. (Pharmaz. Zentralhalle 73. 641—49. 659—60. 20/10. 1932. Marburg (Lahn), Univ.) DEGNER.

R. Monterumici, *Neue Methode zur schnellen Analyse von medizinischen Extrakten und Tinkturen.* Vf. beschreibt einen prakt. App., welcher es gestattet, mit einer Einwaage in Fluidextrakten u. Tinkturen die Best. von A., W., Extrakt u. Glycerin durchzuführen. Nach geeigneter Verd. mit W. wird zunächst der A. abdest., dann das W. mit Bzl. abgetrieben, der Rückstand im Destillationskolben zur Gewichtskonstanz getrocknet u. schließlich Glycerin aus dem getrockneten Rückstande mit Xylol ausgezogen. Die Einrichtung des App. ergibt sich aus der Fig. des Originals. (Boll. chim. farmac. 71. 757—61. 15/10. 1932. Turin.) GRIMME.

B. Behrens, Gros und Hildebrandt, *Auswertung von Digitalispräparaten des Handels und von Apothekenzubereitungen.* Vf. stellten fest, daß aus den Apotheken entnommene Digitalispräparate mit verschiedenen Kontrollnummern teilweise sehr beträchtliche Abweichungen in ihrer Wirkungsstärke zeigten. Diese ist aber nicht auf die Lagerung der Präparate bei Zimmertemp. in Apotheken zurückzuführen. Die heutigen Methoden der Auswertung erscheinen als sicher ausreichend, um Präparate von besserer Konstanz in den Handel zu bringen. Es ist wünschenswert, die Grenzen für die Zulassung von Folia digitalis enger zu ziehen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 167. 365—80. 12/9. 1932. Gießen, Univ.) FRANK.

André Garbit, *Untersuchungen über die Aktivität von Senfmehlen.* Bei der pharmazeut. Beurteilung von Senfmehlen sind bzgl. der Allylsenfölkentw. nicht nur starke u. schwache, sondern auch schnelle u. langsame zu unterscheiden. Zur Best. der Entw.-Geschwindigkeit in entöltten Senfmehlen kann das Verf. von MEESMAECKER u. BOVIN (C. 1930. II. 1414) Anwendung finden. Die Geschwindigkeit ist um so größer, je feiner gemahlen u. je vollständiger entölt das Senfmehl ist; sie ist unabhängig von der Natur des Entfettungsmittels (Pae. oder Trichloräthylen); Überschreitung einer Temp. von 50—60° bei dessen Abdest. schädigt das Myrosin u. vermindert somit Stärke u. Geschwindigkeit des Senfmehles. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit, „Aktivierung“, kann erfolgen 1. durch Zusatz von Myrosin in Form von Pulver der Samen des weißen Senfs, 2. durch Neutralisation des bei der Rk. entstehenden, myrosinhemmenden $KHSO_4$ mittels $NaHCO_3$ oder Na_2HPO_4 . Die Erhöhung der Geschwindigkeit betrug nach 2. in 3 Min. 90% bei einer Senfmehl-Wasserkonz. = 5 g: 10 ccm. Eine Vermehrung des gebildeten Allylsenfols trat auf diese Weise jedoch nicht ein. (Bull. Sci. pharmacol. 39. (34.) 484—86. Aug./Sept. 1932. Paris, Univ.) DEG.

Mono G. m. b. H., Hamburg (Erfinder: Olof Rodhe, Rahlstedt), *Verfahren zum Messen, Indizieren oder Registrieren von Druck, Niveauhöhen oder anderen Meßwerten*, dad. gek., daß einem Meßvolumen, welches für jede Messung aus einem Anfangsvolumengefäß in eine Meßvorr. übergeführt wird, ein Volumen entsprechend dem zu messenden Druck, der Niveauhöhe oder einem anderen von dem übergeführten Meßvolumen unabhängigen Meßwert zugeführt oder entzogen wird u. die dadurch entstandene Volumenänderung gemessen, indiziert oder registriert wird. — Das Verf. erlaubt eine sehr genaue Best. des Drucks des zu untersuchenden Gases, ferner auch seiner Geschwindigkeit, seiner Menge u. des Geh. eines seiner Bestandteile. Besonders ist das Verf. für die selbsttätige Best. von Drucken in Feuerungsabgasen geeignet, u. es kommt dann zweckmäßig, z. B. für Mengemessung, in Vereinigung mit der Best. des Kohlen-säuregeh. zur Verwendung. Auch für die Generatorgaskontrolle, wobei man Kohlen-

säuregeh. u. Gasdruck gleichzeitig zu messen wünscht, ist die Erfindung gut verwertbar. (D. R. P. 560 830 Kl. 42 k vom 3/4. 1930, ausg. 31/10. 1932.) HEINRICHS.

Jens Behrendt Jensen, Kopenhagen, *Thermostat*, dessen Wrkg. auf der verschiedenen Längenausdehnung von Metallteilen mit verschiedenem Ausdehnungskoeff. beruht, gek. durch teleskop. ineinander gesteckte Röhren, die abwechselnd aus Metall mit höherem oder niedrigerem Ausdehnungskoeff. bestehen, u. derart wechselseitig miteinander verbunden sind, daß die gesamte Längenausdehnung zwischen den Enden des inneren u. äußeren Rohres gleich bleibt der Summe der relativen Längenausdehnungen der einzelnen Rohrteile. — Geeignete Metalle sind Fe u. Al. Durch Verwendung einer passenden Anzahl von Rohren kann man jedes gewünschte Maß der Längenausdehnung erreichen u. so unmittelbar Ventile o. dgl. beeinflussen. (Dän. P. 41 968 vom 15/5. 1929, ausg. 31/3. 1930.) DREWS.

Emil Abel, Franz Aigner und Otto Redlich, Wien, *Reaktionsregler*. Bemessene Mengen von Zusatzmitteln dienen zum Anzeigen sowohl des zulässigen Höchst-, als auch des zulässigen Mindestmaßes des zu regelnden Rk.-Partners mit Hilfe eines lichtempfindlichen Systems. Es werden, gegebenenfalls über eine elektr. Verstärkungsanlage, Hilfsapp. ausgel., welche die Dosierung des Rk.-Partners erniedrigen bzw. erhöhen. Das Verf. dient z. B. zur Bemessung des Cl bei der Reinigung von Wässern. Die Auslöschung des Lichtstrahles erfolgt durch Absorption mittels Jodstärke, wobei das J durch das zu regelnde Cl aus Jodion in Freiheit gesetzt wird. Zur Entfernung der lichtabsorbierenden Jodstärke verwendet man Thiosulfat. Ferner eignet sich das Verf. zur Regelung der Neutralisation einer Säure mit einer starken Base oder zur Regelung des Säuregeh. bei der galvan. Verzinkung. (Oe. P. 129 936 vom 14/3. 1930, ausg. 10/10. 1932.) DREWS.

[russ.] **Sergej Danilowitsch Balachowski**, Mikrochem. Analyse des Blutes u. ihre klin. Bedeutung. 2. Aufl. Moskau: Medizin. Verlag 1932. (318 S.) Rbl. 5.50.

Isaak Maurits Kolthoff, Säure-Basen-Indicatoren. Ihre Anwendg. bei d. colorimetr. Bestimmung d. Wasserstoffionenkonzentration. Unter Mitw. von **Harry Fischgold**. Gleichzeitig 4. Aufl. von: „Der Gebrauch von Farbindicatoren.“ Berlin: J. Springer 1932. (XI, 416 S.) 8°. M. 18.60; Lw. M. 19.80.

Ernst Schmidt und Johannes Gadamer, Anleitung zur qualitativen Analyse. 11. Aufl. bearb. von **Friedrich v. Bruchhausen**. Berlin: J. Springer 1932. (VI, 113 S.) 8°. M. 5.60.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Am. Matagrín, *Die nichtmetallischen Schutzüberzüge für Apparate der chemischen Industrie*. Vor- u. Nachteile metall. Apparaturen. Metall. Schutzüberzüge. Mineral. Metallschutz (emailierte App.). Auskleidungen mit organ. Stoffen: Hartgummi (Rollatex, Vulcoferran), Kunstharze (Bakelit, Isoemail, Glyptal, Laborit). (Rev. Chim. ind. 41. 253—60. 281—88. Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

Rudolf Müller, *Nickel- und Monelmetall plattierte Flußstahlbleche als wirtschaftliche Werkstoffe im chemischen Apparatebau*. An Stelle homogener Ni- oder Monelmetallplatten werden vorteilhaft die billigeren durch Aufwalzen mit diesen Metallen plattierten Flußstahlbleche verwendet, die die Korrosionsbeständigkeit von Ni bzw. Monelmetall mit der Festigkeit der Komponenten vereinigen. Vf. beschreibt die Herst. u. die Verarbeitung dieser Bleche, mit besonderer Berücksichtigung der Verb.-Methoden (Schweißen, Nieten). (Chem. Apparatur 19. Nr. 20. Korrosion 7. 37—39. 25/10. 1932.) R. K. MÜ.

—, *Trennen und Mischen*. Besprechung einiger App.: Druckfilter, Druckgefäße, Rührwerke u. Pumpen aus Steinzeug, Gegenstromschnellmischer, Kleinkugelmühle, Filterpressen mit keram. Platten, rotierende Saugzellenfilter, Spezialfilterplatten („Brandol“-Filter), Druckluftfiltration, Misch-, Knet- u. Walzmaschinen, Porolithfilter „Diatom“. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 15. 127—29. 149—56. 165—68. 30/9. 1932.) R. K. MÜLLER.

F. Delarozzière, *Die Zerstäubungstrocknung*. Grundlagen der Trocknung in dünner Schicht. Beschreibung verschiedener Ausführungsformen: KRAUSE, Ravo-Rapid-, KESTNER-Trockner, Röhrentrockner (System „Nubilosa“). Anwendung der Zerstäubung zur Konz. u. Krystallisation (Schnelltrockner System BÜHLER). (Rev. Produits chim. Actual. sci. réün. 35. 353—59. 449—54. 581—82. 15/10. 1932.) R. K. MÜ.

Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke A.-G., Berlin-Charlottenburg, *Förderung von insbesondere korrosionsgefährlichen Flüssigkeiten* unter Anwendung von Vakuum, wobei durch Zumischen von Luft oder Gasen eine Herabsetzung des spezif. Gewichts des in der Steigeleitung befindlichen Gemisches erzielt wird, 1. dad. gek., daß in automat. Arbeitsweise einem Aufgabebehälter period. stoßweise bestimmte Fl.-Mengen zugeführt u. aus diesem unter dem Einfluß des Vakuums in der Steigeleitung hochbefördert werden, wobei nach oder mit Wegförderung des Fl.-Quantums eine regelbare Luftmenge in die Steigeleitung nachströmt u. dabei die über ihr befindliche Fl.-Säule um ein entsprechendes Stück hebt bzw. sich mit der Förderfl. vermischte. — 2. dad. gek., daß die stoßweise Zuführung der Förderfl. in dem Zulaufbehälter bei Versagen des Vakuums automat. abgesperrt wird. — 3. dad. gek., daß der Fl.-Zulauf in dem Zulaufbehälter bei Versagen des Vakuums automat. abgesperrt wird. — 3 weitere auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. (D. R. P. 564 277 Kl. 59c vom 11/6. 1931, ausg. 15/11. 1932.)

DREWS.

Salvage Process Corp., New York, übert. von: **Walter M. Cross**, Kansas City, *Befördern von viscosen Flüssigkeiten, wie Öl o. dgl.* Unter dem Einfluß eines verhältnismäßig hohen Vakuums wird das Öl zusammen mit Luft in eine Leitung eingesaugt, so daß eine Öl-Luftemulsion entsteht. Diese gelangt in ein Filtergefäß, in dem sich die Verunreinigungen absetzen. Hiernach strömt die Öl-Luftemulsion in einen unter noch höherem Vakuum stehenden Trennbehälter, so daß sich die im Öl enthaltene Luft wieder abscheidet. Aus diesem Behälter wird das Öl in den Sammel-tank geführt. (A. P. 1 883 594 vom 25/6. 1928, ausg. 18/10. 1932.)

DREWS.

Cowles Engineering Corp., Searon, N. J., übert. von: **Edwin Cowles**, Short Hills, N. J., *Verfahren zum Verteilen, Zerkleinern und Auflösen von festen Stoffen in Flüssigkeiten* durch Zuleiten eines kräftigen Strahles der Fl. auf die festen Stoffe, die dabei gegeneinander gerieben u. gestoßen werden u. mit der Fl. in engste Berührung gebracht werden. Dazu mehrere Abb. der Vorr. (A. P. 1 883 597 vom 27/12. 1930, ausg. 18/10. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Fritz Cremer (Erfinder: **Michael Polanyi** und **Stephan von Bogdandy**), Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung feinverteilter oder kolloidaler Gemenge* von Stoffen durch Niederschlagen eines auf elektr. oder therm. Wege zerstäubten Stoffes auf die Oberfläche eines fl. oder verflüssigten Stoffes nach Patent 528 041, dad. gek., daß der fl. oder verflüssigte, als Dispersionsmittel dienende Stoff mit Hilfe der Schwerkraft u. einer ihm durch Druck mitgeteilten Beschleunigung an einer ruhenden Fläche in dünner Schicht ausgebreitet u. an der Fläche entlang bewegt wird. (D. R. P. 552 147 Kl. 12g vom 21/9. 1929, ausg. 10/6. 1932. Zus. zu D. R. P. 528 041; C. 1931. II. 1726.)

HORN.

Klemens Bergl, (Erfinder: **Josef Reitstötter**), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Dispersionen* mit einem explosiven oder leicht entzündlichen Bestandteil durch Trockenvermahlen der Ausgangsstoffe. Die zu dispergierenden Stoffe werden in einer Kugelmühle, gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum, so langsam gemahlen, daß die Mahlkugeln nur reibende Wrkg. ausüben u. nicht zum freien Fall kommen. (D. R. P. 541 468 Kl. 12g vom 7/10. 1926, ausg. 27/1. 1932.)

HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserunlöslicher Stoffe in Wasser*, dad. gek., daß in W. l. amorphe Derivv. von polymeren *Acrylsäuren* u. bzw. oder von polymeren ungesätt. aliph. Dicarbonsäuren, die mindestens eine der COOH-Gruppen an einem doppelt gebundenen C-Atom tragen, einschließlich der durch gleichzeitige *Kondensation* u. *Polymerisation* aus polymerisierbaren *Vinylverb.* u. den oben genannten Carbonsäuren erhaltlichen Prodd. als Dispergiermittel verwendet werden. Das Dispergieren erfolgt mechan., z. B. durch Walzen oder Kneten, gegebenenfalls unter Zusatz von organ. Kolloiden, Netzmitteln u. dgl. Die unl. Stoffe, z. B. *Schwefel*, können auch aus ihren l. Verb. in der M. durch Fällung fein verteilt werden. Ferner können Öle, Fette, *Lacke*, *Latex*, *Wachse*, Metalloxyde, fl. KW-stoffe, unl. *Farbstoffe* dispergiert werden. Man erhält Pasten für *Zeugdruck*, *Malerei*, zum *Färben von Leder*, zum Imprägnieren von *Acetatseide*, zur Herst. von *Tinten*, *Überzügen* auf Textilstoffen, *Leder*, *Papier*, zum Stabilisieren von *Kautschukmilch*, sowie haltbare *Emulsionen*. (E. P. 369 915 vom 14/11. 1930 u. 20/4. 1931, ausg. 28/4. 1932.)

SCHEMDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von unlöslichen Stoffen, wie in Wasser unlöslichen Farbstoffen, Fetten, Ölen, Wachsen, Harzen, Celluloseestern*, dad. gek., daß als Dispergiermittel aliph.

oder aliphath.-cycloaliphath. Amine oder deren Salze verwendet werden, die in offener Kette Oxalkyläthergruppen u. gegebenenfalls Oxalkylgruppen enthalten. Die Dispersionen dienen zum *Färben, Bedrucken* von Textilstoffen u. *Leder*, zum *Imprägnieren, Ölen* u. dgl. Besonders geeignete Dispersiermittel sind die *Oxalkyläther des Triäthanolamins u. Tributanolamins*. (E. P. 368 746 vom 9/9. 1930, ausg. 7/4. 1932.) SCHEMDES.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Verfahren zur Erhöhung der Capillaraktivität von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß man den Fl. *Sulfonierungsprodd.* eines Gemisches von Alkoholen, das durch *Veresterung* der Fettsäuren derjenigen Fette, welche vorwiegend aus *Laurin- u. Myristinsäureglyceriden* bestehen, mit niederen Alkoholen u. nachherige Red. der Ester erhältlich ist, zusetzt. Besonders geeignet sind die *Sulfonierungsprodd.* der Alkohole aus den Fettsäuren des Palmkern- u. Cocosfettes bzw. der ersten 50—60% eines Destillats dieser Alkohole. — Die Fl. können zur sauren, neutralen oder alkal. Behandlung von Textilstoffen, zur Dispersierung von *Farbstoffpulvern*, als *Befeuchtungsmittel* in der *Spinnerei*, bei der *Lederherst. u. -veredlung, Papierherst. u. -verarbeitung u. Pelzfärberei*, als *Schaum- u. Hautschutzmittel*, zur *Herst. medizinischer Präparate u. zur Schädlingsbekämpfung*, als *Beizzusätze u. Bohrröle*, bei der *Herst. von Tinten u. keramischen Massen*, sowie in der *Fettspaltung u. als Staubbindemittel* verwendet werden. Sie emulgieren Fette u. Öle. (Schwz. P. 153 812 vom 1/3. 1930, ausg. 1/8. 1932. D. Priorr. 6/3., 20/3. u. 5/4. 1929.) SCHMALZ.

Isolierwerke Brüder Wurm, Prag, *Emulsionen*. In 10 Teile Wachs werden bei 70° 50 Teile einer 8%ig. Lsg. von $MnCl_2$ eingetragen u. unter Rühren KOH zwecks Bldg. von kolloidalem Mn-Hydroxyd zugesetzt. Das Gemisch wird unter Rühren abgekühlt. — 30 Teile Olivenöl werden mit 70 Teilen einer 5%ig. Lsg. von fl. Albumin in Glycerin versetzt u. auf ca. 75° erwärmt, wobei das Albumin in ein Gel verwandelt wird. (Jugosl. P. 8 478 vom 21/11. 1930, ausg. 1/12. 1931. Tschechosl. Prior. 19/12. 1929.) SCHÖNFELD.

J. Stone & Co. Ltd., England, *Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von kolloidal gelösten Stoffen aus Flüssigkeiten, insbesondere aus Ölen*. Die Fl. werden zunächst mit W. vermischt u. zwecks Zusammenballung der kolloidal gel. Stoffe erhitzt, wobei dieser Vorgang durch elektr. Strom unterstützt wird. Die zusammengeballten Stoffe u. das W. werden durch Zentrifugieren o. dgl. entfernt. Die zur Durchführung des Verf. erforderliche Vorr. ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (F. P. 734 045 vom 23/3. 1932, ausg. 14/10. 1932. E. Prior. 1/9. 1931.) RICHTER.

Raconite Chemical Co., Hayden, übert. von: **James L. Stevens**, Hayden, *Filter*. Das in konstruktiven Einzelheiten näher beschriebene Filter eignet sich besonders zur *Verarbeitung von breiartigen Massen*. Die Anlage gestattet die Trennung der zu filtrierenden M. in Teilchen verschiedener Größe, wobei die größeren Teilchen sich zuerst auf dem Filter ablagern. Außerdem ist es möglich, einen Teil der Fl. ohne Filtration zu entfernen; dieser verdünntere schleimartige Brei wird absetzen gelassen u. erst dann filtriert. Die halb entwässerten Stoffe werden noch vor der Entfernung vom dem Filter gewaschen. (A. P. 1 882 045 vom 28/7. 1930, ausg. 11/10. 1932.) DEWS.

Nikodem Caro und Albert Rudolph Frank, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung von kondensierbaren Bestandteilen aus Gasgemischen durch Kühlung*, dad. gek., daß man Dämpfe in einem Kühler durch Kondensation niederschlägt auf eine solche Weise, daß das aus dem Kühler abziehende Gasgemisch höchstens $\frac{1}{5}$ der seiner Temp. entsprechenden Sättigungsmenge des abgeschiedenen Kondensats aufweist. Das Verf. dient z. B. zum Behandeln des bei der NH_3 -Verbrennung entstehenden Gasgemisches. (Schwz. P. 155 438 vom 18/11. 1929, ausg. 1/9. 1932.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Jannek, Gustav Wietzel und Fritz Stöwener**, Ludwigshafen), *Verfahren zur Gewinnung von Dämpfen und Gasen aus feuchten, gasförmigen Gemischen* durch getrennte Adsorption der zu gewinnenden Bestandteile u. der Feuchtigkeit, dad. gek., daß man Kombinationen hydrophiler Adsorptionsmittel verschiedener Porenweite oder Kombinationen von hydrophilen mit hydrophoben Adsorptionsmitteln anwendet u. die verschiedenen adsorbierten Bestandteile durch getrennte Regeneration der Adsorptionsmittel für sich gewinnt. Als hydrophile Adsorbentien kommen z. B. Kieselsäuregel, Aluminiumoxydgel, Zeolithe, als hydrophobe Adsorbentien z. B. akt. Kohle in Betracht. (D. R. P. 554 209 Kl. 121 vom 6/9. 1924, ausg. 7/7. 1932.) HORN.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Ges. m. b. H., Deutschland, *Verfahren zum Adsorbieren von Gasen*. Es werden mehrere Adsorber einzeln oder gruppenweise mit der Maßgabe hintereinandergeschaltet, daß die das zu reinigende Gas zunächst auf-

nehmenden Adsorber überladen werden, u. daß das austretende Gas, gegebenenfalls nach einer therm. Behandlung zum Kühlen u. Trocknen eines nachfolgenden, kurz vorher regenerierten Adsorbers benutzt wird. (F. P. 732 343 vom 26/2. 1932, ausg. 19/9. 1932. D. Prior. 27/2. 1931.) HORN.

Metallgesellschaft A.-G. (Erfinder: **Erwin Reismann**), Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von gas- oder dampfförmigen Stoffen aus Gas-, Dampf- oder Gas-Dampfgemischen durch Bindung am Adsorptionsmittel* u. Wiederaustreiben mittels Wasserdampf, dad. gek., daß man die zu behandelnden Gase im Anschluß an die Spülperiode ohne Zwischenschaltung besonderer Trocknungs- u. Kaltblasprozesse während der ganzen Adsorptionsperiode oder nur während eines Teiles derselben mit erhöhten Temp., z. B. solchen bis zu 120° u. darüber, auf die Adsorptionsmittel zur Einw. bringt. Man kann das Verf. z. B. zur Wiedergewinnung von Nitrocelluloselösmm. benutzen. (D. R. P. 561 179 Kl. 12e vom 2/5. 1930, ausg. 12/10. 1932.) HORN.

Metallgesellschaft A.-G. (Erfinder: **Fr. Jacob Bechthold** und **Erwin Reismann**), Frankfurt a. M., *Verfahren zur Trennung von Dämpfen und Gasen mittels ruhender Adsorptionsmittel*. Die Austreibung der Dämpfe oder Gase, wie auch die Regeneration der Adsorptionsmittel, erfolgt nur zum Teil im Adsorptionsgefäß, u. wird in einem getrennten Arbeitsprozeß beendet. Das Verf. dient unter anderem zum Regenerieren von Adsorbentien, die mehrere Stoffe, z. B. neben Benzol auch Schwefel, enthalten. (D. R. P. 554 763 Kl. 12e vom 30/7. 1926, ausg. 14/7. 1932.) HORN.

Soc. Anon. Le Carbone, Frankreich, *Verfahren zum Trocknen von Gasen*. Als Trockenmittel dient poröse, aktive Kohle. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, werden zwei Trockentürme benutzt, die gegeneinander ausgewechselt werden können. In einem Turm wird das Gas getrocknet, während in dem anderen mit Hilfe von trockener Luft oder Gasen die feuchte Kohle regeneriert wird. (F. P. 714 640 vom 26/7. 1930, ausg. 17/11. 1931.) HORN.

Erwin Holland-Merten, Erfurt, *Verfahren zum Krystallisieren*. Zur Erzielung gleichmäßiger Krystalle wird die Menge der Mutterlauge u. der Krystalle unabhängig von der Zufuhr der Lauge konstant gehalten. Die Lauge tritt zunächst in einen Vorbehälter u. unter langsamer Schaukelbewegung über eine verstellbare Schleuse in das Krystallisationsgefäß. Aus der Entladungskammer werden Krystalle u. Mutterlauge getrennt abgeführt, so daß nur schwach feuchte Krystalle in die Zentrifuge gelangen. (E. P. 343 553 vom 19/11. 1929, ausg. 19/3. 1931.) HORN.

Raoul Felice Bossini und **Guido Mauri**, London, *Kälteanlage*. Die kontinuierlich arbeitende Absorptionsanlage enthält ein druckausgleichendes Gas, wie Luft, He, H₂, N₂, Ar oder ein anderes, gegenüber NH₃ u. dem App.-Baustoff indifferentes Gas. Das Kältemittel, in diesem Fall NH₃, wird ohne Anwendung von Verdichtung der Absorption unterworfen, wobei die Fl., insbesondere W., in vier verschiedenen Konz.-Stufen vorkommt. Der Kocher, die beiden Absorptionsapp., der Verdampfer sind miteinander in Reihe verbunden, so daß ein einziger geschlossener Kreislauf für die Absorptionsfl. oder doch für einen wesentlichen Teil derselben geschaffen wird. (Hierzu vgl. A. P. 1758215; C. 1930. II. 596.) (Dän. P. 41 976 vom 22/2. 1928, ausg. 7/4. 1930. E. Prior. 25/2. 1927.) DREWS.

Soc. An. d'Exploitation des Procédés Lurgi, Frankreich, *Durchführung chemischer Reaktionen zwischen Gasen*. Die Rk.-Teilnehmer werden durch Röntgenstrahlen, radioaktive Strahlen oder Stoßionisation, gegebenenfalls durch ein Hilfgas ionisiert u. in der Rk.-Kammer in ein elektr. Feld gebracht. Als Elektroden dienen z. B. zwei gegenüberliegende Wände der Rk.-Kammer. Das Verf. soll für alle chem. Gasrkk. anwendbar sein. (F. P. 714 533 vom 21/3. 1931, ausg. 16/11. 1931. D. Prior. 29/3. 1930.) HORN.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges. Chemische Fabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren* unter Verwendung von Kieselsäuregel, dad. gek., daß das in der üblichen Weise hergestellte Gel vor oder bei der Imprägnierung mit dem Katalysator mit einer Lsg. von Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat oder beiden getränkt, getrocknet, u. bei Temp., z. B. bei 350°, erhitzt wird, bei welchen Magnesium- u. Aluminiumsulfat nicht in die entsprechenden Oxyde übergehen. Es sollen nach dem Verf. z. B. Platinkatalysatoren hergestellt werden. (D. R. P. 550 826 Kl. 12g vom 26/5. 1929, ausg. 26/5. 1932.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leonid Andrussov** und **Felix Dürr**, Mannheim), *Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Behandlung von Metallen bzw. Metallverbindungen mit Phosphorsäure*. Metalle, deren

Phosphate in W. schwer l. sind oder deren Salze oder Oxyde oder Gemische dieser werden in konz. Phosphorsäure gelöst u. durch Eingießen in W. oder wss. Lsgg. ausfällt. Als Metalle dienen z. B. Cer, Thor, seltene Erdmetalle, Uran u. deren Gemische mit Verbb. von Al, Sb, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, Mg, Mn, Ni, Ag, Bi, Zn u. Sn. Die Katalysatoren werden z. B. zur Herst. von *Acetaldehyd* u. *Formaldehyd* benutzt. (D. R. P. 550 933, Kl. 12g vom 14/3. 1930, ausg. 23/5. 1932.) HORN.

Der Chemie-Ingenieur. Ein Handb. d. physik. Arbeitsmethoden in chem. u. verwandten Industriebetrieben. Hrsg. von Arnold Eucken u. Max Jakob. Bd. 2. Physikalische Kontrolle u. Regulierung des Betriebes. Tl. 2. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. gr. 8^o. 2, 2. Mengemessgn. im Betriebe. Hrsg. von M. Jakob. Bearb. von Rud. Witte u. Emanuel Padelt. (IX, 274; VI S.) M. 26.—; Lw. M. 27.60.

III. Elektrotechnik.

Ch. Féry, Chemischer Mechanismus der Sulfatisierung der beiden Platten des Bleiakkulators. (Vgl. Bull. Soc. chim. France [4] 25 [1919]. 223.) An der negativen Platte des Akkulators wird während der Ruheperiode das Pb langsam durch den Elektrolyten angegriffen unter Bldg. von Pb_2SO_4 , das oberflächlich zu $PbSO_4$ oxydiert wird; während der Entladung wird diese Oxydation durch $SO_4^{''}$ u. O_2 beschleunigt, besonders nach Unterschreitung einer Klemmenspannung von 1,8 Volt. — Bei der positiven Platte geht Pb_2O_3 über PbO_2 an der der negativen Platte zugewandten Fläche bei Strombeginn in Pb_2O_4 über; dieses oder evtl. gebildetes PbO_2 liefern mit H_2SO_4 $PbSO_4$, W. u. PbO_2 -Kapazitätsverminderung der wird durch verminderte Porosität der positiven Platte u. Isolation des negativen Pb mit $PbSO_4$ bewirkt. Durch sorgfältige Scheidung der Platten (Verhütung des Gasaustausches) u. Luftausschluß werden diese Fehler vermieden. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1019—20. Aug. 1932.) R. K. MÜLLER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Elektrischer, nur durch Widerstände beheizter Salzbadofen, gek. durch nackte eiserne Widerstände, die in dem für das Salzbad bestimmten Raum des Ofens angeordnet sind. — Durch die Anordnung gemäß der Erfindung wird weitgehend vermieden, daß der O der Luft die Heizwiderstände angreift, u. es kann von der Verwendung teurer, den Tiegel von außen beheizender Speziallegierungen wie auch von der umständlichen Elektrodenanheizvorr. abgesehen werden. (Schwz. P. 154 336 vom 19/2. 1931, ausg. 1/8. 1932. D. Prior. 17/4. 1930.) HEINRICH.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Verfahren zur Entfernen von Elektrolyten, wie löslichen Salzen u. dgl., aus Faserstoffen für elektrische Isolierzwecke, dad. gek., daß der Faserstoff in ein W.-Bad eingelegt u. in diesem einer Gleichstromelektrolyse unterworfen wird. Die Fasermaterialien können je nach der Faserart mit milden Seifenlsgg., Alkalien oder organ. Lösungsm. vorbehandelt werden. — Das übliche Waschen allein führt nicht zu einer vollständigen Entfernung der die isolierenden Eigg. der Faserstoffe ungünstig beeinflussenden Elektrolyte, oder es muß mehrfach wiederholt werden. Die Elektrolyse gemäß der Erfindung soll in einmaliger Behandlung die Salze vollkommen entfernen. (D. R. P. 563 753 Kl. 21c von 6/4. 1930, ausg. 9/11. 1932.) HEINRICH.

Felten & Guillaume Carlswerk A.-G., Köln-Mülheim, Verfahren zur Verbesserung der Durchschlagsfestigkeit der geschichteten Isolierung von Kabeln und anderen elektrisch leitenden Körpern, die betriebsmäßig unter hoher Wechselspannung stehen, dad. gek., daß die Isolierung oder nur ein Teil der Lagen der Isolierung dauernd der Einw. einer hohen Gleichspannung ausgesetzt wird. Es wird also der bei hoher Gleichspannung auftretende mechan. Druck vorteilhaft ausgenutzt, um die elektr. Festigkeit der geschichteten Isolierung gegen Wechselspannung zu erhöhen, denn es macht keine besonderen Schwierigkeiten, die erforderliche Gleichspannung einer Wechselspannung zu überlagern. Z. B. kann bei einer Drehstromübertragung mit ungeradem Nullpunkt der Transformatoren dieser auf ein hohes Gleichspannungspotential gebracht werden, wodurch der angeschlossenen Kabelstrecke die nötige Gleichspannung aufgedrückt wird. (D. R. P. 554 966 Kl. 21c vom 2/8. 1929, ausg. 18/7. 1932.) HEINRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Otto Schmidt, Ludwigshafen a. Rh., *Isolierung elektrischer Konduktoren.* Die Konduktoren werden mit einem isolierenden Überzug versehen, der aus einem Polymerisationsprod. des

Gefäß für elektr. Leuchtöhren mit Magnesiumdampffüllung. Zur Erzeugung ultravioletter Lichtausstrahlung wird das alkalifeste *Borosilicatglas* in dünner Schicht auf der Innenwandung eines für ultraviolette Strahlen durchlässigen Röhrengefäßes, etwa eines aus Quarz- oder *Uviolglas* bestehenden Röhrengefäßes, aufgebracht. — Das *Borosilicatglas* verhindert, daß der *Mg*-Dampf das Röhrengefäß zers. u. damit undurchlässig für sichtbare u. unsichtbare Strahlen macht. Es wird so bei Leuchtöhren mit *Mg*-Dampffüllung eine Lebensdauer erreicht, die der Lebensdauer anderer Leuchtöhren entspricht. Zur Herst. einer Ultraviolettstrahlungsquelle ist die Aufbringung des *Borosilicatglases* als innerer Überzug erforderlich, weil dieses Glas in Stärken von mehr als 0,3 mm Dicke für Ultraviolettstrahlung undurchlässig ist, das Röhrengefäß selbst in so geringer Stärke aber schwierig herzustellen u. wenig haltbar wäre. (D. R. P. 561 611 Kl. 21 f vom 18/1. 1931, ausg. 15/10. 1932.) HEINRICHS.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Dionys Gabor**, Berlin), *Vakuumdichte Elektrodeneinführung für Vakuumgefäße aus geschmolzenem Quarz* mit Metall als Dichtungsmittel, dad. gek., daß ein beim Erstarren eines Volumenvergrößerung erfahrendes Metall benutzt wird, wie *Wismut*, *Antimon* oder deren Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen. — Am vorteilhaftesten ist *Bi* mit weniger als 1% *Ca*, da es bereits bei 270° schmilzt, einen verhältnismäßig geringen Wärmeausdehnungskoeff. u. eine besonders schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweist. Durch diese Eigg. des *Bi* wird ein absol. dichter Abschluß erreicht, ohne daß ein Sprengen des Quarzes zu befürchten ist. (D. R. P. 562 315 Kl. 21 f vom 4/2. 1930, ausg. 24/10. 1932.) HEINRICHS.

Gustav Riedel, Berlin-Charlottenburg, *Einschmelzmaterial für luftleere Gefäße, wie beispielsweise elektrische Lampen, Gleichrichter und ähnliche Erzeugnisse* aus Gläsern mit einem Ausdehnungskoeff. von weniger als $5 \cdot 10^{-6}$, dad. gek., daß es aus *Rhenium* besteht. — Die Verwendung von *Rhenium* statt des sonst für Gläser der bezeichneten Art üblichen *W* oder *Mo* ist deshalb vorteilhaft, weil *Rhenium* gegen *O* beständiger ist u. darum mit größerer Sicherheit die zu Undichtigkeiten Anlaß gebende Oxyd.- bldg. vermieden wird. (D. R. P. 563 003 Kl. 21 f vom 16/12. 1931, ausg. 31/10. 1932.) HEINRICHS.

IV. Wasser. Abwasser.

Frank E. Hale, *Gegenwärtiger Stand der Lüftung*. Überblick über Anwendung der Lüftung zum Gasausgleich mit der Atmosphäre, zur Beseitigung von Geruchstoffen, *Fe* u. *Mn* u. in Verb. mit anderen Verff. zur Mischung etc. (J. Amer. Water Works Ass. 24. 1401—15. Sept. 1932. New York, N. Y.) MANZ.

George E. Willcomb, *Bildung der Flockung und Mischbeckenpraxis*. Übersicht über die Faktoren, welche die chem. Zus. (p_H , Klärmittelzusatz, Anionwrkg.) u. die Ausbldg. einer brauchbaren, sich gut absetzenden Flockung (Zeit u. Geschwindigkeit beim Durchrühren nach dem Mischen mit Chemikalien) beeinflussen, an Hand von charakterist. Beispielen eines trüben, eines weichen, gefärbten u. eines mit Abwasser verunreinigten klaren *W*. u. Besprechung der üblichen Methoden der Behandlung im Mischbecken durch Tauchwände, mechan. Rühren, Spiralfuß, Preßluftbehandlung, hydraul. Sprung u. Kombinationen dieser Verff. (J. Amer. Water Works Ass. 24. 1416—37. Sept. 1932. Albany, N. Y.) MANZ.

W. C. Lawrence, *Weitere Erfahrung mit hoher Spülwassergeschwindigkeit*. Nach Steigerung der Spülwassergeschwindigkeit von 36,6 auf 45,7 m je Stde. blieb der Filtersand frei von organ. Stoffen, die Filterperioden wurden um 70% länger, der Verbrauch an Spülwasser um $\frac{1}{3}$ geringer. (J. Amer. Water Works Ass. 24. 1358—61. Sept. 1932. Cleveland, Ohio.) MANZ.

Perkins Boynton und **Lewis V. Carpenter**, *Mangan in Beziehung zu den Filtern*. Das im Rohwasser der Wasserwerke des Kohlengebietes vorhandene, in Trockenzeiten bis zu 6 mg/l ansteigende *Mn* ist auf die Einführung der Zechenabwässer zurückzuführen. Die Säurebldg. u. die Lsg. des *Mn* aus gepulverten Schiefer- u. Pyritproben wird durch Sterilisierung gehemmt. In Clarksburg wird das *Mn* nach der Alaunklärung durch einen zweiten Kalkzusatz bis $p_H = 8,3$ entfernt. *Mn* verursacht Schwärzung u. Inkrustierung des Filtersandes, stört die Spülung bei beschränkter Spülwassergeschwindigkeit. (J. Amer. Water Works Ass. 24. 1341—48. Sept. 1932. Clarksburg, W. Va.) MANZ.

Schmeitzner, *Hauskläranlagen nach System Westen*. Die in den Gärgruben nach System Westen durch Einführung eines Gärstoffes angestrebte vollkommene Ver-

gasung u. Verflüssigung von Schlamm aus häuslichen Abwässern wird durch Erscheinungen analog der Steigerung der Gärwrkg. durch minimalen Schwermetallsalz-zusatz gedeutet. (Gesundheitsing. 55. 395—96. 13/8. 1932. Wiesbaden.) MANZ.

K. Scheringa, *Über die Systeme Kaliumstearat und -palmitat, Alkohol und Wasser. Trennung von Stearinsäure und Palmitinsäure.* Gefundene Löslichkeit in A. von 94 Gewichts-% für K-Stearat (K-Palmitat) 0,62 (1,4)%₀, A. von 79,5%₀ 1,8 (6,5%₀), A. von 66%₀ 2,6 (19%₀). In A. von 49%₀ ist K-Palmitat bereits deutlich kolloid gel. Die graph. Darst. in Dreieckform zeigt starke Divergenz der beiden Isothermen. Eine Reinigung roher Stearinsäure über die K-Sylze erscheint hiernach u. auch durch Vorvers. aussichtsreicher als nach dem alten Mg-Acetatverf. (Chem. Weekbl. 29. 605—06. 15/10. 1932. Utrecht.) GROSZFELD.

K. Scheringa, *Über die Bereitung von Seifenlösung zur Härtebestimmung von Wasser.* (Vgl. vorst. Ref.) Man löst etwa 10 g Rohstearin (Kerzenmaterial) in 200 ccm A., titriert mit 0,5-n. alkoh. KOH gegen Phenolphthalein, verd. mit 400 ccm W. u. füllt mit A. auf 1000 ccm auf. Zur Einstellung eignet sich klares Kalkwasser nach WINCKLER (C. 1914. II. 545). (Chem. Weekbl. 29. 606—07. 15/10. 1932.) GROSZFELD.

N. J. Howard, *Vergleich der Ergebnisse mit Standardlactose, Brillantgrüngalle und Dominick-Lauter-Brühe.* Von den positiven Vorbefunden mit Lactose (28,6%₀), Brillantgrüngalle (28,6%₀) u. Dominick-Lauterbrühe (28,3%₀) wurden nach der Standardmethode 79,3 bzw. 93,7 u. 98,3%₀ bestätigt. Wenn die positiven Lactose- u. Dominick-Lauterproben auf Brillantgrüngalle, bzw. die positiven Brillantgrüngalleproben auf Lactose weiterverimpft wurden, ergaben sich 86,6 u. 99,2 bzw. 97,2%₀ bestätigte Befunde. (J. Amer. Water Works Ass. 24. 1305—10. Sept. 1932. Toronto, Canada.) MANZ.

Fritz Wurz, Deutschland, *Filter für Brunnen.* Die mit dem W. in Berührung kommenden Eisenteile werden mit Kautschuk überzogen, u. zwar wird eine Weichkautschukschicht auf eine Hartkautschukschicht aufgebracht. Dazu mehrere Abb. (F. P. 731 246 vom 10/2. 1932, ausg. 31/8. 1932. D. Prior. 11/2. 1931.) M. F. MÜ.

Oscar Hennings, Montclair, *Filter.* Das insbesondere zur *Reinigung von W.* bestimmte Filter enthält einen durchlässigen Block von Kohle o. dgl., den das W. vor dem Austritt aus dem Filter passieren muß. Der Block enthält eine gegen den Auslaß des Filters offene Bohrung, in die das W. erst nach dem Passieren des Blockes gelangt. Die Vorr. wird an Hand von Zeichnungen näher beschrieben. (A. P. 1 882 078 vom 20/11. 1930, ausg. 11/10. 1932.) DREWS.

J. Muchka, Wien, *Verfahren zum Reinigen von Wasser*, dad. gek., daß man der die Entchlorierung bewirkenden M. (akt. Kohle, C-haltige Massen u. dgl.) vorzugsweise solche HCl-bindende in W. unl. Verbb. (CaCO₃, CaHPO₄ u. dgl.) zusetzt, bzw. auf ihr niederschlägt, die aus den gebildeten Chloriden durch eine Nachbehandlung (Na₂CO₃) der Kohle leicht regeneriert werden können. (Ung. P. 103 871 vom 26/3. 1930, ausg. 2/1. 1932. Oe. Prior. 17/3. 1929.) G. KÖNIG.

[russ.] **Nikolaj Nikolajewitsch Slawjanow**, Darstellung der Wasseranalyse in Äquivalenten u. ihre Anwendung. 2. Aufl. Leningrad-Moskau: Geolog. Verlag 1932. (74 S.) Rbl. 2.10.

V. Anorganische Industrie.

Giuseppe Pastonesi, *Die Darstellung von flüssigem Ammoniak bei der Synthese bei niedrigem Druck.* Vf. berechnet die Wärmebilanz einer FAUSER-Anlage u. ermittelt aus der Tiefstemp. des Gaskreislaufes die fl. u. gasförmig gewonnene NH₃-Menge bei einem Betriebsdruck von 220 at. (G. Chim. ind. appl. 14. 444—49. Sept. 1932. Mailand, Soc. MONTECATINI.) R. K. MÜLLER.

—, *Natronlauge. Ein technischer chemischer Stoff von Laboratoriumsreinheit.* Überblick über die Entw. der Herst. u. den Verbrauch von fester u. gel. NaOH. (Chem. Markets 81. 321—24. Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

Fred Lebeter, *Magnesit in Indien. Bemerkungen über sein Vorkommen und Abbaumethoden.* Der ind. Magnesit von Salem ist aus Dunit entstanden. Vf. beschreibt Abbau u. Verwendung des Magnesits. (Iron Coal Trades Rev. 125. 689—90. 4/11. 1932.) R. K. MÜLLER.

Peroxydwerk-Siesel A.-G., Berlin, *Herstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd.* Zu E. P. 366 417; C. 1932. I. 2366 ist nachzutragen, daß die nebel- u. tropfenförmigen

Bestandteile des Dampfgemisches durch Verringerung der Geschwindigkeit des Dampfgemisches entfernt werden. Die abgeschiedenen Bestandteile werden dann wieder dem Verdampfer für das Ausgangsmaterial zugeführt; durch Anordnung der Abscheidungsanlage oberhalb des Verdampfers werden die abgeschiedenen Bestandteile sofort wieder in den Verdampfer zurückgeführt. (Schwz. P. 156 106 vom 23/7. 1931, ausg. 1/10. 1932. D. Prior. 25/7., 25/8. u. 17/11. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Johansen, Josef Reichart** und **Lothar Zimmermann**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Schwefeldioxyd aus verdünnten schwefeldioxydhaltigen Gasen*, insbesondere aus Röstgasen, durch Absorption in fl. Absorptionsmitteln unter erhöhtem Druck, Entspannung des Absorptionsmittels, Entgasen desselben mit frisch zugeführtem, noch nicht komprimiertem Gas u. Rückführen des Absorptionsmittels im Kreislauf, dad. gek., daß man nach der Austreibung mit dem Rohgas eine weitere Entgasung der Absorptionsfl. mit einem Teil des aus der Druckabsorption entweichenden u. entspannten Restgases vornimmt. (D. R. P. 564 058 Kl. 12i vom 28/3. 1931, ausg. 12/11. 1932.) DREWS.

Maitland C. Boswell, Toronto, *Reduktion von Schwefeldioxyd*. Man verwendet Katalysatoren, die durch Einw. von SO₂ u. H₂ bei Temp. von 300° auf das Oxyd eines Metalles der Fe-Gruppe erhalten werden. Man läßt die Gase so lange einwirken, bis das Oxyd unter Aufnahme von S in eine porige M. übergegangen ist. Hierauf wird ein Gemisch von SO₂ u. H₂ im Verhältnis 1:2 bei erhöhter Temp. durch den Kontakt geleitet. (A. P. 1 880 741 vom 12/5. 1928, ausg. 4/10. 1932.) DREWS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Cyril B. Clark**, Scarsdale, *Herstellung von Schwefeltrioxyd*. Ein SO₂ u. O₂ enthaltendes Gasgemisch wird auf einen vorher bestimmten Druck verdichtet. Die Temp. der Gase wird so eingestellt, daß die Umsetzung beginnt. Der Beginn sowie die Fortsetzung der Oxydation werden durch Katalysatoren beeinflusst. Während der Umwandlung werden die Gase adiab. entspannt, so daß ein der Rk.-Wärme entsprechender Kühleffekt erzielt wird. Das Verf. kann auch bei anderen Gasrkk. Anwendung finden. (A. P. 1 888 570 vom 5/11. 1926, ausg. 18/10. 1932.) DREWS.

Catalytic Process Corp., New York, übert. von: **Cyril B. Clark**, Scarsdale, New York, *Herstellung von Kontaktschwefelsäure*. Die erforderlichen Röstgase werden durch Oxydation von S mit einem Gemisch von partiell getrockneter Luft u. atmosphär. Luft erhalten. (A. P. 1 882 208 vom 9/7. 1929, ausg. 11/10. 1932.) DREWS.

Calco Chemical Co., Inc., Bound Brook, übert. von: **Alling P. Beardsley** und **Maurice L. Dolt**, Plainfield, *Katalytische Masse, insbesondere zur Herstellung von Kontaktschwefelsäure*. Die Kontaktmasse besteht aus dichten Teilchen prakt. reiner Kieselerde, einer V-Verb. u. einer Alkaliverb. in solcher Form, daß nach dem Gebrauch der M. prakt. das gesamte V u. Alkali mit W. extrahierbar sind, ohne daß die Struktur der Kieselerdeteilchen zerstört wird. Der Kontakt wird bei Temp. von 375—450° benutzt; er verlangt zur Erzielung höchster Aktivität eine Vorbehandlung mit SO₂ enthaltenden Gasen bei Temp. von 400—500°. (A. P. 1 880 678 vom 3/8. 1929, ausg. 4/10. 1932.) DREWS.

General Salt Co., Long Beach, übert. von: **Charles W. Girvin**, Long Beach, *Gewinnung von Jodiden aus Jod enthaltender Adsorptionskohle*. Die Kohle wird in eine verd. Lsg. von H₂SO₄ gebracht. Durch ein in die Lsg. getauchtes, mit Durchbohrungen versehenes Fe-Rohr wird alsdann Dampf eingeblasen, wobei das J in Ferrojodid übergeführt wird. Das Ferrojodid wird aus der Kohle durch Waschen entfernt. (A. P. 1 881 487 vom 21/2. 1927, ausg. 11/10. 1932.) DREWS.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Abscheidung von Phosphor aus phosphorhaltigen Dämpfen* gemäß D. R. P. 457762 zur direkten Gewinnung von rotem P, 1. dad. gek., daß die P enthaltenden Dämpfe ohne vorhergehende Überhitzung u. darauf folgende Abschreckung bei einer über dem Taupunkt des weißen u. unter dem Taupunkt des roten P liegenden Temp. der Einw. elektr. Entladungen ausgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß Funkenentladungen u. stille bzw. Sprühentladungen nebeneinander oder aufeinander folgend zur Einw. gebracht werden. — 3. dad. gek., daß P-Dampf enthaltendes P-Ofengas der Einw. der elektr. Entladungen, zweckmäßig nach vorheriger an sich bekannter Entstaubung, unterworfen wird. (D. R. P. 563 624 Kl. 12i vom 18/3. 1930, ausg. 9/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 457 762; C. 1928. I. 2439.) DREWS.

Arthur Haefner, Zagreb, *Phosphor und Phosphorsäure*. Bei der Herst. von P u. P₂O₅ aus Rohphosphat, unter Zusatz von SiO₂ u. Al₂O₃ wird als Heiz- u. Red.-

Mittel an Stelle von Koks *Erdgas* verwendet. (Jugosl. P. 8541 vom 26/1. 1931, ausg. 1/1. 1932.) SCHÖNFELD.

Otto Wille, Kassel, *Herstellung von Trinatriumphosphat*, 1. gek. durch Umsetzung von Dinatriumphosphat mit NaCl in Ggw. von NH₃ in der Weise, daß nach Absättigung der Lsg. von Dinatriumphosphat mit NaCl überschüssiges NH₃ zu dem erhaltenen Lösungsgemisch hinzugefügt wird. — 2. dad. gek., daß die nach Abtrennung des Trinatriumphosphates erhaltene Mutterlauge so lange neuen Ansätzen zugefügt wird, bis eine Aufarbeitung auf NH₃ notwendig geworden ist. (D. R. P. 563 292 Kl. 12i vom 27/5. 1932, ausg. 5/11. 1932.) DREWS.

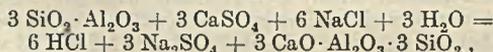
Burnham Chemical Co., Reno, übert. von: Henry Teynham Woodward, Berkeley, *Gewinnung von Glaserit aus geeigneten Salzseelagen*. Der aus der konz. Lauge gewonnene rohe Glaserit wird mit verd. H₂SO₄ behandelt. (A. P. 1 883 261 vom 14/1. 1929, ausg. 18/10. 1932.) DREWS.

Burnham Chemical Co., Reno, übert. von: Henry Teynham Woodward, Berkeley, *Trennung eines Glaserit und Borax enthaltenden Salzgemisches*. Das Salzgemisch wird mit h. W. behandelt, so daß sich hauptsächlich der Borax löst, während fast reiner Glaserit zurückbleibt. Man arbeitet zweckmäßig bei Temp. von ca. 75°. (A. P. 1 883 262 vom 3/6. 1929, ausg. 18/10. 1932.) DREWS.

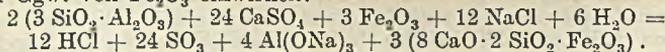
Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Abscheiden von Salzen aus Lösungen unter Verwendung von mehrstufigen Vakuumkühlanlagen*. Die vom ausgeschiedenen Salz befreite, gekühlte Lsg. wird als Kühlmedium in den Kondensatoren der wärmsten Stufe benutzt, während eine andere Fl., wie Kühlwasser, in den Kondensatoren der Endstufe Verwendung findet. Die sich während der Mischung der vom Salz befreiten gekühlten Lsg. mit der frischen Lsg. abscheidenden Salze oder Gase werden entfernt, bevor das Gemisch in die erste Stufe der Vakuumkühlanlage geleitet wird. Die Verarbeitung von *Alkalicarbonat-* u. *Carnallitlsgg.* wird näher beschrieben. (E. P. 381 439 vom 4/2. 1932, ausg. 27/10. 1932. D. Prior. 15/7. 1931.) DREWS.

Charles Jeanprost, Frankreich, *Verfahren zum Trennen von Salzen aus ihren Mischungen*. Die Trennung wird unter Ausnutzung der physikal.-chem. Eigg. der Salze oder ihrer Lsgg. bewirkt, z. B. der Schwimmfähigkeit, Leitfähigkeit u. dgl. Zum Behandeln von Caliche wird z. B. eine gesätt. Lsg. der betreffenden Salze, also NaNO₃, NaCl u. Na₂SO₄ hergestellt u. diese wird in Trögen über das fein zerleinerte Rohmaterial geleitet. Diesem wird eine geringe Menge eines pflanzlichen oder mineralischen Öles zugesetzt. Bei Anwendung von Teeröl wird bei der Behandlung z. B. NaNO₃ in Schwebelagehalten u. kann abgetrennt werden. (F. P. 669 100 vom 24/4. 1928, ausg. 12/11. 1929.) HORN.

Otto Friedrich Honus, Mar. Hory, *Zersetzung von Alkalichloriden*. Ein Gemisch von 1 Mol. Al₂O₃ · 3 SiO₂, 3 Moll. Gips u. 6 Moll. NaCl wird mit W.-Dampf bei 450—470° nach der Formel:



umgesetzt. Zwecks Gewinnung von *Na-Aluminat* läßt man den Wasserdampf auf das Gemisch in Ggw. von Fe₂O₃ einwirken:



(Tschechosl. P. 36 498 vom 31/7. 1926, ausg. 25/6. 1931.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich August Henglein, Ludwig Teichmann u. Paul Weise), *Herstellung von Erdalkalinitraten* aus Oxyden durch Einw. von Stickoxyde u. O₂ enthaltenden Gasen gemäß N. P. 48173, dad. gek., daß an Stelle von Oxyden Erdalkalicarbonat verwendet werden. — Im Verlauf der Rk. wird die Konz. der Gase erhöht. Die Gase werden mit dem Rk.-Gut im Gleichstrom geführt, wobei sie auf mechan. Wege mit dem fein verteilten Rk.-Gut in innige Berührung gebracht werden. (N. P. 48 697 vom 14/1. 1928, ausg. 24/11. 1930. D. Prior. 16/3. 1927. Zus. zu N. P. 48 173; C. 1932. II. 3939) DREWS.

Octave Tagnon, Liège, Belgien, *Zersetzen von Calciumcarbonat enthaltendem Magnesiumcarbonat*. Dolomit, Magnesit o. dgl. werden auf unterhalb der Zers.-Temp. des CaCO₃ liegende Temp. erhitzt, wobei man in Ggw. eines inerten Gases, ausgenommen CO₂, arbeitet. Als inertes Gas wird W.-Dampf genannt, so daß die Zers. zweckmäßig bei Temp. von 400 bis 550° in Ggw. von überhitztem W.-Dampf erfolgt. Hierbei wird die entwickelte CO₂ ständig durch den W.-Dampf oder ein anderes inertes Gas entfernt. Das MgO wird alsdann in wss. Lsg. bei 10° u. 8—10 at Druck durch

CO₂ in Mg(HCO₃)₂ übergeführt, während das CaCO₃ u. andere unl. Verunreinigungen durch Filtration abgetrennt werden. Das Mg(HCO₃)₂ wird entweder durch therm. Behandlung in Mg(OH)₂·3MgCO₃ u. weiterhin in MgO oder mittels CO₂ in MgCO₃ übergeführt. (E. P. 380 868 vom 2/7. 1931, ausg. 20/10. 1932. Belg. Prior. 6/6. 1931.)

Hermann Wünsche, Bad Obernigk, *Herstellung von kieselsäurearmer Tonerde aus Erdalkalialuminaten*. Die Erdalkalialuminat werden mit h. Alkalicarbonatlgg. behandelt, wobei man eine solche Menge von Carbonaten verwendet, welche größer ist als der Geh. ds Ausgangsmaterialies an leicht zersetzbarem Kalk. Nach der Abtrennung der gefällten oder zurückgebliebenen festen Stoffe wird Kalk in solcher Menge zugegeben, daß dadurch die Menge des unzers. gebliebenen Alkalicarbonats übertroffen wird. Der Überschuß des Kalkes gegenüber dem Carbonat beträgt wenigstens das 12-fache vorzugsweise das 25—30-fache der gel. SiO₂. Man verwendet nicht weniger als 6 kg CaO u. nicht wesentlich mehr als 17,5 kg CaO je cbm der Lsg. Nach der Entfernung der abgeschiedenen festen Teile wird die Tonerde in üblicher Weise gefällt. Beträgt der SiO₂-Geh. der Lsg. weniger als 0,35 kg je cbm, so setzt man so viel SiO₂ z. B. in Form von Na-Silicat zu, bis dieser Wert erreicht ist. (E. P. 381 520 vom 2/6. 1932, ausg. 27/10. 1932. D. Prior. 23/11. 1931.)

DREWS.

Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken A.-G. (Gampel und Basel), Basel, *Herstellung von Tonerde*. Zu E. P. 371 259; C. 1932. II. 586 ist nachzutragen, daß zum Behandeln des Aluminats wasserhaltige HNO₃ verwendet wird, derart, daß sich in einer ersten Phase des Prozesses aus Säure u. Erdalkalialuminat Al-Salze bilden, welche zur Lsg. weiterer Mengen Erdalkalialuminats dienen. (Schwz. P. 154 695 vom 21/8. 1930, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 149 399; C. 1932. I. 3929.)

DREWS.

Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken A.-G. (Gampel und Basel), Basel, *Herstellung von Tonerde*. Zu F. P. 715 271; C. 1932. I. 1700 ist nachzutragen, daß man die Fällung der Tonerde mit NH₃ in mindestens zwei Stufen vornimmt. u. dabei die Menge des zur Fällung verwendeten NH₃ so bemißt, daß in den einzelnen Stufen nur ein Teil der Gesamtmenge der in Lsg. vorhandenen Tonerde ausgefällt wird. (Schwz. P. 154 696 vom 12/9. 1930, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 149 399; C. 1932. I. 3929.)

DREWS.

[russ.] N. Ssingalowski, Salze der seltenen und Nichteisenmetalle (Ausgewählte Gewinnungsverfahren). Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (287 S.) Rbl. 6.—

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

Berndt, *Über völlig blei- und giftfreie Guß- und Majolikaemails für Naßverfahren*. Allgemein gehaltene Ausführungen über solche Emails. (Emailwaren-Ind. 9. 335—37. 351—53. 11/11. 1932.)

SALMANG.

A. I. Krynitsky und W. N. Harrison, *Blasenbildung in den Emailüberzügen von Güssen*. Auftreten von Blasen insbesondere beim nassen Prozeß der Emaillierung. Gaseinschlüsse u. Blasenbildg. u. ihre Ursachen. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 90—91. Trans. Amer. Foundrymen's Ass. Proc. 34. Annual Meeting 38. 332—72. 1932.)

NIKLAS.

—, *Versuche mit Steingutglasuren bei Segerkegel 4a*. Experimentalunterss. über Ersatz von Al₂O₃, B₂O₃ u. SiO₂ bei gleichbleibendem RO in der Segerformel. In 14 Zustandsdiagrammen sind die Glasuren nach ihrem Glanz geordnet eingetragen worden. Bei Rohglasuren waren strenge Regelmäßigkeiten kaum zu erwarten. Hochglanz war bei basenreichen, Mattglanz bei SiO₂- u. Al₂O₃-reichen Glasuren vorhanden. Bei Fritteglasuren nimmt der Glanz mit steigendem B₂O₃-Geh. zu. Sie sind weniger widerstandsfähig gegen Haarrißbildg. als Rohglasuren. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 40. 586—89. 10/11. 1932.)

SALMANG.

—, *Die Herstellung von Eisenrotemail*. Betriebsvorschriften. (Glashütte 62. 853—54. 28/11. 1932.)

SALMANG.

Werner Mylius, *Aus der neueren Glasforschung*. Bericht über Veröffentlichungen. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 40. 628—29. 1/12. 1932. Karlsruhe.)

SALMANG.

W. Weyl, *Über die Konstitution des Glases*. I. Deutung der Glasanomalien auf Grund von Dissoziations- und Solvationsvorgängen. (Vgl. C. 1932. II. 3763.) Ein-

gehendero Darst. von C. 1932. II. 2507. Literaturverzeichnis. (Glastechn. Ber. 10. 541—56. Okt. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatsforsch.) SALMANG.

Rayleigh, *Über eine Krystallstruktur mit großen Abmessungen in gewissen Gläsern von ausgezeichneter Zusammensetzung*. Die quasi-krystallinen, schwach doppelbrechenden Strukturen, die in Kiesel- u. Corexglas beobachtet wurden (vgl. C. 1931. I. 2252), sind auch in anderen Gläsern besonderer Zus. gefunden worden, z. B. in hoch kieselensäurehaltigen Bläsern mit SiO₂-Gehh. bis herab zu 80% u. in *Borsäuregläsern* (geschm. Borax u. B₂O₃). Die Unterscheidung der Doppelbrechung von Spannungsdoppelbrechung wird beschrieben, u. die Beobachtungen werden diskutiert. (Proc. Roy. Soc., London. Serie A. 137. 55—61. 1/7. 1932.) SKALIKS.

E. Preston und W. E. S. Turner, *Die Verflüchtigung und der Dampfdruck der Natriumsilicat-Kieseläuregläser bei hohen Temperaturen*. (Vgl. C. 1932. II. 2223.) Nach der früher beschriebenen Methode wurden 7 Gläser zwischen der Zus. 48,85% Na₂O, 51,15% SiO₂ u. 11,83% Na₂O, 88,17% SiO₂ zwischen 1100 u. 1400° während verschiedener Zeiten untersucht. Bei 1400° wurden in 20 Stdn. 48,0 bzw. 2,6 mg je qcm verflüchtigt. Das zuerst genannte Glas gab bei 1400, 1300, 1200 u. 1100° ab: 43,0, 20,0, 8,0 u. 2,8 mg je qcm. Die Alkaliabgabe war also bedeutend kleiner als die der früher untersuchten Alkali-Bleioxydsilicagläser (236 mg je qcm in 20 Stdn.). Glas von der Zus. 48,85 oder 44,58% Na₂O hatte 2,20 bzw. 1,35 mm Hg-Druck bei 1350°, 1,37 bzw. 0,85 mm Hg bei 1300° u. 0,56 u. 0,35 mm Hg bei 1200°. Die Verhältnisse der Dampfdrucke u. der Verflüchtigungsverluste dieser beiden Gläser waren gleich. Als die Verluste gegen den Na₂O-Geh. für verschiedene Erhitzungszeiten aufgetragen wurden, ergab sich, daß die Kurven 2 sich schneidende Geraden bildeten. Es befindet sich also nicht freies Na₂O u. SiO₂ im Glase, sondern eine Mischung von Meta- u. Disilicat bei mehr als 34% Na₂O u. von Disilicat u. SiO₂ bei weniger als 34% Na₂O. Dieses Ergebnis wurde wahrscheinlich gemacht durch die Temp.-Koeff. der Verflüchtigung u. die Bestätigung der für Alkali-Bleisilicatgläser gefundenen Beziehung

$$10^6/t \log (A - 2x)/A = K.$$

Viele Tabellen u. Diagramme. (J. Soc. Glass Technol. 16. 331—49. Sept. 1932. Sheffield, Univ. Departm. Glass Technol.) SALMANG.

L. Springer, *Schmelzversuche über Selengläser*. In kleinen Tieglern wurden Soda-Kalk-, Pottasche-Kalk- u. Zn-Gläser mit Se oder Na₂SeO₃ u. mit As₂O₃ versetzt. Von einer bestimmten Menge an Se ab trat keine Farbvertiefung mehr ein. Se färbt ohne Zusatz viel stärker als Na₂SeO₃. Bei Anwendung von letzterem wird in Ggw. von As₂O₃ die Färbung verstärkt, wobei wahrscheinlich Se abgeschieden wird. Se u. As₂O₃ geben eine schwache Färbung, wahrscheinlich durch Oxidation von Se. K-haltige Gläser sind stärker gefärbt wie Na-Gläser, z. B. rotbraun. CaO-ZnO-Gläser geben nur schwache Färbungen. Bei Wiederholung derselben Verss. mit Zugabe von CdS wurde erhalten: Soda-Kalkglas lieferte mit Selenit ohne u. mit As₂O₃ fast keine Färbung, dagegen Se den bekannten Se-Rubin. Pottasche-Kalkglas lieferte unter denselben Umständen keine starken Färbungen. Die ZnO-haltigen Gläser verhalten sich wie die Na₂O-CaO-Gläser. Bei Wiederholung der Schmelzverss. unter Zusatz von Salpeter wurde ermittelt, daß er die Färbung von Selenit verstärkt, aber nur in Anwesenheit von CdS, in Ggw. von Se wirkt er auf die Farbe schwächend ein. Mehrere Tafeln. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 65. 790—92. 3/11. 1932. Zwiesel, Bayr. Staatl. Fachschule f. Glasindustrie.) SALMANG.

Emilio Damour und Alexandre Nadel, *Verringerung des Eisengehaltes der mit Selen entfärbten Gläser*. NaCl allein hat keine färbende oder entfärbende Kraft, aber es verstärkt die Se-Entfärbung. Bei Überschreiten der durch Se zu entfärbenden Fe-Menge (0,1%) wirkt NaCl nicht mehr. Vff. untersuchten mehrere Schmelzen mit bekanntem Geh. an Fe, NaCl u. Se, u. bestätigten die Verbesserung der Se-Entfärbung durch NaCl bei geringen Fe-Mengen. Wahrscheinlich tritt eine Verflüchtigung von Fe als FeCl₃ ein, bei der Se katalyt. wirkt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195. 152—55. 11/7. 1932.) SALMANG.

G. A. Zotos, *Eine neue Methode, Glas und Silicate zu schmelzen*. (Vgl. C. 1932. II. 2853.) Der vom Vff. angegebene rotierende Ofen bedeckt sich durch die Umdrehung innen mit Glasmasse, die das feuerfeste Material schützt, u. so viel Wärme durch Strahlung u. Konvektion aus der Flamme aufnimmt, daß der therm. Wirkungsgrad der Glasöfen bedeutend verbessert wird. Schemat. Abbildungen. (J. Soc. Glass Technol. 16. 284—92. Sept. 1932. Berlin-Charlottenburg.) SALMANG.

H. Schmidt, *Kondensations- und Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas.* (Metallbörse 22. 1373—74. 26/10. 1932. Berlin.) SALMANG.

A. J. P. van der Burgh, *Die Einwirkung von Kalk auf Kieselsäure im Zusammenhang mit dem Erhärten von Portlandzement.* Vf. schüttelt SiO_2 mit W. u. allmählich zugesetzten CaO -Mengen u. bestimmt das vom SiO_2 gebundene CaO . Zunächst wird Monocalciumsilicat gebildet, das weiterhin CaO adsorbiert, bis schließlich das Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ etwa 1,4 beträgt. — Es wird ferner die Einw. von gesätt. CaO -W. auf SiO_2 in ruhendem Zustand untersucht unter Aufrechterhaltung der CaO -Sättigung; als SiO_2 dient stets ein durch Einw. von HCl auf Wasserglas gebildetes Gel. Hierbei bildet sich eine Membran von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, die allmählich die Diffusion von Ca - u. OH -Ionen bremst. Diese Erscheinung wird mit den beim Erhärten des Zements stattfindenden Rkk. in Zusammenhang gebracht. (Chem. Weekbl. 29. 616—18. 22/10. 1932. den Haag, Reichsstraßenbaulab.) R. K. MÜLLER.

Hubert Woods, Harold H. Steinour und Howaed R. Starke, *Einfluß der Zusammensetzung des Portlandzementes auf die Wärmeentwicklung während des Härtens.* (Vgl. C. 1932. II. 3598. 3765.) Die Erhärungswärme ist in den Verss. der Vff. definiert als die gesamte Wärmeentw. von der W.-Zugabe bis zum Zeitpunkt der Messung (3—180 Tage). 17 Zemente von ganz verschiedener Zus., aber geringer Variation des CaO , werden bei 1400—1500° gebrannt, gemahlen, analysiert, ein Teil im Calorimeter gel., ein anderer mit 40% W. gemischt u. in verschlossenen Gefäßen bei 35° aufbewahrt; nach verschieden langem Lagern ebenfalls gel. Die Differenz ist die Erhärungswärme (vgl. ROTH, C. 1930. II. 1116). Vff. arbeiten mit einem Unterwassercalorimeter, lösen in 2-n. Salpetersäure + 0,25-n. Flußsäure u. schützen das Metall des Calorimeters durch Überzüge von Au, Cr u. Bakelitlack. Von den Klinkern werden die Analysen in % der Oxyde u. ihrer Verb., ferner die Oberfläche pro g angegeben. Die Lösungswärmen des Klinkermehles schwanken zwischen 565 u. 633 cal/g, die Abbindungswärmen nach 180 Tagen zwischen 72 u. 116 cal pro g Trockensubstanz. Die Zuss. liegen zwischen 3,6 u. 22,7% $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 0,6 u. 21,3% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 6,2 u. 61,1% $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 16,7 u. 71,3% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, bis auf einen Fall 2,5% MgO u. fast immer 3,2% Gips. — Die Abbindungswärmen sind wahrscheinlich auf 1,5% genau. Die Hauptwärme wird in den ersten 3 Tagen entwickelt, die Entw. wird nach 6 Monaten noch nicht abgeschlossen sein. Die Reihenfolge der einzelnen Zementarten ändert sich mit der Zeit kaum. 1% MgO erniedrigt die Abbindewärme um 1—3 cal, während Gips kaum einen Einfluß hat. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wird berechnet, wie groß die Abbindungswärme für 1% der oben angegebenen Komponenten des Zementes ist, wobei einfache Additivität angenommen wird; die Korngröße scheint kaum einen Einfluß auszuüben. Nach 180 Tagen sind die Zahlen für 1% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ im g 2,18 cal, für 1% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 1,21 cal, für 1% $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,73 cal u. für 1% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 0,53 cal. Die Abweichungen zwischen den aus obigen Zahlen berechneten u. den beobachteten Abbindungswärmen sind etwa 3 cal. Die Tricalciumverb. geben weitaus die meiste Wärmeentw., so daß man die Abbindungswärme grob aus dem Geh. an den beiden Tricalciumverb. berechnen kann. Die Abbindungswärmen werden auch für die einzelnen Oxyde (in % pro g) berechnet, wobei das im Gips enthaltene u. evtl. das freie CaO abgezogen werden muß. — Die Werte für Tricalciumaluminat nach längerer Abbindezeit gehen gut mit den von THORVALDSON u. Mitarbeitern (C. 1930. I. 3536) an reinem Aluminat bestimmten zusammen. Die Abbindungswärme für das Tricalciumsilicat wird hauptsächlich die Hydratationswärme von CaO sein, das durch Hydrolyse abgespalten wird. — Die gewonnenen Zahlen werden auf techn. Zemente angewendet, wo wegen der Ggw. von freiem CaO u. aus anderen Gründen keine so gute Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Vers. zu erwarten ist. Man findet zu hohe Abbindungswärmen, namentlich in der ersten Zeit (freies CaO). In der Praxis können die Verhältnisse dadurch andere sein, daß die Abbindungswärme in einer Betonmauer mehr zusammengehalten wird. (Ind. Engng. Chem. 24. 1207—14. Nov. 1932. Riverside, Calif., Riverside Cement Co.) W. A. ROTH.

Joseph A. Kitts, *Bedeutung der wichtigsten Grundlagen der Betonmischungen.* V., VI., VII. *Die erforderlichen Mischungsgesetze und die bekannt gewordenen Grundlagen.* (IV. vgl. C. 1932. II. 3006.) Übersicht über die Regeln der Mischungen u. ihre Grundlagen, z. B. die Gleichungen für die Festigkeit nach HENBY, THACHER, WITHEY, die FULLER-Kurve, ABRAMS W.-Zementverhältnis, Feinheitsmodul, Konsistenz des Betons, Festigkeitsprüfung u. ihre Fehler. (Concrete, Cement Mill Edit. 40. Nr. 9. 17—19. Nr. 10. 11—13. 20. Nr. 11. 17—19. 1932. San Francisco, Cal.) SALMANG.

G. W. Hutchinson, *Verwendung der Zuschläge für Beton auf Grund ihrer Kornzusammensetzung*. An Stelle der Einteilung der Zuschläge nach feinen u. groben fordert Vf. eine verfeinerte nach mehreren Stufen. (Concrete, Cement Mill Edit. 40. Nr. 10. 17—18. Okt. 1932. Raleigh, N. Car.) SALMANG.

Miles N. Clair, *Ein erfolgreiches neues Betonzeugnis „Madestone“*. Beschreibung eines Bauelements mit 8 Abbildungen. (Rock Products 35. Nr. 22. 44—46. 5/11. 1932. Boston, Mass., THOMPSON & LICHTNER Co.) SALMANG.

P. N. Grigorjeff und S. E. Chaikina, *Bestimmung des Gehaltes an basischen Schlacken im Portlandzement*. Die Löslichkeit von Schlacke in Essigsäure ist nach HART kleiner als die von Portlandzement. Vff. gründen hierauf ein Verf. der Best. von Schlacke im Zement, was von der Schriftleitung angezweifelt wird. (Tonind.-Ztg. 56. 1206—07. 5/12. 1932. Moskau.) SALMANG.

D. V. Terrell, *Vereinfachte Untersuchung fertig gemischten Betons*. Vorschriften für die Reihenfolge der Mischung. (Concrete, Cement Mill Edit. 40. Nr. 10. 8—9. 20. Okt. 1932. Lexington, Ky., Univ.) SALMANG.

O. Oswald & Co., Hamburg, *Verfahren zum Herstellen von Glasfäden* (Glasscoid), dad. gek., daß ein kontinuierlich arbeitender, im Verhältnis zu den Spinntrömmeln kleiner Ofen angewendet wird, der gegenüber den feststehenden Spinntrömmeln fahrbar ist. Gemäß Anspruch 2 sind die einzelnen Spinntrömmeln mit einem über die Nachbartrommel hinweggreifenden Rand versehen. (D. R. P. 563 612 Kl. 32a vom 28/5. 1930, ausg. 7/11. 1932.) M. F. MÜLLER.

S. Reich & Co., Tschechoslowakei, *Verfahren zur Herstellung von Preßglasgegenständen mit Mehrfarbeneffekt*, dad. gek., daß in die Preßform mehrere Schichten oder Sorten verschiedenfarbiger Glasmassen eingeschnitten u. ausgeteilt werden, worauf sie durch den Druck des Preßstempels in fließende Bewegung geraten u. mehr oder minder ineinander übergehen. (Oe. P. 129 012 vom 3/7. 1931, ausg. 11/7. 1932.) GEISLER.

Libbey-Owens-Ford-Glass Co., Toledo, Ohio, übert. von: **George B. Watkins**, Toledo, Ohio, *Verbundglas*, dad. gek., daß die Zwischenschicht aus einer *Diäthylenglykol* enthaltenden *Gelatine* besteht. (A. P. 1 873 691 vom 3/3. 1928, ausg. 23/8. 1932.) ENGEROFF.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Verbundglas*. Man stellt den Abstand der zu verbindenden Glasplatten mittels geeigneter Vorr. ein u. verwendet eine Zwischenschicht oder einen Klebstoff, der bei hoher Temp. hinreichend fl. ist. Die Vereinigung der Platten erfolgt ohne besondere Preßvorr. lediglich durch Ausfüllen des Plattenintervalls mit der Verbundfl. Als Verbundmasse benutzt man *Cellulosederivv.*, *Vinylpolymerisate*, insbesondere *Vinylester* u. -äther, *Acrylsäureester*, *Styrol*. (F. P. 733 222 vom 12/3. 1932, ausg. 3/10. 1932. D. Priorr. 25/3. u. 11/7. 1931.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von nicht splittenden Verbundgläsern* aus Kondensationsprodd. von Formaldehyd u. Harnstoff u. dessen Derivv. u. Substitutionsprodd., dad. gek., daß man Scheiben, Platten oder ähnliche Formstücke aus solchen Kondensationsprodd. in halbfestem oder festem Zustand durch Walzen oder Pressen mit oder ohne Anwendung von arteigenen oder artfremden Kitten oder sonstigen, das Binden erleichternden Maßnahmen homogen verschweißt, wobei erforderlichenfalls vor oder nach der Vereinigung der Schichten noch eine Härtung vorgenommen wird, wobei die Zus. der Schichten so gewählt wird, daß die an der äußeren Seite befindlichen Schichten große Ritzhärte, aber kleine Elastizität, die inneren kleine Ritzhärte, aber große Elastizität aufweisen. (D. R. P. 560 918 Kl. 39b vom 4/3. 1927, ausg. 8/10. 1932.) ENGEROFF.

Otto Lellep, Dessau, *Verfahren zum Beheizen von Drehrohrofen*, beispielsweise für die Zementindustrie, dad. gek., daß Anthrazitstaub in entgegengesetzter Richtung zur Bewegung der Ofenabgase in den Drehrohrofen zur Bldg. einer abwärts auf das Brenngut gerichteten Schleifenflamme eingeblasen wird. — Das Verf. soll gasarme, also schwer entzündbare Kohle, wie *Anthrazit* es ist, zur Verwendung für Staubfeuerungen geeignet machen. Der Weg der fein vermahlene Kohle im Drehrohrofen wird künstlich verlängert, u. dadurch wird der vorhandene Feuerraum besser ausgenutzt u. eine leichtere Entzündbarkeit des Gemischs erzielt. Die besten Teile der Flamme streichen unmittelbar über das auf dem Boden des Drehrohrs liegende Gut. (D. R. P. 561 600 Kl. 80c vom 28/11. 1930, ausg. 15/10. 1932.) HEINRICHS.

Anton Weithaler, Crailsheim, *Verfahren zur Herstellung von Irisationseffekten auf Zementoberflächen o. dgl.* Dem gegebenenfalls gefärbten Zement wird in bekannter Weise eine spiegelglatte Oberfläche gegeben. Diese wird dann mit schwacher HCl, Essigsäure oder Oxalsäure geätzt, dann gewaschen u. mit einem Schutzüberzug aus Lack, alkoh. Seifenlg. o. dgl. versehen. (E. P. 375 045 vom 26/5. 1931, Auszug veröff. 14/7. 1932.)

BRAUNS.

Nathan Edwin Newman, U. S. A., *Verfahren zur Herstellung von Platten mit aufgebrachter Marmorimitation.* Die Platten werden aus Asbest mit einem Bindemittel hergestellt u. durch Tränken mit Leinöl oder chines. Holzöl wasserdicht gemacht. Nach dem Trocknen wird die Platte geschliffen, mit mehreren Lackschichten überzogen u. wiederum getrocknet. Die wiederum geglättete Fläche wird mit dem Muster in beliebiger Weise bedruckt u. mit einem Decklack versehen. (E. P. 376 284 vom 2/1. 1931, Auszug veröff. 4/8. 1932.)

BRAUNS.

Herman O. Ahnell, Chicago, V. St. A., *Ziegel.* Aus CaCO₃ oder Ca(OH)₂ enthaltendem Ton erbrannte Ziegel werden bald nach dem Brennen, d. h. vor erfolgter Veränderung durch Luftbestandteile, mit k., zweckmäßig salzhaltigem W. behandelt. Die Ziegel werden durch diese Behandlung härter u. fester als nicht gewässerte Ziegel. (A. P. 1 883 442 vom 6/9. 1930, ausg. 18/10. 1932.)

KÜHLING.

Heinrich Seidl, Gablonz, Böhmen, *Kunststeine.* Faserstoffe, wie tier. oder mineral. Wolle o. dgl. werden 12—24 Stdn. mit W. getränkt, an der Luft getrocknet, mit der gleichen oder 1½-fachen Menge gepulvertem Harz vermahlen u. die Mischungen in Formen zu Stücken gepreßt. Bei Verwendung von Asbestwolle wird die Binfefähigkeit verbessert u. eine Farbwrkg. erzielt durch Zusatz einer kleinen Menge Na₂SO₄. (E. P. 381 035 vom 30/12. 1931, ausg. 20/10. 1932.)

KÜHLING.

François Ernest Maréchal, Grand-Bigard, Belgien, *Leichte Baustoffe.* Das Verf. des Hauptpatentes wird ausgeführt unter starker Bewegung mittels einer oder mehrerer schlagend wirkender Vorr., welche die M. gleichzeitig in verschiedener Richtung bewegen. (Schwz. P. 155 977 vom 10/10. 1930, ausg. 16/9. 1932. Belg. Prior. 12/10. 1929. Zus. zu Schwz. P. 149 945; C. 1932. I. 3930.)

KÜHLING.

Bau- und Isolierplatten-Fabrik, Akt.-Ges., Stäfa, Schweiz, *Bauplatten.* Langfaserige Stoffe werden mit Gemischen von Magnesit (MgO? D. Ref.) u. Bittersalzlsg. durchtränkt, mit Zement u. Asbest gemischt u. die Mischung unter Druck zu Platten geformt. (Schwz. P. 154 985 vom 2/7. 1931, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 150 238; C. 1932. II. 756.)

KÜHLING.

Johns-Manville Corp., übert. von: **Charles J. Beckwith**, New York, *Bauplatten.* Faserstoffe werden mit Zement u. der erforderlichen Menge W. gemischt, die Mischung geformt, unmittelbar nach dem Abbinden auf einer oder beiden Seiten mit besonders hergestellten Platten aus faserstoffreiem Zement belegt u. durch Preßdruck die Vereinigung bewirkt. Die Platten sind druck- u. zugfest, wenig zerbrechlich u. schalldicht; sie sind besonders zur Herst. von Wandbelägen geeignet. (A. PP. 1 883 485 vom 27/2. 1928 u. 1 883 486 vom 29/7. 1930, ausg. 18/10. 1932.)

KÜHLING.

Julius Marchiori, Zürich, *Wandbeläge.* Schichten eines hydraul. Bindemittels, wie Zement oder Gips, denen durch Farbzusätze ein marmorartiges Aussehen gegeben worden ist, werden in feuchtem Zustande, auf eine ebenfalls feuchte, z. B. aus Asbestzement, Schlackenzement o. dgl. bestehende Tragschicht aufgebracht u. die M. gegebenenfalls zu Platten gepreßt, welche an der zu belegenden Wand befestigt werden. Die Tragschicht kann auch zunächst auf der Wand erzeugt u. dann die marmorartige Schicht aufgebracht werden. (Schwz. P. 155 072 vom 25/7. 1931, ausg. 16/8. 1932.)

KÜHLING.

Philip Carey Mfg. Co., Ohio, übert. von: **Harold W. Greider**, Plymouth, V. St. A., *Wärmeisolierende Stoffe.* MgO oder andere die Wärme schlecht leitende Stoffe werden, gegebenenfalls in Gemeinschaft mit Faserstoffen, wie Asbest, u. Bindemitteln, mit W. zum mehr oder minder fl. Brei angerührt u. den Mischungen zerkleinertes CaC₂ zugefügt, welches mit Stoffen, wie Ricinusölsulfosäure, sulfonierte Ölsäure, die Natriumsalze dieser Säuren, Natriumoleat, -stearat, -resinat o. dgl. überzogen ist, die den Zutritt des W. zu dem CaC₂ verzögern u. die entstehenden Gasblasen fein verteilen. Nach beendeter Zers. des CaC₂ werden die Massen unter Druck geformt. Die Erzeugnisse sind durch Leichtigkeit u. hohe Wärmeisolerfähigkeit ausgezeichnet. (A. P. 1 882 810 vom 18/4. 1928, ausg. 18/10. 1932.)

KÜHLING.

Sophus Frederiksen, Kopenhagen, *Herstellung von Wegebaustoffen*, dad. gek., daß man Korallenkalkstein zerkleinert oder granuliert u. nach dem Erwärmen auf

ca. 60° mit Kohlenteer oder Kohlenteerpräparaten imprägniert. (Dän. P. 41 963 vom 27/3. 1929, ausg. 31/3. 1930.) DREWS.

Emil Emch, Zuchwil (Solothurn, Schweiz), *Verfahren zur Herstellung von fugenlosen Isolier- und Unterlagsböden und fertig begehbaren Bodenbelägen*, dad. gek., daß einem auf eine Massivdecke aufzutragenden Füllmaterial Teer zur Makadambldg. beigegeben wird, worauf das aufgeschüttete u. eingestampfte Mischmaterial als Abdeckung einen prakt. wasserfreien Glatzstrich erhält, dessen Bindemittel rasch erhärtet. — Als Füllmaterial ist geeignet: Schotter, Bimskies, Bimssand, Tuffmaterial, Schlacke oder Korkschröt. Der Glatzstrich besteht zweckmäßig aus einer Mischung von Natron-Wasserglas, Mehlkalk, Natronlauge, Aluminiumhydroxyd u. Asbestfasern. Das Verf. ergibt fugenlose, schall- u. feuchtigkeitisolierende, säurefreie Böden, die rasch trocknen, da ein Wasserzusatz in einer die Austrocknung verzögernden Menge nicht erfolgt. (Schwz. P. 141 469 vom 22/2. 1930, ausg. 1/10. 1930.) HEINRICHES.

Emil Emch, Zürich (Schweiz), *Verfahren zur Herstellung von fugenlosen Isolier- und Unterlagsböden und fertig begehbaren Bodenbelägen* gemäß Schwz. P. 141 469. Dem auf die Massivdecke aufzutragenden Füllmaterial wird außer Teer noch Bitumen oder eine Asphaltemulsion zur Makadambldg. beigegeben. — Für den Glatzstrich kann außer der beim Hauptpatent angegebenen M. auch mit Vorteil eine Mischung von Sand, Sägespänen, Torfmuß u. Zement mit einer lediglich zum Abbinden erforderlichen Wassermenge u. Leimzusatz verwendet werden. (Schwz. P. 154 691 vom 30/3. 1931, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 141 469; vgl. vorst. Ref.) HEINRICHES.

[russ.] **Petr Petrowitsch Budnikow**, Fabrikation von feuerfesten Schamottesteinen. Moskau-Leningrad: Gosstrojdat 1932. (85 S.) Rbl. 1.85.

Karl Ewald Dorsch, Chemie der Zemente (Chemie d. hydraul. Bindemittel). Berlin: J. Springer 1932. (V, 277 S.) gr. 8°. M. 23.50; Lw. M. 25.—

Carl Woytacek, Lehrbuch der Glasbläserci, einschl. d. Anfertigung d. Aräometer, Barometer, Thermometer, maßanalytischen Geräte, Vakuumröhren u. Quecksilberluftpumpen. 2., neubearb. u. erw. Aufl. Wien: Springer 1932. (VII, 319 S.) gr. 8°. Technisch-gewerbliche Bücher Bd. 7. Lw. M. 22.50.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

A. A. Kalushski, *Der Einfluß des Schwefels und der Pyrite auf Pflanzen*. Die lösende Wrkg. des S auf Phosphate kann zur Verwendung des S als Beidüngemittel für Phosphorit verwertet werden, da die gebildete H_2SO_4 das P_2O_5 in eine assimilierbare Form übergeführt. Es werden hierbei Ernten erzielt, die den bei Anwendung von KH_2PO_4 , $CaHPO_4$, Thomasschlacke erzielten Ernten nicht nachstehen. Der S kann in einer Reihe von Fällen durch Pyrit ersetzt werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 117—30. 1932.) SCHÖNFELD.

G. Fauser, *Neue Verfahren zur Herstellung von Ammoniakdüngemitteln*. Besprochen wird die synthet. Gewinnung von $(NH_4)_2SO_4$, Ammoniumsulfonitrat u. Ammoniumsulfophosphat. (Ind. chimica 7. 1343—50. Okt. 1932.) GRIMME.

Madison B. Sturgis, *Der Einfluß von Stickstoffzusätzen auf die Zersetzung von Zuckerrohrstroh im freien Felde*. Im März eingepflügte Zuckerrohrstroh bewirkte innerhalb der ersten 3 Monate ein merkliche Abnahme des ll. N-Vorrates im Boden u. beeinflusste die Ernte nachteilig. Dagegen zeigte schon im Herbst eingepflügte Stroh im April keine nachteiligen Wrkgg. mehr in bezug auf den pflanzenzugänglichen N-Vorrat. Durch einen Zusatz von 5 Pfund N pro t Stroh können die nachteiligen Wrkgg. ausgeglichen werden. Nach Beendigung der Strohzers. konnte eine Zunahme des Bodenvorrates an ll. P_2O_5 von 15—20 Pfund pro acre festgestellt werden, bei einer Gabe von 12 t Zuckerrohrstroh pro acre. (J. Amer. Soc. Agron. 24. 690—706. Sept. 1932. Louisiana, Agricultural Experiment Station. Baton Rouge.) W. SCHULTZE.

H. B. Sprague und **J. F. Marrero**, *Weitere Studien über den Wert der verschiedenen Arten von organischer Substanz zur Verbesserung der physikalischen Bodenbeschaffenheit für das Pflanzenwachstum*. (Vgl. C. 1931. II. 2045.) In Topf- u. Feldvers. wird untersucht, welcher Einfluß durch den Zusatz verschiedenartiger Torfsorten u. Stallmist auf die Wasserkapazität eines Lehmbodens ausgeübt wird. (Soil Sci. 34. 197—208. Sept. 1932. New Jersey, Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

N. A. Pettinger, *Der Einfluß von Düngemitteln auf den Chlorgehalt des Saftes von Maispflanzen*. Der Gebrauch von Cl enthaltenden Düngemitteln erhöht den Cl-Geh.

der Maispflanzen. Diese Erhöhung ist der im Düngemittel enthaltenen Cl-Menge ungefähr proportional. Manche von den Saftproben enthalten im September ein wenig mehr Cl als im August. Bei Verwendung von KCl kann man hingegen im September eine kleine Abnahme feststellen. Der Pflanzensaft enthält etwa doppelt soviel Cl als K. Durch KCl-Düngung wird die Verhältniszahl Cl:K größer, sie sinkt dagegen ein wenig bei der Verwendung von Mist. S-haltige Düngemittel erhöhen den SO₄-Geh. des Pflanzensaftes kaum. Maispflanzen nehmen das Cl-Ion bereitwilliger auf als das SO₄-Ion. In dem Maße, wie der Cl-Geh. steigt, wird auch die H-Ionenkonz. größer. (J. agric. Res. 44. 919—31. 15/6. 1932. Virginia, Landwirtschaftl. Versuchsstat.) TAUBÖCK.

J. E. Mc Murtrey jr., *Tabak kann auf manchen Böden noch sekundäre Elemente als Kunstdünger benötigen.* Hinweis auf die Bedeutung der sekundären Düngerelemente (Mg, Ca, S, Cl, Fe, Mg, B) neben den primären Elementen (N, P, K), insbesondere auf leichten Sandböden. Einer Tabakpflanzung sollen jährlich etwa 20—25 Pfund Mg u. Cl, sowie 50 Pfund Ca u. S pro acre zugeführt werden. Die äußeren Kennzeichen welche den Mangel eines Elementes für die Entw. der Tabakpflanze erkennen lassen, werden besprochen. (Amer. Fertilizer 77. Nr. 4. 9—10. 13/8. 1932. U. S. Bureau of Plant Industry.) W. SCHULTZE.

R. C. Collison und J. E. Mensching, *Lysimeteruntersuchungen. II. Zusammensetzung des Regenwassers in Geneva innerhalb einer 10-jährigen Periode.* (I. vgl. C. 1931. I. 2932.) Die dem Boden jährlich zugeführte Niederschlagsmenge enthält im Durchschnitt 9 Pfund N pro acre. Hiervon liegen 86% als NH₃-N u. der Rest als NO₃-N vor. Die jährlichen Schwankungen sind erheblich (1921: 19,20 Pfund N, 1920: 4,45 Pfund N). Weiter waren in den Ndd. durchschnittlich pro acre 41 Pfund Schwefel u. 16 Pfund Chlor enthalten. Die zum Teil recht erheblichen Schwankungen stehen in keiner Beziehung zur Niederschlagshöhe. Die jährlichen Bicarbonatmengen schwanken zwischen 12—92 Pfund H₂CO₃. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. 1932. Techn. Bull. 193. 17 Seiten. New York State Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

H. J. Snider, *Ein Vergleich der Bestimmungsmethoden über das Aneignungsvermögen der Pflanzen für Phosphor.* Vergleich zwischen Feldvers. u. den Methoden von NEUBAUER u. TRUOG. Feldvers., Keimpflanzenmethode u. chem. Methode ergaben bei Verwendung von Superphosphat zu Weizen gute Übereinstimmung. Bei Verwendung von gemahlenem Rohphosphat lieferte die chem. Methode zu hohe Werte. Die beste Übereinstimmung zwischen den 3 Methoden konnte hier bei den am feinsten gepulverten Sorten erzielt werden. (J. Amer. Soc. Agron. 24. 680—85. Sept. 1932. Illinois, Urbana, Univ.) W. SCHULTZE.

Heinrich Dammernann, *Die Bestimmung des Kalkbedarfs saurer Böden.* An Hand von Gefäß- u. Feldvegetationsverss. mit steigenden Kalkgaben werden die wichtigsten Methoden zur Best. des Kalkbedarfes der Böden besprochen u. auf ihre wissenschaftl. Zuverlässigkeit u. einfache Durchführbarkeit hin untersucht. Diesen Anforderungen entsprechen am besten die Methode KAPPEN zur Best. der hydrolyt. Acidität u. DAIKUHARA zur Best. der Austauschacidität. Für Hochmoorböden, die nicht durch Kalkung auf neutrale Rk. gebracht werden dürfen, versagen diese Methoden. An ihre Stelle tritt hier als wissenschaftliche exakteste Methode die elektrometr. Neutralisation nach JENSEN. Daneben ist immer die elektrometr. Best. des pH-Wertes in W. oder KCl-Lsg. wichtig. (Wiss. Arch. Landwirtsch. Abt. A. Arch. Pflanzenbau 9. 389—426. 11/10. 1932. Bonn-Poppelsdorf, Landw. Hochschule.) LUTHER.

International Agricultural Corp., übert. von: **Irvin G. Ammen**, New York, *Lagerbeständiges Trinitriumphosphat.* Von der Mutterlauge befreite Krystalle von Na₃PO₄ werden mit einem geeigneten Stoff, wie Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SO₄, MgSO₄, Stärke o. dgl., vorzugsweise Natriumsilicat, überzogen, z. B. in der Weise, daß die abgeschleuderten Krystalle mit einer Natriumsilicatlg. von 1,06 D. getränkt, vom Überschuß dieser Lsg. befreit u. getrocknet werden. Die Erzeugnisse backen nicht zusammen. (A. P. 1 883 447 vom 4/2. 1929, aug. 18/10. 1932.) KÜHLING.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G., (Gampel und Basel), *Erhöhung der Streufähigkeit von Nitrophosphaten.* Zu F. P. 665 539; C. 1930. I. 426 ist nachzutragen, daß als nicht hygroskop. Zusatzstoff ein bas. Phosphat, wie Thomasmehl, verwendet werden kann. (Dän. P. 41 888 vom 17/1. 1929, aug. 24/3. 1930.) DREWS.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. (Gampel und Basel) und **Emil Lüscher**, Basel, *Düngemittel.* Um die Lagerbeständigkeit u. Streufähigkeit des gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Doppelsalzes 5 Ca(NO₃)₂ · NH₄ ·

NO₃·10 H₂O) zu erhöhen, wird das frisch kristallisierte, noch w. Salz in einer erwärmten, gedrehten Trommel oder das getrocknete u. dabei teilweise entwässerte Salz nach Erwärmen auf Sintertemp. mit einem indifferenten Stoff, vorzugsweise CaCO₃ umhüllt. (Schwz. P. 154 989 vom 13/5. 1930, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 149 087; C. 1932. I. 3928.) KÜHLING.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. (Gampel und Basel) und Emil Lüscher, Basel, Düngemittel. Bei der Herst. des Doppelsalzes 5 Ca(NO₃)₂·NH₄·NO₃·10 H₂O gemäß dem Hauptpatent verwendet man statt eines Mol. NH₄·NO₃ 1,5—2,5 Moll. dieses Salzes je 5 Moll. Ca(NO₃)₂ u. fügt diese zu h. Lsgg. von Ca(NO₃)₂, welche 70 bis höchstens 82%₀ des Kalksalzes enthalten. Der Überschuß an NH₄·NO₃ erleichtert die Abscheidung der Krystalle des Doppelsalzes u. bewirkt die Entstehung von größeren, besser ausgebildeten Krystallen. (Schwz. P. 154 990 vom 4/3. 1931, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 149 087; C. 1932. I. 3928.) KÜHLING.

Édouard Urbain, Paris, Düngemittel. Das zur Herst. von Mg(NH₄)PO₄ gemäß dem Hauptpatent erforderliche NH₄·H₂PO₄ wird durch doppelte Umsetzung H₃PO₄ enthaltender Salze gewonnen. Z. B. wird Ca(H₂PO₄)₂ mit (NH₄)₂SO₄ oder CaHPO₄ mit NH₄·H·PO₄ umgesetzt. Die entstehenden Gemische von NH₄·H·PO₄ u. CaSO₄ werden mit den erforderlichen Mengen MgO u. W. vermischt u. liefern unmittelbar ein trockenes, pulverbares Düngemittel. (E. P. 379 434 vom 17/6. 1931, ausg. 22/9. 1932. F. Prior. 15/11. 1930. Zus. zu E. P. 379 433; C. 1932. II. 4415.) KÜHLING.

Ernest F. Grether, Midland, V. St. A., Düngemittel, bestehend aus Mg(NH₄)PO₄, Alkylen-, vorzugsweise Methylenharnstoff CO·(NH₂)₂·CH₂, KPO₃ geringen Mengen Schwefel u. gegebenenfalls etwas Oxyd- oder Hydroxyd des Cu, Mn, Ni oder Co als Katalysator. Die Erzeugnisse wirken langsam u. anhaltend. (A. P. 1 833 718 vom 28/1. 1929, ausg. 18/10. 1932.) KÜHLING.

Heinrich Koppers Akt.-Ges. und Chr. Joh. Hansen, Essen, Herstellung von Ammonsulfat-Diammonphosphatgemischen aus Lsgg., die (NH₄)₂SO₄ u. Ammonphosphat enthalten, weitere Ausbildg. des Verf. gemäß Pat. 559176, 1. dad. gek., daß der den Eindampfer verlassenden, mutterlaughaltige Salzbrei zunächst in eine k., gesätt. Lsg. von (NH₄)₂SO₄ u. Ammonphosphat eingerührt u. erst dann von der Mutterlauge getrennt wird. — 2. dad. gek., daß der den Eindampfer verlassende mutterlaughaltige Salzbrei unmittelbar in eine k., gesätt. Lsg. von (NH₄)₂SO₄ u. (NH₄)₂H·PO₄ unter gleichzeitiger Zugabe von NH₃ eingerührt wird. — Verstopfen von Zentrifugen u. Leitungen wird vermieden. (D. R. P. 563 133 Kl. 16 vom 4/12. 1930, ausg. 2/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 559 176; C. 1932. II. 2865.) KÜHLING.

Ernst Streicher, Mannheim, Herstellung eines Düngemittels. Weitere Ausbildg. des Verf. gemäß Pat. 510097, dad. gek., daß dem mit Abfall-Lsgg. sauren Charakters aufgeschlossenen Rohphosphat außer Torfstaub oder Feinmull u. Kalisalzen noch Stickstoffverb., wie (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂SO₄·NH₄NO₃ oder Ammoniakwasser sowie ein wasserlösliches Phosphat, wie Superphosphat, beigemischt werden. — Zwecks Steigerung der bindenden Kraft des Düngemittels, Desinfektion u. Entwesung des Bodens können auch noch phenolhaltige Teeröle zugesetzt werden. (D. R. P. 563 067 Kl. 16 vom 9/6. 1931, ausg. 1/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 510 097; C. 1930. II. 3840.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Staubfreier, nicht ätzender Kalkstickstoff. Zu E. P. 333 353; C. 1930. II. 3629 ist nachzutragen, daß dem Kalkstickstoff statt reiner NH₄-Salze auch techn. Prodd. zugesetzt werden können, welche diese Salze enthalten, z. B. techn. Kalksalpeter, welcher ca. 5% NH₄NO₃ enthält. (N. P. 43 752 vom 20/12. 1929, ausg. 8/12. 1930.) DREWS.

Harry R. Champ, Indianapolis, und James N. Mc Coy, Vincennes, V. St. A., Verfahren zum Anregen des pflanzlichen Wachstums. Man läßt auf Samen, Wurzeln, Knollen usw. vor dem Einpflanzen eine bestimmte Dosis von gefilterten X-Strahlen einwirken. — Z. B. läßt man auf Kartoffeln durch ein 1 mm dickes Al-Filter bei einem Anodenabstand von 36 Zoll während mehr als 50 Sekunden X-Strahlen einwirken, während die Röhre mit 7 Milliamp. u. 110 Kilovolt belastet ist. (A. P. 1 835 888 vom 4/3. 1931, ausg. 8/12. 1931.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Als Saatgutbeize, Konservierungs- und Desinfektionsmittel verwendbare Mischung, enthaltend eine Alkoxyäthylquecksilberverb., ein Arsinoxyd u. ein Streckmittel. Zweckmäßig wird eine Mischung von Methoxy- oder Äthoxyäthylquecksilberchlorid, Phenyl- oder Methylarsinoxyd u. Soda verwendet. Das Arsinoxyd kann auch in einem geeigneten Lösungsm., z. B. Glykol, zugesetzt werden. Als Netzmittel ist isopropyl-naphthalinsulfosaures Na ge-

eignet. An Stelle von Soda können auch NaHCO_3 , Talkum oder Kieselgur benutzt werden. Gute Wrkg. bei der Naß- u. Trockenbeize des Saatgutes, gegen Schimmelpilze u. Bakterien. (Schwz. P. 155 665 vom 27/7. 1931, ausg. 1/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 149 327; C. 1932. II. 110.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Als Saatgutbeize, Konservierungs- und Desinfektionsmittel verwendbare Mischung*, enthaltend eine Aryloxyäthylquecksilberverb., z. B. Phenoxyäthylquecksilberchlorid, -oxalat oder -hydroxyd, bzw. Aralkyloxyäthylquecksilberverb., z. B. Benzyloxyäthylquecksilberchlorid, u. ein Streckmittel, z. B. Soda, Talkum, Kieselgur oder Dicarboxat, geeignet zur Naß- u. Trockenbeize des Saatgutes, gegen Schimmelpilze u. Bakterien, zur Holzkonservierung, Verhinderung von Stockfleckenbildg., Leimkonservierung usw. (Schwz. P. P. 156 303 u. 156 304 vom 24/3. 1930, ausg. 1/10. 1932. D. Prior. 6/4. 1929. Zuss. zu Schwz. P. 149 327; C. 1932. II. 110.) GRÄGER.

Hermann Breyer, Paris, *Insekticid und Düngemittel* zur Bekämpfung von Schädlingen aller Art, z. B. Nagetieren, Krähen, Läusen, Insekten u. zur gleichzeitigen Düngung des Bodens, welches aus Myrobolan, BaCl_2 , Teeröl, Ammoniumthiocyanat u. Kalk besteht. (Vgl. auch F. P. 629 710; C. 1928. I. 842.) (Can. P. 293 913 vom 17/2. 1928, ausg. 15/10. 1929.) GRÄGER.

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, übert. von: **Mark Bernard Patteson**, Corona, V. St. A., *Insekticid u. Fungicid*, bestehend aus einer wss., pektinhaltigen Emulsion der Mineralöle mit insekticiden u. fungiciden Eigg., die durch Emulgieren der wirksamen Mittel in der Pektinlsg. hergestellt wird. (Can. P. 280 343 vom 11/10. 1926, ausg. 22/5. 1928.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Karl Marx** und **Hans Wesche**, Dessau i. Anh., *Fungicides Mittel*, bestehend aus dem Na-Salz einer komplexen organ. Hg-Verb., z. B. Mercurikresolnatrium, u. einer alkalilöslichen Cu-Verb. An Stelle des Na-Salzes kann auch eine alkalilösliche komplexe organ. Hg-Verb. benutzt werden. (Can. P. 280 362 vom 9/7. 1927, ausg. 22/5. 1928.) GRÄGER.

Eugene L. Parker, Mount Pleasant, Tennessee, *Bestimmung des Kaliumgehaltes in Düngemitteln*. Aus einer wss. Lsg. des Düngemittels werden Fe, Al u. andere Metalle als Hydroxyd mit NH_4OH ausgefällt, u. dann durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in die Sulfide übergeführt. Das vorhandene Ca wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ zur Fällung gebracht. Nach Abtrennen des Nd. wird die Lsg. eingedampft. Der Rückstand wird mit H_2SO_4 so lange erhitzt, bis er weiß geworden ist. Seine wss. Lsg. wird dann mit einigen Tropfen HCl u. PtCl_5 versetzt. Das gebildete K_2PtCl_6 wird filtriert, mit A. ausgewaschen, getrocknet u. zur Wägung gebracht. (A. P. 1 868 364 vom 26/3. 1931, ausg. 19/7. 1932.) GETZLER.

Ludwig Schmitt, Der Einfluß der Handelsdünger auf das Pflanzenwachstum und auf verschiedene Eigenschaften kalkarmer Mineralböden. Ein Beitr. zum Problem d. Bodenazidität. Berlin: Verlagsges. f. Ackerbau [Komm.: Brockhaus, Leipzig] 1932. (186 S.) 8°. Hlw. b. M. 9.—

[russ.] **Wladimir Issidorowitsch Winogradow**, Düngemittelanalyse. 4. Aufl. Moskau-Leningrad: Sselkolchosgis 1932. (283 S.) Rbl. 3.50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Eugène Alakozoff, *Differentielle Erzflotation*. Vf. erörtert eine Reihe von differentiellen Flotationen betreffend Pb-Zn, Cu-Pb-Zn, Zn-Pb stark Zn-haltig, Pb-Zn oxydiert, ein Au- u. ein Hg-haltiges Erz, deren Ergebnisse tabellar. zusammengestellt sind. Hervorgehoben wird das „Temperament“ der Konzentrate. Auf 3–5% entwässerte Konzentrate, insbesondere ein Mischkonzentrat mit 17,4% Cu, 16,89% Pb u. 15,52% Zn, weisen Selbsterhitzungstemp. von 24–64° in den verschiedenen Schichten auf. Für diesen exotherm. Vorgang ist wahrscheinlich der hohe S-Geh. verantwortlich zu machen. (Chim. et Ind. 28. 768–76. Okt. 1932.) KUNO WOLF.

W. Kroll, *Die elektrothermische Raffination von Metallen*. Verdampfungsvers. von Metalllegierungen im Vakuum angewendet zur Beseitigung des Pb aus Sn-Legierungen. Beschreibung eines Kohlewiderstandsofens mit eingebauten Prallflächen u. Dephlegmatoren, getrennte Zuführung des Metalles in besonderen Kanälen, Anwendung eines Metallvorrates mit Überlauf im Ofen u. gleichmäßige Abscheidung durch Tropfvorr. Anwendung dieser Methode zur Entbleiung von Lötzinn u. Anreicherung des Sn auf 93%.

Möglichkeit, dieses Verf. zur Entzinkung von Rotguß zu verwenden. (Metall u. Erz 29. 365—67. 1/9. 1932.) NIKLAS.

A. Portevin, *Gegenwärtiger Stand des Studiums der Gießbarkeit von Metallen und Legierungen*. Unterschied zwischen der Gießbarkeit u. der Fl. von Metallen, die nur einen Faktor der Formfüllfähigkeit darstellt. Die Gießfähigkeit hängt von folgenden Bedingungen ab: Art der Form u. ihrer Herst.-Bedingungen, Gießtemp. u. Temp. der Form, sowie dem Wärmehalt der gegossenen Metalle, Zus. der Gußlegierungen u. ihr Erstarrungsintervall. Die Auslaufspirale kann zur Best. der Vergießbarkeit wertvolle Dienste leisten. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 422—27. Aug. 1932.) NIKLAS.

E. Ronceray, *Die moderne Entwicklung auf dem Gebiete des Eisengießereiwesens in Frankreich*. Zusammenfassende Übersicht. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 131. 393 bis 399. 1932.) EDENS.

—, *Fortschritte bezüglich der Eisen- und Stahlherstellung*. Beschreibung der Koks-Ofen- u. Nebenprod.-Gewinnungsanlagen des Werkes Normanby Park Works, JOHN LYSAGHT Ltd. (Metallurgia [Brit. J. Metals] 6. 75—80. 84. Juli. 1932.) EDENS.

Reinhold Groß, *Der elektrische Ofen in der Eisen- und Stahlfabrikation*. (Vgl. C. 1932. II. 429.) Zusammenfassende Übersicht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38. 689—702. Aug. 1932.) EDENS.

Uhlitzsch, *Beitrag zur Frage der Gattierung hochwertigen Gußeisens*. In Anlehnung an die Unterss. von OSANN (C. 1931. II. 302), der für jede beliebige Wandstärke den C-, Si- u. P-Geh. des Gußstückes angibt, um perlit. Gefüge zu erzielen u. an ähnliche Unterss. von UHLITZSCH, der unter Benutzung von Erweiterungen des Gußeisendiagrammes von MAURER ebenfalls die Bedingungen zur Erzielung perlit. Grundgefüges untersucht, wird durch Auswertung der Ergebnisse von OSANN u. Übertragung der errechneten Werte in das MAURERSche Gußeisendiagramm die weitgehende Übereinstimmung beider Gattierungsverf. nachgewiesen. Zum Schluß werden die prakt. gefundenen Zerreißfestigkeitswerte mit Zahlen, die nach OSANNs Formel errechnet wurden, verglichen, außerdem aber mit den COYLESchen Festigkeitsfeldern (C. 1930. II. 2689) im MAURER-Diagramm. (Gießerei 19. (5). 393—96. 30/9. 1932. Freiberg [Sa.], Mitt. Eisenhütteninst. Sächs. Bergakademie.) EDENS.

Gottfrid Olson, *Schmelzen von Eisen in einem Kupolofen von 21 Zoll Durchmesser*. Beschreibung eines Kupolofens mit einem Innendurchmesser von nur ca. $\frac{1}{2}$ m, der die wirtschaftliche Herst. von 1130—1270 kg Gußeisen in beliebiger Legierung gestattet. (Foundry 60. Nr. 12. 17. 56. Okt. 1932. Chicago, Illinois Malleable Iron Co.) ZAPPNER.

Maurice Leroyer, *Beitrag zum Studium des veredelten amerikanischen Gusses*. Abhandlung über amerikan. Guß mit 2,5% C u. 1% Si an Hand des Zustandsdiagrammes nach A. HAYES, DIEDERICHS u. FLANDERS mit Gefügeunterss. nach verschiedener Warmbehandlung des Gusses. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 384—93. Aug. 1932.) NIKLAS.

A. Crawford, *Silal: ein neues hitzebeständiges Gußeisen*. Eine zusammenfassende Besprechung der mechan. Eigg. u. des Verh. hinsichtlich des Wachsens von Gußeisensorten mit 4—10% Si, die den Handelsnamen „Silal“ erhalten haben u. sich durch besonders gutes Verh. bei hoher Temp. auszeichnen. (Commonwealth Engr. 19. 371—74. 1932.) EDENS.

Roland Wasmuth, *Über Konstitution und Eigenschaften des säurebeständigen Silicium-Eisengusses*. Vortrag über die Konstitution des säurebeständigen hoch Si-haltigen Gußeisens (Betrachtungen auf Grund des binären Systems Fe—Si u. des ternären Systems Fe—Si—C), ferner über die Herst., die physikal. Eigg. u. das chem. Verh. des Siliciumgusses. Literaturzusammenstellung. (Angew. Chem. 45. 569—73. 3/9. 1932. Essen.) EDENS.

Auguste Le Thomas, *Einfluß höheren Siliciumgehaltes auf gewisse Eigenschaften von Gußeisen*. 20 Proben Gußeisen mit von 1—10% steigendem Si-Geh. werden im Differentialdilatometer von CHEVENARD untersucht; ihre sonstige Zus. ist C 3% mit steigendem Si-Geh. bis 2% fallend, 0,4% Mn, 0,01% S, 0,1% P. Die Temp. der Ac-Umwandlung steigt ziemlich proportional mit dem Si-Geh., etwa 45° auf 1% Si, Ar steigt sehr ähnlich. Die Graphitbildg. tritt bei 1% Si bei 900° ein, mit steigendem Si-Geh. fällt diese Temp. sehr erheblich, bei 3% Si beträgt sie 730°, geht bis 5% Si durch ein Minimum von ca. 700° u. schwankt bis 7% Si zwischen 700 u. 760°. Über 7% Si zeigt das dilatometr. Diagramm keine Graphitausscheidung mehr, woraus sich

auch erklärt, daß Gußeisen mit Si-Geh. von 7–10% eine besondere Feuerfestigkeit aufweist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195. 657–60. 17/10. 1932.) ZAPPNER.

H. A. Schwartz, *Faktoren, die die Bearbeitbarkeit von Kernguß beeinflussen*. Einfluß des C-Geh. auf die Bearbeitbarkeit des Gusses. Verschiedene Methoden zur Messung der Bearbeitbarkeit sind anwendbar. Bohrvers. mit konstantem Druck u. konstanter Geschwindigkeit; die Drahtmethode u. Abdrehverss. Nach den aus den Vers. erhaltenen Ergebnissen ist die Bearbeitbarkeit eine Funktion des C-Geh. der Proben. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 84. Trans. Amer. Foundrymen's Ass. Proceed. 34. Annual Meeting 38. 210–58. 1932.) NIKLAS.

J. W. Urquhart, *Über die Praxis und das Verfahren des Nitrierens*. Zusammenfassende Übersicht über die kennzeichnenden engl. u. deutschen Nitrierstähle u. deren mechan. Eigg., ferner über Einzelheiten des Nitrierverf. (Heat Treat. Forg. 18. 409 bis 411. 419. 468–69. Aug. 1932.) EDENS.

L. Persoz, *Das Glühen von Stahl in einer künstlichen Atmosphäre. Elektrische Widerstandsöfen für Glühzwecke*. Im 1. Teil der Arbeit wird der Einfluß von Gasen wie N₂, H₂, dissoziiertem NH₃ u. H₂-reichem Gas (durch Dissoziation von Leuchtgas in Ggw. von Wasserdampf gewonnenem) auf Stahl besprochen. Im 2. Teil wird auf die Konstruktion u. Verwendung von elektr. Widerstandsöfen zum Glühen von Stahl in künstlichen Atmosphären eingegangen. (Aciers spéc. Met., Alliages 7 (8). 207. 1932.) EDENS.

Ernest Thum, *Ist abgeschreckter und wieder angelassener Stahl instabil?* Ein Bericht über die Unters. der Ursachen für den Bruch der vergüteten Tragschiffe der Mt. Hope-Hängebrücke. (Metal Progr. 22. No. 2. 30–34. 62. Aug. 1932.) EDENS.

William F. Chubb, *Über die Erscheinung der „Anomalität“ bei Stählen*. An Hand der wichtigsten Literatur wird die Erscheinung des „anomalen“ Stahles bei der Einsatzhärtung u. der Einfluß des Oxydgeh. sowie der Desoxydation hierauf besprochen. Außerdem wird der Einfluß von Legierungselementen kurz gestreift. (Metallurgist 1932. 99–102. 115–16. Beilage zu Engineer. 29/7.) EDENS.

Werner Busson, *Die Gefügeausbildung von Feinblechen aus weichem Flußstahl durch Glühung*. Der Einfluß von Glütemp. u. Glühdauer auf die Kornausbildung durch Rekristallisation nach verschieden starker Kaltverformung wird untersucht. Benutzt wird ein normalisiertes Blech mit 0,07% C u. 0,30% Mn, das einer Kaltverformung um 0,23% unterworfen wird. Verlängerung der Glühdauer hat denselben Einfluß wie höhere Temp. Die techn. Glühungen von Feinblech — Rekristallisationsglühung, Anlaß- u. Entspannungsglühung, Umkristallisationsglühung — werden mit ihren Fehlern besprochen. (Stahl u. Eisen 52. 1045–47. 27/10. 1932. Kreuztal, Vereinigte Stahlwerke, A.-G., Eichener Walzwerk.) ZAPPNER.

W. H. Hatfield, *Über die Verwendung nitrierter Stähle*. Zusammenfassendes über das Nitrieren u. über die Eigg. nitrierter Stähle, wobei insbesondere auf die beim Nitrieren auftretende Volumenveränderung des näheren eingegangen wird. Die Verwendung nitrierter Stähle wird erörtert. (Metallurgist 1932. 121–23. Beilage zu Engineer. 26/8.) EDENS.

Edwin Walker, *Nimol, ein neues hochlegiertes Gußeisen*. Nimol ist ein mit Ni, Cu, Cr legiertes Gußeisen. Es weist hohe Beständigkeit gegen Oxydation u. andere chem. Einw. bis zu Temp. von 820° auf. Im Gegensatz zu gewöhnlichem Gußeisen zeigt es bis zu diesen Temp. noch keine Vol.-Vermehrung. Eine Gegenüberstellung der Gewichtsverluste von Nimol u. Gußeisen in verschiedenen korrodierenden Medien ergibt die hohe Beständigkeit des legierten Werkstoffes gegen ätzende Lsgg., anorgan. Säuren u. W. Die Gewichtszunahme in oxydierenden Atmosphären beträgt bei Temp. nahe 820° nur den 10.–12. Teil von gewöhnlichem Gußeisen; der Widerstand gegen Vol.-Vermehrung hält sich in ähnlichen Grenzen. Die Festigkeit ist die gleiche wie beim gewöhnlichen Gußeisen, nimmt aber bei Steigerung der Temp. nur wenig ab; sie beträgt bei 550° noch etwa 65% der Ausgangsfestigkeit. Der Ausdehnungskoeff. ist bis zu 600° 0,000018, gleicht also dem von Bronze. Nimol ist gut schweißbar u. ist auch als Schweißdraht für gewöhnliches Gußeisen verwendbar. Zwei Arten werden hergestellt, eine korrosionsbeständige, Typ „C“, u. eine hitzebeständige, Typ „H“. Die Verwendungsmöglichkeiten in den verschiedensten Industrien werden eingehend besprochen. (Sands, Clays Minerals 1. Nr. 2. 45–50. Sept. 1932.) GOLDBACH.

Erich Scheil, *Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in Eisen-Nickellegierungen unter Belastung*. (Vgl. C. 1932. II. 2231.) Nach Ansicht des Vf. kann die Umwandlung von Austenit in Martensit nicht durch therm. Platzwechsel der Atome erklärt werden. Vielmehr kann als Ursache der spontanen Martensitbildg. entweder

das Vorhandensein innerer Spannungen (Spannungshypothese) oder eine mechan. Instabilität des Austenits (Instabilitätshypothese) angenommen werden. An mehreren irreversiblen Ni-Stählen mit 0,2—0,07% C u. 29—30% Ni, deren Umwandlungstemp. etwas unter Raumtemp. liegen, wird der Einfluß von Spannungen auf die Umwandlung untersucht. Zugspannungen bewirken nur dann eine merkliche Erhöhung der Temp. des Umwandlungsbeginns, wenn die Korngröße nahezu gleich dem Querschnitt ist; die Menge des Martensits wird durch Spannungen stark erhöht. Plast. Verformungen bewirken nur in einem gewissen Bereich oberhalb der Umwandlungstemp. Martensitbildung. Weitere Unters. ergeben, daß der Austenit durch Bildung von Gleitebenen gegen eine Umwandlung in Martensit nach einer gewissen, wenn auch geringen Zeit, verfestigt werden kann. Die Verfestigung tritt nur in der Deformationsrichtung ein, in der umgekehrten Richtung ist der Austenit gegen Martensitbildung geschwächt. Durch die Martensitbildung tritt sofort eine Verfestigung des Austenits gegen Martensit — u. auch gegen Gleitebenenbildung. — cin. Aus allen Ergebnissen geht hervor, daß die zweite (Instabilitäts-)Hypothese den Tatsachen besser entspricht. (Z. anorg. allg. Chem. 207. 21—40. Juli 1932. Dortmund, Forsch.-Inst. Ver. Stahlwerke, A.-G.) EDENS.

A. Portevin, *Gegen chemischen Angriff beständige Stähle*. (Vgl. C. 1932. I. 2375.) Eignung der Legierungen gegen chem. Angriff u. Festsetzung der Bedingungen für einzelne prakt. Fälle. Richtlinien, um die Widerstandsfähigkeit der Legierungen gegen einen chem. Angriff zu erhöhen. Anwendungsbeispiele für Stähle, die gegen chem. Angriff, insbesondere gegen Säuren der chem. Großindustrie u. gegen Oxydation durch Feuerungsgase bei erhöhten Temp. beständig sind. Von säurefesten Stählen werden behandelt: Cr u. Ni—Cr-Stähle bzw. Ni—W- u. Ni—Mo-Stähle. Schutz gegen Oxydation u. hohe Temp. bieten Überzüge von Al u. Oxyden sowie martensit. Chromstähle mit 13—16% Cr, ferrit. Chromstähle mit 25—40% Cr u. austenit. Chromstähle oder chromierte Fe—Ni-Stähle mit Zusätzen von Si, Al, Co u. Zr. Anpassung dieser Legierungen an die verschiedenen Erfordernisse, hinsichtlich Kalt- u. Warmverformung. (Rev. du Nickel 3. 75—90. Juli 1932.) NIKLAS.

André Michel, *Thermische Behandlung der rostfreien Nickel-Chromstähle*. (Vgl. C. 1932. II. 439; I. 125.) Warmbehandlung der rostfreien Ni-Cr-Stähle unter besonderer Berücksichtigung der inversen Wrkkg. von Ni u. Cr auf die Umwandlungspunkte des Fe. Gefügebildungen verschiedener Ni—Cr-Stähle nach angegebener Warmbehandlung. (Rev. du Nickel 3. 105—08. Juli 1932.) NIKLAS.

Pierre Chevenard, *Härtung der austenitischen Nickel-Chromstähle*. Gefügebehandlung eines Cr—Ni-Stahls mit Ni = 35,2%, Cr = 11,5% u. C = 0,3%, seine Festigkeitseigg., magnet. Eigg. u. Korngröße bei verschiedenen Anlaß- u. Härtungstemp. Einfluß eines Al-Zusatzes von 3,65% auf Härtung, bei verschiedenen Anlaß- u. Härtungstemp. Oberflächenhärtung durch Nitrierung erhöht die mechan. Eigg. dieser Legierungen. (Rev. du Nickel 3. 91—95. Juli 1932.) NIKLAS.

Gendreau, *Das Walzen, Schmieden und Gießen der rostfreien, austenitischen Nickel-Chromstähle*. Abhandlung über Walzen u. die für die Ni—Cr-Stähle notwendigen Temp., Schmiede- u. Präparbeiten; das Gießen dieser Legierungen u. die nachher notwendige Warmbehandlung. (Rev. du Nickel 3. 109—12. Juli 1932.) NIKLAS.

Lecat, *Präparbeiten an rostfreien, austenitischen Nickel-Chromstählen (18—8)*. Mechan. Eigg. der Nickel-Chromstähle (18—8). Vergleich des ERICKSEN-Koeff. von extraweichem Stahlblech verschiedener Dicke mit Messing- u. Ni—Cr-Stahlblech (18—8). Prakt. Einzelheiten, die für den Preßprozeß von Bedeutung sind, wie Preßdruck u. Preßgeschwindigkeit, Schmierung u. Wärmebehandlung. (Rev. du Nickel 3. 112—13. Juli 1932.) NIKLAS.

André Babinet, *Bearbeitung der rostfreien, austenitischen Nickel-Chromstähle*. Verh. der rostfreien Ni—Cr-Stähle gegenüber Bearbeitungen, wie Abdrehen, Bohren, Fräsen u. Drahtziehen. (Rev. du Nickel 3. 114—16. Juli 1932.) NIKLAS.

William Kahlbaum und Louis Jordan, *Fließigenschaften bei erhöhten Temperaturen von Chrom-Vanadinstählen, die Wolfram oder Molybdän enthalten*. Best. bei 750° u. 1100° F. Die Stähle wurden geprüft, nachdem sie nach der Bearbeitung (Walzen) geglüht worden waren. Die Ergebnisse werden verglichen mit denen bei Stählen ähnlicher Zus., die in Öl abgeschreckt u. geglüht worden waren. (Bur. Standards J. Res. 9. 441—45. Sept. 1932. Washington, Bur. of Standards.) TRÖMEL.

M. Kauchtschischwili, *Ferromanganwerk Sestaphoni (Georgien)*. Nach einem Vergleich des Hochofenverf. mit dem elektr. Verf. werden Angaben gemacht über die metallurg. Berechnungen bei der Herst. von Ferromangan, ferner über den Energie-

verbrauch. Weiterhin wird die Anlage eingehend besprochen. (Gießerei u. Maschinenbau-Ztg. 5. Nr. 6/7. 5—10. Juli 1932.) EDENS.

Richard Tull, *Über den Einfluß von Zirkonzusätzen auf Stahl und Gußeisen*. Über den Einfluß geringer Zr-Zusätze bis 0,20% auf die mechan. Eig. perlit. Mn-Stähle, ferner auf den Widerstand gegen hydrostat. Druck, endlich auf die Bearbeitbarkeit des Materials. (Heat Treat. Forg. 18. 471—73. Aug. 1932.) EDENS.

Iwan Trifonow, *Versuch zur Klärung der chemischen Vorgänge beim Rösten von Bleiglanz mit Kalk auf Grund neuerer Forschungsergebnisse über das Verhalten der Calciumverbindungen*. Zusammenfassung aller bisherigen Deutungen der Vorgänge beim Rösten von PbS mit CaO bei den modernen Verblase- u. Sinterprozessen nach HUNTINGTON-HEBERLEIN, DWIGHT-LLOYD, v. SCHLIPPENBACH u. CARMICHAEL-BRADFORD. Eine Erklärung für die Röstvorgänge, insbesondere die Rolle des CaS bei der Red. von CaSO₄, Schmelzung von Bleisilicat u. Bleioxyd beim Sintern etc. Stöchiometr. Formulierung der Vorgänge beim Rösten bei den angegebenen Sinter- u. Verblaseverf. (Metall u. Erz 29. 429—31. Okt. 1932.) NIKLAS.

Iw. Trifonow, *Eine neue Erklärung für die leichte Entsäuerung des Calciumsulfats beim Verblaserösten von Bleiglanz nach Carmichael-Bradford*. Das CARMICHAEL-BRADFORD-Verblaseröstverf. für Bleierz verwendet Gips als Zuschlagstoff u. gewinnt nicht nur den Sulfidschwefel des PbS, sondern auch einen beträchtlichen Teil des Sulfatschwefels des Gipses als SO₂. Als Erklärung wird angegeben, daß der Gips durch die zugeschlagene Kohle eine partielle Red. zu CaS erfährt, u. dieses nach der von FÖRSTER u. KÜBEL aufgestellten u. von TAMMAN u. OELSEN bestätigten Gleichung auf CaSO₄ einwirkt: $\text{CaS} + 3 \text{CaSO}_4 = 4 \text{CaO} + 4 \text{SO}_2$. (Metall u. Erz 29. 364—65. 1/9. 1932.) NIKLAS.

Reginald G. Johnston, *Über das Ätzen von reinem Blei*. Im Anschluß an eine Veröffentlichung von BASSETT u. SNYDER (C. 1932. II. 2719) teilt der Vf. eine weitere Methode zum Ätzen von reinem Pb mit, die darin besteht, daß die polierte Probe mehrmals in konz. HNO₃ getaucht u. nach jedem Tauchen sorgfältig in fließendem W. gewaschen wird. Um eine zu starke Verdünnung des Säurebades zu vermeiden, muß das nach dem Spülen an der Probe haftende W. immer gut abgeschüttelt werden. (Metal Ind., London 41. 392. 21/10. 1932.) GOLDBACH.

K. L. Ackermann, *Über die leichtschmelzenden Schwermetalle in Bleilagermetallen*. Unters. der Änderung der Festigkeitswerte von Pb u. Pb-haltigen Lagermetallen bei Zusätzen von Hg, Bi, Tl u. Cd. Es werden hauptsächlich nachgeprüft Härte, dynam. Stauchung, spezif. Schlagfestigkeit u. Verschleißwerte. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11. 292—93. 1932.) NIKLAS.

K. Endell, **W. Müllensiefen** und **K. Wagenmann**, *Über die Viscosität von Mansfelder Kupferhochofenschlacken in Abhängigkeit von Temperatur, chemischer Zusammensetzung und Krystallisation*. Best. der Viscosität von Mansfelder Schlacken mittels besonders für diesen Zweck entwickelter App., u. zwar eines Torsionsapp. für Schlacken an der Grenze des spröden u. zähfl. Gebietes u. eines Kugelziehviscosimeters im zähfl. bis dünnfl. Gebiet. Die Viscosität der Schlacke wurde im Temperaturbereich 1400° bis Raumtemp. verfolgt. In dem Gebiet 1400—1130° nimmt die Viscosität mit fallender Temp. stark zu. SiO₂ u. Al₂O₃ erhöht die Viscosität, sie wird erniedrigt mit steigenden Gehh. an FeO, CaO, MgO, K₂O, Na₂O. Bei Abkühlung unter 1130° wird die Viscosität außer durch den Temperaturabfall, durch die eintretende Krystallisation schwellend erhöht. Übergang vom zähfl. in den spröden Zustand (untere Entspannungstemp.) wurde für Mansfelder Schlacken, die neben Krystallen auch glasige Grundmasse enthalten, bei 600° ermittelt, vollkrystalline Schlacken waren dagegen bis zum Erweichungsbeginn bei 970° starr. (Metall u. Erz 29. 368—75. 1/9. 1932.) NIKLAS.

Friedrich Vogel, *Die Rückgewinnung von Kupfer aus Abfällen in Gießereibetrieben*. Metallurg. Prozesse zur Gewinnung des Cu aus Legierungen durch Seigerverf. u. Bindung des Cu an S, durch Eintränken von S in die fl. Legierung oder Einleiten von H₂S. Elektrolyt. Verf. nach HÄNSEL beruht auf der Kupferchlorürekolyse, u. berührt hauptsächlich die Verarbeitung von Messingabfällen, Bronzen u. Monellmetall. Vorschlag von S. JEWTSCHENKO für Gewinnung des Cu aus Messing. Vorschläge zur Gewinnung von Cu als CuCl, infolge seiner Unlöslichkeit in H₂O. Elektrolyt. Arbeit von Glanzmetallen nach H. NEUMARK u. NEURATH. Nach Ansicht des Vfs. kommen naßmetallurg. Prozesse für Gießereibetriebe nicht in Frage. (Metall u. Erz 29. 411—17. Okt. 1932.) NIKLAS.

A. Burkhardt und **G. Sachs**, *Die Entgasung von Kupferguß durch Lithium*. Unmög-

lichkeit der Herst. eines dichten u. zähen Gusses von Cu im Raffinationsprozeß durch Aufnahme von Gasen, u. zwar O₂ u. H₂. Man setzt daher dem Cu sog. Desoxydationsmittel zu, deren günstige Wrkg. in erster Linie auf der Entfernung von Gasen beruhen. Um die Wrkg. verschiedener Zusätze zu erkennen, wurden Gießereien mit Kathodenabfällen durchgeführt. Als Zusätze wurden Li, P, Be, Ca, Si, Mg u. Al verwendet. Mit den zugegossenen Rundstäben wurden in unbearbeitetem Gußzustand bestimmt: D., Leitfähigkeit, Zugfestigkeit u. Dehnung. Dann wurden aus Stäben Drähte von 2 mm Durchmesser kaltgewalzt u. gezogen u. 1/2 Stde. bei 700° geglüht u. Leitfähigkeit gemessen. Von den untersuchten Stoffen wirken Li u. Be am besten bei einem Zusatz von 0,01% (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11. 239—42. 1932.) NIKLAS.

H. Miething und C. Winkler, *Temperaturmessungen des Kupfers und seiner Legierungen im Schmelzfluß*. Vergleichende Temperaturmessungen mit einem Thermoelement aus Ni-Nickelchrom, einem Teilstrahlungs-pyrometer HOLBORN-KURLBAUM u. einem Gesamtstrahlungs-pyrometer an Schmelzflüssen von reinem Cu, Phosphorbronze, Lagerbronze u. Messing, u. krit. Vergleich der Messungen. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 80—83. Juli 1932.) NIKLAS.

A. Burkhardt, W. Linius und G. Sachs, *Kupfer-Phosphorlegierungen mit hohem Phosphorgehalt*. Verwendbarkeit von Legierungen von Metallen u. Metalloiden als Werkstoffe unter gewissen Verarbeitungsbedingungen, z. B. W-C-, Cu-As- u. Cu-Sb-Legierungen. Ähnlich sind Cu-P-Legierungen. Untersucht werden Cu-P-Legierungen mit 0—12% P auf Härte, Zugfestigkeit, Bruchdehnung u. Einschnürung bei Prüftemp. von —200° bis +400°. Prakt. Verwendung findet hauptsächlich die eutekt. Legierung mit 8,3% P, da bei höheren Geh. die Sprödigkeit zu groß wird. Bemerkenswert ist die höhere chem. Widerstandsfähigkeit gegenüber h., konz. Phosphorsäure. Abbildungen zeigen verschiedene Anwendungsbeispiele dieser Legierung, z. B. Kühlschlangen, warmgedrückte Becher, Zahnradpumpen etc. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11. 331—33. 1932.) NIKLAS.

Heinz Borchers, *Untersuchung über das System Kupfer-Beryllium*. Literaturzusammenstellung über die bisher veröffentlichten Arbeiten über das System Cu-Be. Zur Behebung der Unklarheiten in den bisherigen Arbeiten über das Diagramm Cu-Be wurden therm., resistometr., dilatometr. u. mkr. Unters. in den einzelnen Grenzlinien durchgeführt u. mit den Befunden der anderen Forscher verglichen u. ein verbessertes Diagramm aufgestellt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11. 317—21. 329—30. 10/6. 1932.) NIKLAS.

Marcel Ballay und Auguste Le Thomas, *Kupfer-Nickellegierungen mit Silicium*. (Vgl. C. 1932. II. 3781.) Die für Verschlusskappen verwendeten Legierungen haben gewöhnlich folgende Zus.: Ni 50%, Cu 34%, Sn 16%. Einfluß des Sn-Geh., u. der Gießtemp., Gießzeit, Anzahl der Umschmelzungen auf die Härte der Legierung, desgl. der Zusatz von Si. Zusammenstellung von 3 verschiedenen Legierungsreihen von Cu-Ni u. Cu-Ni-Sn-Legierungen nach Brinellhärte u. Gefügezus. Ausdehnung der Härte u. Gefügeunters. auf Cu-Sn-Si u. Cu-Ni-Sn-Fe nach verschiedener Wärmebehandlung. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 598—611. Sept. 1932.) NIKLAS.

C. Haase, *Volumenänderungen durch Diffusion im Zusammenhang mit der umgekehrten Blockseigerung bei rascher Erstarrung*. Verss. über Volumenänderung von gegossenen Kupfer-Zinklegierungen durch Tempern. Durch das Anlassen der Gußstücke findet eine Verschiebung der Konz. in den Proben statt. Der Kupfergeh. nimmt meist im Innern beträchtlich, außen weniger ab. Es findet ein Ausgleich der Seigerung statt. Der Durchmesser der Probezylinder mit 15% Cu nahm nach 24 Stdn. Glühen bei 500° überall gleichmäßig zu, die beiden Stirnflächen dagegen wölbten sich konkav. Schliffbilder derartiger Proben. Diese Volumenänderungen u. die Blockseigerungen werden durch Diffusionsvorgänge gedeutet. (Z. Metallkunde 24. 258—61. Okt. 1932. Hannover, Hackethal-Draht- u. Kabelwerke.) TRÖMEL.

Edmund Richardt, *Schutz- und Raffinationsschlacken für die Herstellung von Messinglegierungen*. Aufzählung der verschiedenen, in Messingschmelzen üblichen Abdeckmittel der Schmelze zum Schutze gegen Ofengase u. zur Auflösung von Metalloxyden, unter denen besonders Sand u. Flaschenglasscherben, Alkalicarbonate u. Borate hervorzuheben sind. (Metallbörse 22. 1166—67. 1198—99. 10/9. 1932.) NIKLAS.

—, *Über die Eigenschaften und einige Anwendungen der Tungumlegierung*. Angaben über die physikal. u. mechan. Eig., ferner über das chem. Verh. gegenüber den verschiedensten chem. Agenzien, endlich über die Verwendung einer korrosionsbeständigen Legierung, *Tungum* genannt, einer Legierung, die hauptsächlich neben anderen Legie-

rungsbestandteilen aus Cu besteht. (*Metallurgia* (Brit. J. Metals) 6. 99—100. Juli 1932.) EDENS.

Augustin Dumont, *Anwendung des Dudzeeleprozesses auf die Kaltbearbeitung der Nickel enthaltenden Legierungen*. Beschreibung des DUDZEELE-Prozesses, Vorbehandlung des Stahles oder der Legierung mit einer Hg-Salzlsg. u. darauffolgendem Verbleien. Verschiedene Anwendungsbeispiele dieses Prozesses. (*Rev. du Nickel* 3. 116—18. Juli 1932.) NIKLAS.

O. Dahl und N. Schwartz, *Ausscheidungsärtung bei Silicium-Nickellegierungen*. Vergütungserscheinungen bei einem Zusatz von Si zu Ni u. Ni-Legierungen. Erweichung von Vergütungshärten von 400 kg/mm², d. h. etwa 140% Härtesteigerung. Der Ausscheidungs Vorgang verläuft sehr träge. Die Vergütung ist mit einem anomalen Widerstandsanstieg entsprechend der Duraluminvergütung verbunden. Eine Formgebung der Legierungen ist bis zu 7% Si möglich. Besondere Beachtung verdienen die Gußlegierungen. Korrektur des Zustandsdiagramms der Ni-Si-Legierungen. (*Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn.* 11. 277—79. 1932.) NIKLAS.

C. Auribault, *Die Verwendung von Monelmetall im Flugzeugbau*. (*Aciers spéc. Met.*, Alliage 7. (8.) 157—60. 1932.) EDENS.

—, *Die anodische Oxydation von Aluminium*. Nach einer Beschreibung des Oxydationsprozesses von BENGOUGH u. STEWART (E. P. 223994 u. 223995); C. 1925. I. 1238) werden die Eig. des anod. erzeugten Filmes besprochen. Dieser besteht aus Al-Hydroxyd mit kleinen Mengen von Cr₂O₃ (0,041 g/qm), die wesentlich zur Passivierung des behandelten Metalls beitragen. Durch eine größere Vers.-Reihe mit Duraluminblechen sollten die optimalen Bedingungen für die Durchführung der anod. Oxydation festgestellt werden. Die Ergebnisse stimmen in der Hauptsache mit der von BENGOUGH angegebenen Vorschrift überein. Als wichtig ergab sich, daß nur H₂SO₄-freie Chromsäure zur Verwendung kommt. Um eine Zerstörung des Filmes während der Behandlung zu verhüten, darf die Voltzahl einen gewissen Betrag nicht überschreiten. Dieser ist am größten beim reinen Al u. wird durch Zusatz von Legierungselementen, besonders von Cu, stark herabgesetzt. Bei 5% Cu-Geh. ist das Verf. nicht mehr anwendbar. Die Beständigkeit der erzeugten Deckschicht wurde mit Hilfe der W.-Linienkorrosion geprüft. Dabei ergab sich, daß die Wrkg. der anod. Deckschichten durch nachfolgendes Einfetten oder Aufbringen von Anstrichen bedeutend erhöht werden kann. Verss., den Film zu färben, brachten besonders gleich nach der Behandlung u. bei Anwendung warmer Farbfl. gute Resultate. (*Metal Ind.*, London 41. 395—96. 21/10. 1932.) GOLDBACH.

H. J. Rowe und E. M. Gingerich, *Einige praktische Winke für die Gießerei zur Verbesserung der Gesundheit von Aluminiumlegierungen*. Zur Erzielung gesunder Güsse bei Al-Legierungen sind folgende Gesichtspunkte zu beachten. Es müssen die niedrigsten Schmelz- u. Gießtemp. gewählt werden, nebst geeigneter Schmelzapparatur. Auswahl geeigneter Legierungen. Die Gießformen sollen eine bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeit erzielen lassen. Zur Erreichung eines gasfreien Gusses werden die Legierungen mit Cl-Gas oder mit Cl-Salzen von Schwermetallen behandelt. Einen günstigen Einfluß haben auch Alkali- u. Erdalkalisalze als Abdeck- u. Reinigungsmittel. (*Bull. Ass. techn. Fonderie* 6. 343—51. Aug. 1932.) NIKLAS.

D. C.-E. Hanson, *Einige Ursachen von Fehlern bei Aluminiumlegierungen*. Abhandlung hat den Endzweck, die Einw. von Gasen auf Al-Legierungen nachzuprüfen. Eine Reihe von Vers.-Schmelzen zeigen die Einw. von verschiedenen Gasen, insbesondere von H₂- u. H₂O-Dampf. Für Schmelzungen der Al-Legierungen sind Koks- u. elektr. Ofen am geeignetsten. Die besten Methoden, um eine Gasaufnahme zu verhindern, sind eine richtige Schmelzbehandlung der Legierungen u. eine genaue Kontrolle der Schmelz- u. Gießbedingungen. Studien über die verschiedenen Möglichkeiten, Gase zu entfernen, wie Verwendung von Cl₂, N₂, TiCl₄ u. BCl₃. (*Bull. Ass. techn. Fonderie* 6. 431—44. Aug. 1932.) NIKLAS.

C. H. Meigh, *Rationelle Verwendung von Aluminiumbronze durch das Studium der Verfestigung, Bearbeitung und der inneren Spannungen*. (Vgl. C. 1932. II. 1827.) Beziehungen zwischen dem Zeichner. Entwurf u. den inneren Spannungen bei Al-Bronze, erläutert an einigen Beispielen aus der Praxis. (*Bull. Ass. techn. Fonderie* 6. 427—31. Aug. 1932.) NIKLAS.

A. Caillon und R. de Fleury, *Magnesiumgießerei: Guß in feuchten Sand*. (Vgl. C. 1932. II. 1069.) Die Gußformen für Magnesium mußten bisher weitgehend getrocknet werden, um eine Rk. der Schmelze mit dem W. zu vermeiden; dadurch wurden

die Formen zerbrechlich. Vff. geben eine Vorschrift für einen Formsand, der in feuchtem Zustande verwendet werden kann, da die Rk. mit Mg durch Zusätze gehemmt wird: 10 kg tonhaltiger Sand (8% Al_2O_3 ; 30 kg weißer Sand; 0,4 kg Schwefelblumen; 0,4 kg NH_4F .) An Stelle der beiden letztgenannten Zusätze kann ein weniger kostspieliges Gemisch von feingemahlenem CaF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Pyrit verwendet werden. Die Wirksamkeit der Zusätze besteht nach Ansicht der Vff. in der Entw. von S-Dampf u. der Bldg. eines Fluorids auf dem Mg. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 195. 549—51. 26/9. 1932.)

EISENSCHITZ.

L. G. Morell und J. D. Hanawalt, *Röntgenuntersuchung der plastischen Bearbeitung von Magnesiumlegierungen*. Die Krystallstruktur von Doumetall (Mg mit verschiedenen Gehh. an Al, Zn, Mn u. a. Elementen) wurde untersucht, das verschiedenen mechan. Behandlungen unterworfen war (Schmieden, Walzen, Ziehen). Die erhaltenen Diagramme wurden mit theoret. berechneten Faserdiagrammen der hexagonal-dichtesten Packung verglichen ($c/a = 1,62$). Es wurden 3 verschiedene Strukturen beobachtet: Bei gewöhnlicher Temp. eine Faserstruktur mit [210] als Faserachse, bei Temp. höher als 450° eine Struktur mit [110] als Faserachse; in beiden Fällen liegt die Faserachse in der Deformationsrichtung. Beim Schmieden wurden sowohl bei tiefer als bei hoher Temp. Faserstrukturen mit [001] als Faserachse gebildet. (Physics 3. 161—68. Okt. 1932. Midland [Michigan], The Dow Chemical Comp.) SKAL.

L. Graf, *Die Umwandlungen im System Gold-Kupfer und ihre grundsätzliche Bedeutung für die Umwandlungen fester Metallphasen*. Die Umwandlungen im System Gold-Kupfer verlaufen im Vielkrystall langsam u. zweiphasig, im Einkrystall rasch u. einphasig. Bei den Mischkrystallen mit 50 Atom-% Au treten zwei Vorgänge auf: a) Änderung der Gittersymmetrie von kub. zu tetragonal; b) Eintreten einer geordneten Verteilung der Atome. Auf den Röntgenaufnahmen ist zu erkennen, daß die Symmetrieänderung rasch u. vollständig abläuft, während die Umordnung der Atome zurückbleibt. Es entsteht ein tetragonaler „Zwischenzustand“ mit inhomogen verteilten, geordneten Bereichen, der sich auch im elektr. Widerstand u. in den Festigkeitswerten bemerkbar macht. Zwischen den beiden Vorgängen besteht eine Kopplung, die für die bei AuCu herrschenden Verhältnisse beschrieben wird. Es ergibt sich daraus Abhängigkeit des Umwandlungsbeginns von der Korngröße. Große Körner wandeln sich rascher um als kleine. (Z. Metallkunde 24. 248—54. Okt. 1932. Berlin.) TRÖMEL.

G. Sachs, *Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Gefüge- und Eigenschaftsänderungen bei Umwandlungsvorgängen*. Zusammenfassender Vortrag. Begriff der Umwandlung bei Metallen u. Legierungen, Zerlegung in zwei Teilvorgänge: 1. Gitteränderung u. 2. Umordnung der Atome. Besprechung der Unterss. im Gold-Kupfersystem. Duraluminiumhärtung u. Ausscheidungshärtung. Umwandlungen bei Kohlenstoffstahl, β -Messing, Kobalt, AgZn. Auftreten von Zwischenzuständen. (Z. Metallkunde 24. 241—48. Okt. 1932. Frankfurt a. M., Metallgesellschaft.)

TRÖMEL.

R. H. Greaves, *Über die Terminologie des Härtens*. Bemerkungen über die Begriffe u. Erscheinungen der Ausscheidungshärtung, Dispersionshärte, künstlichen Alterung, Anlaßhärte u. verwandte Bezeichnungen. (Metallurgist 1932. 110. Beilage zu Engineer. 29/7.)

EDENS.

S. F. Urban und Richard Schneidewind, *Über das trockene Polieren von Proben, die Graphit oder Schlackeneinschlüsse enthalten*. Es werden 2 Verff. zum Polieren von Schliffen aus Material, das Graphit oder Schlackeneinschlüsse enthält, beschrieben. Bei der ersten Methode wird als Poliermittel Juwelierrot, in Stearinsäure eingebettet, verwendet; bei der zweiten Methode werden eine Lederscheibe u. Mischungen aus Al_2O_3 u. Bimsstein, in Stearinsäure eingebettet, verwendet. Bei beiden Methoden wird möglichst wenig W. verwendet. (Metal Progr. 22. No. 2. 39—40. Aug. 1932. Dep. Eng. Res., Univ. Michigan.)

EDENS.

H. J. Gough und H. L. Cox, *Prüfungen in die Form dünner Streifen gebrachter Materialien, die unter Schubspannung in der Streifenebene stehen, auf ihre Stabilität*. Vff. behandeln das Verh. eines dünnen Streifens, der unter Schubspannung in der Streifenebene steht; ein Streifen nimmt unter hoher Spannung die Form von Wellen an. Die Last, unter der diese Instabilität auftritt, soll als charakterist. Materialeig. bestimmt werden. Es zeigt sich, daß eine quantitative Behandlung dieser Frage nur durch Messung der Wellentiefe in Abhängigkeit von der Belastung durchgeführt werden kann. Vff. geben eine Apparatur zur Durchführung dieser Messung an. Die Messungsergebnisse an mehreren Materialien sind mit der mechan. Theorie in Einklang. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 137. 145—57. 1/7. 1932.)

EISENSCHITZ.

E. Siebel und M. Ulrich, *Die Bestimmung von Zeit-Dehngrenzen im Dauerstandversuch*. Es wird der Zeiteinfluß bei der Prüfung metall. Werkstoffe in der Wärme erörtert, wobei insbesondere die Dauerstandfestigkeit u. Dauerstandstreckgrenze bzw. die Dauerdehngrenzen berücksichtigt werden. Weiterhin werden die Verff. zur Ermittlung der Dauereigg. bei erhöhten Temp. besprochen u. es wird auf die Auswertung der Standverss. eingegangen. Vff. schlagen vor, diejenige Belastung als prakt. Dauerstandstreckgrenze zu bestimmen, bei der die Dehngeschwindigkeit bei 0,2% bleibende Dehnung auf $1 \cdot 10^{-4}\%$ /Stde. gesunken ist. Eine abgekürzte Best. dieser Zeit-Dehngrenzen besteht in einer einfachen Extrapolation unter Voraussetzung eines parabol. Verlaufes der Zeit-Dehnungskurven. (Z. Ver.dtsch. Ing. 76. 659—63. 2/7. 1932. Stuttgart, Mitt. Materialpr. Anst.) EDENS.

Robert F. Mehl, *Über Prüfmethode ohne Zerstörung der Proben*. An Hand der einschlägigen Literatur wird die magnet. Prüfung von Werkstücken auf das Vorhandensein von Fehlstellen ohne Zerstörung des Werkstückes besprochen. (Heat Treat. Forg. 18. 412—14. Juli 1932. Res. Lab., Am. Rolling Mill Co.) EDENS.

P. C. Hermann, *Über ein neues magnetisches Blechprüfverfahren*. Vortrag. VI. beschreibt ein einfach zu handhabendes magnet. Meßgerät, mit dem die Gleichstrommagnetisierungskurven u. Wechselstromverluste von streifenförmigen Blechen mit einer Probenmenge von nur 50—200 g bestimmt werden können. (Z. techn. Physik 13. 541—49. 1932. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. A. E. G.) L. ENGEL.

Edward S. Lawrence, *Normalisieren von Weißblech*. Im Laufe der letzten zwei Jahre hat sich in Amerika für Tiefziehzwecke ein Weißblech eingeführt, welches sich ähnlich dem Karosserieblech durch ein besonders feines Korn von gewöhnlichem Blech unterscheidet. Seine Verwendung gestattet das Auslassen einer oder mehrerer Operationen u. event. einer Zwischenglühung bei Ziehprozessen. Das normalisierte Weißblech wird entweder wie das Karosserieblech durch Glühen in einem Durchlaufofen oder durch ein besonders starkes Kaltwalzen erzeugt. (Blast Furnace Steel Plant 20. 763—65. Okt. 1932.) ZAPPNER.

N. N. Zirbel und A. B. Bryan, *Wärmebehandlung von Aufhängungen aus feinen Metalldrähten*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. II. 3442 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 39. 857. 1932. The Rice Inst., Dep. of Phys.) EISENSCHITZ.

Charles Hardy, *Herstellung und Verwendung von Metallpulver*. Das Pulvern der betreffenden Metallegierung, das Pressen u. Sintern des Metallpulvers zur Herst. von Gegenständen, die Vorteile der Verwendung von Metallpulver als Ausgangsmaterial, ferner anderweitige Verwendungen von Metallpulver für Spritzverf. oder als Anstrichmasse werden im einzelnen besprochen. (Metal Progr. 22. Nr. 1. 32—37. 80. Juli 1932. New York City.) EDENS.

J. C. Holmberg, *Metallurgie des Schweißens*. Fortschritte in der Schweißtechnik durch Anwendung von Verff., die dem Hüttenmann beim Schmelzen geläufig sind, z. B. Verwendung von überzogenen Elektroden, die auf der Schweißschmelze eine vor Oxydation schützende Abdeckung erzeugen. Lichtbilder verschiedener Schweißungen sowie Härtemessungen an geschweißtem Material vor u. nach der Wärmebehandlung. (J. Amer. Weld. Soc. 11. No. 9. 23—26. Sept. 1932.) NIKLAS.

R. Granjon, *Autogene Schweißung und Gießerei*. Metallschmelzprozeß als Bindeglied zwischen der autogenen Schweißung u. der Gießerei u. die Nutzenanwendungen, die der autogene Schweißer aus den Erfahrungen der Gießerei ziehen kann. Zusammenstellung der verschiedenen Schweiß- u. Lötprozesse in einem Stammbaum. Zusammenarbeit von Gießerei- u. Schweißfachleuten. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 375—77. Aug. 1932.) NIKLAS.

A. Boutté, *Autogene Schweißung der rostfreien Stähle*. Schweißverf. für rostfreie Stähle u. ihre prakt. Durchführung. Sauerstoff-Azetylenschweißung mit Beschreibung des geeigneten Brenners, elektr. Lichtbogen- u. Widerstandsschweißung u. das Beizen der Schweißung. (Rev. du Nickel 3. 98—101. Juli 1932.) NIKLAS.

T. S. Quinn, *Schmelzschweißung und Stahlguß*. Überblick über die Schmelzschweißung von Stahlguß u. Angabe von Verss. über Festigkeitseigg. verschiedener Schweißungen, z. B. Lichtbogen, Sauerstoffacetylen u. atomarem Wasserstoff. (Foundry Trade J. 47. 157—58. 16/9. 1932.) NIKLAS.

Gilbert E. Doan und J. Murray Weed, *Metallniederschlag beim elektrischen Lichtbogenschweißen*. Unters. des Schweißvorganges in seinen Einzelheiten durch Filmaufnahme mit dazugehörigem Oscillogramm. (J. Amer. Weld. Soc. 11. No. 9. 31—33. Sept. 1932.) NIKLAS.

G. Franche, *Über das Schweißen der Schnelldrehstähle. Zusammenfassendes über das Anschweißen der Schneidspitze auf Werkzeugstähle.* (Aciers spéc. Met., Alliages 7. (8.) 147—49. 1932.) EDENS.

H. B. Rice, *Metallspritzverfahren — Prozeß und Apparatur und der Einfluß auf das Schweißen in seiner neuen Entwicklung.* Beschreibung einer modernen Spritzapparatur mit Angabe für ihre Leistungsfähigkeit bei Verwendung von verschiedenen Metallen z. B. Al, Zn, Sn, Pb, Bronze u. Stahl. Aufzählung verschiedener Anwendungsbeispiele, für das Spritzverf. (J. Amer. Weld. Soc. 11. No. 9. 26—30. Sept. 1932.) NIKLAS.

Frank Peasgood, *Rheostaten für das Elektroplattieren.* Verschiedene, für den galvanosteg. Betrieb geeignete Rheostattypen werden besprochen. (Metal Ind., London 41. 327—29. 30/9. 1932.) KUTZELNIGG.

G. Calbiani, *Verzinkung eiserner Gegenstände durch Eintauchen und durch Sherardisieren.* Als Rostschutz, besonders für an der Luft liegende Fe-Teile, sind durch Eintauchen hergestellte Zn-Überzüge wesentlich wirksamer als durch Sherardisieren erhaltene. Ein Nachteil der Eintauchmethode liegt darin, daß vorherige Beizung nötig ist, die ihrerseits zu Störungen führen kann. Schnellkorrosionsmethoden geben kein einwandfreies Bild. Die durch Sherardisieren hergestellten Überzüge sind stets leicht brüchig u. vertragen keine stärkeren Biegungen, außerdem setzt Sherardisieren den Ermüdungswiderstand der Stähle herab. (Metallurgia ital. 24. 723—36. Sept. 1932.) R. K. MÜLLER.

Ernest S. Hedges, *Der Schutz von Eisen und Stahl gegen Korrosion. I. Die Grundlagen des Korrosionsschutzes.* An Hand der einschlägigen Literatur werden im einzelnen erörtert: der direkte u. indirekte Einfluß von O₂ auf Eisen, die Wrktg. oxydierender Lsgg. auf Eisen, das Verh. von Eisenanoden in Lsgg. (Metallurgia (Brit. J. Metals) 6. 87—89. Juli 1932.) EDENS.

A. Reggiori, *Die Zersetzung rostfreier Stähle vom Typus mit 18% Chrom und 3% Nickel.* Bei der interkristallin. Korrosion von Spezialstahl mit 18% Cr u. 8% Ni, die auf der Ausscheidung von Carbiden beruht, tritt eine magnet. Phase auf. Die Korrosionsfestigkeit läßt sich durch Best. der Änderung der magnet. Eigg. ermitteln, wenn die Legierungen > 0,06% C enthalten u. nicht zu starke korrodierende Agenzien angewandt werden, die ein gleiches Verh. aller Legierungen bewirken. Korrosionsverss. mit 10% CuSO₄ u. 10% H₂SO₄ enthaltender Lsg. zeigen, daß der 18—8-Stahl schon gegen geringe Strukturänderungen empfindlich ist: schon bei minimaler Zers. kann leicht interkristallin. Korrosion auftreten. Im Gebiet der Zers.-Gefahr wird zweckmäßig ein bei nur 950—980° getemperter Stahl verwendet. Da es im allgemeinen schwierig u. unwirtschaftlich ist, den C-Geh. unter die Grenze (0,01—0,04%) herabzumindern, unter der die Legierungen keine therm. Zers. erleiden, ist der Zusatz anderer Spezialelemente (Cu, Mo, Ti, V, W usw.) vorzuziehen. Die Bldg. magnet. Phase kann verhindert u. die mechan. u. Korrosionsfestigkeit, besonders bei höherer Temp., kann verbessert werden durch einen Zusatz von 2% Cu + 2% Mo. Besonders wirksam ist ein Zusatz von Ti (0,5—0,8%) u. V (1,0—1,5%), der die Carbidausscheidung vollständig verhindert. (Metallurgia ital. 24. 711—27. Sept. 1932. Mailand.) R. K. MÜLLER.

J. Cournot, *Aktivierete Korrosionsversuche und die rostfreien Stähle. Einfluß des Oberflächenzustandes.* (Vgl. C. 1932. I. 3223. 3495.) Korrosionsverss. nach 3 verschiedenen Methoden an 7 rostfreien Stählen mit 18% Cr u. 8% Ni, 1 Stahl mit 10% Cr u. 23% Ni u. 2 rostfreie Stähle mit 13% Cr, als Vergleichsmaterial reines Fe. Nachgeprüft werden Festigkeitseigg., Gewichtsverlust u. Aussehen vor u. nach dem Versuch. Eine weitere Versuchsreihe erstreckt sich auf den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Proben auf die Korrosion. Vergleich von Proben im Anlieferungszustand, mit Sand abgerieben, gebeizt u. poliert. Die günstigsten Ergebnisse zeigen die feinpolierten Proben. (Rev. du Nickel 3. 95—98. Juli 1932.) NIKLAS.

L. W. Haase, *Korrosion von Kupfer. Oxydische Schutzbildung in salzhaltigen Flüssigkeiten.* (Vgl. C. 1932. II. 3141.) Für die Kalt- u. Warmwasserpraxis ist bei der hauptsächlichlichen Verwendung von Cu zu Leitungsrohren wichtig, die Beständigkeit dieses Metalls gegenüber Chloriden der Alkalien inkl. des Ammoniums sowie gegenüber Bicarbonaten, Nitraten u. Nitriten zu prüfen u. dabei der Frage der oxyd. Schutzschichtbildg. erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Es wurde festgestellt, daß die homogene, oxyd. Schutzschichtbildg. des Cu hinsichtlich der Geschwindigkeit ihres Verlaufs von der Anwesenheit der Kationen in nachstehender, steigender Reihenfolge bestimmt wird. NH₄, K, Na. Die Anionen spielen mit Ausnahme des Nitrat- u. Nitrit-

ions nur eine untergeordnete Rolle. Die scheinbare Ausnahmestellung für die NH_3 -Salze nach früheren Unterss. besteht nicht. Die Beobachtungen lassen sich in vorteilhafter Weise für den Innen- u. Außenschutz von kupfernen Leitungen gegenüber aggressiven Fl. u. Atmosphärien verwenden. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11. 516. 530—31. 556—57. 23/9. 1932.)

NIKLAS.

H. Choulant, *Über die Korrosionsbeständigkeit einer neuen Zahnlegierung „Chrogo U 42“*. Die Zahnlegierung „Chrogo U 42“ mit 39,8% Au, 45% Cu, 14% Ni, 1% Cr, 0,2% Pt kommt den hochkarätigen Goldlegierungen hinsichtlich der Mundbeständigkeit gleich. Den ohne Edelmetall hergestellten ist sie z. T. wesentlich überlegen. Für die Korrosionsbeständigkeit wird der passivierende Einfluß des Chroms verantwortlich gemacht. (Z. Metallkunde 24. 263—64. Okt. 1932. Freiberg i. Sa., Metallograph. Inst. d. Bergakademie.)

TRÖMEL.

Harold Clarence Oakes, Brisbane, Australien, *Aufbereitung von Erzen*. Die Aufbereitungsapparatur besteht aus einem zylindr. Gefäß mit kon. Boden. In dem Gefäß rotiert eine Hohlwelle, die an ihrem unteren Ende mit Rührarmen versehen ist. Das aufzubereitende feinkörnige Gut tritt aus dieser Hohlwelle durch seitlich angebrachte Rohre u. zwar zweckmäßig durch Schlitze, die auf der Seite angebracht sind, die entgegengesetzt zur Drehrichtung liegt, in den Aufbereitungsraum ein. Das W. wird entweder durch Rohre in der Seitenwand des zylindr. Gefäßes oder von unten her durch ein kon. sich erweiterndes Rohr eingeführt. Die feinen leichten Erzteilchen verlassen das Aufbereitungsgefäß durch eine es umgebende Rinne, während die schweren Teilchen durch den Boden abgezogen werden. (Aust. PP. 30 483/1930 vom 1/12. 1930, ausg. 24/3. 1932 u. 1307/1931 vom 24/3. 1931, ausg. 21/4. 1932.)

GEISZLER.

George T. Southgate, Forest Hills, New York, *Reduktion von Metallen oder Metalloiden* aus stückig gemachten Mineralien. Die feinen Ausgangsstoffe werden mit einem KW-stoffe enthaltendem Material gemischt. Die Mischung wird, indem man sie z. B. durch ein von außen beheiztes, sich allmählich verjüngendes Rohr hindurchpreßt, gleichzeitig brikkettiert u. verkocht. Die Brikette trägt man in einen Flammofen ein, der mit den bei der Verkokung abgetriebenen Gasen beheizt ist. Die Abgase aus dem Flammofen dienen zum Beheizen der Verkokungsretorte. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von P aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, das zusammen mit SiO_2 u. C heruntergeschmolzen wird. (A. P. 1 863 507 vom 26/8. 1930, ausg. 14/6. 1932.)

GEISZLER.

Richard Rodrian, New York, V. St. A., *Metallgewinnung*. Das die Metalle enthaltende Material oder Erz wird zunächst einer kathod. Red. unterworfen. Das auf der Kathode Abgeschiedene wird sodann getrocknet u., gegebenenfalls unter Zusatz eines Flußmittels, geschmolzen, bis die Schmelze gut fließt. Sie wird darauf einer Elektrolyse mit Fe als Anode u. mit Graphit als Kathode unterworfen. (Can. P. 289 950 vom 17/9. 1926, ausg. 28/5. 1929.)

EBEN.

Sherard Osborn Cowper-Coles, Sunbury-on-Tames, *Elektrolytische Metall-erzeugung*. In einen zweckmäßig innen verbleiten u. mit dem Elektrolytbad beschickten Trog ist ein als Kathode geschalteter, drehbarer Kern so angeordnet, daß er etwa zur Hälfte in das Elektrolytbad taucht. Seine in das Bad tauchende Hälfte wird von der zweckmäßig halbzyindr. Anode umgeben. Zwischen Kathode u. Anode befinden sich bewegliche Platten o. dgl., welche die durch schnelle Drehung der Kathode bewirkte Entfernung von erschöpften Elektrolytteilen begünstigen. Oberhalb der Kathode u. außerhalb des Elektrolyten sind an beweglichen Armen Körper befestigt, welche auf das auf der Kathode niedergeschlagene Metall einen Druck ausüben. Die erhaltenen Metalle sind durch Reinheit, Dichte u. Härte ausgezeichnet. (Schwz. P. 155 474 vom 4/12. 1930, ausg. 16/9. 1932.)

KÜHLING.

Eugen Strasser, Rorschach, Schweiz, *Herstellung von dichten Metallgußstücken*, besonders von Gußstücken aus Mg enthaltenden Legierungen. Vor dem Gießen wird das geschmolzene Metall mit H_2 u. einem Hydrid, z. B. SiH_4 , B_4H_{10} , ZrH_4 oder SbH_3 behandelt. (E. P. 377 679 vom 21/4. 1931, ausg. 25/8. 1932.)

GEISZLER.

A. Klipstein and Comp., New York, übert. von: **Edward H. Mc Arde**, *Formole*. Fette Öle mit einer Jodzahl über 100 werden mit den Glycerinestern von natürlichen Harzen (z. B. 2 Teile Sojaöl mit 3 Teilen des Glycerinesters von Pontianacharz) auf ungefähr 300° etwa 1 Stde. erhitzt, dann mit einem dünnen Paraffinöl (1 Teil) u. nach dem Abkühlen zwecks Einstellung auf die gewünschte Viscosität mit Lösungsbenzin versetzt. (A. P. 1 822 411 vom 14/3. 1930, ausg. 8/9. 1931.)

VAN DER WERTH.

Pierre Regimbeau, Frankreich, *Magnetische Röstung von Eisenerzen*. Die mit etwa 3% Kohle gemischten Erze werden im Drehofen mit auf 750—800° vorgewärmter Luft reduzierend geröstet. Durch die Luftvorwärmung soll eine Ersparnis an Reduktionsmitteln erreicht werden. (F. P. 729 969 vom 30/3. 1931, ausg. 4/8. 1932.) GEISZLER.

Soc. Oxythermique, Luxemburg, *Reduktion von Eisenerzen im Hochofen*. Um die Red. hauptsächlich mit CO durchzuführen, beschickt man den Ofen lagenweise mit einer Mischung von Erz u. Zuschlägen einerseits u. Koks andererseits. Wenn eine Lage Koks vor die Düsen zu liegen kommt, dann wird die darüber befindliche Lage von Erz u. Zuschlägen durch die h. CO-Gase reduziert u. geschmolzen. Zur Vermeidung von Oberfeuer erweitert man den unteren Teil des Schachtes. In den an der Erweiterungsstelle gebildeten ringförmigen Raum bläst man von außen k. reduzierende Gase ein. Der Ofen wird mit sauerstoffreicher Luft betrieben, wodurch die den Ofen durchstreichende Gasmenge verringert u. eine zu starke Vorerhitzung der Beschickung im oberen Teil des Hochofens vermieden wird. (F. P. 726 769 vom 12/11. 1931, ausg. 3/6. 1932. D. Priorr. 15. u. 18/11. 1930.) GEISZLER.

William W. Percy, Seattle, Washington, *Reduktion von Eisenerzen* mit einem h. Gasgemisch aus CO u. H₂. Die dem Reaktionsraum entstömenden Abgase werden zur Regenerierung durch ein Bett von mit Luft angeblasener Kohle, die gleichzeitig verkocht wird, geleitet. Man arbeitet mit zwei Regeneratoren, von denen jeder aus zwei Abteilungen besteht, in denen die Kohle auf einem Rost ausgebreitet ist. Die Abgase durchströmen die erste Abteilung des einen Regenerators von oben nach unten, treten dann in die zweite Abteilung unter dem Rost ein u. durchstreichen diese von unten nach oben. Wenn die Kohle in diesem Regenerator verkocht ist, wird eine neue Lage frischer Kohle aufgebracht u. h. geblasen. Die Abgase werden inzwischen durch den anderen Regenerator geleitet. (A. P. 1 863 804 vom 28/8. 1928, ausg. 21/6. 1932.) GEISZLER.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf (Erfinder: Paul Kühn, Niederschelden/Sieg), *Stahlerzeugung im basischen Siemens-Martinofen*. Aus dem hoch manganhaltigen geschmolzenen Metall wird nur der Hauptteil des Mn durch eine kurze oxydierende Behandlung verschlackt. Dann werden unter Erhöhung der Temp. auf nahezu 1600° bas. Stoffe, wie CaO, zugeschlagen. Hierbei tritt das Mn aus der Schlacke allmählich wieder in das Metall über. Die Behandlung wird so lange (1½ Std.) fortgesetzt, bis der notwendige C-Geh. im Stahl erreicht ist. Der Mn-Geh. in der Endlegierung soll 0,8—1,2% betragen. Der Werkstoff besitzt hohe Zähigkeit, ist nicht kalt- u. warmbrüchig u. altert nicht. (E. P. 369 258 vom 15/9. 1930, ausg. 14/4. 1932. D. Prior. 14/9. 1929 und F. P. 724 635 vom 13/9. 1930, ausg. 29/4. 1932. D. Prior. 14/9. 1929.) GEISZLER.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Stahllegierung* bestehend aus 2—4,5% Cr, 0,08 bis 0,3% C, 0,15—1% Mo oder 0,3—2,0% W u. gegebenenfalls Ni bis 1,9%, Rest Fe. Die Legierung eignet sich besonders zur Herst. von Hochdruckdampfkeseln oder -gasbehältern, sowie von Kanonen- oder Gewehrläufen oder anderen Gegenständen, die widerstandsfähig gegen Explosionen sein müssen. (E. P. 377 011 vom 18/9. 1931, ausg. 11/8. 1932. D. Prior. 20/9. 1930.) GEISZLER.

Oesterreichische Schmidstahlwerke Akt.-Ges., Österreich, *Warmfeste Stahllegierung* bestehend aus 0,5—20% W, das ganz oder teilweise durch Mo ersetzt sein kann, 0,3—10% Co, 1,0—10% Ni, Rest Fe u. C. Außerdem kann die Legierung noch V oder Zr bis 3%, Ti oder Ta bis 10%, sowie Si u. Cu bis 3% enthalten. (F. P. 728 391 vom 17/12. 1931, ausg. 5/7. 1932. Oe. Priorr. 22/12. 1930, 16/9. u. 24/11. 1931.) GEISZ.

J. H. Schiffler, Düsseldorf, *Stahllegierung für Gegenstände mit hoher Kerbzähigkeit und Zunderbeständigkeit* mit Geh.-Grenzen von 5—9% Cr, 0,5—2,5% Si u. 0,5—1,5% Al. Eine besondere Ausführungsform weist folgende Geh.-Grenzen auf: 5—6% Cr, 0,8—1,2% Si, 0,5—0,9% Al. Weitere Zusätze für verschiedene Zwecke bis zu 1% sind Mo, V, Ti u. W. — Vgl. Schwz. P. 149751; C. 1932. I. 3495. (Ung. P. 104 152 vom 13/8. 1930, ausg. 15/7. 1932. D. Prior. 13/8. 1929.) G. KÖNIG.

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Frankreich, *Austenitische Chrom-Nickel-Stahl*. Um beim Schweißen zu vermeiden, daß die Legierung in der Nähe der Schweißstelle spröde wird, setzt man ihr einen Stoff zu, der, wie z. B. Mn, Cu oder Co, die Stabilität des Austenits erhöht. Ein geeigneter Werkstoff besteht z. B. aus 0,3% C, 5% Ni, 18% Cr, 3% Mn oder 2% Cu, Rest Fe. (F. P. 727 742 vom 19/2. 1931, ausg. 22/6. 1932.) GEISZLER.

William Alexander Ogg, V. St. A., *Gewinnung von Zink*, aus unreinem Oxyd. Die feinkörnige bzw. pulverförmige Mischung aus ZnO u. Reduktionsmittel in etwa der theoret. Menge wird auf einer Unterlage, z. B. der beweglichen Sohle eines Tunnelofens, ausgebreitet u. ausschließlich durch strahlende Wärme des Mauerwerks auf Reaktionstemp. erhitzt. (F. P. 728 928 vom 29/12. 1931, ausg. 13/7. 1932. A. Prior. 15/1. 1931.)

GEISZLER.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Gewinnung des Zinks aus Extraktionslaugen*. Die Extraktionslaugen, erhalten bei der nassen Aufarbeitung von Zn-armen Cu-Erzen, werden nach Abscheidung des Cu zum Auslaugen von Erzen, des Zn-Staubs der Hochöfen usw. benutzt, worauf sie in üblicher Weise aufgearbeitet werden. (Tschechosl. P. 31 558 vom 1/3. 1928, ausg. 10/3. 1930.) SCHÖ.

Walter O. Snelling, Allentown, Pen., *Raffination von Kupfer*. Zur Abkürzung der Blasedauer beim Raffinieren setzt man dem Cu nach dem Einschmelzen ein mindestens 10% Cu₂O enthaltendes Cu zu. Nach der Durchmischung bläst man so lange, bis der gewünschte O₂-Geh. erreicht ist. Das O₂-enthaltende Cu wird zweckmäßig in einem besonderen Ofen hergestellt. (A. P. 1 863 420 vom 22/12. 1930, ausg. 14/6. 1932.)

GEISZLER.

Electrical Research Products Inc., New York, *Magnetisches Nickel, Eisen und Chrom enthaltendes Material* mit über 75%, insbesondere 78,5% Ni, dad. gek., daß der Cr-Geh. wenigstens 1% u. höchstens 7% beträgt. (Dän. P. 42 048 vom 27/8. 1925, ausg. 14/4. 1930.)

DREWS.

Soc. Anon. de Commentry-Fourchambault & Decazeville, Paris, *Korrosionsfeste Legierung*, enthaltend 20–50% Ni, 10–25% Cr, 1–5% Mn, 0–1% C, 0,5 bis 8% W u. über 10% Fe. (Tschechosl. P. 35 918 vom 5/12. 1928, ausg. 25/4. 1931. F. Prior. 12/12. 1927.)

SCHÖNFELD.

Evan Charles Owens, Williamstown, Australien, *Gewinnung von Gold aus alluvialen Ablagerungen*. Die goldführenden Massen werden zusammen mit W. in einen Trog von halbkreisförmigem Querschnitt gebracht, in dem sie unter der Einw. eines Rührwerkes in W. aufgeschlämmt werden. Die Trübe wird dann in eine Rinne zum Absetzen des Goldes geleitet. (Aust. P. 1059/1931 vom 7/3. 1931, ausg. 31/3. 1932.)

GEISZLER.

William Porter Dreaper, Hampstead Heath, Grafschaft London, England, *Herstellung einer Gold-Platinlegierung*. Eine Legierung von hoher Härte u. verhältnismäßig hohem F. wird aus Pt u. Au mit einem kleinen Zusatz von Metallen der Pt-Gruppe, welch letzterer aber 5% nicht übersteigen soll, hergestellt, in welcher der Pt-Anteil zwischen 17 u. 26 Gewichtsprozent der Legierung ausmacht. Die Metalle werden bei einer Temp., bei welcher die M. ohne Materialverlust aus dem Schmelztiegel entfernt werden kann, zusammengeschmolzen. (Can. P. 289 905 vom 30/5. 1928, ausg. 28/5. 1929.)

EBEN.

Vitriolfabrik Johannisthal A.-G., Berlin-Rudow, *Herstellung eines pulverförmigen Metalls oder Metalloxyds*. Zu F. P. 709124; C. 1931. II. 2648 ist nachzutragen, daß die Salzsgg. von Cu oder dessen Legierungen zunächst in bekannter Weise mit polysaccharidhaltigen Stoffen, insbesondere mit Sägemehl, behandelt werden, so daß sich Metallpulver abscheidet. Das Pulver wird zusammen mit den organ. Stoffen getrocknet u. in Ggw. von Luft so weit erhitzt, daß die organ. Stoffe verbrannt werden, so daß das Metall in Oxyd oder Oxydul übergeht. Das Oxydationsprod. kann dann gegebenenfalls in demselben Ofen reduziert werden. (D. R. P. 563 184 Kl. 12n vom 24/12. 1930, ausg. 2/11. 1932.)

DREWS.

Emil Bäggi, Zürich, und **Edwin Burger**, Gisikon, Schweiz, *Löt- und Schweißmetall*, bestehend aus einer Legierung aus einem Schwermetall, wie Cu, Ag oder Fe u. bis zu 5% Be. — Die erhältlichen Schweißnähte sind gegen zerstörende Einw. beständiger als berylliumfreie Erzeugnisse. (Schwz. P. 155 533 vom 13/5. 1931, ausg. 1/9. 1932.)

KÜHLING.

Friedrich Strasser, Basel, *Lötmetall für Aluminium und dessen Legierungen*. Das Lötmetall besteht aus Sn, 10–30% Zn, 7–15% Al, 1–5% Cu, 1–8% Bi u. gegebenenfalls 1–4% Sb. — Die erhältlichen Lötungen sind durch Festigkeit, Beständigkeit gegen zerstörende Einw., Einfachheit in der Anwendung u. Billigkeit ausgezeichnet. (Schwz. P. 155 534 vom 18/6. 1931, ausg. 16/9. 1932.)

KÜHLING.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Emil Mino**, Albany, **James Mc Cann** und **Michael Fischer**, Richmond, Cal., und **Thomas D. Radcliffe**, Brookville, Pen., *Überzug für Schweißelektroden*, bestehend aus einer durch Schmelzen

aufgebrachten Mischung von 4 Teilen krystallisierter H₃BO₃, 2 Teilen Boraxglas u. 1 Teil Fe₂O₃. Der Überzug haftet fest auf der Unterlage u. wird während des Transportes u. der Lagerung nicht abgeschlagen oder in seiner Zus. verändert. (A. P. 1 872 320 vom 2/3. 1929, ausg. 16/8. 1932.)

GEISZLER.

Daniel Jung, Altstätten, Schweiz, *Schweißen von Gußstahl*. Die zu verschweißenden Stellen werden auf Rotglut erhitzt, von Zunder befreit, mit Mischungen von etwa gleichen Teilen Stahlspänen u. geschmolzenem Borax bestreut u. ausgeschmiedet. (Schwz. P. 156 183 vom 13/7. 1931, ausg. 1/10. 1932.)

KÜHLING.

Herbert McComb, Gary, Indiana, *Aufarbeiten von bei der Eisen- und Stahlgewinnung anfallenden Beizflüssigkeiten*. Die Fl. wird mit einem feinverteilten, Fe enthaltenden Stoff vermischt, so daß eine plast. M. entsteht. Letztere wird gesintert, wobei die darin enthaltenen Fe-Verbb. in Oxyd übergehen. Als Fe enthaltendes Material kann zweckmäßig Flugstaub verwendet werden. (A. P. 1 879 373 vom 23/9. 1931, ausg. 27/9. 1932.)

DREWS.

American Thermos Bottle Co., Norwich, *Metallüberzüge auf evakuierten Gefäßen*. In den evakuierten Gefäßen wird Ni-Carbonyl bei 130—200° zersetzt. (Tschechosl. P. 36 554 vom 26/1. 1929, ausg. 25/6. 1931.)

SCHÖNFELD.

Reo Motor Car Co., übert. von: Rosner A. Garling, Lansing, und John T. Ott, Detroit, V. St. A., *Metallisieren, besonders von Kurbelwellen von Motorfahrzeugen*. Die zu metallisierenden, besonders zu verchromenden Kurbelwellen werden auf isolierenden Unterlagen in einen Elektrolysiertrog drehbar eingehängt u. als Kathoden geschaltet. Mit der Achse, um welche sie innerhalb des Elektrolyten gedreht werden, sind die Anoden fest verbunden, so daß sie sich mit den Kathoden drehen. Für gutes Durchrühren des Elektrolyten zwischen Kathoden u. Anoden sorgen schaufelförmige Organe. Durch diese Anordnung gelingt es, Stauungen im Elektrolyten zu vermeiden, an der Kathode gebildete Gasblasen rasch zu entfernen u. sehr dichte Metallbeläge zu erhalten. (A. P. 1 880 382 vom 20/4. 1931, ausg. 4/10. 1932.)

KÜHLING.

Stewarts & Lloyds Ltd., Glasgow, *Verfahren und Apparat zum Überziehen von Rohren auf der Außenfläche mit einer Bitumenschutzschicht*, 1. dad. gek., daß das zu überziehende Rohr zwangsläufig gedreht u. die bituminöse M. aus einem am Rohr entlangbewegten Behälter mit breiter Schlitzdüse bandförmig gegen das rotierende Rohr gedrückt wird, so daß durch Adhäsion zwischen Rohrwandung u. der Überzugsmasse die für den Auftrag erforderliche Menge des Anstrichstoffes aus dem Behälter entnommen wird. — Die Ansprüche 2 u. 3 kennzeichnen Abänderungen des Verf. u. die erforderliche Vorr. — Das Überzugsmaterial besteht beispielsweise aus 80 Teilen Bitumen u. 20 Teilen Asbestwolle, u. wird bei etwa 200—220° aufgetragen. (D. R. P. 559 995 Kl. 75c vom 10/7. 1929, ausg. 27/9. 1932. E. Prior. 24/9. 1928. F. P. 678 249 vom 10/7. 1929, ausg. 20/3. 1930. E. Prior. 24/9. 1928.)

BRAUNS.

Otto Gassner, Auskünfte über Baumetalle. Berlin: NEM-Verl. 1932. (26 S.) 4^o. nn M. 2.75.
G. F. C. Gordon, Elementary metallurgy for engineers. London: Constable 1932. (166 S.) 8^o. 8s. 6 d. net.

[russ.] N. A. Gostejew, Bleischmelzanlagen. Tl. I. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat 1932. (75 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] A. I. Iljin, Leichtschmelzende Legierungen u. Schutzstopfen. Moskau-Leningrad: Gostransdat 1932. (58 S.) Rbl. 1.20.

[russ.] A. N. Kondratjew, Nichtisenmetalle u. -Legierungen. Leningrad: Artillerie-Akademie RKKK 1932. (175 S.) Rbl. 2.75.

IX. Organische Industrie.

Daniel Hatt, *Eine neue technische Natriumcyanidsynthese*. Das neue Verf. ist aufgebaut auf der Rk. (1.) $\text{CaCN}_2 + 2\text{CaC}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCN} + 3\text{CaO} + 4\text{C}$; diese Rk. verläuft nach Erhitzen des Gemisches auf 450—500° unter starker Wärmeentw. u. kann fast quantitative NaCN-Ausbeuten liefern. Als primäre Rk. liegt die Red. von Na₂CO₃ mit CaC₂ zu Na₂O vor: (2.) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CaC}_2 = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CaO} + 5\text{C}$; auch diese Rk. läßt sich für sich allein realisieren, sie ist stark exotherm. Analoge Ergebnisse werden erzielt, wenn in Rk. 1 CaC₂ durch Zn, Al oder Ca ersetzt wird. Das techn. in kontinuierlicher Umsetzung nach 1. (ohne Schmelzen!) erhaltene Prod. enthält zwar nur 20—22% NaCN, ist aber im Gegensatz zu dem aus CaCN₂, C u. NaCl gewonnenen Prod. (mit 40% NaCN) nicht hygroskop.; durch Extraktion mit fl. NH₃ wird 99%ig. NaCN erzielt, aus dem das restliche NH₃ durch Löschen des noch vorhandenen CaO

mit W. oder Dampf ausgetrieben werden kann. Das Rücklauf-NH₃ muß von C₂H₂ gereinigt werden. — Das Rohprod. der Rk. 1 läßt sich leicht bei Atmosphärendruck zu *Formiat* u. NH₃ hydrolysieren. — Vf. diskutiert die wirtschaftlichen Aussichten des Verf. (Chim. et Ind. 28. 777—82. Okt. 1932. Thann, USINES DE PROD. CHIM.) R. K. MÜ.

N. Tschetwerikow, *Darstellung von Furfurol durch Destillation*. Bei Erhitzen von Sonnenblumenhülsen auf 250—275° bilden sich etwa 2⁰/₁₀ Furfurol, neben 1⁰/₁₀ Essigsäure. Werden die Hülsen vor dem Erhitzen mit 2—4⁰/₁₀ H₂SO₄ befeuchtet, so steigt die Furfurolausbeute auf über 5⁰/₁₀. Leitet man bei sonst gleichen Bedingungen überhitzten Dampf ein, so erhöht sich bei einer Badtemp. von 275° u. einer Temp. der Dämpfe von 175° die Ausbeute an Furfurol auf 9,5—10⁰/₁₀. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 1932. Nr. 3. 50—51.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Umwandlungsproduktes aus Hartparaffin*. Zu E. P. 343 948; C. 1931. II. 176 ist folgendes nachzutragen: Ein Chlorierungsprod. von *Hartparaffin*, dessen Chlorgeh. 7 Cl-Atomen, berechnet auf das mittlere Mol.-Gew. entspricht, wird mit einer alkoh. Lsg. von *Atzkali* unter Druck auf Temp. > 160° erhitzt. Man erhält ein chlorfreies, bräunliches Öl mit der Jodzahl 200 u. der Acetylzahl 56, das in dünner Schicht aufgetragen, an der Luft u. in der Wärme einen leinölarartigen Film ergibt. (Schwz. P. 155 323 vom 5/2. 1931, ausg. 1/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 152 874; C. 1932. II. 1968.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Umwandlungsproduktes von Hartparaffin*. Zu E. P. 343 948; C. 1931. II. 176 ist folgendes nachzutragen: Ein Chlorierungsprod. von *Hartparaffin*, dessen Chlorgeh. 6 Cl-Atomen, berechnet auf das mittlere Mol.-Gew. entspricht, wird mit einer NaOH-Lauge von > 23⁰/₁₀, z. B. einer solchen von 33⁰/₁₀, unter Druck auf Temp. von 220—225° erhitzt. Man erhält ein bräunliches Öl, das noch ein halbes Atom Cl auf das mittlere Mol.-Gew. berechnet enthält u. das als Fettungs- oder Schmiermittel in der Textil- oder Lederindustrie verwendet werden kann. Die Jodzahl beträgt 139 u. die Acetylzahl 107. (Schwz. P. 155 324 vom 5/2. 1931, ausg. 1/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 152 874; C. 1932. II. 1968.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Umwandlungsproduktes von Hartparaffin*. Zu E. P. 343 948; C. 1931. II. 176 ist folgendes nachzutragen: Ein Chlorierungsprod. von *Hartparaffin*, das 3,4 Cl-Atome, berechnet auf das mittlere Mol.-Gew. enthält, wird mit 33⁰/₁₀ig. *Natronlauge* auf Temp. > 230° unter Druck erhitzt. Man erhält ein hellgelbes, chlorfreies Öl, das nach einigem Stehen bei 15° zu einer salbenartigen M. erstarrt. Es besitzt die Jodzahl 98 u. die Acetylzahl 138 u. kann als Fettungs-, Schmier- oder Emulgiermittel in der Textil- oder Lederindustrie verwendet werden. (Schwz. P. 155 325 vom 5/2. 1931, ausg. 1/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 152 874; C. 1932. II. 1968.) DERSIN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Alfred T. Larson**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen*. Eine Mischung von CO u. H₂ wird bei Temp. von 250—500° u. Drucken von 400—1000 at über Red.-Prodd. von geschmolzenen Mischungen aus Cu-Oxyd u. einem Oxyd eines der Metalle Mn, W, Zn, Cd u. Mo geführt. Z. B. wird eine innige Mischung von 10—11 Teilen Cu-Oxyd u. 1¹/₂—3 Teilen MnO₂ verschmolzen; die so erhaltene M. wird zerkleinert u. alsdann bei 150—350° u. gewöhnlichem Druck mit reinem H₂ reduziert. Wird über diese Kontaktmasse mit hoher Raumgeschwindigkeit bei 250—400° u. 900 at ein Gemisch von CO u. H₂ geleitet, so bildet sich als Hauptprod. *Methanol*, daneben entstehen höhere Homologe desselben. (A. P. 1 844 129 vom 14/4. 1927, ausg. 9/2. 1932.) R. HERBST.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Alfred T. Larson**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Katalysator für die Herstellung von Methanol und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen*. Eine innige Mischung aus einem Oxyd eines der Metalle Ti, Cr, Mn, Zn u. Mo u. einem leicht reduzierbaren Oxyd eines gut wärmeleitenden Metalles, wie Cu, wird verschmolzen, alsdann zerkleinert u. mit H₂ bei gewöhnlichem Druck zwischen 250 u. 350° reduziert. Es wird so eine Kontaktmasse erhalten, in der ein katalyt. wirkendes Metalloxyd mit einem die Wärme gut leitenden Metall durchsetzt ist, u. die, je nach den Rk.-Bedingungen, recht einheitliche Rk.-Prodd. zu liefern vermag. Z. B. werden 8—9 Teile Cu-Oxyd mit 1—2 Teilen Mn-Oxyd, beide Komponenten in ihren Mengen auf die Metalle bezogen, innig gemischt u. verschmolzen;

die so erhaltene M. wird zerkleinert u. in obiger Weise reduziert. Dieser Kontakt liefert bei 275—300° u. unter 250—300 at aus CO u. H₂ als Hauptprod. *Methanol*. (A. P. 1 844 857 vom 14/5. 1925, ausg. 9/2. 1932.) R. HERBST.

British Industrial Solvents Ltd., London, England, übert. von: **Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Herstellung höherer Alkohole*. Das Verf. gemäß E. P. 364 134 (C. 1932. II. 4412) ist darin abgeändert, daß an Stelle des dortigen Gemisches von H₂ u. A. eine Mischung von H₂, A. u. Methanol, in der auf 1 Mol. Alkohol 1/2—3 u. darüber Moll. H₂ vorhanden u. A. u. Methanol in beliebigen Verhältnissen gemischt sind, als Ausgangsmischung benutzt wird. Z. B. wird ein Gemisch von Methanol-, A.-Dampf u. H₂ im Molverhältnis 1,4:1:3 bei 260° u. gewöhnlichem Druck über einen aus 89 Teilen Mg-Oxyd, 8 Teilen Al-Oxyd u. 3 Teilen Cu-Oxyd bestehenden Katalysator geführt. Aus dem kondensierten Rk.-Prod. werden nach Abtrennen von nicht umgewandelten A. u. Methanol sowie kleinen Mengen Acetaldehyd u. Butyraldehyd *n-Propylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *n-Butylalkohol*, *Methyläthylcarbinol*, *Hexylalkohol*, *Heptyl-*, *Octyl-* u. *Nonylalkohole* erhalten. (E. P. 381185 vom 25/6. 1931, ausg. 27/10. 1932.) R. HERBST.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, V. St. A., übert. von: **Alexander T. Maximoff**, Vercelli, Italien, *Herstellung von Glykolen und Olefinen*. Ketone werden mit einem amalgamierten Al, das Zn oder Cd enthält, behandelt. Die Herst. des Reduktionsmittels erfolgt nach üblichen Methoden, indem man beispielsweise von einer Al-Zn- oder Al-Cd-Legierung ausgeht oder Al mit einer Hg-Salzlsg., die ein l. Salz der 3. Komponente enthält, digeriert. Enthält das Reduktionsmittel nicht über 3%, beispielsweise 1—2% Zn, so bildet es z. B. aus Aceton *Pinakon*, das aus einem intermediär entstandenen Al-Glykolat durch nachträgliche Zugabe von W. erhalten wird; mit Steigerung des Zn-Geh. wird die gleichzeitige Bldg. von Olefinen, im Falle der Anwendung von Aceton die Bldg. von *Propylen* bemerkbar, die bei einem Geh. von 7% Zn einen beträchtlichen Umfang annimmt. Wird von vornherein zu der Rk.-Mischung W. gegeben, so entwickelt sich Wasserstoff u. werden *sekundäre Alkohole*, also aus Aceton *Isopropylalkohol*, erzeugt. (A. P. 1 870 858 vom 18/5. 1926, ausg. 9/8. 1932.) R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Jerome Martin** und **Lloyd C. Swallen**, Terre Haute, V. St. A., *Herstellung von Methylamin*. Ein Gemisch von *Methanol* u. NH₃ wird in gasförmigem Zustande bei 300—500°, zweckmäßig bei 400° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100—3500 über einen Al₂O₃ oder Al-Silicat enthaltenden Katalysator geleitet. Man erhält *Methylamin* in guter Ausbeute. (A. PP. 1 875 746 u. 1 875 747 vom 18/7. 1930, ausg. 6/9. 1932.) NOUVEL.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Lloyd C. Swallen** und **Benjamin C. Boeckeler**, Terre Haute, V. St. A., *Gewinnung von Methylamin*. Das bei der katalyt. Umsetzung von Methanol mit NH₃ (vgl. vorst. Ref.) anfallende Gemisch von Methylamin, NH₃ u. W. wird so weit abgekühlt, daß überschüssiges Methanol, W. u. Nebenprodd. sich abscheiden, alsdann verflüssigt u. unter einem Druck von 10 at fraktioniert dest., wobei NH₃ u. *Methylamin* gesondert aufgefangen werden. (A. P. 1 875 774 vom 21/8. 1930, ausg. 6/9. 1932.) NOUVEL.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Lloyd C. Swallen**, Terre Haute, V. St. A., *Gewinnung von Methylamin*. Das bei der katalyt. Umsetzung von Methanol mit NH₃ (vgl. vorvorst. Ref.) anfallende Gemisch, das z. B. aus 16% *Methylamin* (10% Mono- u. 6% Di- u. Trimethylamin), 60% NH₃ u. 24% W. besteht, wird gemeinsam mit trockenem HCl-Gas in eine wss. Lsg. von Methylaminhydrochlorid geleitet. Man dampft ein, bis die Temp. 140° erreicht, trennt von dem beim Abkühlen auskrystallisierenden NH₄Cl u. treibt die Reste des NH₃ durch Einleiten von gasförmigem Methylamin ab. Die Trennung läßt sich auch über die Sulfate statt über die Hydrochloride vornehmen. (A. P. 1 875 775 vom 2/10. 1930, ausg. 6/9. 1932.) NOUVEL.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Lloyd C. Swallen**, Terre Haute, V. St. A., *Gewinnung von Methylamin*. Das bei der katalyt. Umsetzung von Methanol mit NH₃ (vgl. drittvorst. Ref.) anfallende Gemisch von Methylamin, NH₃ u. W. wird so weit abgekühlt, daß überschüssiges Methanol, W. u. Nebenprodd. sich abscheiden (vgl. vorvorst. Ref.). Dann leitet man das Gasgemisch in eine Kolonne, in die von oben Methanol (A., Propanol oder Butanol) u. von unten Methylamingas eingeführt wird. Das Methanol absorbiert das *Methylamin*, während die in geringem Maße absorbierten Anteile von NH₃ durch das Methylamingas ausgetrieben werden. (A. P. 1 875 776 vom 2/10. 1930, ausg. 6/9. 1932.) NOUVEL.

Maurice Chaffette, Belgien, *Herstellung von Ketonen*. Ein oder mehrere ketonisierbare gasförmige KW-stoffe, wie Acetylen oder solches enthaltende Gasgemische, werden bei Temp. von 350—550° u. vorteilhaft unter Anwendung von Druck mit W.-Dampf über Katalysatoren geleitet, die sauerstoff- oder halogenhaltige Verbb. des Cd, wie dessen Oxyd, Carbonat, Phosphat, Acetat, Halogenide, Stannat, Ferrit oder Ferrite vor allem des Ca u. Zn enthalten, sei es einzeln oder in Mischung untereinander, gegebenenfalls neben Oxyden, Carbonaten oder Acetaten von Schwermetallen oder alkal. Erden. Die Katalysatoren werden zweckmäßig in kompakter, aber poröser Form angewandt, die bei den Rk.-Temp. aus mit ohne Rückstand zersetzlichen organ. Verbb., wie Zucker, Dextrin usw., verpreßten katalyt. Substanzen obiger Art in Ggw. von Luft u. bzw. oder W.-Dampf erhältlich ist. Mit Vorteil können als Ausgangsgase die bei der therm. Acetylenherst. aus Methan gebildeten Rk.-Gase verwendet werden, wobei der Wärmeinhalt dieser Gase für die Ketonisierungsrk. nutzbar gemacht werden kann. Z. B. wird eine homogene Mischung von 73% Cd-Oxyd, 23% CaCO₃ u. 4% Dextrin angefeuchtet, zu Tabletten verpreßt u. im Luftstrom auf 600° erhitzt. Über die so erhaltene Kontaktmasse werden bei 430—450° pro Stde. 200 l eines durch therm. Behandlung eines an Methan reichen Gases erzeugten Rohgases, das 5,3% CO₂, 5% C₂H₂, 24,4% CO, 42,8% H₂, 10,6% CH₄ u. 11,9% N₂ enthält, u. 50 l W.-Dampf geleitet. Man erhält *Aceton* in einer Ausbeute von 95%. 4% des angewandten Acetylens bleiben unverändert. Das Restgas kann schließlich zur Synthese von *Methanol* dienen. (F. P. 730 797 vom 1/2. 1932, ausg. 24/8. 1932. D. Prior. 2/2. 1931.) R. HERBST.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, V. St. A., *Umsetzungsprodukte des Ketens*. Durch therm. Spaltung von Aceton erzeugtes Keten wird schnell durch Einführung in ein mit ihm reagierendes Mittel abgekühlt u. zugleich umgesetzt. Hierfür können, je nach dem gewünschten Endprod., Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder eine andere Carbonsäure, Anilin, Äthylenglykolmonoäthyläther, Alkohole oder W., verwendet werden. Diese Absorptionsmittel können auf gewöhnliche oder eine solche Temp. gehalten werden, daß die Dämpfe des nicht umgewandelten Acetons nicht kondensiert werden. Z. B. wird Aceton bei etwas erhöhtem Druck u. 600—750° mit einer Geschwindigkeit von 2500—3500 l pro l Zers.-Raum u. Stde. über Cu geleitet. Der Verbleib des Acetons in der Zers.-Zone soll 0,75 Sek. nicht überschreiten u. vorzugsweise 0,50 Sek. betragen. Die ketenhaltigen Rk.-Dämpfe werden unmittelbar, innerhalb einer Zeitspanne von 0,03 Sek., in Essigsäure geführt, wobei *Essigsäureanhydrid* gebildet wird. Durch Einleiten der Ketendämpfe in Äthylenglykolmonoäthyläther erzeugt man in entsprechender Weise *β-Athoxyäthylacetat*. (E. P. 377 574 vom 27/1. 1932, ausg. 18/8. 1932. F. P. 730 724 vom 29/1. 1932, ausg. 20/8. 1932.) R. HERBST.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung aliphatischer Säuren und ihrer Ester*. Das Verf. unterscheidet sich von dem des E. P. 319030; C. 1930. I. 435 durch die Abwesenheit von Katalysatoren. Z. B. wird eine gasförmige Mischung von CO u. überschüssigem *Dimethyläther* unter einem Druck von 200—300 at durch ein verkupfertes, auf 350—400° erhitztes Gefäß geleitet. Die kondensierten Rk.-Prodd. enthalten die gebildete Essigsäure fast völlig als *Methylacetat*. Ohne Überschuß an *Dimethyläther* u. in Ggw. von Wasserdampf wird viel oder ausschließlich freie *Essigsäure* erhalten. (A. P. 1 884 628 vom 8/3. 1929, ausg. 25/10. 1932. E. Prior. 16/3. 1928.) DONAT.

Dow Chemical Comp., übert. von: **Charles I. Strosacker** und **Earl L. Pelton**, Midland, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Salzen aliphatischer Säuren*. Salze von *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure* usw. werden durch Erhitzen α -halogenerter Äthylen-KW-stoffe mit Alkalihydroxyden auf Temp. zwischen 100 u. 500°, vorteilhaft auf 250—350°, erhalten. *Vinylchlorid* ergibt dabei Acetat, *Chloräthylidenchlorid*, *Glykolsäure* als Alkalisalz. Dihalogenierte KW-stoffe, die in α -halogenierte Äthylene überführbar sind, können ebenfalls angewendet werden. Das Alkali bindet dann sowohl abgespaltenen Halogenwasserstoff, als auch die entstehende Fettsäure. W. verlangsamt die Rk.; vorteilhaft ist die Ggw. von nicht mehr als 0,5% u. möglichst nicht über 10%. Katalysatoren, wie Cu-Pulver, beschleunigen die Rk., die auch im Gegenstrom durchführbar ist. (A. P. 1 884 354 vom 16/2. 1928, ausg. 25/10. 1932.) DONAT.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Fettsäureanhydriden*. Bei Temp. von etwa 250—700°, besonders von 250—550° u. vorteilhaft nicht über 600° werden Fettsäuredämpfe, besonders *Essigsäure*, der therm. Zers. bei höherem als Atmosphärendruck unterworfen. Dabei können die sonst üblichen Maßnahmen betr. App. u. Katalysatoren angewendet werden. Dasselbe gilt für die Kondensation u. Trennung der Rk.-Prodd. Z. B. kann ein Druck von 5—10 at angewendet werden. Dieser wird

zweckmäßig vor der Kondensation der Rk.-Prodd. auf Atmosphärendruck reduziert. Eine Zeichnung veranschaulicht die App. (A. P. 1 884 627 vom 5/1. 1929, ausg. 25/1. 1932. E. Prior. 28/1. 1928.) DONAT.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Fettsäureanhydriden*. Fettsäureanhydride, besonders *Essigsäureanhydrid*, werden erhalten, wenn Salze der entsprechenden Säuren mit Metallen, wie Cu, Sn, Ni, Ag, Cr, Hg, deren Oxyde geringe Basizität besitzen, für sich oder in Mischung mit n. Salzen solcher Metalle mit starken Mineralsäuren bei Temp. zwischen 200 u. 450°, vorteilhaft zwischen 250 u. 320° der therm. Spaltung unterworfen werden. Zweckmäßig werden die Salze in wasserfreier Form benutzt. Die Rk. kann in Ggw. indifferenten Gase oder Dämpfe stattfinden. Die Rückstände können, wenn nötig nach einer Oxydation, wieder in fettsaure Salze übergeführt werden. (E. P. 381 963 vom 15/7. 1931, ausg. 10/11. 1932.) DONAT.

Charles Pfizer and Comp., Brooklyn, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung wasserfreier Citronensäure*. Die Säure wird auf dreierlei Art gewonnen: 1. Eine gesätt. wss. Lsg. von Citronensäure wird bei 41—100°, vorteilhaft bei 55°, unter Aufrechterhaltung der Temp. mit fester, krystallwasserhaltiger Citronensäure versetzt, worauf die entwässerte Säure durch Filtrieren oder Zentrifugieren erhalten wird. — 2. Eine wss. Lsg. der Säure wird bei einem Vakuum von mehr als 32 mm auf etwa 42° Bé (gemessen bei 65,6°) eingedampft, das Vakuum aufgehoben u. auf 75—80° erwärmt. Die Lsg. wird dann in eine Krystallisierpfanne abgelassen u. nicht tiefer als auf 41° abkühlen gelassen. Die Isolierung der Krystalle geschieht wie bei 1. — 3. Eine wss. Lsg. der Säure wird sd. bei einem absol. Druck von mehr als 32 mm Hg eingedampft, wobei Krystalle wie bei 1. u. 2. erhalten werden. Das Prod. ist durchscheinend u. von dichter krystalliner Struktur. Bei Drucken unter 32 mm absol. Druck u. einem Kp. von etwa 37° wird *krystallwasserhaltige Citronensäure* erhalten. (Vgl. A. P. 1 792 657; C. 1931. II. 122.) (E. P. 380 813 vom 19/6. 1931, ausg. 20/10. 1932. A. Prior. 7/1. 1931.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Huberich**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Blausäure* gemäß D. R. P. 558 749, dad. gek., daß man als Ausgangsstoffe Alkylamine in Abwesenheit von KW-stoffen verwendet. (D. R. P. 563 124 Kl. 12k vom 12/6. 1931, ausg. 2/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 558 749; C. 1932. II. 3014.) DREWS.

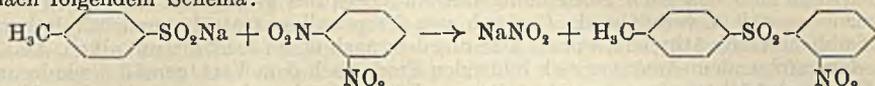
Chemische Werke vorm. H. & E. Albert (Erfinder: **Karl Koulen**), Wiesbaden-Biebrich, *Gleichzeitige Herstellung von Dicyandiamid und Alkalisulfit aus Calciumcyanamid (I)*, dad. gek., daß zur Zerlegung des I SO₂ bzw. SO₂-haltige Gase benutzt werden u. der dabei anfallende Ca-haltige Nd. von Ca-Sulfit nach Abtrennung von der entstandenen Dicyandiamidlg. mit Alkalisalzen solcher Säuren, welche ein wl. Ca-Salz bilden, zwecks Gewinnung einer Lsg. von Alkalisulfit umgesetzt wird. — Man trägt z. B. *Kalkstickstoff (II)* in die 5-fache Menge W. unter starkem Rühren ein u. leitet gleichzeitig SO₂-haltige Röstgase in die M., so daß gerade alle SO₂ absorbiert wird. Sobald die M. nicht mehr alkal. reagiert, stellt man mit II phenolphthaleinalkal., filtriert h. u. wäscht mit h. W., wobei eine sehr reine *Dicyandiamidlg.* von 6—8% Geh. erhalten wird. (D. R. P. 561 313 Kl. 12o vom 1/12. 1931, ausg. 13/10. 1932.) ALTP.

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Deutschland, *Trennung von Chlorbenzol, Wasser, Phenol und Salzsäure*. Aus den bei der Hydrolyse von Chlorbenzol anfallenden Dämpfen (Chlorbenzol, W., Phenol u. HCl) werden die sauren Bestandteile ausgewaschen, ohne daß eine Kondensierung der Dämpfe stattfindet. Als Waschmittel verwendet man solche, welche Phenol u. HCl gemeinsam binden (CaO oder NaOH) oder man schaltet 2 Wäscher hintereinander, wobei in dem ersten nur die HCl (z. B. durch NH₃, Ca-Phenolat oder wenig W.) u. im zweiten das Phenol (z. B. durch CaO, NaOH oder viel W.) absorbiert wird. Die Chlorbenzoldämpfe werden im Kreislauf in den Arbeitsgang zurückgeführt. Die Apparatur ist durch eine Zeichnung erläutert. (F. P. 730 462 vom 25/1. 1932, ausg. 16/8. 1932. D. Prior. 26/1. 1931.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: **Ernest F. Grether** und **Joseph L. Keener jr.**, Midland, V. St. A., *Herstellung von 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol*. Man erhitzt 50 g *1,2-Dichlor-4-nitrobenzol* mit 300 ccm 27%ig. wss. NH₃ unter Druck 7 Stdn. auf 160°. Es entsteht *1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol* vom F. 104° in 96% Ausbeute. Nimmt man die Umsetzung über 180° vor, so erhält man ein Gemisch von *1-Amino-2-chlor- u. 1,2-Diamino-4-nitrobenzol*. (A. P. 1 882 811 vom 25/2. 1929, ausg. 18/10. 1932.) NOUV.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrophenylsulfonen und deren Reduktionsprodukten*, dad. gek., daß man aliphatic., aromatische oder hydroaromatische Sulfinsäuren bzw. deren Salze mit o-Dinitroverb. der Bzl-

Reihe, zweckmäßig in Ggw. eines Verdünnungsmittels, kondensiert u. die so erhaltenen *o*-Nitrophenylsulfone gegebenenfalls zu den entsprechenden *o*-Aminophenylsulfonen reduziert. Die Rk. vollzieht sich unter gleichzeitiger Entstehung von NaNO₂ z. B. nach folgendem Schema:



178 Teile *p*-toluolsulfinsaures Na werden in etwa 150 Teilen W. gel. Dazu gibt man 168 Teile *o*-Dinitrobenzol u. erhitzt unter Rühren einige Stunden im Autoklaven auf 130°. Das in üblicher Weise aufgearbeitete 2-Nitro-4'-methyl-diphenylsulfon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eg. bei 156—157°. Mit Fe u. Essigsäure reduziert, wird die entsprechende Aminoverb. erhalten. Ebenso kann mit Zn, Sn oder Na₂S reduziert werden. Als weitere Verbb. sind in den Beispielen angegeben 2-Nitro-5'-methyl-4'-oxy-3'-carboxydiphenylsulfon (Zers.-Punkt 226—227°), das bei der Red. in das 2-Amino-5'-methyl-4'-oxy-3'-carboxydiphenylsulfon übergeht, ferner das 5-Chlor-2-nitro-4'-methyl-diphenylsulfon (F. 191°) u. das entsprechende 5-Chlor-2-amino-4'-methyl-diphenylsulfon. (D. R. P. 562 824 Kl. 12o vom 21/3. 1931, ausg. 31/10. 1932.) M. F. M.

Dow Chemical Co., übert. von: William J. Hale, Midland, V. St. A., Herstellung von Phenol aus Chlorbenzol. Die Hydrolyse von 1 Mol. Chlorbenzol mit 2 1/2 Moll. NaOH findet in einem mit Cu-Platten versehenen Autoklaven bei 300—375° statt. Die Rk.-Komponenten werden dem Autoklaven zugeführt, nachdem jede für sich auf die Rk.-Temp. gebracht worden ist. Die Umsetzung zu Phenol erfolgt dabei in 3—5 Min. (A. P. 1 868 140 vom 1/9. 1926, ausg. 19/7. 1932.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: William I. Hale und Joseph W. Britton, Midland, V. St. A., Herstellung von Phenol aus Chlorbenzol. Äquimolekulare Mengen von Chlorbenzol u. Na₂CO₃ werden in Ggw. von W. 1/3—1/2 Stde. unter 280 at Druck auf 250—375°, zweckmäßig auf 325° erhitzt, wobei die Innenfläche des Autoklaven aus Cu besteht. Das gebildete Phenol wird mit W.-Dampf abgetrieben. Statt Na₂CO₃ können Na₂HPO₄ oder Na₂B₄O₇ benutzt werden. (A. P. 1 882 824 vom 30/10. 1926, ausg. 18/10. 1932.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: William I. Hale und Joseph W. Britton, Midland, V. St. A., Herstellung von Naphthol aus Chlornaphthalin. Nach dem Verf. des A. P. 1 882 824 (vorst. Ref.) werden α- oder β-Chlornaphthalin bzw. Chloranthracen in α- oder β-Naphthol bzw. Anilranol übergeführt. (A. P. 1 882 825 vom 30/10. 1926, ausg. 18/10. 1932.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: William I. Hale und Edgar C. Britton, Midland, V. St. A., Herstellung von Phenolen aus aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen. Das Verf. der A. PP. 1 882 824 u. 1 882 825 (vorvorst. u. vorst. Ref.) wird in der Weise ausgeführt, daß auf 1 Mol. des halogenierten KW-stoffes 1,2 Moll. Alkalisalz angewandt werden u. die Hydrolyse bei Temp. von 320—400° stattfindet. Das bei der Umsetzung entstehende NaHCO₃, NaH₂PO₄ oder NaHB₄O₇ wird durch Behandeln mit NaOH wieder in Na₂CO₃, Na₂HPO₄ oder Na₂B₄O₇ umgewandelt. Man erhält auf diese Weise z. B. Phenol, Kresol, Dioxybenzol, Naphthol oder Oxydiphenyl aus den entsprechenden halogenierten KW-stoffen. (A. P. 1 882 826 vom 3/7. 1929, ausg. 18/10. 1932.) NOUV.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Briz, Herstellung von Monoäthyläthern des Protocatechualdehyds in weiterer Ausbildung der durch D. R. P. 505 404 (s. u.) u. Zusatzpatente geschützten Verff., 1. dad. gek., daß man das durch Behandeln von Safrol u. Isosafrol mit alkoh. Alkali oder mit einer alkoh. Lsg. von Alkalialkoholat erhaltliche Rk.-Prod. mit äthylierenden Mitteln behandelt, worauf man das entsprechende Gemisch der Alkoxyäthyläther mit Säuren erwärmt, alsdann in bekannter Weise zu Aldehyden oxydiert u. schließlich diese mittels Alkalicarbonat voneinander trennt. — 2. dad. gek., daß man zwecks alleiniger Gewinnung von 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxybenzol bzw. des m-Äthyläthers des Protocatechualdehyds das nach 1. entstehende Gemisch der Propenylbrenzcatechinmonoäthyläther durch Ausfrieren in 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxybenzol u. in ein im wesentlichen aus den Isomeren bestehendes Prod. zerlegt, aus dem man durch Acidulieren u. Verseifen der gereinigten Acidylverb. 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxybenzol gewinnt, wogegen man das 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxybenzol durch Behandlung mit äthylierenden Mitteln in den Diäthyläther überführt, diesen in der Wärme mit Alkali spaltet u. das so erhaltene Gemisch erneut dem Verf. unterwirft. — 3. dad. gek., daß man nach dem Ausfrieren der Hauptmenge des 1-Propenyl-3-oxy-

4-Äthoxybenzols die in der Lauge befindlichen Propenylbrenzcatechinmonoäther in die Alkalisalze überführt u. ihnen auf diese Weise das schwerer l. Alkalisalz des aus ihm durch Säuren abscheidbaren 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxybenzols entzieht. — 4. dad. gek., daß man das nach Abtrennung des Na-Salzes des 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxybenzols gemäß 3 verbleibende Gemisch von Propenylbrenzcatechinmonoäthyläthern auf übliche Weise äthyliert, worauf man aus dem nach deren Erhitzen mit alkoh. Alkali u. darauffolgendem Ansäuern sich bildenden Prod. nach dem Verf. gemäß 3 wiederum 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxybenzol, 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxybenzol u. das dem Verf. erneut zuzuführende Gemisch abscheidet. — 5. dad. gek., daß man bei Durchführung der Äthylierung in wss. Medium als Ausgangsmaterial direkt die nach Abscheidung des Na-Salzes des 1-Propenyl-3-äthoxy-4-oxybenzols entstehende Lsg. der Na-Salze anwendet. — 6. dad. gek., daß man zwecks alleiniger Gewinnung von 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxybenzol bzw. des p-Äthyläthers des Protocatechualdehyds aus dem nach 1 entstehenden Gemisch in Anschluß an die durch Ausfrieren erzielte Abscheidung des 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxybenzols an Stelle desselben das im wesentlichen aus den Isomeren bestehende Prod. gemäß 2 über den Diäthyläther in ein erneut in den Arbeitsprozeß zurückzuführendes Gemisch der beiden Monoäthyläther überführt. (D. R. P. 562 007 Kl. 12o vom 25/1. 1927, ausg. 20/10. 1932. Zus. zu D. R. P. 505 404; C. 1930. II. 2305.) R. HERBST.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung von m-Alkyläthern des Protocatechualdehyds*, dad. gek., daß man das durch Dest. des Holzes von Daerydium Franklinii gewonnene Öl bei erhöhter Temp. mit Alkalien oder alkoh. Alkali bzw. Alkoholen behandelt, worauf man das entstehende Rk.-Prod. gemäß den Patenten 505 404 (C. 1930. II. 2305), 545 913 (C. 1932. I. 3226), 547 026 (C. 1932. I. 3226), 557 547 (C. 1932. II. 4392) u. 561 519 (C. 1932. II. 3962) in die m-Alkyläther des Protocatechualdehyds überführt. — Z. B. werden 300 g des obigen Öles mit 300 g NaOH u. 300 ccm Methanol 24 Stdn. im Rührautoklaven auf 130—140° erhitzt. Darauf wird in 2 l W. gel. u. die Lsg. angesäuert. Das in Freiheit gesetzte Öl wird mit Bzl. extrahiert u. schließlich durch Dest. isoliert; Kp.₁₄ 145—155°; Ausbeute 200—220 g; es erstarrt zu einer halbweichen Masse u. stellt im wesentlichen ein aus *Isoeugenol* u. *Isochavibetol* bestehendes Gemenge dar. (D. R. P. 563 126 Kl. 12o vom 15/4. 1928, ausg. 2/11. 1932.) R. HERBST.

J. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung aromatischer Oxyaldehyde*, 1. dad. gek., daß man Verbb. der Formel $R\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}\cdot\text{NHR}_1$ (R u. R₁ = beliebige aromat. Reste) in Ggw. von überschüssigem Alkali bei höherer Temp. mit aromat. Nitroverbb., welche zweckmäßig in großem Überschuß angewandt werden, behandelt. — 2. dad. gek., daß man die Oxydation mit Hilfe der Verb. R₁NO₂ durchführt. — Die Rk. geht bei Temp. über 100° vor sich, wobei die durch Oxydation entstehende Benzylidenverb. unter Einw. des h. Alkalis zugleich fast völlig in Aldehyd u. Amin aufgespalten wird; der restliche Teil der Benzylidenverb. wird bei der Aufarbeitung zerlegt. — Beispielsweise wird das aus 35 g Anhydroformaldehydanilin u. 41 g Guajacol hergestellte Kondensationsprod. in 100 ccm Nitrobenzol gel. Diese Lsg. wird mit einer konz. Lsg. von 45 g NaOH bei 120—130° zu 100 g Nitrobenzol getropft. Darauf wird das Rk.-Gemisch mit W. verrührt, die Nitrobenzolschicht abgetrennt u. werden mittels W.-Dampf der verbliebene Nitrobenzolrest u. die Red.-Prodd. des Nitrobenzols mit W.-Dampf abgetrieben. Nach dem Ansäuern der wss. Lsg. werden die Aldehyde mit Bzl. extrahiert u. aus der Bzl.-Lsg. über die Bisulfitverb. isoliert. An dest. Rk.-Prodd. werden schließlich 18 g *o-Vanillin* u. 2 g *Vanillin* erhalten, während 15 g Guajacol aus der obigen Bzl.-Lsg. zurückgewonnen werden. In entsprechender Weise wird verfahren bei Verwendung des Kondensationsprod. aus Anhydroformaldehyd-o-toluidin u. Guajacol oder des Kondensationsprod. aus Anhydroformaldehyd-p-phenetidin u. Guajacol. Aus p-Oxybenzylanilin wird nach dem Verf. *p-Oxybenzaldehyd* erzeugt. (D. R. P. 563 128 Kl. 12o vom 31/3. 1929, ausg. 2/11. 1932.) R. HERBST.

Dow Chemical Comp., Midland, Michigan, V. St. A., übert. von: Edgar C. Britton, Midland, *Verfahren zur Herstellung von Benzoesäure*. Toluol wird bis zu Benzotrichlorid chloriert u. durch fraktionierte Dest. weitgehend von Nebenprodd. befreit. Durch Verseifung mit bestimmten Mengen W. bei über 90° u. in Ggw. geringer Mengen FeCl₃ wird zunächst *Benzoylchlorid* gebildet, das nach sorgfältiger fraktionierter Dest. weiter mit kochendem W., dem gegebenenfalls Alkali, Alkalicarbonat oder Erd-

alkalicarbonat zugefügt ist, zu Benzoesäure verseift wird. Auf die angegebene Weise wird halogenfreie Benzoesäure erhalten. (A. P. 1 878 462 vom 30/10. 1926, ausg. 20/9. 1932.) DONAT.

Dow Chemical Comp., Midland, Michigan, V. St. A., übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, *Verfahren zur Herstellung halogenierter Benzoesäurederivate*. Die im vorst. Ref. beschriebene Arbeitsweise wird auf Kernsubstitutionsprodd. der Benzoesäure, besonders halogenhaltige, übertragen. Durch die zweimalige fraktionierte Dest. enthält das Endprod. nicht mehr Halogen als im Ausgangsmaterial vorhanden war. Z. B. wird eine Mischung aus *o*- u. *p*-Chlortoluol als Ausgangsstoff verwendet u. das erhaltene Gemisch aus *o*- u. *p*-Chlorbenzoesäure durch Extraktion mit h. W. u. Krytallisation getrennt. (A. P. 1 878 463 vom 6/4. 1929, ausg. 20/9. 1932.) DONAT.

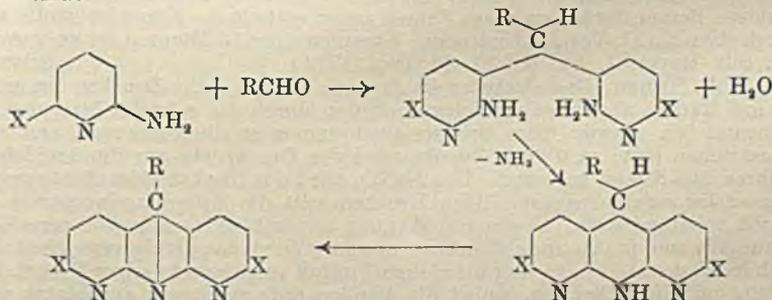
Dow Chemical Comp., übert. von: **Lindley E. Mills**, Midland, Michigan, V. St. A., *Verfahren zur Trennung von Halogenbenzoesäuren*. *o*- u. *p*-Chlor- bzw. -Brombenzoesäuregemische, wie sie z. B. beim Hydrolysieren entsprechender, durch Halogenierung von Toluol erhaltlicher Benzotrihalogenidgemische anfallen, werden in Ggw. eines Cu-Katalysators bei 75—150° mit NH₃ oder primären aliphat. Aminen behandelt. Während die *p*-Verb. unverändert bleibt, wird bei der *o*-Verb. das Halogen gegen NH₂ oder NHR ausgetauscht. Die *Anthranilsäure* oder ihr N-Alkylderiv. wird zweckmäßig als Zn-Salz isoliert. 2 Beispiele erläutern die Trennung entsprechender Chlorbenzoesäuregemische. (A. P. 1 882 335 vom 17/12. 1929, ausg. 11/10. 1932.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Oxyketonen*. Aliphat. oder cycloaliphat. Ketone werden in neutralen oder wss.-alkoh. Medien mit Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen in Abwesenheit von Kondensationsmitteln bei Temp. von 50—200°, vorzugsweise 100—150° zur Rk. gebracht.

Z. B. werden 2 kg Cyclohexanon u. 4 kg 30%ig. wss. Formaldehydsg. 24 Stdn. auf 120° erhitzt. Es werden 2,2 kg einer zähen, steifen, in A. l. M. erhalten, die wahrscheinlich der Verb. nebensteh. Formel entspricht. In entsprechender Weise wird aus Aceton u. Formaldehyd monomolekulares *unsymm. Dimethylolaceton*, aus Methyläthylketon u. Formaldehyd *Dimethylolmethyläthylketon* erzeugt. An Stelle des Formaldehyds können Paraformaldehyd oder Trioxymethylen verwendet werden. (E. P. 381 686 vom 5/9. 1931, ausg. 3/11. 1932.) R. HERBST.

Dow Chemical Co., übert. von: **William H. Williams**, Midland, V. St. A., *Hydrate von Alkalisalzen der Oxydiphenyle*. Oxydiphenyle werden mit der berechneten Menge Alkalihydroxyd u. W. bei 30—60° vereinigt. Man erhält z. B. folgende Verb.: *K-Salz von o-Oxydiphenyl + 1 H₂O* (F. 87°), *+ 2 H₂O* (F. 46,5°), *von m-Oxydiphenyl + 1 H₂O* (F. 39°), *+ 2 H₂O* (F. 36°); *Na-Salz von o-Oxydiphenyl + 3 H₂O* (F. 78°) u. *von m-Oxydiphenyl + 3 H₂O* (F. 104°). (A. P. 1 878 082 vom 17/12. 1930, ausg. 20/9. 1932.) NOUVEL.

Schering-Kahlbaum A.-G. (Erfinder: **Walter Schoeller** und **Otto von Schick**), Berlin, *Darstellung von Kondensationsprodukten aus 2,6-Diaminopyridin (I) bzw. seinen Abkömmlingen*, dad. gek., daß man aliphat. Aldehyde u. HCOOH im Überschuß, vorzugsweise bei höheren Temp., auf I bzw. seine Abkömmlinge einwirken läßt. — Nach dem Schema:



entstehen hierbei Verb., die als *Anthyridine* bezeichnet werden. — Man kocht z. B. I mit HCHO (35%ig. Lsg.) u. HCOOH (80%ig) 12 Stdn., wobei eine Verb. vom Zers.-Punkt 250° entsteht, gelb gefärbt, l. in k., besser in w. W. u. A. mit grüner Fluorescenz.

— Aus *Monoacetyl-2,6-diaminopyridin* u. *Acetaldehyd* erhält man eine Verb. mit gleichen Eigg. (D. R. P. 563 132 Kl. 12p vom 14/5. 1931, ausg. 2/11. 1932.) ALTPETER.

Dow Chemical Co., übert. von: Robert F. Marschner und Wesley C. Stoesser, Midland, V. St. A., *Herstellung von Bisdiphenyloxyd*. Man erhitzt 1 Mol. des Na-Salzes von *p-Oxydiphenyl* mit 1,75 Moll. *p-Bromdiphenyl* in Ggw. von 0,1 Mol. Cu $\frac{1}{2}$ Stde. auf 310°. Nach dem Erkalten behandelt man mit NaOH, wäscht den Rückstand mit W., trocknet u. dest. im Vakuum. Man erhält *Bis-p-diphenyloxyd* in 85% Ausbeute, das aus Chlorbenzol in Blättchen kristallisiert (F. 199—200°, Kp. 463 bis 465°). Aus *o-Oxydiphenyl* u. *o-Chlordiphenyl* entsteht *Bis-o-diphenyloxyd* (F. aus Eg. 117—118°, Kp. 414—416°). Aus *o-Oxydiphenyl* u. *p-Bromdiphenyl* erhält man *o-Diphenyl-p-diphenyloxyd* (F. 98—100°, Kp. 444—446°). Die Prodd. sind farblos, unl. in W., l. in Chlorbenzol u. Eg. u. dienen zur Herst. von *Farbstoffen* u. *Arzneimitteln*. (A. P. 1 882 368 vom 22/3. 1930, ausg. 11/10. 1932.) NOUVEL.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

Gustaf Hammar, *Lichtechtheit von mit Pflanzenfarbstoffen gefärbter Wolle*. Von KÖHLER ausgeführte Vergleichsprüfungen mit Anilinfarben zeigten geringere Lichtechtheit der geprüften Pflanzenfarbstoffe. Tabelle im Original. (Färgeritekn. 8. 217 bis 220. 15. Okt. 1932. Stockholm, Staatl. Prüfungsanstalt.) E. MAYER.

W. T. Whitman, *Weißätzen mit Hydrosulfit auf Seide*. Einzelheiten über die Auswahl der Verdickungsmittel, Ansetzen der Ätzpasten, Nachbehandeln. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 597—600. 614. 10/10. 1932.) SÜVERN.

—, *Igepon und seine Anwendung in der Kleiderfärberei*. Allgemeine Übersicht. (Färgeritekn. 8. 226—27. 15. Okt. 1932.) E. MAYER.

Ross M. Stribling, *Das Färben von Kunstseidesträngen mit direkten Farbstoffen*. Vf. behandelt folgende Fragen: Art u. Beschaffenheit der Stränge, W.-Verhältnisse, Färbemaschine oder Kufe, Auswahl der Farbstoffe u. Färbeweise. Vf. erwähnt zuerst, daß man heute viel längere Stränge zu färben vermöge als früher u. betont dann, daß die Stränge sorgfältig von in W. unl. Schichten zu befreien sind. Weiches W. ist unentbehrlich. Vf. gibt den Färbemaschinen den Vorzug vor der Kufe u. beschreibt mehrere Modelle von SMITH-DRUM & COMPANY u. von A. W. BUHLMANN. Zur Einteilung der Farbstoffe gibt Vf. folgendes Schema: A. Färben in 10 Min. bei 60—65° ebenso tief wie in 60 Min. B. Färben mit steigender Zeit immer tiefer. C. Färben bei u. unter 71° tiefer als bei höherer Temp. D. Färben am tiefsten über 71°. E. Färben unter günstigsten Bedingungen vollkommen egal. F. Unegal, aber unter gewissen Umständen brauchbar. G. Unrettbar unegal. Brauchbar sind Farbstoffe der Gruppen A, C u. E. Hinsichtlich der Färbeweise gibt Vf. eine Reihe von Ratschlägen, wobei er rät, mit niedrigerer Temp. zu beginnen u. sie allmählich zu steigern; die weit verbreitete Färbeweise mit hoher Anfangstemp. gibt nach Vf. leicht unegalen Grund. (Rayon synthet. Yarn J. 13. Nr. 10. 34—39. 47. Okt. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Bedrucken von Kunstseidegeweben*. Um das Quellen der Kunstseide zu verhindern u. um scharfe Drucke zu erzielen, wird das Pflatschen mit Al-Acetatlg. empfohlen. Diese darf freie C₂H₄O₂ nicht enthalten. Gut gekochte Stärke- u. Gummi-verdickungen verstärken den Faden. Zweckmäßig ist der Zusatz hygroskop. Mittel. Verwendete Beizen dürfen anorgan. Säuren nicht enthalten. Küpenfarbstoffe werden nur nach dem K₂CO₃-Verf. aufgedruckt. Dämpfen über 10 Minuten ist zu vermeiden. (Amer. Silk Rayon J. 51. Nr. 10. 32. Okt. 1932.) SÜVERN.

W. F. A. Ermen, *Besonderheiten im Baumwolldruck*. Beim Drucken der unl. Azofarben auf Baumwolle entstehen Schwierigkeiten durch die schnelle Zers. der Diazokomponente. Vf. umgeht diese Schwierigkeit, indem er die Diazoverb. erst auf der Faser entstehen läßt; zu diesem Zwecke wird der Druckpaste nur die Amidobase, in Form ihres HCl-Salzes, zugesetzt. Das NaNO₂ wird der Naphtholklotzflotte zugesetzt, mit der es keinesfalls reagiert. Beim Drucken tritt die Kupplung langsamer als n., aber doch vollständig ein. Dieses von HALLER angegebene Verf. bedarf verschiedener Ergänzungen, um prakt. durchführbar zu sein. Wird das fertig entwickelte Stück sogleich in W. gewaschen, so tritt unter dem Einfluß von überschüssiger Base u. NaNO₂ Kupplung mit Naphthol ein, wobei die Weißen aufs schwerste angeblutet werden. Waschen in h. W. gab Besserung, ebenso ein Bad in Bisulfit, doch wurde durch das saure Bisulfit das Na-Naphtholat des Grundes zersetzt, u. man erhielt keinen reinen Grund, wenn nicht mit h. NaOH-Lsg. nachgewaschen wurde. Diese Behandlung wird

indessen nicht von allen Azofarbstoffen vertragen. Als wirksam erwies sich nur Waschen des Stückes in k. verd. NaOH-Lsg., Spülen in W. u. zum Schluß h. Seifen. So wird die freie Säure des Druckmusters abgebunden u. der größte Teil des Na-Naphtholats des Grundes ausgewaschen. Zum Schluß erwähnt Vf. *Colloresin D. K.* für den Küpendruck. (Chem. Age, London 27. 420. 29/10. 1932.) FRIEDEMANN.

G. Heller, *Die Alkaliechtheit der Patentblaufarbstoffe*. Vf. führt die Alkaliechtheit des Patentblaus darauf zurück, daß die OH-Gruppe in diesem Farbstoff aus ster. Gründen nicht mehr wie in anderen Triphenylmethanfarbstoffen von N an C wandern kann; offenbar lenkt die in o- zum Methan-C stehende, stark raumerfüllende Sulfogruppe die Phenylreste soweit ab, daß für diese Wanderung kein Platz mehr bleibt. (Chem.-Ztg. 56. 902—03. 12/11. 1932. Leipzig.) OSTERTAG.

—, *Was wissen wir vom Wau?* Der Wau, ein alter, gelber Farbstoff wird aus Stengeln u. Blättern von *Reseda luteola L.* gewonnen; er gibt mit Alaunbeize auf Baumwolle, Wolle u. Seide eine mäßig echte, lebhaft gelbe Farbe. Das färbende Prinzip ist das *Luteolin*. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 10. 751—53. Sept. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Erläuterung der Tabelle zur Kennzeichnung von Färbungen*. Erklärung der Tabelle von ZÄNKER u. RETTBERG (vgl. C. 1932. II. 928), in der Proben zur Erkennung der verschiedenen Farbstoffklassen auf der Faser angegeben waren. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 10. 757—61. Sept. 1932.) FRIEDEMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Textilindustriehilfsmitteln* durch Einw. von Chlorameisensäureestern aliph. oder cycloaliph. Alkohole auf aliph. Aminosäuren. — Man läßt z. B. zu einer wss. Lsg. des *Na-Salzes* des Glykokolls bei 20—30° ein Gemisch der *Chlorameisensäureester* des *n-Nonyl-, n-Decyl-* u. *n-Undecylalkohols* hinzu, wobei ein *Urethangemisch* entsteht, das zum Einweichen von Kunstseide oder Leder geeignet ist. — Ebenso kann man die *Chlorameisensäureester* des *1,3-Butylenglykols*, des *Octadecandiol*s, des *Cyclohexanol*s, des *Octadecylalkohols*, ferner ebenso *N-Methyltaurin*, *N-Butylaminomethansulfonsäure*, *Oxyäthylglykokoll*, $\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COONa}$, *N-Oxyäthyltaurin* umsetzen. (F. P. 731 405 vom 15/2. 1932, ausg. 2/9. 1932. D. Prior. 16/2. 1931.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Hilfsmitteln für die Textilbehandlung und Dispergiermitteln*, dad. gek., daß man mindestens eine OH- oder COOH- oder wie COOH reagierende Gruppe enthaltende, in W. unl. organ. Verb., ausgenommen wasserunl. Kohlehydrate, mit *Polyäthylenglykolen*, die mindestens 4-O-C₂H₄-Gruppen enthalten, oder deren Monoestern u. Monoäthern verestert oder veräthert. — Beispiele: 1. 200 Teile eines durch katalyt. Hydrierung von Fetten oder Ölen bei 250—300° erhaltenen Alkoholgemisches werden mit 400 Teilen *Äthylenoxyd* im Autoklaven auf 180° erhitzt. Der entstandene Äther dient als *Netz-, Wasch- u. Emulgiermittel* zur Wollbehandlung. Durch Einführung von SO₃H-Gruppen wird seine Netzfähigkeit noch erhöht. 2. 3 Teile des durch Erhitzen von 1,06 kg *Diäthylenglykol* mit 8,8 kg *Äthylenoxyd* auf 150° im Autoklaven bis zum Verschwinden des anfänglich 10 at betragenden Druckes erhältlichen Kondensationsprod. werden mit 1 Teil Öl- oder Ricinolsäure auf 130° erhitzt. Der entstandene, in W. l. Ester bildet mit mehrwertigen Metallen l. Salze u. besitzt ein gutes *Schaum-, Wasch-, Netz- u. Emulgiervermögen*. Er wird zusammen mit *Enzymen* zum Schlichten verwendet. 3. 100 Teile des durch Erhitzen von 10 Moll. *Äthylenoxyd* mit 1 Mol. *Diäthylenglykolmonoäthyläther* wie in Beispiel 2 erhaltenen Äthers werden mit 30 Teilen *Palmitinsäure* 12 Stdn. auf 150° erhitzt. Der entstandene Ester hat Salbenkonsistenz u. ist fett- u. wasserlöslich. Er kann zum Emulgieren von *Japanwachs* u. zusammen mit Säuren zum Behandeln von *Acetatseide* verwendet werden. — Weitere 36 Beispiele erläutern das Verf. — Die Prodd. sind beim *Färben u. Drucken, Carbonisieren, Mercerisieren, Beuchen, Polieren* in der Textil-, Leder-, Papier- u. wachsverarbeitenden Industrie verwendbar u. werden in Konz. von 0,05—10 g pro l angewendet. Besonders geeignet sind sie als *Netz- u. Dispergiermittel* in der Küpenfärberei u. bei der Herst. von unl. *Azofarbstoffen* auf der Faser. (E. P. 380 431 vom 10/4. 1931, ausg. 13/10. 1932.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Schwefelsäureestern hochmolekularer Alkohole*. Hierzu vgl. auch E. P. 365468; C. 1932. I. 3116 u. F. P. 717685; C. 1932. II. 1700. Nachzutragen ist folgendes: Aus *Pyridinschwefelsäureanhydrid* u. *Olein- oder Stearinalkohol* in Pyridin erhält man bei 30—45° die entsprechenden *Ester*, die sich in die *Na-Estersalze* umwandeln lassen.

Die Ester sind in W. unter Bldg. stark schäumender Lsgg. ll. (Schwz. PP. 156 307, 156 308 vom 29/5. 1931, ausg. 1/10. 1932. Zuss. zu Schwz. P. 149 091; C. 1932. I. 3501.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Netz- usw. Mittel*. Man läßt auf Schwefelsäureester von Oxyalkylaminen, die am N noch freie H-Atome haben, Säurechloride oder Ester von Chlorcarbonsäuren wirken. — Z. B. wird *Monoäthanolaminschwefelsäureester* (I) in W. mit NaOH verrührt u. mit *Stearinsäurechlorid* umgesetzt, wobei eine Verb. der Zus. $C_{17}H_{35}CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OSO_3Na$ entsteht. — Aus *Butylaminoäthanolchwefelsäureester* u. *Cocosfellsäurechloriden* läßt sich ein in W. gut l. u. bei saurer u. alkal. Rk. brauchbares Prod. herstellen. — *Aminoisobutanolschwefelsäureester* liefert mit *Chlorkohlensäurebutylester* die Verb. $C_8H_9OCO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OSO_3Na$. — Weiter lassen sich einsetzen: I mit *Ölsäurechlorid*. — *Oxyäthyläthylendiaminschwefelsäureester*, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OSO_3H$, mit *Cocosfellsäurechloriden*. (F. P. 731 451 vom 16/2. 1932, ausg. 3/9. 1932. D. Prior. 18/2. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ferdinand Münz** und **Karl Keller**, Frankfurt a. M.-Fechenheim, und **Fritz Günther**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Netzmitteln* aus dialkylierten Naphthalinsulfonsäuren u. Salzen quartärer Ammoniumbasen. Hierzu vgl. das Ref. über Schwz. P. 141 852 (C. 1931. I. 1017). Nachzutragen ist, daß auch *Diisopropyl-naphthalinsulfonsäuren* als Ausgangsstoffe verwendet werden können. (A. P. 1 867 022 vom 11/12. 1928, ausg. 12/7. 1932. D. Prior. 15/12. 1927.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Emulgier-, Dispergier-, Imprägnier- und Bindemittel*, bestehend aus in W. l. *Polymerisationsprodd.* von *Carbonsäuren*, deren Salzen u. *Derivv.* für sich oder in Verb. mit anderen polymerisierbaren Verbbl., z. B. aus dem Na-Salz der polymerisierten *Acrylsäure*, dem durch unvollständiges Verseifen von polymerisiertem *Acrylsäurenitril* erhaltlichen Prodd., den *Polymerisationsprodd.* aus Gemischen von *Acrylsäure* u. *Styrol* oder *Vinylester* bzw. *Maleinsäureanhydrid* u. *Styrol*. Auch das durch Verseifen von polymerisiertem *Acrylsäurenitril* mit NH_3 unter Druck erhaltliche Prod. ist geeignet. Die Mittel werden, gegebenenfalls zusammen mit Stärke, Dextrin, Netzmitteln in der Textilindustrie, z. B. zum *Färben* u. *Drucken*, beim *Appretieren*, zur Herst. von *Überzügen* u. *Anstrichfarben*, von hitzebeständigen *Emulsionen* für *Desinfektion* u. *Schädlingbekämpfung*, von beständigen *Kautschukkonzentraten*, als *Trockenbindemittel* verwendet. (F. P. 718 277 vom 1/6. 1931, ausg. 21/1. 1932. D. Prior. 14/6. u. 3/7. 1930.)

SCHMALZ.

Henry Dreyfus, England, *Präparate zur Herstellung von Färbereieffekten auf Geweben, Fäden oder Filmen aus Celluloseestern und -äthern, insbesondere Acetatseide oder diese enthaltenden Mischgeweben*, bestehend aus Lsgg., Dispersionen oder Pasten, die ein in W. unl. Verdickungsmittel, ein Weichmachungs- bzw. Lösungsm. für dieses, welches die Acetatseide nicht löst, ein Lösungsm. für die Acetatseide u. die zur Herst. der Effekte dienende Substanz enthalten. Diese Substanz kann aus Acetatseidefarbstoffen, Mineralfarben, *Metallpulver*, *Fischsilber* bestehen. Geeignete Verdickungsmittel sind *Nitrocellulose*, *Celluloseäther*. Geeignete Weichmachungs- u. Lösungsmm. für diese sind *Campher*, *Triaryolphosphate*, *Dibutyltartrat*, *Diäthylphthalat*, *Triacelin*, *Xyloisolsäuremelkylamid* oder Gemische dieser Stoffe. Als Lösungsmm. für die Acetatseide können z. B. *Methyläthylketon*, *Aceton*, *Rhodamide*, *Äthylactat* u. *Trichloräthylbenzol* verwendet werden. — Beispiel: 1–2% feingemalenes trockenes *1-Amino-4-oxyanthrachinon* werden in eine Lsg. aus 100 g Nitrocellulose, 40–50 g Campher, 200 cm *Xyloisolsäuremelkylamid*, 300 cm Aceton u. bzw. oder *Methyläthylketon*, 1300 cm Spiritus u. 1800 cm Propyl- oder Butylacetat eingetragen u. die Lsg. durch Filtrieren von groben Farbstoffteilen befreit. — Die Präparate können aus Bädern, durch Bedrucken, mittels Schablonen ganz oder teilweise auf das Material aufgebracht werden, das vor oder nach dem Aufbringen des färbenden Präparats gefärbt, glänzend gemacht oder mattiert werden kann. (F. P. 718 019 vom 1/6. 1931, ausg. 18/1. 1932. E. Prior. 8/8. 1930.)

SCHMEDES.

George Réginald Hudson, London, *Verfahren zum Färben, Bedrucken und Bemustern von Geweben*, dad. gek., daß das zu behandelnde Gewebe zusammen mit einer feuchten Leitbahn durch gegeneinandergepreßte Rollenpaare geführt wird, von denen je eine Rolle einen oder mehrere Stempel enthält, durch welche die Färbung oder das Muster auf das Gewebe aufgebracht wird, während die gegenüberstehende Rolle geheizt ist, so daß Färbung u. Fixierung durch den entwickelten Dampf gleichzeitig

erfolgen. Das Dämpfen kann auch gleich nach dem Drucken erfolgen. Die Vorr. ist durch Zeichnung erläutert. (E. P. 363 358 vom 11/9. 1930, ausg. 14/1. 1932.) SCHMED.

George Réginald Hudson, London, *Verfahren zum Färben, Bedrucken und Bemustern von Geweben*, dad. gek., daß man beim Verf. des E. P. 363358 an Stelle der Rollen Platten verwendet. (E. P. 363 359 vom 11/9. 1930, ausg. 14/1. 1932.) SCHMED.

Hans Theodor Bucherer, München, *Verfahren zum Färben von tierischen Fasern mit Beizenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die vorgebeizte Faser mit Beizenfarbstoffen in ammoniakal. oder ammoncarbonathaltigem Bade ohne Mitverwendung von Red.-Mitteln färbt, bis die Bldg. der komplexen Metallverb. auf der Faser beendet ist. (E. P. 367 054 vom 21/11. 1930, ausg. 10/3. 1932. D. Prior. 21/11. 1929.) SCHMEDES.

Dyanese Ltd., Blackpool, England, *Präparat zum Färben von Acetatseide*. Man suspendiert einen feinverteilten unl. Farbstoff in einer festen, wasserl. Mischung, bestehend aus Dextrin u. Glycerin. (Belg. P. 365 049 vom 4/11. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1930.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Drucken mit indigoiden Küpenfarbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Küpenfarbstoffpräparaten, die dadurch hergestellt sind, daß man den Küpenfarbstoffen in einer geeigneten Phase ihrer chem. Herst. ein Salz, Oxyd oder Hydroxyd eines Schwermetalles zusetzt. (F. P. 39 799 vom 21/2. 1931, ausg. 12/3. 1932. D. Prior. 22/2. 1930. Zus. zu F. P. 702 019; C. 1931. II. 3161.) SCHMEDES.

Durand u. Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verfahren zum Bedrucken von Celluloseestern*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die Harnstoff enthalten. (E. P. 368 240 vom 28/8. 1930, ausg. 31/3. 1932. D. Prior. 30/8. 1929.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffpräparate für den Baumwolldruck*, gekennzeichnet durch einen Geh. an Glycerin u. einem hygroskop. Mittel. Es werden verwendet die Alkalisalze der Carbonsäuren u. Oxycarbonsäuren des Benzols u. seiner Homologen, wie *Benzoessäure*, *Salicylsäure*, *Cresotinsäure* oder *o-Toluylsäure*. Durch Zusatz von Soda, einem geeigneten Reduktionsmittel u. Verdickungsmittel erhält man Druckpasten, die im Baumwolldruck farbstarke Drucke ergeben. An Stelle von Glycerin kann auch ein anderer ähnlicher, wasserlöslicher Alkohol verwendet werden. (E. P. 343 597 vom 21/8. 1929, ausg. 19/3. 1931.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffpräparate für den Zeugdruck*, gek. durch einen Geh. an Alkalisalzen von Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren der Naphthalinreihe u. Glycerin. Als Carbonsäuren sind genannt die *α-Naphthoesäure*, die *1,2-* u. *2,3-Oxynaphthalincarbonsäure* u. *Naphthalindicarbonsäure*. Das Glycerin kann durch einen anderen ähnlichen wasserlösl. A. ersetzt werden. (E. P. 371 826 vom 26/1. 1931, ausg. 26/5. 1932. Zus. zu E. P. 343 597; vgl. vorst. Ref.) SCHMEDES.

British Celanese Ltd., London, und **Georg Holland Ellis**, Spondon b. Derby, England, *Verfahren zum Atzen von Färbungen, insbesondere auf Acetatseide*, dad. gek., daß man das Gewebe in üblicher Weise mit Ätz- oder Buntätzpasten bedruckt oder behandelt, u. vor dem Dämpfen bzw. nach kurzem Dämpfen mit Mitteln behandelt, welche die weitere Einw. des überschüss. Ätzmittels aufheben, u. zwar bei Anwendung von Oxydationsätzen mit Red.-Mitteln u. bei Anwendung von Red.-Ätzen mit Oxydationsmitteln. — Man erhält scharf stehende weiße oder gefärbte Muster auf gefärbtem Grunde. (E. P. 369 572 vom 20/12. 1930, ausg. 21/4. 1932.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Halbbare Ätzpaste zum Atzen von Färbungen organischer Farbstoffe*, gek. durch einen Geh. an einer Titanverb. des dreiwertigen Titans. Zweckmäßig verwendet man Komplexverb. der Titansalze, wie $TiCl_3$ oder $Ti_2(SO_4)_3$ mit Alkalisalzen der Ameisensäure, Weinsäure u. Milchsäure. Das Ti^{+++} kann auch in Suspension oder kolloidaler Lsg. in der Paste vorhanden sein. (Schwz. P. 149 672 vom 24/12. 1929, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 9/1. 1929.) SCHMEDES.

Katherine L. Mayehoff, Norwalk, Connecticut, übert. von: **Alexander J. Belokopytoff**, South Norwalk, Connecticut, *Verfahren zur Herstellung von Druckmustern*, dad. gek., daß eine Lsg. von Irish Moos in W. in dünner Schicht auf eine Unterlage aufgespritzt u. die so erhaltliche Unterlage mit einer Farbstofflg. betupft wird, wodurch sich der Farbstoff unregelmäßig in dem Überzuge verteilt. Man erhält so Muster, die durch geeignete mechan. Behandlung während des Verteilungsvorganges in die Form von Blüten-, Blatt- u. Baummustern gebracht werden können u. zum Bedrucken von Textilstoffen verwendet werden. Die Muster sind durch Zeichnungen veranschaulicht. (A. P. 1 853 654 vom 16/1. 1929, ausg. 12/4. 1932.) SCHMEDES.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von diacylierten Diaminen*. Hierzu vgl. E. P. 370820; C. 1932. II. 1526. Nachzutragen ist folgendes: *Prod.* aus 2-Oxy-5-methoxybenzoesäure u. *Dianisidin* hat F. über 250°, zieht aus alkal. Lsg. leicht auf tier. oder pflanzliche Fasern. — *Prod.* aus *p*-Kresotinsäure (I) u. *Benzidin* hat F. 333° (zers.), Krystalle aus Pyridin, — *Prod.* aus I u. *o*-Tolidin hat F. 280—283°, Krystalle aus *Dimethylanilin*. (Schwz. PP. 154 991, 154 992, 154 993 vom 27/9. 1930, ausg. 1/8. 1932. Zuss. zu Schwz. P. 152 875; C. 1932. II. 4493.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farbstoff*. Diazotiertes 2,4-Dinitranilin vereinigt man mit Oxäthyl-*n*-butylanilin. Der Farbstoff färbt Celluloseester u. äther rotviolett; er dient zum Färben von Zapon- u. Spirituslacken. (Schwz. P. 154 708 vom 9/6. 1931, ausg. 1/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 149 405; C. 1932. II. 3628.) FRANZ.

Dow Chemical Co., übert. von: **Ernest F. Grether**, Midland, Michigan, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt Monooxydiphenyl mit Diazoverbb. u. alkylt den erhaltenen Azofarbstoff. Der Farbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure u. *p*-Oxydiphenyl u. darauffolgendem Methylieren mit Methylsulfat färbt Wolle licht- u. waschecht orange; der in analoger Weise aus *o*-Oxydiphenyl hergestellte Farbstoff färbt Wolle ebenfalls orange; die Färbungen sind tiefer als die entsprechenden Färbungen aus den Oxyazofarbstoffen. (A. PP. 1 880 432 u. 1 880 433 vom 5/7. 1928, ausg. 4/10. 1932.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Daniel Zinner**, South Milwaukee, Wisconsin, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt tetrazotiertes 4,4'-Diaminodiphenylmethan mit Pyrazolonderiv. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle licht- u. walkecht grünstichiggelb bis orange u. rot. Als Kupplungskomponente verwendet man 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfo)-phenyl-1-(2'-chlor-5'-sulfo)-phenyl-(1-(4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. An Stelle des 1 Mol. des Pyrazolonderiv. kann man auch Naphthol, Naphtholsulfonsäuren oder Aminonaphtholsulfonsäuren verwenden. (A. P. 1 880 226 vom 11/12. 1930, ausg. 4/10. 1932.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazo- oder Tetrazoverbb. mit Aryliden, die durch Kondensation von aromat. Aminen mit 1 oder 2 NH₂ mit einer Oxycarbonsäure der Benzolreihe, die in *o*-Stellung zum OH kuppelt, erhalten werden können. Die wertvollsten Färbungen erhält man mit den nicht sulfonierten Aminen. Zur Herst. der Arylide verwendet man *p*-Kresotinsäure, *p*-Oxybenzoesäure, 3-Methyl-4-oxybenzoesäure, β -Resorcylsäure, β -Resorcylsäure-4-monomethyläther, Monobrom- β -resorcylsäure. Die Farbstoffe liefern braune bis orange u. gelbe Färbungen. Der Farbstoff 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure \rightarrow *p*-Kresotinsäureanilid färbt Wolle aus saurem Bade braun, durch Nachchromieren werden die Färbungen dunkler. Der Farbstoff *m*-Nitro-*p*-toluidin \rightarrow *p*-Kresotinsäure-*o*-toluidid ist ein rotbraunes Pulver. Man imprägniert Baumwolle mit *Di*-(*p*-kresotinsäure)-*dianisidid* u. entwickelt mit der Lsg. eines Diazopräparates 4-Chlor-2-aminodiphenyläther u. 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure, man erhält sehr reine echte braune Färbungen. Eine Mischung von *Di*-(*p*-kresotinsäure)-*benzidid*, A., Türkischrotöl u. NaOH gießt man nach kurzem Kochen in eine Lsg. von Sulfitecelluloseablage u. NaCl, grundiert mit dieser Mischung Wolle u. entwickelt nach dem Ausringen u. Schleudern mit einer Lsg. 4-Nitro-*o*-phenetidin, man erhält sehr echte dunkelbraune Färbungen. — *Di*-(*p*-kresotinsäure)-*dianisidid* gibt mit diazotiertem 2,5-Dichloranilin braune, 1-Amino-2-nitro-4-methyl-5-benzoylaminobenzol rötlich dunkelbraune, 4-Chlor-*o*-anisidin khakibraune, 4-Nitro-*o*-anisidin kastanienbraune, *m*-Nitro-*p*-toluidin rötlich dunkelbraune, 4-Chlor-*o*-nitranilin rötlich kastanienbraune, 5-Nitro-*o*-anisidin graubraune, *m*-Nitro-*p*-phenetidin gelbbraune, *m*-Nitro-*p*-anisidin gelbbraune, 1-Amino-2-nitro-4-methoxy-5-benzoylaminobenzol olive, 4-Chlor-4'-amino-3'-nitrodiphenyläther braune, 1-Amino-2-chlor-5-methoxybenzol gelbbraune, 4-Nitro-*o*-phenetidin rötlich braune, 4,5-Dichlor-2-aminodiphenyläther braune, 5-Nitro-*o*-phenetidin, *o*-Nitranilin, 5-Nitro-*o*-toluidin rötlichbraune, 4-Chlor-2-amino-4'-methylidiphenyläther gelbbraune, 4-Aminobenzol-1-azodiphenylamin bordeauxbraune, 1-Amino-2,5-dichlor-4-benzoylaminobenzol gelbbraune, 1-Amino-2-methoxy-5-chlor-4-benzoylaminobenzol khakibraune, 4-Amino-4'-äthoxydiphenylamin rötlichbraune, *Dianisidin* kastanienbraun, *o*-Chloranilin braune, *m*-Nitro-*o*-toluidin rötlichbraune, *p*-Nitranilin braune, 4-Aminoazobenzol braune, 4-Amino-5-methoxyazobenzol rötlichbraune, 4'-Chlor-4-amino-5-methoxyazobenzol kastanienbraune Färbungen. *Di*-(*p*-kresotinsäure)-*benzidid* gibt mit 4-Chlor-2-aminodiphenyläther, 4-Chlor-2-amino-4'-methylidiphenyläther u. 4,4'

Dichlor-2-aminodiphenyläther braune, 4-Aminobenzol-1-azodiphenylamin rotbraune, 1-Amino-2,5-dichlor-4-benzoylaminobenzol gelbbraune, p-Nitranilin braune, o-Nitranilin rötlichbraune, 5-Nitro-o-toluidin rötlichbraune, Dianisidin kastanienbraune, 1-Amino-5-nitro-2,4-dimethylbenzol gelbbraune, 2,5-Dichloranilin braune, 1-Amino-2-nitro-4-methyl-5-benzoylaminobenzol rotbraune, 4-Chlor-4-amino-3'-nitrodiphenyläther rötlich braune, 4-Nitro-o-phenetidin u. 4,5-Dichlor-2-aminodiphenyläther braune, 5-Nitro-o-phenetidin dunkelbraune, 4-Nitro-o-anisidin braune, m-Nitro-p-toluidin rötlich dunkelbraune, 4-Chlor-2-nitranilin braune Färbungen. *Di-(p-kresotinsäure)-o-tolidid* liefert auf Baumwolle mit diazotiertem 4-Chlor-2-amino-4'-methyl-diphenyläther, 4,4'-Dichlor-2-aminodiphenyläther braune, 1-Amino-2,5-dichlor-4-benzoylaminobenzol gelbbraune, 4-Nitro-o-toluidin rötlichbraune, 2,5-Dichloranilin braune, 1-Amino-2-nitro-4-methyl-5-benzoylaminobenzol dunkelbraune, 4,5-Dichlor-2-aminodiphenyläther rötlichbraune, 5-Nitro-o-toluidin braune, 4-Chlor-4'-amino-3'-nitrodiphenyläther rötlichbraune, 4-Nitro-o-anisidin braune, m-Nitro-p-toluidin u. 4-Chlor-2-nitranilin dunkelbraune Färbungen. *Di-(p-kresotinsäure)-dianisidid* liefert mit diazotiertem 4-Chlor-2-amino-4'-chlordiphenyläther gelbbraune, *Di-(2,4-dioxybenzoesäure)-dianisidid* mit diazotiertem 4-Chlor-2-aminodiphenyläther hellbraune, mit 2,5-Dichloranilin braune, *Di-(p-kresotinsäure)-o-tolidid* hellbraune Färbungen. — *Di-(p-kresotinsäure)-p-phenylen-diamid* gibt auf Wolle mit diazotiertem o-Nitranilin braune, mit 2,5-Dichloranilin gelbbraune, *Di-(p-kresotinsäure)-azoxybenzol-m,m'-diamid* u. diazotiertem o-Nitranilin braune, *Di-(p-kresotinsäure)-1,5-naphthalindiamid* tiefbraune Färbungen. Diazotiertes o-Nitranilin liefert auf Wolle mit *Di-(p-oxylbenzoesäure)-benzidid* gelbbraune, *Di-(p-oxylbenzoesäure)-dianisidid* gelbbraune, *Di-(p-kresotinsäure)-3,3'-dichlorbenzidid* braune, dem gemischten Arylid aus 1 Mol. p-Kresotinsäure u. 1 Mol. 2,3-Oxynaphthoesäure u. *Dianisidin* rötlich braune, dem gemischten Arylid aus 1 Mol. p-Kresotinsäure u. 1 Mol. o-Kresotinsäure u. *Benzidin* braune, p-Kresotinsäure-5-chlor-o-tolidid braune, dem Arylid der p-Kresotinsäure u. 2,5,7-Aminonaphtholsulfonsäure, dem Arylid aus p-Kresotinsäure u. Dehydrothiotoluidinsulfonsäure, darstellbar durch Sulfonieren von Dehydrothiotoluidin mit konz. H₂SO₄, braune, mit p-Kresotinsäure- α -naphthalid braune Färbungen. Die Färbungen aus p-Kresotinsäure- α -naphthalid u. diazotiertem 4-Nitro-o-anisidin oder p-Kresotinsäure-p-phenetidid u. diazotiertem 4-Chlor-2-toluidin sind gelbbraun, die aus dem Arylid aus p-Kresotinsäure u. Dehydrotoluidin u. diazotiertem 2,5-Dichloranilin oder m-Chloranilin goldgelb, u. die aus dem Arylid aus p-Kresotinsäure u. 4-Amino-1,2-methylbenzimidazol u. diazotiertem m-Chloranilin rötlich goldbraun. (E. P. 381 767 vom 1/12. 1931, ausg. 3/11. 1932. Schwz. Prior. 1/12. 1930. F. P. 727 003 vom 28/11. 1931, ausg. 11/6. 1932. Schwz. Prior. 1/12. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser. Man bringt auf die Faser eine Mischung aus dem Alkalisalz einer 4-Diazo- oder 4,4'-Tetrazosulfonsäure der Formel



(R = Rest der Naphthalin- oder Benzolreihe, in letzterem Falle kann er eine weitere —N=N—SO₃H-Gruppe enthalten) u. dem Alkalisalz einer OH enthaltenden Kupplungskomponente, wie 2,3-Oxynaphthylarylamide, u. dämpft. — Die in üblicher Weise hergestellte Lsg. der Tetrazoverb. des 4,4'-Diaminodiphenylamins versetzt man mit Na₂SO₃ u. Na₂CO₃ u. vermischt dann mit NaCl, hierbei scheidet sich das Na-Salz der Diphenylamin-4,4'-bisdiazosulfonsäure, kleine braune Kristalle, aus. Zur Herst. von Drucken vermischt man das Salz mit (2-Oxynaphthalin-3-carboylamino)-benzol u. NaOH, nach dem Dämpfen im Mather-Platt, Spülen u. Seifen erhält man blauschwarze Drucke. In ähnlicher Weise verfährt man mit anderen Aminodiphenylaminderiv. u. Kupplungskomponenten. (E. P. 377 207 vom 19/3. 1931, ausg. 18/8. 1932.) FRANZ.

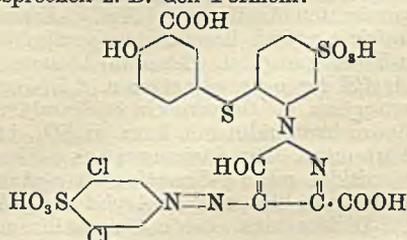
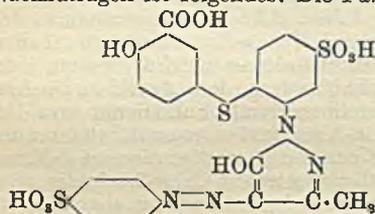
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Daniel Zinner, South Milwaukee, Wisconsin, Herstellung von Disazofarbstoffen. Man vereinigt substituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane mit 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Die Farbstoffe färben Wolle licht- u. walkecht grünstichiggelb bis rötlich orange. Der Farbstoff aus tetrazotiertem 4,4'-Diamino-2,2'-dimethyl-diphenylmethan u. 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon färbt Wolle gelb. Als Diazokomponente kann man ferner verwenden 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-, -2,2'-dichlor-, -2,3,2',3'-tetrachlordiphenylmethan. (A. P. 1 880 225 vom 2/7. 1928, ausg. 4/10. 1932.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Berthold Stein, Mannheim, und Ernst Honold, Frankfurt a. M.-Fechenheim), Herstellung saurer Woll-

farbstoffe der Anthrachinonreihe, dad. gek., daß man 1,4-Diamino-3-halogenanthrachinon-2-mercaptan bzw. deren Salze oder Disulfide mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt u. gegebenenfalls in den erhaltenen 1,4-Diamino-3-halogenanthrachinon-2-sulfonsäuren das in 3-Stellung befindliche Halogenatom gegen einen Aryloxyrest austauscht. — Die Oxydation kann in alkal. oder saurem Medium vorteilhaft mit H₂O₂, Persulfaten, Perboraten oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln ausgeführt werden. Die wss. Lsg. des Na-Salzes des 1,4-Diamino-3-chloranthrachinon-2-mercaptans versetzt man mit H₂O₂, rührt einige Stdn. bei gewöhnlicher Temp. u. salzt das Na-Salz der Sulfosäure aus; das erhaltene Na-Salz der 1,4-Diamino-3-chloranthrachinon-2-sulfonsäure färbt Wolle u. Acetateide blau. Die gleiche Verb. erhält man bei Anwendung von Kaliumpersulfat u. konz. H₂SO₄ als Oxydationsmittel. Die Rk. verläuft in gleicher Weise bei Verwendung eines Schwermetallsalzes, Zinkmercaptid, oder des Disulfids. Beim Kochen des Na-Salzes der 1,4-Diamino-3-chloranthrachinon-2-sulfonsäure in W. mit Soda u. Phenol unter Rückfluß erhält man 1,4-Diamino-3-phenoxyanthrachinon-2-sulfonsäure; verwendet man an Stelle des Phenols p-Kresol, so entsteht ein Wolle marineblau färbender, mit Resorcin ein blauviolett färbender Farbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man bei Verwendung von Guajakol, m-Oxybenzoesäure, Xylenolen, β- u. α-Naphthol usw. Durch eine Nachbehandlung mit sulfonierenden Mitteln erhält man besonders ll. Farbstoffe. (D. R. P. 568 201 Kl. 22 b vom 16/4. 1931, ausg. 2/11. 1932.)

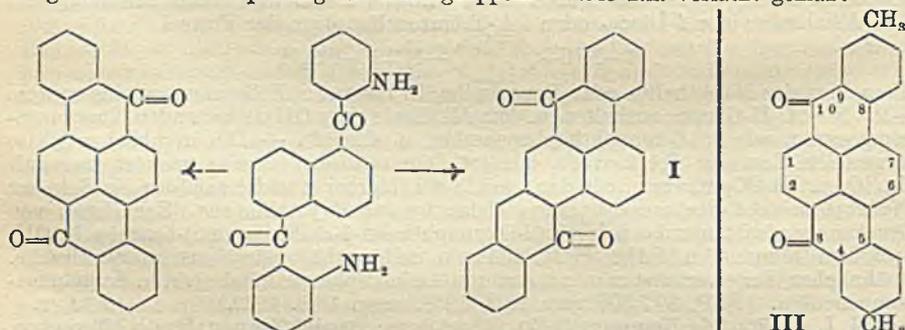
FRANZ.

British Dyestuffs Co. Ltd., übert. von: Mordecai Mendoza, Blackley, England, Herstellung von Pyrazolonverbindungen. (Hierzu vgl. E. P. 272024; C. 1927. II. 2121.) Nachzutragen ist folgendes: Die Farbstoffe entsprechen z. B. den Formeln:



A. P. 1 841 621 vom 2/4. 1927, ausg. 19/1. 1932. E. Prior. 12/5. 1926.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von cyclischen Diketonen durch Tetrazotierung von 1,5- oder 1,4-Di-(o-aminoaryl)-naphthalin u. Ringschluß durch Abspaltung der Diazogruppen. — Die Rk. verläuft gemäß:



Man tetrazotiert z. B. 1,5-Di-(o-aminobenzoyl)-naphthalin (F. 251⁰; aus 1,5-Di-(o-chlorobenzoyl)-naphthalin durch Austausch des Cl) in HCl, engt dann die Tetrazolsg. unter Kochen ein, wobei die neue Verb. erhalten wird; Krystalle aus Nitrobzll., F. 399—401⁰ unter Sublimation, l. in H₂SO₄ mit braungelber Farbe, Zus. I, gibt in alkal. Hydro-sulfit keine Küpe. — Läßt man die vorerwähnte Tetrazolsg. in wss. H₂O₂-Lsg. einlaufen, so bildet sich unter starker N₂-Entw. das 3,4,8,9-Dibenzopyren-5,10-chinon (II) — läßt man in sd. Pb-Acetatlsg. einlaufen, so entsteht ein Gemisch von II u. I. II entsteht auch bei Verwendung von alkoh. Pb-Acetatlsg. oder von Cu-SO₄-Lsg., ferner bei Belichtung der Borfluorwasserstoffsäureverb. der Tetrazoverb. an der Sonne oder mit einer

Quarzlampe. — Aus 1,4-Di-(2-amino-5-methylbenzoyl)-naphthalin wird die Verb. III erhalten, dunkelrote M., l. in H₂SO₄ mit braunroter Färbung, färbt aus gelbroter Küpe mit weinroten Tönen. (E. P. 364 739 vom 5/11. 1930, ausg. 4/2. 1932.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Thioindigo-farbstoffpräparaten*. In einer Kugelmühle wird das nach F. P. 693 904; C. 1931. II. 1500 erhältliche haltbare Red.-Prod. des 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigos mit Glycerin u. Benzidinbenzylsulfanilat, Ferrosulfat, sowie etwas W. verrieben. Man erhält eine rötlich-braune M. — Man kann auch benzylsulfamilsaures Sn verwenden. — Stellt man aus der M. mit Glycerin, Stärke, K₂CO₃, HCHO-Sulfoxylat u. W. eine Druckpaste her, druckt, trocknet u. dämpft im Matherplatt, so erhält man besonders farbkraftige Prodd. — In gleicher Weise kann man die entsprechenden 6,6'-Dibrom- oder 6,5',7'-Trichlorverb. verwenden. (F. P. 727 605 vom 2/12. 1931, ausg. 21/6. 1932. D. Prior. 2/12. 1930.) ALTPETER.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Reinhard Buchwald, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Farblacken*. Man fällt die Leukoverb. eines bas. Farbstoffes der Triphenylmethanreihe, der auch saure Gruppen enthalten kann, mit Lsgg. von anorgan. Komplexberbb. der Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän- oder Phosphorwolframolybdänsäure in Abwesenheit von Oxydationsmitteln in so starker saurer Lsg., daß wenigstens ein Teil der Leukoverb. gel. wird; hierauf oxydiert man den Lack der Leukoverb. zum Lack des entsprechenden Farbstoffes. Zu einer Lsg. des Na-Salzes der Phosphorwolframolybdänsäure in W. gibt man bei 50° unter Rühren die Lsg. der Leukoverb. des Methylgrüns in 10%ig. HCl, hierbei fällt der Lack als blaßgrüner flockiger Nd. aus; die Oxydation zum Farblack erfolgt mit KMnO₄-Lsg. Der in analoger Weise aus der Leukoverb. des Rhodulin 6 G u. dem Na-Salz der Phosphorwolframsäure erhaltene Lack wird mit geringen Mengen des Na-Salzes der Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure dispergiert u. dann mit KMnO₄ u. HCl oxydiert, die Mischung wird kurz aufgekocht u. nach dem Filtrieren gut gewaschen u. getrocknet. In ähnlicher Weise stellt man die Lacke aus Diamantgrün G, Aconolbrillantblau u. Diamantgrün G her. (A. P. 1 880 761 vom 26/8. 1931, ausg. 4/10. 1932. D. Prior. 5/9. 1930.) FRANZ.

N. V. tot Voortzetting der Zaken van Pieter Schoen & Zoon, Zaandam, Holland, *Herstellung von Pigmentfarben auf der Grundlage einer Bitumenemulsion*. In 20 Teile einer Asphaltemulsion wird eine Lsg. von 1 Teil Triäthanolaminolcat in 20 Teilen Bzn. eingeührt u. in die erhaltene homogene Emulsion werden 20 Teile Al-Pulver eingetragen. Das Prod. stellt eine leicht verspritzbare Farbe dar, die als Korrosionsschutz dient. Dazu noch ein weiteres Beispiel. (E. P. 381 286 vom 18/8. 1931, ausg. 27/10. 1932. Holl. Prior. 19/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Druckfarbe*. Ihr fl. Bestandteil ist überwiegend aus Paraffin-KW-Stoffen u. geringen Mengen O-haltiger flüchtiger Stoffe mit C-Ketten aus 3—7 C-Atomen zusammengesetzt. Die Druckfarbe besteht z. B. aus 95 g Bzn. u. 3 g Butanol oder 5 g Dibutyläther oder 5 g Amylacetat. (Schwz. P. 154 514 vom 12/5. 1931, ausg. 1/8. 1932. D. Prior. 2/4. 1931.) GROTE.

Elektrochemische Werke München Akt.-Ges., Höllriegelskreuth, *Verfahren zur Herstellung einer als Anstrich- und Imprägnierungsmittel verwendbaren Dispersion*, dad. gek., daß Paraffin mit so wenig Emulgator in eine kolloide wss. Dispersion übergeführt wird, daß diese für den Gebrauch noch haltbar ist, beim Trocknen aber einen irreversiblen Stoff liefert. Dazu mehrere Unteransprüche. (Vgl. E. P. 355 801; C. 1932. I. 3000.) (Schwz. P. 156 124 vom 20/4. 1931, ausg. 1/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

Frank Henry Garner, Frankreich, *Herstellung einer Überzugspaste oder Anstrichfarbe für Mauerwerk für Dekorationszwecke*, bestehend aus 35% Spanischweiß oder Meudonweiß, 30% Modelliergips, 10% ZnO, 10% Glimmerpulver u. 15% Leimpulver — oder aus 30% Spanischweiß oder Meudonweiß, 28% Modelliergips, 9% gewöhnlichem Gips, 9% Zinkoxyd, 6% Asbestpulver, 8% Glimmerpulver u. 10% Leimpulver. (F. P. 729 676 vom 12/1. 1932, ausg. 29/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

Texas Co., New York, übert. von: Earl W. Gardner und Dudley H. Felder, Jefferson County, V. St. A., *Schutzüberzüge*. Bis zur Leichtfl. erhitzter Petroleumasphalt wird unter ständiger Wärmezufuhr u. Durchrühren mit einem leichter flüchtigen Petroleumdestillat, wie Leuchtöl, kurzfasrigem u. gepulvertem Asbest gemischt u. die Mischungen auf die zu schützenden Gegenstände, Kessel, Röhren u. dgl. aufgebracht. Die Überzüge schützen die Gegenstände gegen Wärmeverluste, Schwankungen der

Außentemp. u. des Wetters, bilden gute Grundlagen für Farbaufstriche u. sind leicht zu handhaben. (A. P. 1 883 683 vom 16/4. 1930, ausg. 18/10. 1932.) KÜHLING.

Fritz Küng-Dalward, Allschwil b. Basel, und **Josef Stampfli**, Kienberg, Schweiz, *Abbeizmittel* für Maler u. verwandte Berufe, bestehend aus einer salbenartigen M., enthaltend 30% Na-Phosphat kryst., 2,5% Soda, 10% Wasserglas, 5% Schmierseife, 2,5% Kieselgur, 1% Reisstärke u. 49% W. (Schwz. P. 155 122 vom 23/7. 1931, ausg. 16/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Hans Koblet und **Karl Koblet**, Winterthur, Schweiz, *Verfahren und Einrichtung zum Entfernen von Ölfarben von Gegenständen*. Das Verf. ist dad. gek., daß mittels li. NaOH die Ölfarben chem. zers. u. aufgeweicht werden, hernach diese zersetzten Farben mittels W. weggespült werden u. in der Folge die anhaftende NaOH mittels essigsäurehaltigem W. neutralisiert wird. Dazu eine Abb. (Schwz. P. 155 551 vom 10/4. 1931, ausg. 1/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

James Henry Abott, England, *Herstellung von Druckfarben* für typograph., lithograph. oder Offsetdruck unter Verwendung von Mineralölen oder/u. pflanzlichen Ölen, z. B. Leinöl, event. unter Zusatz von Bitumen, Teer oder Asphalt u. event. von natürlichem oder künstlichem Harz, z. B. Dammarharz. (F. P. 728 439 vom 18/12. 1931, ausg. 5/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

Karl Hazura, Wien, *Verfahren zur Herstellung des Druckbildes auf Banknoten, Wertpapieren o. dgl.*, welches gegen Fälschung gesichert ist. Gegen photomechan. Fälschung sind schwarze Strichüberdrucke mit aktin. Farben notwendig. Im vorliegenden Falle werden zuerst mehrere Farbendrucke nach beliebiger Technik aufgebracht u. mit einem in Kupferdruck ausgeführten schwarzen Schutzdruck kombiniert. Der Schutzdruck kann auch als Unterdruck aufgebracht werden. (Schwz. P. 154 841 vom 16/6. 1931, ausg. 1/8. 1932. Oe. Prior. 2/8. 1930.) BRAUNS.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

Newport Industries Inc., übert. von: **Anthony F. Oliver** und **Robert C. Palmer**, Pensacola, *Reinigen von Harzen*. Zur Befreiung der natürlichen oder künstlichen Harze, in erster Linie des Kolophoniums, von stark färbenden Eisenverunreinigungen werden die Harze in schmelzflüssigem oder gelöstem Zustand mit 0,05—0,3%₀, in Ausnahmefällen bis 3%₀, fester Oxal- oder (der sich schlechter eignenden) Citronensäure bei mäßiger Wärme behandelt. Dabei werden die vorhandenen Eisenverb. in farblose Salze übergeführt, die entweder (beim Arbeiten im Schmelzfluß) farblos im Harz gelöst bleiben oder (beim Arbeiten in Lsg.) als unl. Bodenkörper sich absetzen. (A. P. 1 881 893 vom 16/12. 1929, ausg. 11/10. 1932.) VAN DER WERT.

Newport Industries Inc., übert. von: **Robert C. Palmer** und **Anthony F. Oliver**, Pensacola, *Herstellung hochschmelzender Harze*. Der F. von beliebigen (auch Gummi-) Harzen, vorzugsweise von Kolophonium, wird durch ein fraktioniertes Abdestillieren am besten im Vakuum der leichter flüchtigen Bestandteile mit einer vorausgehenden Wärmepolymerisation erhöht. So steigt z. B. der F. eines Harzes von 53 auf 66°, wenn nach einstündiger Wärmebehandlung bei einem Vakuum von 4 mm ungefähr 10%₀ des Ausgangsgewichtes abdestilliert sind. Er steigt dagegen nur auf 63°, wenn nach vierstündiger Wärmebehandlung sogar 13%₀ mit überhitztem Dampf bei 220° abdestilliert werden. (A. P. 1 881 907 vom 27/8. 1930, ausg. 11/10. 1932.) v. D. W.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Solomon Caplan**, Brooklyn, V. St. A., *Gewinnung von Harzrückständen*. Die bei der Kondensation von Urteer mit CH₂O nach der Trennung des Harzes von den Neutralölen in den letzteren zurückbleibenden, kolloidal gel. Harzanteile, die bis zu 30%₀ betragen können, werden durch Zusatz von Lösungsm., welche die Öle leicht, das Harz aber schwer lösen, zur Abscheidung gebracht. Z. B. lassen sich aus 100 Teilen eines solchen Öles durch Zugabe von 200 Teilen PAc., 12,3 Teile Harz niederschlagen. Statt PAc. können auch CCl₄ oder Ä. benutzt werden. (A. P. 1 868 448 vom 26/11. 1928, ausg. 19/7. 1932.) NOUV.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Madhav R. Bhagwat**, Brooklyn, V. St. A., *Gewinnung von Harzrückständen*. Das Verf. des A. P. 1 868 448 (vorst. Ref.) wird in der Weise abgeändert, daß als Fällungsmittel für die Harze hier verd. Mineralsäuren, wie HCl oder H₂SO₄ oder saure Salze, wie AlCl₃ oder FeCl₃, benutzt werden. Z. B. verwendet man 150 Teile 15%_{ig}. HCl auf 1000 Teile des Öles. Dabei findet eine Trennung in 3 Schichten statt, deren oberste aus den Neutralölen,

die mittlere aus der Säure u. die unterste aus dem Harz besteht. (A. P. 1873 105 vom 26/11. 1928, ausg. 23/8. 1932.)

NOUVEL.

Plastix Corp., übert. von: **Joseph V. Meigs**, Jersey City, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus Kohlehydraten*. Dns Verf. des A. P. 1 593 342 (C. 1926. II. 1595) wird in der Weise ausgeführt, daß 1 Mol. eines Kohlehydrates (*Zucker oder Stärke*) mit 3 Moll. eines Phenols (*Phenol, Kresol, Xylenol, Naphthol oder Guajacol*) in Ggw. von H₂SO₄ oder Anilin kondensiert wird. (A. P. 1868 215 vom 5/3. 1926, ausg. 19/7. 1932.)

NOUVEL.

Plastix Corp., übert. von: **Joseph V. Meigs**, Jersey City, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus Kohlehydraten*. Die nach dem Verf. des A. P. 1 593 342 (C. 1926. II. 1595) oder des A. P. 1 868 215 (vorst. Ref.) erhältlichen Harze werden mit 10—20% *Hexamethylentetramin* gehärtet. Als Harze lassen sich auch solche verwenden, die aus Kohlehydraten (*Glucose, Zucker, Stärke*), Phenolen (*Phenol, Kresol, Naphthol, Guajacol*) u. fetten Ölen (*Holzöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Baumwollsamensöl, Ricinusöl*) in Ggw. eines Katalysators hergestellt worden sind. (A. P. 1868 216 vom 15/1. 1927, ausg. 19/7. 1932.)

NOUVEL.

Henry C. P. Weber, Edgewood, V. St. A., *Kondensationsprodukt*. Das Verf. des A. P. 1 630 365 (C. 1928. II. 280) wird in der Weise abgeändert, daß das mit einem Beizmittel (NaOH, Zinkat, Stannat, Stannit, Antimoniat, Aluminat, Titanat) behandelte Kohlehydrat (*Cellulose, Stärke, Zucker*) hier zuerst mit einem Aldehyd (*CH₂O, Furfurol*) u. dann mit einem Phenol (*Phenol, Kresol*) zu einem Harz kondensiert wird. (A. P. 1871 641 vom 16/2. 1927, ausg. 16/8. 1932.)

NOUVEL.

Grindley & Co. Ltd., London, und **Reginald Leslie Yeates**, Woodford Green, England, *Herstellung von Glyptalharzen*. Der Verf. des E. P. 306 924 (C. 1929. I. 3151) zur Herst. eines Harzes aus *Glycerin, Phthalsäureanhydrid u. Kolophonium* u. gegebenenfalls *Leinölsäure* wird in der Weise abgeändert, daß die Kondensation hier in Ggw. von *Cyclohexanol* oder *Methylcyclohexanol* ausgeführt wird. (E. P. 381 422 vom 9/1. 1932, ausg. 27/10. 1932.)

NOUVEL.

Weisberg & Greenwald Inc., übert. von: **Williard F. Greenwald**, New York, *Herstellung von Phenolformaldehydharzen*. Man verwendet Mono-, Di- oder Trimethanol-, -äthanol- oder -propanolamin als Katalysator. Z. B. werden 100 Teile *Kresol* u. 100 Teile *CH₂O* in Ggw. von 7,5 Teilen Triäthanolamin 1 Stde. kondensiert. Die Aufarbeitung des Harzes erfolgt in der üblichen Weise. (A. P. 1873 575 vom 6/6. 1930, ausg. 23/8. 1932.)

NOUVEL.

Cook Paint and Varnish Co., Kansas City, V. St. A., *Herstellung von öllöslichen Harzen*. Phenol, CH₂O u. ein oxydiertes fettes Öl werden in Ggw. eines alkal. Beschleunigers u. gegebenenfalls eines natürlichen Harzes kondensiert. — Z. B. erhitzt man 100 Teile *Phenol* auf 90—100°, gibt 100 Teile *geblasenes Leinöl* allmählich zu u. versetzt mit 25 Teilen *Kolophonium*, 50 Teilen 40%_{ig.} *CH₂O* u. 3 Teilen konz. NH₃. Man erhitzt die Mischung 1 Stde. u. dampft zur Honigkonsistenz ein. Das erhaltene gelbe Harz ist l. in fetten Ölen u. arom. KW-stoffen. Statt Phenol können *Kresole, Cyclohexanol* oder *Naphthol*, statt CH₂O können *Acetaldehyd* oder *Benzaldehyd*, statt Leinöl können *geblasenes Holzöl, Perillaöl, Sojabohnenöl* oder *Fischöl*, statt *Kolophonium* kann *Manilakopal*, statt NH₃ können Alkalien verwendet werden. Die Menge des Aldehyds kann 25—100% der Phenolmenge betragen. Die Harze dienen zur Herst. von *Öllacken*. Hierzu vgl. auch das Ref. über D. R. P. 534 784 (C. 1931. II. 3404.) (E. P. 377 587 vom 11/2. 1932, ausg. 18/8. 1932.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kontinuierliche Polymerisation von Vinylverbindungen*. (Nachtrag zu F. P. 723 440; C. 1932. II. 1086.) Auch *Acrylsäure*, deren Ester oder Nitril, Vinyl ester, wie *Vinylchloracetat, Vinylchlorid, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Vinylphenol, Vinylchlorbenzol* oder *Dimethylstyrol* bzw. deren Mischungen können polymerisiert werden. O₂, Peroxyde, Eg. oder ganz oder teilweise polymerisierte Vinylverb. können als Polymerisationsbeschleuniger, *Benzyl-naphthalin, ZnCl₂, Chlornaphthalin, Trikresylphosphat, Acrylsäureester* oder *Kautschuk* als Erweicher (bis zu 40%), ZnO, Quarzmehl, Ruß, Farbstoffe, Fischsilber bis zu 50% als Füllstoffe zugesetzt werden. Die Polymerisate können als *Isoliermaterial*, für Schalter, Büchsen, Puderboxen, Knöpfe, Handgriffe u. künstliche Edelsteine verwendet werden. — Besonders widerstandsfähige Polymerisate erhält man, wenn man die bei der Polymerisation entstehende Wärme ableitet, so daß die gewünschte Polymerisationstemp. nicht wesentlich überschritten wird. Man erreicht dies durch innere Kühlung z. B. dadurch, daß man die entweichenden flüchtigen Bestandteile konden-

sirt, u. somit durch das Verdampfen der M. Wärme entzieht. Event. kann man hierbei im Vakuum arbeiten. Ferner kann man auch Kühlschlangen in dem Polymerisationsraum anbringen, durch die W., organ. Fl., Salzlgg. geleitet werden, u. mit deren Hilfe event. unter automat. Temp.-Kontrolle die Temp. konstant gehalten werden kann. Die Polymerisationstemp. soll möglichst unter dem Kp. der Vinylverb. liegen. Zu Beginn der Polymerisation arbeitet man bei tieferen Temp., z. B. 10—30° oder 50°, u. erhitzt erst nach längerer Zeit allmählich höher, z. B. auf 85°. (E. P. 381 693 vom 15/9. 1931, ausg. 3/11. 1932.)

PANKOW.

Syndicat d'Études et de Réalisations Industrielles et Financières, Frankreich, *Herstellung eines Lackes*. Zur Verhinderung der Koagulation von alkoh. Caseinlsgg. verfährt man folgendermaßen. Man erwärmt 1 l einer 20%ig. Lsg. von *Casein* in A. auf 35°, gibt 30 ccm Essigsäureanhydrid zu, leitet nach Zusatz von 5 ccm 30%ig. H₂O, einen elektr. Strom von 1 Amp. u. 12 Volt während 24 Stdn. ein, versetzt nochmals mit 30 ccm Essigsäureanhydrid u. fügt 5 ccm Glycerin u. 30 ccm Isoamylalkohol zu. Dann erwärmt man auf 40°, verd. mit 15 ccm Amylacetat, 20 ccm Aceton, 20 ccm Terpeneol u. 10 ccm Terpentinöl u. versetzt mit 100 ccm einer 10%ig. Lsg. von Trioxymethylen in Methanol, die etwas KOH enthält. (F. P. 729 484 vom 16/3. 1931, ausg. 25/7. 1932.)

NOUVEL.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Lack auf Celluloseester- bzw. -ätherbasis*, gek. durch einen etwa 5% betragenden Geh. eines Kondensationsprod. aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren, insbesondere aus *Glycerin* u. *Phthal-säure*, das durch Zusatz von *Ölsäure* plast. gemacht ist. (D. R. P. 562 647 Kl. 22 h vom 22/8. 1928, ausg. 27/10. 1932. E. Prior. 5/9. 1927.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Emil Laage**, Krefeld-Uerdingen), *Verfahren zur Herstellung von Lacken und Anstrichen auf Grundlage von polymerem Styrol* dad. gek., daß man den Lsgg. des Polystyrols Harzöl zugesetzt. — Ein *Lack* besteht z. B. aus 100 Teilen *Polystyrol*, 20 Teilen raffiniertem *Harzöl* (Blondöl), 300 Teilen *Solventnaphtha* u. 50 Teilen *Al-Pulver*. Zweckmäßig verwendet man ein *Harzöl*, das man durch Erhitzen von *Kolophonium* mit *Bleicherde* auf solche Temp. erhält, bei denen eine Abspaltung von W. u. CO₂ eintritt. (D. R. P. 560 372 Kl. 22h vom 24/8. 1930, ausg. 1/10. 1932.)

NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaw., übert. von: **John Watson Gilbert**, Parlin, N. J., *Verhinderung des Verfärbens von Bleichromat und gleichzeitig weiße Pigmentfarben enthaltenden Celluloseesterlacken* durch Zusatz von 5—30% *ZnO* auf *Pigmentweiß* berechnet. In einem Beispiel sind folgende Mengen angegeben: 10% niedrigviscose *Nitrocellulose*, je 3% *Dammarharz*, *Ricinöl* u. *Dibutylphthalat*, 8% *Titanoxyd*, 2% *Zn-Oxyd*, 3% *Pb-Chromatpigment* u. 68% *Lösungs-* u. *Verdünnungsmittel*. (A. P. 1 882 804 vom 23/8. 1929, ausg. 18/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung lackierter Emailledrähte*, dad. gek., daß man zur Herstellung der Überzüge *Lacke* aus härtbaren *Phenolaldehydharzen* u. hochsd. *Weichmachungsmittel* verwendet. Als *Weichmachungsmittel* werden zweckmäßig *Trikresylphosphat*, *Dikresylin*, *Glycerin*, *Glycerinester* u. *Terpentinöl* gemeinsam verwendet. — Die *Lacke* ergeben auch bei hohen Temp. auf den *Metalldrähten* fest haftende u. genügend dehnbare Überzüge, die hochsd. *Weichmachungsmittel* gewährleisten während des Arbeitsprozesses eine gleichmäßige Konsistenz der *Lacke* u. eine gleichmäßige Beschaffenheit der *Isolierschicht*. (Schwz. P. 155 241 vom 6/3. 1931, ausg. 16/8. 1932.)

HEINRICHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Polieren von Holz*. Man verwendet *Harze* u. *Weichmachungsmittel* enthaltende Lsgg. von *Cellulose-deriv.* in Gemischen von niedrig- u. hochsd. *Lösungsmm.*, z. B. A. oder *Aceton* mit *Glykolläthern*, *Benzylalkohol*, *Benzylacetat*, *Diacetonalkohol*. (F. P. 718 859 vom 21/5. 1931, ausg. 29/1. 1932. D. Prior. 26/6. 1930.)

ENGEROFF.

[russ.] Boris Lwowitsch Archangelski, *Nitrolacke* u. *Nitrofarben*. Leningrad: Goschim-techisdat 1931. (107 S.) Rbl. 1.50.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Bror Holmberg, *Kautschuk und Thioglykolsäure*. Stehenlassen von *Plantagenkautschuk* (weißem Crêpe) mit einem Überschuß von *Thioglykolsäure* bei gewöhnlicher Temp. (16 Monate) lieferte ein aus 1-n. NaOH mit *Salzsäure* fällbares *Additionsprod.*

der Formel $[C_5H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH]_x$. Es wurde mit A. zunächst klebrig u. löste sich dann opaleszierend. Ebenso verhielten sich Aceton u. Eg.; CCl_4 u. Bzl. veränderten das Prod. bei gewöhnlicher Temp. nicht. Die meisten Salze bilden käsig oder gallertige Fällungen, die beim Erhitzen in amorphe Pulver übergehen. Mg- u. Na-Salz sind ll. — Bei höherer Temp. geht die Umsetzung schneller, aber die Verhältnisse werden — wahrscheinlich aus mechan. Gründen — unregelmäßig. Eg. als Lösungsm. erwies sich als nicht vorteilhaft, eher Bzl., wenn man ein nur unvollständig mit Thioglykolsäure umgesetztes Prod. herstellen will. Mastizierter u. unmastizierter Kautschuk unterscheiden sich nicht. Balata verhält sich in großen Zügen wie Kautschuk, Guttapercha jedoch reagiert mit Thioglykolsäure kaum. Die Verss. widersprechen der Annahme, daß Balata u. Guttapercha ident. u. mit Kautschuk geometr. isomer sind. (Ber. dtseh. chem. Ges. 65. 1349—54. 14/9. 1932. Stockholm, Techn. Hochsch.) BERGMANN.

G. S. Haslam, *Zinkoxyde*. II. Die Änderung in den Eigenschaften von Zinkoxyd in ihrer Wirkung auf Kautschuk. (I. vgl. STUTZ, C. 1932. II. 2549.) Der Einfluß von ZnO auf einige Beschleuniger während der Vulkanisation, auf Verstärkung u. Alterung wird besprochen. (Rubber Age [New York] 31. 237—38. 1932.) ALBU.

B. R. Silver, *Zinkoxyde*. III. Die praktische Kennzeichnung der Veränderung der Eigenschaften von Zinkoxyden an Veränderungen der Kautschukmischungen in Fabrikation und praktischem Gebrauch. (II. vgl. vorst. Ref.) Erkennung der verschiedenen Eigg. von ZnO, wie Teilchengröße, Reinheit, Oberflächenbeschaffenheit während der Verarbeitung. (Rubber Age [New York] 31. 275—76. 1932.) ALBU.

H. Haendler, *Über die Anwendung des Kautschuklatex in den Appreturbetrieben*. Vf. gibt zunächst eine Darst. der Gewinnung u. Natur des Latex u. erwähnt dann die Provert, die, im Gegensatz zum Naturlatex, haltbar sind u. nicht vorzeitig koagulieren. Revertex heißt das Fabrikat der KAUTSCHUKGESELLSCHAFT G. m. B. H., Frankfurt a. M., das aus Latex durch Konz. auf 75% erhalten wird. Revultex ist ein durch S-Zusatz vulkanisierter Latex der gleichen Firma. Die DUNLOP A.-G. stellt unter dem Namen Jutez einen 60%ig. Latex her, der mit NH_3 stabilisiert ist. An Hand der Patentliteratur werden dann die Verwendungen des Latex zur Imprägnierung von Textilien beschrieben. (Ind. textile 49. 498—99. Aug. 1932.) FRIEDEMANN.

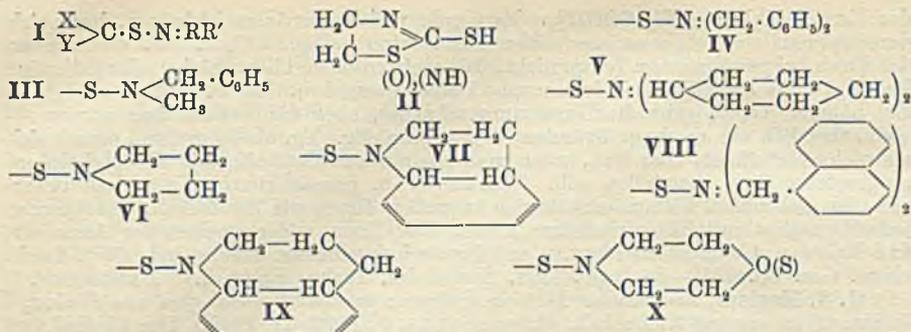
H. Müller, *Über die Anwendung des Kautschuklatex in den Appreturbetrieben*. Vf. bespricht die üblichen Erschwerungsmittel, wie Kaolin, Chinaclay, Kreide, Ocker, Lithopon u. ZnO. Auch ammoniakal. Casein wird verwandt, oder statt dessen eine K-Seife mit Saprotin A (KAUTSCHUKGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.) als Stabilisator. Die Herst. von Kautschukmischungen mit diesen Erschwerungsmitteln, mit Farbstoffen, wie Cadmiumorange, Ultramarin oder Vulkanrot B, mit Beschleunigern usw. wird eingehend besprochen. Zum Schluß geht Vf. auf die Vulkanisation ein. (Ind. textile 49. 560—62. Sept. 1932.) FRIEDEMANN.

L. G. Nejbauer-Genning (Neubauer-Henning), *Farbstoffe für Kautschuk*. Angaben über vulkanisationsbeständige Farbstoffe. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyslennost] 1931. Nr. 11—12. 33—34.) SCHÖNFELD.

F. Jacobs, *Die Kautschuktapeten und ihre Beteiligung am Brande des Postschiffes*. Es wird festgestellt, daß beim Brande des Postschiffes „Georges-Philipp“ die Kautschuktapeten keinen ursächlichen Zusammenhang mit Entstehung u. Verbreitung der Feuersbrunst hatten. (Rev. gén. Caoutchouc 9. Nr. 84. 31—32. Sept. 1932.) ALBU.

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Hugh Mills Bunbury, Prestwich, John Stanley Herbert Davies, Crumpsall, William Johnson Smith Naunton, Prestwich, England, *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern* durch Einw. von Cyanurchlorid (I) auf 1 Mol eines prim. aromat. Amins u. 2 Mol eines 2-Mercaptopyrlylenthiazols. — Man läßt z. B. eine Lsg. des Na-Salzes von Mercaptobenzothiazol (II) auf eine Lsg. des Prod. aus 1 Mol I u. 2 Mol β -Naphthylamin in Aceton einwirken (am Rückfluß kochen). Das Prod. hat F. 184—186°. — Eine Lsg. von I in Bzl. wird mit Anilin u. dann mit II umgesetzt. Das Prod. hat F. 176—181°; verwendet man o-Toluidin, so erhält man eine Verb. vom F. 126°, mit p-Toluidin eine Verb. vom F. 185 bis 190°. (A. P. 1 874 886 vom 28/10. 1931, ausg. 30/8. 1932. E. Prior. 3/11. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vulkanisationsbeschleuniger*. (Nachtrag zu E. P. 377 730; C. 1932. II. 2381.) Man verwendet Substanzen der Formel I, worin x u. y bedeuten C in einem aromat. Ring oder x bedeutet N, wenn y bedeutet S, O oder NH , also am S substituierte Derivv. des Thiophenols, -naphthols,



Benzimidazols, Naphtho (-1,2- oder -2,3-) thio-, ox- oder -imidazols, des 3-Alkyl oder Aryl oder Aralkyl-5-mercapto-1,3,4-thiodiazolthions u. des II. R u. R' der allgemeinen Formel bedeuten Alkyl, Aralkyl, eine hydrocycl. Gruppe oder Alkylgruppen in einem Ring, die durch O oder S unterbrochen sein können, z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl Isobutyl usw., genannt sind ferner die Gruppierungen (III—X). — Die Gruppen können durch einwertige Reste, wie Halogen, Alkyl, NO₂, OH, NH₂, COOH, Alkoxy substituiert sein. Als Beschleuniger sind weiter genannt das CH₃·C₆H₄·S·NC₅H₁₀ u. NO₂·C₆H₄·S·N[(CH₂)₃·CH₂]₂. Statt Kautschuk kann man auch die Butadien-, Chlorbutadienpolymerisate oder deren Mischpolymerisate mit Styrol, Vinylnaphthalin, Acrylsäurederivv. oder ungesätt. Ketonen mit den Beschleunigern vulkanisieren. (F. P. 732 922 vom 10/3. 1932, ausg. 28/9. 1932. D. Prior. 11/3. 1931.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, übert. von: **Donald H. Powers**, New Jersey, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den *Einwirkungsprodd.* von einem *Aldehyd* mit mehreren C-Atomen, einem *primären Amin* u. CS₂, wie man sie bei über 100° erhält, insbesondere verwendet man 2 u. mehr Moll. Aldehyde pro Mol. Amin (vgl. A. P. 1 732 532; C. 1929. I. 603). Die Rk.-Prodd. sind hochsd. viscosc Fil. Als Amine sind genannt: Methyl-, Äthyl-, n-, Isopropyl-, Isobutylamin u. o-Toluidin; als Aldehyde: HCHO, CH₃CHO, n-Butyl- u. Propionaldehyd oder deren Mischungen. Vermehrung der Aldehydmenge erhöht beschleunigende Wrkg. Als Kondensationsprodd. sind genannt: CS₂ mit Butylaldehyd- oder Heptaldehyd-Butylaldehydanilin, mit Butylaldehydmethylamin, mit Benzaldehyd-n-Butylamin oder Heptaldehyd-p-toluidin. — Man gibt unter Rühren 310 Teile Butylaldehyd zu 100 Teilen Anilin, wobei man unter 50° hält, danach heizt man langsam auf 120° u. hält 1 Stde. Nach Abkühlen auf 30° gibt man 80 Teile CS₂ zu, steigert auf 80° u. hält 1—1½ Stdn. bei dieser Temp. (A. P. 1 882 035 vom 31/8. 1926, ausg. 11/10. 1932.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co. Inc., Akron, übert. von: **William P. ter Horst**, Nitro, V. St. A., *Herstellung von Abkömmlingen der Thiazolreihe*. (Hierzu vgl. A. P. 1792096; C. 1931. I. 3185.) Nachzutragen ist, daß als bas. Komponente auch *Propyl-* oder *Butylamin* brauchbar sind. (A. P. 1 880 300 vom 4/8. 1927, ausg. 4/10. 1932.) ALTPETER.

Alf Mathiesen, Oslo, *Verfahren zur Herstellung von porösem Kautschuk u. dgl.* Durch Zusatz von Carbiden oder Hydriden u. geringen W.-Mengen bzw. W.-haltigen Füllstoffen u. Vulkanisieren bei gewöhnlichem Druck. Genannt ist CaC₂. (D. R. P. 562 657 Kl. 39b vom 27/5. 1930, ausg. 1/11. 1932. N. Prior. 27/3. 1930.) PANKOW.

Alf Mathiesen, Oslo, *Verfahren zur Herstellung von porösem Kautschuk u. dgl.*, dad. gek., daß man dem Kautschuk Al-Pulver u. verd. Säure oder Alkali, sowie eine 10% des Kautschukgewichts nicht überschreitende W.-Menge bzw. stark W.-haltige Füllstoffe zusetzt u. bei gewöhnlichem Druck vulkanisiert. Man erhält mikroporöse bis poröse Massen. — Man vulkanisiert (g) 100 Kautschuk, 4,5 feinverteilten S, 0,8 Tetramethylthiuramdisulfid, 1,0 Aldol-α-naphthyl, 5 ZnO, 10 CaCO₃, 10 Aluminium pulveratum, 0,05 CH₃CO₂H bei Atmosphärendruck in freier Luft, indem die Temp. in 20 Min. auf 120° steigt u. 35 Min. auf dieser Höhe gehalten wird. (D. R. P. 562 658 Kl. 39b vom 27/5. 1930, ausg. 27/10. 1932. N. Prior. 27/3. 1930.) PANKOW.

Paul Saalfeld, Berlin, *Insbesondere für Bekleidungs Zwecke geeignete Kautschukbänder*, dad. gek., daß sie aus einem oder mehreren vollständig dehnbaren Kautschukröhren bestehen, die eine große Wandstärke u. einen Hohlraum mit kleinem Durchmesser aufweisen. — Die Elastizität sowie die Zugkraft des Kautschuks werden auf

diese Weise erhöht. (Dän. P. 42 077 vom 25/2. 1929, ausg. 22/4. 1930. D. Prior. 15/3. 1928.) DREWS.

Anode Rubber Co. Ltd., Guernsey, übert. von: **Magyar Ruggyantarugyar Reszvenyt**, Ungarn, *Gewebeimprägnierung*. Das Gewebe wird in *Kautschukmilch* oder -lsg. getaucht u. überschüssige Fl. durch Waschen mit W. oder Aufblasen von Luft entfernt, so daß die Gewebefäden mit Kautschuk bedeckt, die Maschen aber offen sind. Das Gewebe kann mit einem Koaguliermittel imprägniert sein, man kann es auch zunächst mit einer dünnen Kautschukschicht aus Kautschuklsg. oder -dispersion überziehen, dann ein Koagulationsmittel aufbringen u. hierauf den endgültigen Überzug durch Tauchen herstellen. Verwendung für endlose umlaufende Siebe. (Aust. P. 3019/1931 vom 10/7. 1931, ausg. 4/8. 1932. Ung. Prior. 4/11. 1930.) PANKOW.

Walter Josky, Hamburg, *Verfahren zur Verhinderung des Gleitens der Gummireifen von Kraftfahrzeugen*, dad. gek., daß man vor oder während der Fahrt eine durch Verdünnen mit W. als zähle klebrige M. sich ausscheidende Harzlsg., wie Kolophonium oder Cumaronharz in Alkohol event. unter Zusatz einer organ. Säure, wie Essig- oder Milchsäure, auf den Reifen aufbringt. — Man löst 1 Teil Harz mit 1 Teil 96% ig. A. unter Erwärmen u. bringt kleine Mengen der Lsg. nach u. nach, z. B. während der Fahrt, auf die Lauffläche, u. verd. mit W. Die Lsg. kann auch kontinuierlich durch Rohrleitungen auf den Laufflächen verteilt werden. (D. R. P. 563 528 Kl. 63c vom 9/8. 1931, ausg. 7/11. 1932.) PANKOW.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

E. Banik, *Abstellung von Schwefelwasserstoffbelästigungen*. (Vgl. C. 1932. II. 2347.) Das für die Verarbeitung der Zuckerrüben erforderliche W. muß in vielen Fällen vollständig oder teilweise im Kreislauf wieder verwendet werden u. esreichern sich dabei im Laufe der Betriebszeit die darin gel. organ. Stoffe an u. zers. sich unter H₂S-Bldg., wodurch Gesundheitsschädigungen bei den Arbeitern auftreten. Eine Kalkung des W. verhilft zwar teilweise zur Verhinderung der Zers., ist jedoch im Betriebe zu kostspielig. Die Chlorung der Abwässer mittels Chlorsodalauge nach dem Verf. der DEUTSCHEN SOLVAY-WERKE (D. R. P. 306193; C. 1918. II. 324) oder (ohne Laugen-zusatz) durch einfache Chlorierung des Betriebswassers (Patent Dr. ORENSTEIN). beseitigt die Belästigung durch H₂S u. befreit wegen der vollständigen Ausbildung des Rücknahmeverf. auch von allen Abwässersorgen. (Zbl. Zuckerind. 40. 748—49. 1/10. 1932.) TAEGENER.

S. S. Kutzew, *Moos als Filtrationsmaterial*. Es wurden die Filtrations- u. Adsorptionseigg. von Moos untersucht. Die Adsorptionseigg. gegenüber den Verunreinigungen u. Farbstoffen von *Zuckersäften* sind gering. Für die Benutzung des Moores als mechan. Filtriermittels in der Zuckerindustrie ist eine Vorreinigung notwendig. Bei der Filtration von Diffusionsaft zeigt Moos gewisse Vorzüge gegenüber Textilgeweben. (J. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlenosti] 5. 644—50. 1931.) SCHÖN.

P. M. Ssilin und **S. A. Ssilina**, *Rolle der Pektinstoffe in der Zuckerrücklaufung*. Der Übergang der Pektine in den Saft ist von der Temp. abhängig u. ist besonders groß oberhalb 80°, insbesondere bei längerer Einw. des W. auf die Rübenschnitzel. Bei einer Diffusionstemp. von 85° gehen zweimal mehr Pektinstoffe in den Saft über als bei 76°. Der Übergang der Pektine in die Lsg. ist am kleinsten bei p_H = 5,0; dieser ist am höchsten in den mittleren Diffuseuren der Batterie. Die Scheidung entfernt nur etwa 24% der gel. Pektine. In der Scheidung u. Saturation werden 25,7% der Pektine entfernt. (J. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlenosti] 5. 606—11. 1931.) SCHÖNFELD.

P. M. Ssilin und **S. A. Ssilina**, „*Anomale*“ *Löslichkeit von Kalk in Wasser und Zuckerrücklaufungen*. Fein gepulverter Kalk bildet in W. übersätt. Lsgg., aus denen er sich nur schwer wieder ausscheidet. Bei Bldg. von Ca-Saccharat aus Zuckerlsg. u. fein gepulvertem Kalk ist die Mutterlauge stark mit Ca übersätt.; sie enthält auf 1 Mol. Zucker 4—7 Moll. CaO. (J. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyschlenosti] 5. 611—13. 1931.) SCHÖNFELD.

A. W. Dumanski, **S. W. Charin** und **L. M. Agejew**, *Kolloide des Diffusions-saftes*. (Vgl. C. 1932. II. 2749.) Der Kolloidgeh. des Diffusions-saftes ist von den Arbeitsbedingungen der Diffusionsbatterie abhängig. Der Diffusionsaft reichert sich allmählich (bei gesunder Zuckerrübe) an Kolloiden an, deren Geh. am Ende des Prozesses ein Maximum erreicht. Die Kolloidanreicherung im

Diffusionsaft steht in funktioneller Beziehung zur Temp. u. Dauer der Batteriarbeit. Kieselgur begünstigt die Adsorption der Kolloide des Diffusionsaftes. (J. Zuckerind. [russ.: Shurnal ssacharnoi Promyslennosti] 5. 591—95. 1931.) SCHÖNFELD.

A. M. Malkow, *Die Rolle des Bleiacetats in der Analyse der Melasse. II. Analyse der Stickstoffsubstanzen.* (I. vgl. C. 1932. I. 2520.) Bestst. des l. u. unl. N nach BARNSTEIN u. nach der Pb-Acetatmethode zeigen, daß letztere Methode sowohl für die N-Best. in Melasse, als auch in der ausgegorenen Melassenmaische anwendbar ist. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 113—16. 1932.) SCHÖNFELD.

Joseph Marlière, Frankreich, *Reinigen von Zuckersaft, insbesondere von Zuckerrüsendiffusionsaft.* Zunächst wird dem Saft Kalk zugesetzt, dem Substanzen zugesetzt werden, wie Na-Hydrosulfit, Zn-Hydrosulfit, (NH₄)₃PO₄ oder deren Derivv. oder Gemische derselben, event. unter Wärmezufuhr. Dadurch werden die Fettstoffe, N₂-Verb. oder analoge Verb. zur Abscheidung gebracht. Darauf werden weitere Mengen Kalk zugesetzt. Der Saft wird dann in üblicher Weise carbonisiert, sulfitiert u. mit Kalk behandelt. (F. P. 730 996 vom 3/2. 1932, ausg. 26/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von in kaltem Wasser quellbarer Stärke.* Gepulverte Stärke wird durch chem. oder/u. therm. Behandlung verkleistert, z. B. mittels HCl-Dampf bei 200° in Ggw. geringer Mengen W., u. sofort getrocknet. (F. P. 730 154 vom 19/1. 1932, ausg. 8/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

[russ.] J. Schwirbljanski und W. Kolpakow, Zuckerfabriken der Vereinigten Staaten von Amerika. Moskau: Ssojussachar 1932. (316 S.) Rbl. 6.—.

XV. Gärungsgewerbe.

P. Schafmeister und W. Tofaute, *Die Korrosionsbeständigkeit der metallischen Werkstoffe im Braugewerbe. (Einschließlich galvanischer Einwirkungen.) II. Versuche in Kühlsole, Eisfabrikation.* (I. vgl. C. 1932. I. 2779.) In Anlehnung an die bei der Eisherst. vorliegenden Verhältnisse untersuchten die Vf. die Beständigkeit von V2A-Stahl, Kupfer, Eisen, mit Eiszellenfarbe gestrichenem Eisen u. verbleitem Eisen bei Berührung mit 20%ig. Kochsalzlg. V2A-Stahl wurde prakt. nicht angegriffen, auch nicht durch galvan. Korrosion bei Kombination mit einem der anderen Metalle. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 43. 179—83. 20/10. 1932.) KOLBACH.

G. Denys, *Die Bedeutung der Salicylsäure bei der Gärung.* Trotzdem die Salicylsäure ein ausgesprochenes Antisepticum ist, spielt sie doch bei der Gärung eine große Rolle. Sie begünstigt die Vermehrung der Hefe u. verstärkt ihre fermentative Kraft, besonders in der Weise, daß sie diese vor anderen Fermenten u. Krankheitsbakterien schützt u. dadurch zur günstigsten Bldg. von Äthylalkohol beiträgt. — Anwendung der Salicylsäure bei der Äpfelmostbereitung, beim Brennen von Äpfeln; Bemerkung über Hefen u. Bakterien in Äpfelmosten; Krankheitsfermente. (Bull. Ass. Chimistes Sucr. Dist. Ind. agric. France Colonies 49. 279—85. Juli-Aug. 1932.) TAEGENER.

Curt Luckow, *Die praktische Durchführung der Entsäuerung von Spirituosen.* Die Entsäuerung erfolgt durch CaCO₃ bei anschließender Dest. zwecks Entfernung des Ca-Acetates. (Mitt. Abt. Trinkbranntwein- u. Likörfabrikat. Inst. Gärungsgewerbe Berlin 22. 21—23. Sept. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

J. Raux, *Die Bestimmung der Keimenergie der Gerste.* Genaue Angaben über die im Laboratorium der Ecole de Brasserie in Nancy angewandte Methode. (Brasserie et Malterie 22. 166—68. 20/8. 1932.) KOLBACH.

R. Liebetanz, *Zweckmäßige Vorbehandlung der Späne für die Bierklärung.* Erhitzt man Buchenholzspäne längere Zeit auf mindestens 123°, so verringert sich ihr Wasseraufnahmevermögen um ca. 50%. Dadurch erhöht sich die Schwimmfähigkeit u. damit die Eignung zur Klärung des Bieres. (Z. ges. Brauwes. 55. 91. 4/10. 1932.) KOLBACH.

P. Petit, *Pasteurisation oder Sterilisation.* Erörterung der neuesten Verff. zur Pasteurisation des Bieres. (Brasserie et Malterie 22. 193—97. 20/9. 1932.) KOLBACH.

E. Canals und A. Médaille, *Radioaktivität von Mosten und Weinen.* Vf. kommen bei ihren Unterss. zu Ergebnissen, die von denen anderer Autoren abweichen. Ältere Weine sind weniger radioakt. als junge, andererseits sind junge Weine weniger akt.

als Most. Ob diese Tatsachen auf der Existenz einer radioakt. Emanation beruhen, ist noch zu klären. (J. Pharmac. Chim. [8] 16 (124). 62—67. 16/7. 1932.) P. H. SCHULTZ.

P. Berg, *Weine für die Weinessigfabrikation*. Beobachtung von Auslandsweinen ohne Bukett frischer Weintrauben von sherryartigem Geschmack, die sich als Trockenbeerweine erwiesen. (Z. Unters. Lebensmittel 64. 357—62. Okt. 1932. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) GROSZFELD.

A. Beythien, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Essig*. Erörterung des heutigen Standes der Unters. u. Beurteilung der Höhe des Säuregeh. von Gärungs-, Essenz- u. Weinessig. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1932. 153—57. 21/10. Dresden.) GROSZFELD.

B. Bleyer, W. Diemair und F. Fischler, *Hella, ein alkoholfreies, calorienreiches Erfrischungsgetränk mit Biercharakter*. Es wird über ein A.-freies, wohlschmeckendes u. bierähnliches Erfrischungsgetränk *Hella* (Herst. HACKER-BRAUEREI, München), berichtet. (Münch. med. Wschr. 79. 1634—36. 7/10. 1932. München, Univ.) FRANK.

Erich Walter, *Geschmacksanalysen von Branntwein, namentlich Edelbranntwein*. Prakt. Angaben u. Einzelheiten zur Ausführung der Geschmacksanalyse, Betonung einer geeigneten Temp., um die Aromastoffe zur Entfaltung zu bringen, u. störende Stoffe, wie den A., möglichst auszuschalten. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 53. 519—20. 27/10. 1932. Berlin SW 61.) GROSZFELD.

Johann Seelenfried, *Die echte Rum- und Rumessenzherzeugung*. Kurze Beschreibung. Der Kunstrum verliert sein Aroma, wenn zur Prüfung 10 ccm davon mit 3 ccm H₂SO₄ (D. 1,80) vermischt werden, der echte Rum nicht. (Oesterr. Spirituosen-Ztg. 81. Nr. 41. 2. 13/10. 1932. Wien.) GROSZFELD.

F. M. Wieninger, *Eine neue Methode zur Schaummessung im Bier*. Die erforderliche Apparatur wird an Hand von Abbildungen beschrieben. Der zu messende Schaum wird dadurch erzeugt, daß eine bestimmte Menge Luft mit Hilfe einer Jenaer Glasfilterplatte in feiner Verteilung durch eine abgemessene Menge Bier geleitet wird. Die Filterplatten zeichnen sich gegenüber den von LÜERS u. SCHMAL (C. 1926. I. 785) empfohlenen Berkofeldfilterkerzen durch größere Gleichmäßigkeit u. leichtere Reinigungsmöglichkeit aus. Die Schaummessung erfolgt 1. in dem auf 10° abgekühlten Originalbier u. 2. in dem entkohlensäurten Bier. Der 2. Vers. gibt Aufschluß über den relativen Geh. an schaumbildenden u. schaumhaltenden Stoffen, unabhängig von dem wechselnden Geh. der Biere aus Kohlensäure. (Wschr. Brauerei 49. 273—78. 27/8. 1932. München, Wiss. Stat. f. Brauerei.) KOLBACH.

Norddeutsche Hefeindustrie Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von halbarer Hefe*. Die nach dem Hauptpatent gewonnene Trockenhefe wird in einer Fl., insbesondere in W. mechan. event. unter Lufteinblasen zerkleinert, bis eine homogene Suspension erhalten wird. Dieses Hefepreparat hat eine besonders schnelle u. hohe Treibkraft. (E. P. 381 741 vom 2/11. 1931, ausg. 3/11. 1932. D. Prior. 25/7. 1931. Zus. zu E. P. 308 471; C. 1929. II. 1862.) M. F. MÜLLER.

Darco Sales Corp., New York, übert. von: **William L. Owen**, Baton Rouge, Louisiana, und **Edward W. Herr**, Freeport, N. Y., *Gewinnung von Alkohol aus Melasse durch Gärung*. 1 Vol. Melasse wird mit 5 Voll. W. verdünnt auf 16—20 Brix u. vor der Hefegärung wird akt. Entfärbungskohle zugesetzt, welche eine erhöhte A.-Ausbeute bewirkt. (A. P. 1 881 093 vom 29/4. 1929, ausg. 4/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

Gaston Denys, Frankreich, *Gewinnung von Alkohol durch Gärung*. Der Gärslg. wird eine geringe Menge eines Desinfektionsmittels, z. B. Salicylsäure oder deren Salze, zugesetzt, um die darin enthaltenen Bakterien abzutöten, die auf Kosten des A. eine sekundäre Gärung hervorrufen, z. B. Essigsäure- u. Buttersäuregärung. (F. P. 730 666 vom 28/1. 1932, ausg. 19/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Charles Mariller, Frankreich, *Gewinnung von absolutem Alkohol und Entwässern von wasserhaltigen Flüssigkeiten allgemein* durch Dest. unter Zusatz von wasserbindenden, leicht regenerierbaren Fl., wie Glycerin. Dazu eine Beschreibung u. Abb. der Vorr. (F. P. 729 530 vom 21/3. 1931, ausg. 26/7. 1932.) M. F. MÜLLER.

Albert E. Becker, Ogden, Utah, *Gewinnung von Extrakten aus Malz oder Getreidekörnern* in konz. Form, z. B. für die Herst. von Bier oder anderen Getränken, durch Kochen des Malzes etc., das nur teilweise in h. W. liegt u. nicht damit bedeckt ist, unter Rühren u. Zuleiten von h. W. u. W.-Dampf in solchen Mengen, daß nachher ein konz. Extrakt erhalten wird, der nach dem Absaugen bis zur gewünschten Stärke mit W. verdünnt wird. (A. P. 1 882 738 vom 1/8. 1930, ausg. 18/10. 1932.) M. F. MÜ.

Soc. Algérienne de Produits Chimiques et d'Engrais, Frankreich, *Filtrierbar-machen von Pektin- und Schleimstoffe enthaltenden Lösungen*. Dieselben werden mit Hilfe schwacher organ. oder anorgan. Säuren, wie Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Kohlensäure usw., oder auch von sauren Salzen, wie NaHSO₃, in der Wärme oder in der Kälte gegebenenfalls unter Druck behandelt, wobei die die Filtration behindernden Stoffe hydrolysiert werden. Z. B. wird 1 kg Ca-Tartrat des Handels mit einer Lsg. von Weinsäure, die pro l 100 g derselben enthält, 4 Stdn. lang behandelt. Die Lsg. ist alsdann gut filtrierbar u. ergibt ein angereichertes *Tartrat*. Das Verf. kann außer bei der Gewinnung von *Weinsäure* aus Abfallprodd. der Weinbereitung bei der Verarbeitung von Fruchtsäften Verwendung finden. (F. P. 728 977 vom 4/3. 1931, ausg. 16/7. 1932.) R. HERBST.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

P. F. Nichols und **W. V. Cruess**, *Schwefeldioxyd als Konservierungsmittel für getrocknete Früchte*. (Vgl. C. 1932. II. 253.) Vff. behandeln die gesetzlichen Bestst. europäischer u. amerikan. Staaten über die Benutzung von SO₂ als Konservierungsmittel für getrocknete Früchte u. die Berechtigung dieser Bestst. (Ind. Engng. Chem. 24. 649—50. Juni 1932. Berkeley, Univ. of California, Fruit Prod. Lab.) DÜSING.

M. A. Joslyn und **G. L. Marsh**, *Untersuchungen über Temperaturänderungen in Nahrungsmitteln während des Gefrierens und darauffolgenden Auftauens*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 3494.) Fortsetzung. Weitere Tabellen u. Kurven. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 12. 44—48. Okt. 1932. California, Univ.) GROSZFELD.

E. F. Phillips, *Die Verwertung der Melezitose durch die Honigbienen*. Entgegen NOTTBOHM u. LUCIUS (vgl. C. 1929. II. 2121) wird gezeigt, daß Honigbienen sowohl im ausgewachsenen als auch im Larvenzustand Melezitose verwerten. (Z. Unters. Lebensmittel 64. 383—89. Okt. 1932. Ithaca, N. Y., Cornell-Univ.) GROSZFELD.

H. A. Schuette und **Kathora Remy**, *Die Färbung des Honigs und ihr wahrscheinlicher Zusammenhang mit den Mineralbestandteilen des Honigs*. Analysenergebnisse, die auf einen Zusammenhang zwischen Färbungsgrad u. Gehh. an Mineralstoffen, besonders an Mn u. Cu, hindeuten. Der wegen seiner dunklen Farbe u. seines nicht so feinen Geschmacks als minderwertig geltende Buchweizenhonig war besonders reich an genannten Stoffen. (J. Amer. chem. Soc. 54. 2909—13. Juli 1932. Madison, Wisconsin.) Gd.

Erich Walter, *Fruchtsäfte, Fruchtsirupe und ihre geschmackliche Untersuchung*. Hinweis auf die Bedeutung der Verb. der chem. mit der Geschmacksprüfung u. der Ausführung letzterer nach Verdünnung u. bei der Temp. von 22 bis 24°. (Destillateur u. Likörfabrikant 45. 503—05. 20/10. 1932. Berlin SW 61.) GROSZFELD.

F. W. Jackson und **Osman Jones**, *Das Wasser/Proteinverhältnis von magerem Fleisch und seine Bedeutung für die Analyse von Würsten*. Das Verhältnis unterliegt beträchtlichen Schwankungen, auch bei Fleisch von demselben Tiere. Gefunden für Schweinefleisch 2,98—4,09, Rindfleisch 3,30—3,99, Schweinefett 2,70—7,71. Vorgeschlagene Mittelwerte für Schweinefleisch 3,4, für Rindfleisch 3,6, für Mischungen 3,5. Die hohen Schwankungen der Zahl für Fett spielen prakt. außer bei abnorm hohen Fettgeh. der Wurst bei der Berechnung des W.-Geh. keine Rolle. (Analyst 57. 562—66. Sept. 1932.) GROSZFELD.

J. H. Mennie, *Das Gefrieren des Wassers im Fischmuskel und in Gelatine*. Aus calorimetr. Messungen von CHIPMAN u. LANGSTROTH (vgl. C. 1930. II. 3796) wurde der Prozentgeh. des gefrorenen W. im Muskel für —5 bis —20° berechnet; Werte bei —5° zwischen 61,4—90,5, bei —20° zwischen 88,8—99,9%, je nach Fischart. Zur Best. des gebundenen W. auf diese Weise muß der von anorgan. Salzen zurückgehaltene W.-Geh. bekannt sein. Wärmekapazitätsmessungen an 1,7%ig. NaCl-Lsg. stimmten gut mit aus den Gefrierpunktskurven berechneten. Angabe von Hitzekapazitätskurven für trockene Gelatine u. 20-, 40- u. 60%ig. Gele, Best. des ungefrorenen W. darin bis zu —20° u. Vergleich mit nach anderen Methoden erhaltenen Werten. (Canad. J. Res. 7. 178—86. Aug. 1932. Halifax, N. S., Fisheries Experiment Station.) GROSZFELD.

W. F. Hampton und **J. H. Mennie**, *Hitzekapazitätsmessungen an Gelatinegelen*. I. Messungen an 24%ig. Gel, an trockener Gelatine u. an solcher mit 12,5% W. mittels adiab. Calorimeters. Ableitung einer neuen Gleichung zur Abschätzung des gebundenen W. in dem 24%ig. Gel. Über Einzelheiten vgl. Original. (Canad. J. Res. 7. 187—97. Aug. 1932. Montreal, Canada, Mc GILL Univ.) GROSZFELD.

Sprague-Sells Corp., Illinois, übert. von: **Ogden S. Sells**, San Franzisko, *Behandlung von Getreide*. Man bringt das *Getreide* in geschlossene Behälter, worauf diese auf annähernd 260° F einige Zeit gehalten werden; dann läßt man die Temp. auf 212 bis 225° F sinken u. kühlt schließlich ab. Das *Getreide* wird auf diese Weise sterilisiert, ohne die natürliche Farbe zu verlieren. (A. P. 1 884 300 vom 4/12. 1924, ausg. 25/12. 1932.)

SCHÜTZ.

N. V. Noury & van der Landes Handelmaatschappij, übert. von: **Gerrit van der Lee**, Deventer, Holl., *Steigerung der Wirkung von Perverbindungen, die durch Katalasen zersetzt werden, auf tierische oder pflanzliche Produkte*. Man behandelt die tier. oder pflanzlichen Prodd. mit Peroxydverb., die unter der Einw. von Katalasen O₂ entwickeln, z. B. (CO·NH₂)₂H₂O, bei Ggw. einer kleinen Menge eines Stoffes, z. B. *Perchlorates, Bromates, Chlorates, Jodates, Perjodates, Persulfates* u. dgl., der fähig ist, die weitere Einw. der Katalasen auf die Peroxydverb. zu verhindern. Die Prodd. sollen zur Behandlung (Bleichen) von Mehlen dienen. (A. P. 1 866 412 vom 21/11. 1927, ausg. 5/7. 1932. Holl. Prior. 25/11. 1926.)

SCHÜTZ.

Albert K. Epstein und Benjamin K. Harris, Chicago, *Herstellung von Eiernudeln*. Man setzt der *Bimasse* ein peptisierendes Mittel, z. B. NaCl, zu unter Beigabe von *Mehl* u. etwas W., so daß eine Paste entsteht, die in die gewünschte Form gebracht wird, worauf die M. getrocknet wird. (A. P. 1 883 653 vom 5/9. 1929, ausg. 18/10. 1932.)

SCHÜTZ.

Hazel-Atlas Glass Co., übert. von: **Daniel M. Gray**, Wheeling, V. St. A., *Verpacken und Konservieren von Nüssen in Glasbehältern*. Man umhüllt das Innere des Glasbehälters mit einem durchsichtigen, farblosen, geschmack- u. geruchlosen *Lack*, wodurch eine chem. Rk. zwischen dem Nußöl u. der Glaswand u. damit eine Beeinträchtigung des Geschmackes verhütet wird. (A. P. 1 883 366 vom 6/11. 1928, ausg. 18/10. 1932.)

SCHÜTZ.

Citizens of the United States, übert. von: **Reginald H. Robinson**, Oregon, V. St. A., *Verfahren zum Entfernen von Zerstäubungsrückständen auf Früchten u. dgl.* Man behandelt die *Früchte* u. dgl. zunächst mit einer Mischung von HCl u. FeSO₄ u. wäscht sie dann mit W., worauf die Früchte getrocknet werden. (A. P. 1 885 100 vom 11/7. 1929, ausg. 25/10. 1932.)

SCHÜTZ.

Nándor Bernhardt und Dezsö Krassó, Budapest, *Konservieren von Früchten u. dgl.* Man legt die *Früchte* in trockenen *Seesand, Korkmehl* u. dgl., das mit einer neutralen Lsg. von CuSO₄ gesätt. ist, u. lagert sie bei niedriger Temp., z. B. 0°, gegebenenfalls unter Luftabschluß. (E. P. 382 200 vom 19/3. 1932, ausg. 10/11. 1932. F. P. 734 110 vom 24/3. 1932, ausg. 17/10. 1932. Ung. Prior. 27/3. 1931.)

SCHÜTZ.

F. Tarnawsky, Eisgrub, *Konservieren von Gurken u. dgl.* Nach erfolgtem Schälen, Entkernen werden die Stücke mit Salz eingerieben, 2 Tage in einem Gefäß unter Beschwerung gehalten, hierauf mit h. W. überbrüht, in Konservendbüchsen unter Zusatz von Gewürzen gefüllt u. nach erfolgtem Übergießen mit 3%ig. Zucker enthaltendem Essig (auf 5 l 250 g) sterilisiert. Gärungsfähige Zusatzstoffe werden vor der Zugabe einer Gärung unterworfen. (Ung. P. 103 899 vom 13/6. 1929, ausg. 15/1. 1932. Tschechoslov. Prior. 16/11. 1928.)

G. KÖNIG.

Frank Morris Boyles, New York, *Herstellung von Gelees*. Man setzt zu einem pektinhaltigen Prod. u. Fruchtsäften eine geringe Menge einer *Mineralsäure*, z. B. HCl, zu u. versetzt das Prod. mit einer organ. Säure u. *Geschmacksmitteln*. (E. P. 382 157 vom 8/2. 1932, ausg. 10/11. 1932.)

SCHÜTZ.

General Foods Corp., übert. von: **Hugo G. Loesch**, New York, *Pektinpräparat*. Man suspendiert fein zerkleinertes *Pektin* in einer *Fruchtsäure-* u. *Zuckerlsg.*, der noch *Geschmacks-* u. *Färbemittel* zugesetzt sind, worauf man die Mischung unter Zusatz von W. löst u. dann soviel *Zucker* zusetzt, daß eine geleeartige M. entsteht. (A. P. 1 879 697 vom 10/12. 1925, ausg. 27/9. 1932.)

SCHÜTZ.

Liquid Dehydration Corp., Chicago, übert. von: **Robert M. Washburn**, Evanston, V. St. A., *Citronensaft in Pulverform*. Man entwässert eine Mischung von *Citronensaft* mit zerkleinerter *Citronenschale*, aus der die Öle entfernt sind. (A. P. 1 883 150 vom 10/6. 1929, ausg. 18/10. 1932.)

SCHÜTZ.

Hazel-Atlas Glass Co., übert. von: **Henry C. Stephens**, Wheeling, V. St. A., *Konservieren von Fruchtsäften*. Man bewegt die *Säfte* stark, indem man durch sie unter hohem Vakuum *inerte Gase* bläst u. zugleich die M. der Einw. eines *Wechselstromes* unterwirft. (A. P. 1 883 420 vom 3/1. 1929, ausg. 18/10. 1932.)

SCHÜTZ.

Koro Kaffee-Co. G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von coffeinfreiem Kaffee*. Man behandelt *Kaffeebohnen* zunächst bei 5—6 at mit einem einwertigen höheren Alkohol in Dampfform, z. B. *Isopropylalkohol*, um sie zum Quellen zu bringen u. extrahiert sie dann mit einem Keton, z. B. *Aceton*, dem man bis zur Sättigung *Glycerin* zugesetzt hat. Nach der Beendigung der Extraktion werden die Bohnen mit h. Luft bei Temp. unter 100° unter Umschütteln getrocknet. (F. P. 733 915 vom 19/3. 1932, ausg. 13/10. 1932. D. Prior. 3/9. 1931.) SCHÜTZ.

Absorbo-Holding A.-G., Glarus, Schweiz, *Herabsetzung des Koffeingehaltes in Kaffeeaufgüssen* nach D. R. P. 531567, dad. gek., daß die hochakt. Kohle mit flüchtigen ein Festhalten der Aromastoffe des Kaffees verhindernden Kaffeestoffen, z. B. *Röstgasen*, wie sie bei der Röstung von Kaffee entstehen, beladen wird. — Der Anspruch 2 betrifft die betreffende Vorr. zur Ausführung des Verf. (D. R. P. 563 051 Kl. 53d vom 17/12. 1927, ausg. 1/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 531 567; C. 1931. II. 4096.) SCHÜ.

Maurice Poyet, Frankreich, *Herstellung von kolloidalen Lösungen aus Pflanzenstoffen*. Man zerkleinert die betreffenden Pflanzenteile, z. B. *Teelblätter* oder *Kaffeebohnen*, bei Ggw. von W. in der Kolloidmühle. Nach Eindampfen des erhaltenen Extraktes wird ein Pulver erhalten, das durch einfaches Zufügen von W. in den Solzustand übergeführt wird. (F. P. 733 455 vom 10/10. 1931, ausg. 6/10. 1932.) SCHÜTZ.

Eduard Orno Ornfeldt und Makoto Loew, Berlin, *Verbesserung von süd-amerikanischem Mate*, gek. durch die Einw. von ungesätt. Verb. (z. B. ungesätt. Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Säuren bzw. Estern, Kohlenwasserstoffen) oder von Stoffen, die diese Verb. enthalten, gegebenenfalls in der Wärme. (D. R. P. 562 864 Kl. 53k vom 22/11. 1930, ausg. 29/10. 1932.) SCHÜTZ.

Ettlinger Casaks Mfg. Co., übert. von: **Ralph Ettlinger**, Kansas City, V. St. A., *Herstellung von Wursthüllen*. Man überzieht die üblichen Därme u. dgl. mit einer gelatinösen Mischung aus *Glycerin* u. *KNO₃*, fixiert die M. mittels *HCHO*. Bei der trocknenden Wrkg. des Räucherns mit Holz wird die M. nicht klebend. (A. P. 1 883 657 vom 26/3. 1928, ausg. 18/10. 1932.) SCHÜTZ.

Cudahy Brothers Co., übert. von: **Michael Cudahy**, *Fleischkonservierung*. Man legt geräuchertes *Fleisch*, z. B. *Schinken*, unter Abkühlung in einen etwa gleichgroßen Behälter u. umgibt ihn mit einer schnell erstarrenden M., z. B. gebräuntem *Zucker*. Dann entfernt man aus dem Gefäß die Luft u. sterilisiert die M. nach Abschließung des Gefäßes. (A. P. 1 880 837 vom 18/3. 1929, ausg. 4/10. 1932.) SCHÜTZ.

Paul Eugène Cailleux, Frankreich, *Konservierung von Trockenei*. Sowohl *Eigelb* als auch *Eiweiß* werden vor dem Trocknen mit einer geringen Menge (etwa 10⁰/₀) *Rohrzucker* oder *Milchzucker* oder *Sirup* versetzt u. dann im Vakuum oder bei Ggw. von inerten Gasen (*N₂* oder *CO₂*) zur Trockne eingedampft. (F. P. 734 281 vom 29/3. 1932, ausg. 19/10. 1932.) SCHÜTZ.

Mead Johnson & Co., übert. von: **Lambert D. Johnson** und **Nathan F. True** Evansville, V. St. A., *Kindermilchpulver*. Man behandelt Vollmilch mit *CaCl₂*, entfernt den Quark, behandelt die Magermilch mit *Milchsäure* u. vermischt diese angesäuerte Milch mit dem Quark. Dann wird die Temp. unter Umrühren der M. bis zum Kochen erhöht, worauf die Mischung zerstäubt wird. (A. P. 1 882 637 vom 14/4. 1928, ausg. 11/10. 1932.) SCHÜTZ.

Mead Johnson & Co., übert. von: **Lambert D. Johnson** und **Nathan F. True**, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Milchpulver*. Man kocht Vollmilch unter Umrühren etwa 1 Min., setzt 4⁰/₀ *Milchsäure* hinzu, um das *Casein* abzuscheiden, homogenisiert die Mischung von *Casein* u. Molken. Dann wird das Prod. unter Einleiten von W.-Dampf bei Luftabschluß erhitzt, um die koagulierenden Eigg. auszuschalten u. die M. steril zu machen, worauf nochmals homogenisiert u. die M. unter Zerstäuben zur Trockne gebracht wird. (A. P. 1 882 638 vom 14/4. 1928, ausg. 11/10. 1932.) SCHÜTZ.

Industrial Associates Inc., New York, übert. von: **Champlain L. Riley**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Casein*. Frisch gefälltes, von den Molken abgetrenntes u. gewaschenes *Casein* wird, ohne es abzupressen, in einer Kugelmühle o. dgl. zu einer feinen Paste zerrieben, die man in einen h. Raum versprüht u. so zur Trockne bringt. (A. P. 1 878 182 vom 12/7. 1928, ausg. 20/9. 1932.) ALTPETER.

M. Klimmer, Milchkunde mit bes. Berücks. d. Milchhygiene u. d. hygienischen Milchkontrolle. 2., neubearb. u. verm. Aufl. Berlin: Richard Schoetz 1932. (VII, 212 S.) 8°. br. M. 10.60; geb. M. 12.—

[russ.] A. A. Rosanow, Beschaffenheit des Wassers in der Butterfabrikation. Moskau-Leningrad: Snahtchisdat 1932. (32 S.) Rbl. 0.90.

XVII. Fette, Wachse, Wasch- u. Reinigungsmittel.

J. C. Morrell, Gustav Egloff und W. F. Faragher, Das Cracken von Palmöl. Ein Nigerpalmöl mit 50% freien Fettsäuren u. ein Sumatraöl mit etwa 6% freien Fettsäuren wurden unter einem Druck von 135 lb. u. 426° gecrackt. Das Sumatraöl ergab 62% Motortreiböl u. 11,6% Dieselöl; das Nigerpalmöl 71% Motortreiböl u. 9,5% Dieselöl. Nach Raffination mit NaOH u. H₂SO₄ hatten die Bzn.-Fraktionen die D. 0,759 bzw. 0,750 u. die Siedegrenzen 49—224° bzw. 38—226°. Sie klopften sehr stark; nach Entfernung der Säuren durch mehrstd. Kochen mit NaOH (Verseifen) u. nachträgliche W.-Dampfdest. stieg die Octanzahl von 0 auf 32. Beim Cracken des Palmöles bildeten sich größere Mengen W., Aldehyde usw. Das Druckdestillat des Nigerpalmöles enthielt 17,7% freie Fettsäuren niedrigeren Mol.-Gew. Die Motortreibölfraktion aus gecracktem Sumatraöl enthielt (bestimmt nach EGLOFF u. MORRELL; C. 1926. I. 3294) 17% Olefine, 34% Aromata, 7% Naphthene, 42% Paraffin-KW-stoffe. Palmöl wird demnach beim Cracken unter Druck in niedrigsd. KW-stoffe, unter gleichzeitiger Bldg. von W., Aldehyden, Fettsäuren niederen Mol.-Gew. u. deren Glyceriden, Gas u. Koks verwandelt; die freien Palmölfettsäuren werden in der gleichen Richtung gespalten. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 133—34. 1932.)

SCHÖNFELD.

Paul Tiny, Die Regeneration und Wiedergewinnung von fetten Ölen. Beschreibung einer Filteranlage, um gebrauchte fette Öle von Staub u. mechan. Verunreinigungen zu befreien. Arbeitsweise u. Abbildung im Original. Aufarbeitung der Washwässer von Wollspinnereien u. Gerbereien, zwecks Gewinnung des Wollfettes u. des in den Tierfellen vorhandenen Fettes. (Matières grasses-Pétrole Dérivés 24. 9483—85. 9515 bis 9516. 1932.)

K. O. MÜLLER.

Charles Barkenbus und Charles F. Krewson, Das Samenöl von *Celastrus scandens*. *Celastrus scandens* ist eine im Osten der Rocky Mountains verbreitete Rebpflanze. Die Trauben enthalten 4—6 Samen etwa der Größe der Weintraubensamen. An PAE. geben die Samen 36,06% an Ä. 46,72% Öl, an 95%ig. Ä. 53,22% Extrakt ab. Das mit Ä. extrahierte Öl hatte folgende Kennzahlen: D.²⁰ 0,9772; n²⁰ = 1,4815; JZ (HANUS) 121,5; RMZ. 69,96; VZ. 297,07; RMZ. 70,86; SZ. 3,98; AZ. 147,5; Unverseifbares 2,96%; I. Fettsäuren (als % Buttersäure) 18,98%; unl. Fettsäuren 70,94%; ungesätt. Fettsäuren (korr.) 57,13%; gesätt. unl. Fettsäuren 9,83%; Hexabromidzahl der unl. Fettsäuren 17,66%. Das Öl unterscheidet sich demnach in der Zus. von der Mehrzahl der Pflanzenöle; u. a. besitzt es die höchste RMZ. Die Zus. der ungesätt. Fettsäuren wurde rhodanometr., die der gesätt. unl. Fettsäuren durch fraktionierte Vakuumdest. der Methyl ester ermittelt. Die niederen Fettsäuren scheinen als Ester der Ameisen-, Essigsäure u. kleinen Mengen Capronsäure vorzuliegen, wobei es ungewiß ist, ob diese als Glyceride enthalten sind. Zus. des Öles (als Glyceride): 38,46% Linolsäure, 21,03% Linolensäure, 0,25% Ölsäure, 8,42% Palmitinsäure, 1,88% Stearinsäure, 15,67% I. Fettsäuren (berechnet als Essigsäure), 2,96% Unverseifbares. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3993—97. Okt. 1932. Kentucky, Univ.)

SCHÖNFELD.

K. Kino, Feste Glyceride des Sardinienöls. Aus den bei kühler Lagerung aus Sardinienöl abgeschiedenen festen Anteilen wurden durch Entfernung des in Aceton l. Teiles, Krystallisation des Rückstandes aus Chlf.-Ä., Ä.-Ä., Aceton usw. u. Identifizierung der Fettsäuren als Benzylester nach SUZUKI folgende Glyceride nachgewiesen: α,α' -Dimyristo- β -palmitin, F. 59,8—60°, α,β -Dimyristo- α' -palmitin, F. 53°, β -Myristo- α,α' -dipalmitin, F. 58,5—59°, α -Myristo- α' - β -dipalmitin, F. 55,5°, ein Myristodipalmitin, F. 51°. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 247—49B. Juni 1932.)

SCHÖNFELD.

Emile André und Raoul Lecoq, Wirkung der Leberöle einiger Knorpelfische auf das Wachstum und auf die experimentelle Rhachitis der Ratte. Die Öle aus den Lebern dreier Knorpelfischarten wurden physikal., chem. u. auf ihren Geh. an Vitamin A u. D untersucht. Die physikal. u. chem. Konstanten sind 1. für das Leberöl des „Meerschweins“, *Centrina vulpecula* Rondelet, einer Haiart: D.^{14,5} 0,9059 n_D¹⁸ = 1,4712, $[\alpha]_D = -4^\circ 15'$, VZ. 135,3, JZ. (HANUS) 90,0, Glycerin +, Gesamtfettsäuren 73%, deren $[\alpha]_D = \pm 0$, F. 32—33°, VZ. 161, hieraus mittleres Mol.-Gew. 350, JZ. 92, Unverseifbares 20,5%, dessen $[\alpha] = -3^\circ 22'$, F. 35—40°; 2. für das Leberöl von *Scymnus Lichia* Müller u. Henlé, einer anderen Haiart: D. 0,8824,

$n_D^{10} = 1,4848$, $[\alpha] = -3^{\circ} 16'$, VZ. 58,5, Jodzahl (HANUS) 282,0, Glycerin 0,87%, Gesamtfettsäuren 43%, deren VZ. 174,7, daraus mittleres Mol.-Gew. 320, JZ. 108, $n_D^{20} = 1,4600$, Unverseifbares 57%, darin reichlich Squalen, des Unverseifbaren JZ. (HANUS) 353, $n_D^{20} = 1,4892$; 3. für das Leberöl des Glattrochens, Raja batis L.: $D. 15$ 0,9320, $n_D^{20} = 1,4811$, $[\alpha] = 0^{\circ} 36'$, VZ. 183,3, JZ. (HANUS, 2-std. Kontakt) 167,4, Gesamtfettsäuren 93%, deren VZ. 191,0, daraus mittleres Mol.-Gew. 293, JZ. 176, Unverseifbares 2,24%, davon 40% feste Alkohole der Cholesteringruppe. Die Ergebnisse der vitaminolog. Unters. stimmen mit denen der C. 1932. II. 83 referierten Arbeit der Vff. überein. (J. Pharmac. Chim. [8] 16. (124). 321—33. 16/10. 1932. Saint Germain en Laye, Labb. de l'Hospice de la Salpêtrière et de l'Hôpital.) DEGNER.

S. Bogoslawski, *Bestimmung der physikomechanischen Eigenschaften der Ökostoffe*. Angaben über die Best. von Schmutz, Beimengungen, Geh. an Schale u. Kern, der D., des Schüttgewichtes usw. von Ölsaaten. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino shirowoje Djelo] 1932. Nr. 3. 25—31.) SCHÖNFELD.

Adam Koss und Marcell Okraziński, *Bestimmung des Titers von festen tierischen Fetten und Fettgemischen*. (Vorl. Mitt.) Es wurde festgestellt, daß der Titer der Fettsäuren aus Talg, Schweinefett usw. eine Erhöhung erfährt, wenn die Fettsäuren der Luftfein. ausgesetzt werden, u. bei wiederholten Bestst. in der gleichen Probe abnimmt. (Przemysl Chem. 16. 196—99. 1932.) SCHÖNFELD.

P. P. Wiktorow, *Zur Beurteilung des Waschvermögens von Seife*. (Vgl. SSYCHRA, C. 1932. I. 1458). Als künstliche Verschmutzung wird das Auftragen von kolloidalem Indigo u. von Mineralöl auf das Gewebe vorgeschlagen. Die Best. der Waschwrkg. erfolgt durch Beurteilung des Aufhellungsgrades im Halbschattenphotometer oder mit unbewaffnetem Auge u. Ermittlung der Menge des nicht weggewaschenen Mineralöles. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlenost] 1931. Nr. 11 bis 12. 30.) SCHÖNFELD.

N. Sokolow, *Zur Fettsäurebestimmung in tongefüllten Seifen*. Einwände gegen die Methode von TURBIN (C. 1932. I. 3361). (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 1932. Nr. 3. 51.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Steinmann, Zürich, *Verfahren zur Extraktion von nicht zu Nahrungszwecken bestimmtem Fett aus fetthaltigem Gut mittels eines Lösungsmittels*, dad. gek., daß ein Lösungsm. unter völligem Luftabschluß von außen nach innen durch das der Fliehkraftwrkg. ausgesetzte Extraktionsgut hindurchgeführt wird, wobei sowohl die Zuführung, als auch die Abführung des Lösungsm. in geschlossener Leitung axial erfolgt. Eine Zentrifuge zur Ausführung des Verf. wird im Einzelnen beschrieben. (Schwz. P. 155 465 vom 30/1. 1931, ausg. 1/9. 1932.) ENGEROFF.

Soc. Jeanjean et Casas, Frankreich, *Kontinuierliche Extraktion*. Vereinigung mehrerer aber verkleinerter App. des Hauptpatents zu einem Aggregat. (F. P. 37 352 vom 9/8. 1929, ausg. 29/11. 1930. Zus. zu F. P. 654 217; C. 1929. II. 366.) VAN D. W.

Hocker Corp., Philadelphia, übert. von: **Ivan S. Hocker**, *Gewinnung von Kakao-butter*. Die zu einem dünnen Brei mit H₂O vermahlenden Bohnen werden mit etwas Salz zur Koagulierung der Proteine u. etwas Zucker zur Erhöhung des spez. Gew. der wss. Lsg. versetzt u. dann unter langsamen Rühren erwärmt, wodurch ein Teil des Fetttes unter Aufquellen der Stärke in Freiheit gesetzt, beim Stehenlassen abgeschieden u. abgetrennt wird. Nach Abkühlung des wss. Rückstandes wird in diesem die Stärke nach Zusatz von Diastase verzuckert, worauf er nach Stehenlassen in der Wärme einen weiteren Teil Fett ausscheidet. Der restliche Anteil an Fett wird durch zweimaliges Ausschleudern des Rückstandes erhalten, das gesamte Fett vereinigt u. durch Centrifugieren gereinigt. (A. P. 1 882 013 vom 3/12. 1928, ausg. 11/10. 1932.) v. D. W.

Kametarō Kawai, Tokio, *Herstellung von Lebertran*. Die zerkleinerten Lebern werden mit dünner Alkalihydroxydlsg. (z. B. 100 Teilen Leber mit 200 Teilen 2%ig. NaOH-Lsg.) kurze Zeit (20 Minuten) auf nicht über 100° unter Rühren zwecks Auflösung des Zellgewebes erhitzt u. dann unter Licht- u. Luftabschluß absitzen gelassen. Das als eine Emulsion, gegebenenfalls durch Centrifugieren, sich ausscheidende Öl wird bis zur Sättigung seines Wassergeh. mit NaCl oder Na₂SO₄ u. etwas A. versetzt, worauf es beim Anwärmen in reinem Zustand erhalten wird. (E. P. 381 342 vom 14/10. 1931, ausg. 27/10. 1932.) VAN DER WERTH.

Travis Process Corp., Jersey City, übert. von: **Pierce M. Travis**, *Herstellung von Seife*. Die zu einer sirupartigen M. miteinander in der Wärme vermischten Bestandteile (Öl, Lauge, Zusätze) werden durch eine Kolloidmühle zur Vollendung der

Verseifung geschickt u. dann, gegebenenfalls nach Durchgang durch ein Erhitzungsgefäß, in der üblichen Weise in einen Turm eingesprüht. (A. P. 1 874 388 vom 20/9. 1928, ausg. 30/8. 1932.)

VAN DER WERTH.

John E. Rutzler jr., Arlington, *Herstellung von Seife*. Aus dunklen Fetten werden helle Seifen erhalten, wenn die Verseifung mit überschüssiger starker Hydroxydls. in Ggw. von Peroxyden vorgenommen wird. Vorzugsweise wird dabei der Ölsatz zuerst mit H₂O₂ emulgiert, dann verseift, die Seife in der Wärme einige Stdn. stehen gelassen u. darauf nochmals mit alkal. H₂O₂-Lsg. behandelt. (A. P. 1 813 512 vom 28/9. 1928, ausg. 7/7. 1931.)

VAN DER WERTH.

P. Ballantine & Sons, Newark, New Jersey, übert. von: **George G. Frelinghuysen**, Morris Township, New Jersey, *Herstellung von Seifen*. Man erhält Seifen erhöhter Waschkraft, indem man dem verseiften Material bei einer Temp., die geringer als die Verseifungstemp. ist, *Diastase* einverleibt. (A. P. 1 882 279 vom 24/3. 1928, ausg. 11/10. 1932.)

ENGEROFF.

Raymond Vidal, Frankreich, *Löslichmachen von Fettsäuren*. Behandelt man Fettsäuren mit etwa 30% ihres Gewichtes konz. H₂SO₄ (63—65° B \acute{e}) etwa 10 Min. bis 2 Stdn. so scheidet sich eine filtrierbare krystallin. M. ab, die ein Anhydrid der betreffenden hydrolysierten Fettsäure ist. Diese Krystallmassen sind in W. l. u. lassen sich mit Alkalien (NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃) in dickfl. *Seifen* umwandeln. — Setzt man ein derartiges „Hydrolysat“ mit Na-Hypochloritlsg. um, so bilden sich unter heftiger Rk. 2 Schichten, von denen die obere ein in W. l. u. lösungsvermittelnde Eigg. aufweisendes Prod. ist. — Als Ausgangsstoffe sind verwendbar: Ölsäure, Arachis-, Kopra-, Oliven-, Palm-, Ricinus- usw. -öl. (F. P. 733 628 vom 16/6. 1931, ausg. 8/10. 1932.) ALTPETER.

Raymond Vidal, Frankreich, *Verbindungen von Fettsäuren mit Salzen*. Man versetzt wss. Lsgg. von Alkali- oder Ammoniumsulfid in Ggw. von Alkalihydroxyd oder -carbonat oder von NH₃ mit Fettsäuren oder Fetten oder Ölen. — Versetzt man z. B. ein Gemisch von Na-Hyposulfit u. NaOH mit *Koprafettsäure* oder *Ricinusölsäure*, so bildet sich beim Verrühren unter starker Wärmeentw. eine feste, krystallin. aussehende M. — Eine 90° h. wss. Lsg. von Na-Sulfit wird mit Ölsäure vermischt, wobei eine feste krümlige M. entsteht. — Auch Öle, wie Palm-, Arachis-, Oliven- usw. -öl sind verwendbar. — Die Prodd. sind in k. W. l., ohne daß die Lsg. sich verdickt; die Lsgg. sind zur Faserbehandlung geeignet. (F. P. 733 629 vom 16/6. 1931, ausg. 8/10. 1932.) ALTP.

Edouard Colmant, Frankreich, *Seifenpräparat*. Öle werden mit der mehrfachen Menge 33%ig. Ätzalkalilauge, in welcher größere Mengen von Tonerde, Magnesia oder kohlen saurem Kalk suspendiert sind, unter heftigem Rühren verseift, dann nacheinander noch viermal mit der gleichen Menge ungefähr 12%ig. Na₂CO₃-Lsg. vermischt u. jedesmal unter starkem Rühren in ein gleichmäßiges Prod. übergeführt. (F. P. 700 011 vom 14/11. 1929, ausg. 23/2. 1931.)

VAN DER WERTH.

Emily Shearer, Wilpena Terrace, Kilkenny, Südaustralien, *Waschmittel*, bestehend aus Gemischen gewöhnlicher Seife, Ammoniaklsg. konz. u. Borax, denen 50% W. zugesetzt wird. Die Mischung erstarrt beim Abkühlen u. läßt sich in Stücke schneiden, die sich leicht in h. W. lösen. (Aust. P. 340/1931 vom 22/1. 1931, ausg. 18/2. 1932.)

SCHMALZ.

Lever Brothers Ltd., **Charles Watson Moore** und **Horatio Ballantyne**, England, *Herstellung von Alkaliperborate enthaltenden Seifenpulvern*. Die Stabilität dieser Sauerstoffwaschmittel wird erhöht, wenn man von einer Seife ausgeht, der man geringe Mengen, z. B. 0,6—1,8%, Mg-Salze, wie MgSO₄ · 7 H₂O, zugefügt hat. (E. P. 378 973 vom 22/5. 1931, ausg. 15/9. 1932.)

ENGEROFF.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose; Kunststoffe.

K. Aule, *Rationelle Bleiche mit Wasserstoffsperoxyd*. Beschreibung des Bleichens mit H₂O₂ unter Benutzung einer Apparatur nach G. MAIRESSE (OFFICE TEXTILE, Paris). (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 10. 753—57. Sept. 1932.)

FRIEDEMANN.

René Chesneau, *Das Undurchlässigmachen von Geweben*. Das Undurchlässigmachen von Geweben kann zweierlei Art sein: so, daß die Gewebe undurchlässig für W. u. Luft werden oder so, daß sie nur das W. abhalten. Zur 1. Gattung gehören Celluloseester (Nitro- u. Acetat), die das Gewebe steif machen (Flugzeugbespannungen), Kautschuküberzüge für Ballonstoffe, Zeltplanen usw., trocknende Öle für Wachs-

tücher, u. Paraffinemulsionen. Zur 2. Gattung zählen Al-Salze, Casein, unl. Alginate u. — nur für Wolle — Lanolin. Zu 1. werden dann im Einzelnen besprochen: Celluloseester, Kautschuk, trocknende Öle, Paraffin u. Wachse, zu 2. die wasserabstoßenden Mittel, wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al-Seifen, Kupferseifen, Kupferoxydammoniak, Cu-Salze mit Gummiarten, Alginate, Gelatine u. die Lanolinemulsionen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 10. 669—73. 761—67. Sept. 1932.) FRIEDEMANN.

Ram Saran Koshal und Nazir Ahmad, Änderungen in den Eigenschaften der Baumwollfaser in Beziehung zu ihrer Lage auf der Oberfläche des Samens. I. Faserlänge. II. Fasergewicht. III. Faserfestigkeit. (J. Text. Inst. 23. Transact. 211—66. Okt. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Die Technik der Wollcarbonisierung.* Die Befreiung der Wolle von Stroh u. sonstigen vegetabilen Verunreinigungen geschieht entweder mechan. durch Auslesen oder chem. durch saure Chemikalien (Carbonisierung). Am besten bewährt sich hierbei die Schwefelsäure oder auch das Bisulfat, doch nimmt man auch AlCl_3 , MgCl_2 , PO_4HCa u. Salzsäure. Zum besseren Durchdringen setzt man Netzmittel, wie *Leonil*, *Oranit*, *Dyonil*, *Brécolane*, *Sapamine* (CIBA), *Résoline NC* (SANDOZ), *Carbon-Flerhenol* (FLESCH) u. ähnliche Mittel zu. Am besten nimmt man das Carbonisieren nicht mit den Schweißwollen, sondern mit gereinigten Wollen vor; man bringt die ungetrockneten Wollen in Schwefelsäure von 2,5—3 Be., der geeignete Netzmittel zugesetzt sind, schleudert in verbleiten oder gummierten Zentrifugen, läßt bei 45—110° durch einen Tunnelofen gehen, klopft in der Schlagmaschine, wäscht, neutralisiert, wäscht u. schleudert. Ausführliche Beschreibung der entsprechenden Maschinen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 9. 485—93. 617—35. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Analyse von Seideerweichungsmitteln.* Ein gutes Erweichungsmittel muß eine beständige, feine Emulsion geben, es läßt sich mit Klauenfett herstellen. Ein Präparat *Quaker 505* wird empfohlen. Mittel gegen Pilzbefall werden besprochen. (Amer. Silk Rayon J. 51. 43—45. 54. 56. 58. Okt. 1932.) SÜVERN.

W. Hirschkind, Bleichen von Holzschliff. Während bei der Bleiche von Zellstoff nur die Nichtcellulosen zu entfernen sind, ist bei *Holzschliff* auf die Mißfärbungen Rücksicht zu nehmen, die der Schliff durch die Naturfarbe des Holzes, atmosphär. Einflüsse, Fe-Geh., Zerstörung durch Bakterien u. zu hohe Schleiftemp. erfährt. Die Färbung durch Fe kann allerdings durch Oxalsäure, die Naturfarbe durch Alaun oder Säure aufgehellt werden, aber meist ist eine reduzierende Bleiche mit NaHSO_3 oder SO_2 nötig. Vf. empfiehlt statt dieser alten Methoden das *Hydrosulfit* u. zwar am besten als Zn-Salz. Zur Vollbleiche braucht man 0,1 bis höchstens 20% vom Gewicht des Stoffs. Selbst bei sehr dunklen Stoffen erreicht man eine sehr hohe Weiße. (Paper Trade J. 95. Nr. 19. 31—32. Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 84. 533—35. 1932.) FRIEDEMANN.

— „*Paperine*“. Die Firma W. A. SCHOLTENS CHEMISCHE FABRIKEN, Groningen bietet unter dem Namen „*Paperine*“ ein l. Stärkeprod. an, das, in einer Menge von 0,5—5% dem Stoff im Holländer zugesetzt, die Leimung u. die gesamten Eigg. des Papiers sehr verbessern soll. (Monit. Papéterie belge 12. 625. Okt. 1932.) FRIEDE.

T. J. Jarrell, J. M. Hankins und F. P. Veitch, Der Einfluß anorganischer Säuren auf die physikalischen Eigenschaften von ungeleimtem Dokumentenpapier aus Lumpen. Zunächst gibt Vf. eine Übersicht der Literatur über den Einfluß von Säuren auf Papier; er bemerkt dazu, daß sich alle diese Unterss. auf fertige, geleimte Papiere beziehen, bei denen der Einfluß der Säuren durch andere Einflüsse verdeckt sein kann u. nimmt daher zu vorliegenden Unters. ein ungeleimtes reines Lumpenpapier. Die Verss. wurden mit Alaun, H_2SO_4 u. HCl angestellt; die Proben wurden bei 100° 72 Stdn. künstlich gealtert. Begutachtet wurden: Falzfestigkeit, Reißfestigkeit, Berstdruck u. Farbe. HCl wirkte bei gleichem p_{H} stärker als H_2SO_4 u. Alaun, doch verursachten alle Säuren mit steigender Konz. steigende Zerstörung des Papiers. Bei einem p_{H} des wss. Extraktes aus den Probepapieren von 5,1 war der Verlust an Falzfestigkeit nach dem künstlichen Altern schon 20%. Die Schwächung durch HCl erfordert nur rund die halbe Säuremenge wie die durch Alaun; zur Prüfung der Faserschwächung ist die Falzfestigkeit geeigneter als Reiß- u. Berstfestigkeit. Merkliehe Verfärbung des Papiers erfordert $p_{\text{H}} = 3,95$ (Alaun), $p_{\text{H}} = 4,15$ (H_2SO_4) u. 4,35 (HCl). (Paper Trade J. 95. Nr. 14. 28—33. 6/10. 1932.) FRIEDEMANN.

Erik Hägglund, Neue Ergebnisse und Fortschritte in der Zellstofftechnik. Zusammenfassender Vortrag über Fortschritte u. neuere Verff. in der Holzentrindung, Sulfitlaugenherst., Laugenzirkulation u. Laugenzus. beim Sulfitprozeß, Alkaliregene-

ration u. Wärmeökonomie beim Soda- u. Sulfatprozeß, Nebenprodd.-Gewinnung u. a. (Tekn. Tidskr. 62. 49—56. 60—64. 9/7. 1932.) KRÜGER.

W. S. Hefher und **E. C. Jahn**, *Einwirkung von Ammonsulfit auf Weißtanne*. Vff. haben das Verh. von Weißtanne (*Abies Grandis*) beim Kochen mit Ammonsulfit eingehend experimentell studiert. Sie finden, daß bei steigender Temp., Kochzeit u. Laugenkonz. der Ligninabbau zunahm, daß aber der Ligningeh. des Stoffes zunahm, wenn über 160° gekocht wurde. Ist der Chemikaliengh. der Kochlauge 25—50% vom Holzrockengewicht, so ist die Celluloseausbeute am besten (bis 78,9%); bei 15—25% Ammonsulfit tritt merklicher Abbau der Cellulose durch Säurewrkg. ein. Demgemäß wird durch SO₂-Zusatz die Ausbeute u. die Pentosanlg. vermindert u. der Celluloseabbau vermehrt, der α -Geh. der Cellulose allerdings verbessert; im Gegensatz dazu verbessert NH₄·OH Ausbeute, Qualität u. Pentosanabbau. Hohe Temp. u. lange Kochzeit verringern die Ausbeute. Vff. fanden als optimale Verhältnisse eine Kochzeit von 6—7 Stdn. mit 26—35% Ammonsulfit u. einer Höchsttemp. von 175°; so wurden aus Weißtanne 72—73% Cellulose erhalten. (Paper Trade J. 95. Nr. 19. 33—38. 10/11. 1932.) FRIEDEMANN.

Belani, *Die Gefahr der Salzsäurebildung beim Kochen von Holz mit Sulfittauflauge*. Hinweis auf die schädigende Wrkg. der Ggw. von NaCl bei der Sulfitzellstoff-Kochung. (Angew. Chem. 45. 699. 29/10. 1932. Villach.) KRÜGER.

Ralph Reid, *Einige Versuche beim Kochen von Kraftstoff*. Vf. hat sich bemüht, durch genaue Überwachung des Kochprozesses, besonders durch ständige Feststellung der *Chlorzahl* nach der Methode der KRAMFORS A/B, die Qualität von Kraftstoff gleichmäßiger zu machen. Die Feuchtigkeit des in den Kocher einzubringenden Holzes u. die Menge des angewandten akt. Alkalis wurden genau kontrolliert. Vf. fand, daß bei Winterholz bis 10% mehr Alkali nötig waren als bei Sommerholz. (Paper Trade J. 95. Nr. 19. 38. 10/11. 1932.) FRIEDEMANN.

Walter M. Münzinger, *Über die Lichtempfindlichkeit von Nitrocelluloseschichten*. Die Lichtempfindlichkeit der Nitrocellulosefilme macht sich sehr rasch durch das Unlöslichwerden der Filme in organ. Lösungsm. u. in der Veränderung der Fluorescenz im gefilterten Ultraviolettlicht bemerkbar. Sie wird durch den Zusatz von Weichmachern gesteigert; am stärksten wirken Ricinusöl u. Trikresylphosphat, am schwächsten Glykolmonomethylphthalat. (Chem.-Ztg. 56. 851—52. 26/10. 1932.) WILBORN.

Sigurd Köhler, *Untersuchungen über die Bestimmung des Säuregrades und der Kupferzahl von Papier besonders im Hinblick auf schwedisches Archivpapier*. Im Stoff u. oberflächengeleimte Normalpapiere der Klasse 1 u. 2 zeigen keine direkte Proportionalität zwischen Säurezahl u. pH-Wert, bei nur harzgeleiteten Normalpapieren der Klasse 3 ist dies dagegen annähernd der Fall. Bei Belichtung nimmt die Säurezahl rasch zu, pH scheint sich einem Grenzwert zu nähern. Best. der Säurezahl aus einer einzigen Extraktion genügt zur Klassifizierung der Papiere. Beschreibung der Methode im Original. Die erhaltene Säurezahl beträgt im Mittel $\frac{3}{4}$ der durch 3 Extraktionen gefundenen (etwas höher bei doppelt geleimten als bei harzgeleiteten Papieren). (Svensk Pappers-Tidn. 35. 410—21. 1932. Stat. Provningsanstalt.) KRÜGER.

John Muir, *Technische Anwendung der Prüfung mit ultravioletter Bestrahlung*. II. Textilindustrie. (I. vgl. C. 1932. II. 3443.) (Ind. Chemist chem. Manufacturer 8. 348—51. Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

E. Wedekind, *Charakterisierung der Holzarten durch den Magnetismus ihrer Aschen*. (Nach Verss. von **Wolfgang Reischel**.) Vf. fand, daß die Aschen aller Hölzer ferromagnet. sind, da sie Fe in Form von Magnetit (Fe₃O₄) enthalten. Hierbei erwies sich Lärchenasche als am stärksten, Birkenasche als am schwächsten magnet. Die Werte sind gut reproduzierbar u. in der Größenordnung genügend verschieden, um eine genaue Unterscheidung zu ermöglichen. Ferner zeigten die Aschen die Eig. der „Katalase“, d. h. der Fähigkeit, H₂O₂ spontan unter O-Entw. zu zersetzen. — Die geprüften Hölzer entstammten genau dem gleichen Standort, um den sonst unvermeidlichen Einfluß der Bodenbeschaffenheit auszuschalten. (Forstl. Wschr. Silva 20. 341—42. 21/10. 1932. Sep.) FRIEDEMANN.

de Fayard, *Bestimmung der α -, β - und γ -Cellulose*. Zur raschen Best. der Gesamt-Cellulose wird 1 g trockener Zellstoff in einem 500 ccm Becherglas mit 50 ccm Na-Hypochloritlg. (aus 50 g Ca-Hypochlorit, 50 g anhydr. Na₂CO₃ u. soviel W., daß das Vol. nach der Filtration 1 l beträgt) 10 Min. unter Rühren behandelt, 8—10 Min. im W.-Bad auf 30—35° gehalten, $\frac{1}{2}$ ccm Eg. zugesetzt, gerührt, mit einer Glasplatte bedeckt u. bis zur Erreichung eines vollständigen Weiß stehen gelassen; auf gewogenem

Goochtiiegel mit 1 l W. waschen, 15 Min. in 2^o/_oig. Na₂SO₃-Lsg. bei 100° einstellen, mit 50 ccm sd. Na₂SO₃-Lsg. u. mit W. waschen; im Tiegel mit 20 ccm 0,5^o/_o KMnO₄-Lsg. behandeln, mit SO₂-Lsg. entfärben, mit W., A. u. Ä. waschen, bei 100—103° trocknen. Best. der α-Cellulose durch Behandlung der erhaltenen Gesamtcellulose mit 17,5^o/_oig. NaOH 15 Min. bei 60°; im Filtrat Fällung der β-Cellulose mit Essigsäure. Die Methode gibt bei Holz u. Sulfatzellstoff mit der Methode von CROSS u. BEVAN befriedigend übereinstimmende Werte; die Ergebnisse der Phenolmethode sind niedriger. (Bull. Inst. Pin [2] 1932. 189—91. 15/8. Lab. forestier de Pierroton.) KRÜGER.

T. F. Murray jr., C. J. Staud und H. Le B. Gray, *Säurewert von Cellulosefestsäureestern und rasche Analyse gewisser Celluloseacetate*. Best. des Essigsäuregeh. von Celluloseacetat durch Verseifung mit 0,5-n. NaOH am Rückflußkühler oder auf dem Dampfbad gibt unregelmäßige Werte, desgleichen Verseifung mit 2^o/_oig. NaOH, Ansäuern mit H₃PO₄ u. Dest. nach Zusatz von A. Die Methode von EBERSTADT erwies sich als die geeignetste; Vff. verwendeten jedoch 0,5 g Celluloseacetat, 20 ccm 75^o/_oig. A. u. 20 ccm 0,5-n. NaOH. Sehr fein verteiltes Sekundärcetat wird ohne u. mit Vorquellung durch 75^o/_oig. A. prakt. gleich schnell verseift, Triacetat gibt im 1. Fall keine befriedigenden Werte. Celluloseacetat in der üblichen techn. Form reagiert viel langsamer als feinverteilt. Bei Mischestern wird wie vorst. verseift, die Gesamtsäure durch Rücktitration bestimmt, abfiltriert, ein Überschuß von 30^o/_oig. Weinsäurelsg. zugesetzt u. die flüchtigen Säuren mit W.-Dampf dest. Bei Ggw. von Ameisensäure u. einer flüchtigen Säure wird das Destillat mit Na₂CO₃ alkalisiert, auf dem Dampfbad auf ein kleines Vol. eingedampft u. die Ameisensäure nach OST (Ztschr. angew. Chem. 18 [1906]. 993) bestimmt; nach Oxydation der Ameisensäure mit NaOH schwach alkal. machen, Weinsäure im Überschuß zusetzen u. wieder destillieren; Genauigkeit 0,5^o/_o. — Schnellmethode zur Betriebskontrolle: 0,5 g Celluloseacetat wird in einem 200- oder 250 ccm-Erlenmeyer mit 20 ccm Pyridin versetzt, lose verschlossen u. auf dem Dampfbad oder im Acetonbad (53°) bis zur Lsg. des Celluloseacetats erwärmt; 20 ccm 0,5-n. NaOH unter gelindem Schütteln zusetzen, mit Kautschukstopfen fest verschließen, 1/2 Stde. bei 53° halten, Kolbenwände mit 25 ccm W. abspülen, zurücktitrieren. Um das Celluloseacetat in fein verteilter, in w. Pyridin II. Form zu gewinnen, wird das zu analysierende Acetylierungsgemisch mit 2—4 Voll. Aceton verd. u. in 6—8 Voll. W. von 85—95° eingegossen. — Bei langer Berührung scheint Pyridin mit Celluloseacetat zu reagieren, besonders in Ggw. von NaOH. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 3. 269—73. 1931. Rochester [N. J.], Eastman Kodak Co.) KRÜGER.

Louis Meunier und M. Gonfard, *Über die Analyse und einige Eigenschaften der Benzylcellulosen*. Zur Best. des Benzylgeh. wird die Benzylcellulose mit sd. Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas H₂SO₄ behandelt, Essigsäure u. Benzylacetat mit überhitztem W.-Dampf abgetrieben, die Essigsäure in der Kälte genau neutralisiert, das Benzylacetat durch Kochen mit einer bekannten Menge überschüssiger NaOH verseift u. der NaOH-Überschuß zurücktitriert. Die W.-Aufnahme einer Benzylcellulose mit 52,5^o/_o Benzyl wird in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bestimmt; sie ist sehr gering. Quellung in W. prakt. Null, in 2—3^o/_oig. wss. Phenol- oder Anilinsgg. für dünne Filme >100^o/_o, wobei Anilin oder Phenol nach dem HENRY'Schen Gesetz gel. werden. Benzylcellulosefilme werden durch 3 Monate lange Einw. von NaOH-Lsgg. unter 30^o/_o u. von H₂SO₄-Lsgg. unter 50^o/_o nicht verändert. Die innere Starrheit der Lsgg. ist prakt. Null. Mit dem BAUME-Viscosimeter wird die Änderung der Viscosität mit der Zeit u. mit der Zus. des Lösungsm. untersucht. In A.-Bzn. geht die Viscosität bei 15—20^o/_o A. (je nach der Konz.) durch ein Minimum. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 194. 1839—42. 1932.) KRÜGER.

R. van Buggenhoudt und R. Homeyer, Brüssel, *Verfahren zum Behandeln von pflanzlichen Fasern, insbesondere Textilstoffen*, dad. gek., daß man die Stoffe durch ein alkal., mit wenig Säure u. Ozon versetztes Bad führt, dann der Luft aussetzt u. den Vorgang mehrmals wiederholt. (Belg. P. 357710 vom 28/1. 1929, Auszug veröff. 19/7. 1929.) SCHMALZ.

Louis Hippolyte Edmond Bégot, Seine, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Bleichen von Textilien mit Ozon durch stille elektrische Entladung*, dad. gek., daß das durch Befeuchten leitend gemachte Bleichgut selbst als eine der Elektroden dient u. kontinuierlich zwischen paarweise angeordneten gleichpoligen Gegenelektroden der

Hochspannungsquelle hindurchgeführt wird. Die Vorr. sind durch Zeichnungen erläutert. (F. P. 733 048 vom 8/5. 1931, ausg. 29/9. 1932.) SCHMALZ.

Elektrochemische Werke München Akt.-Ges., Höllriegelskreuth b. München, *Verfahren zum Bleichen von Textilwaren und Faserstoffen aller Art durch Tränken des Bleichgutes mit einer alkal. Wasserstoffsperoxydls.*, dad. gek., daß man das Bleichmittel unter Verhinderung von Verdunstung bei ausreichend hoher Temp. bis zur Beendigung des Bleichvorganges einwirken läßt. Zweckmäßig wird das Bleichgut mit der h. Bleichlsg. getränkt oder mit der k. oder angewärmten Bleichlsg. getränkt u. durch Dämpfen auf etwa 100° erhitzt u. dann unter Vermeidung von Verdunstungs- u. Wärmeverlusten aufbewahrt. (D. R. P. 561 481 Kl. 8i vom 26/2. 1927, ausg. 14/10. 1932.) SCHMALZ.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: Kurt Lindner und Rudolf Hampe, Oranienburg), *Verfahren zum Halbarmachen von Superoxydlösungen, insbesondere für Bleichzwecke*, dad. gek., daß den Lsgg. kleine Mengen hydrierter aromatischer KW-stoffe oder deren Sauerstoff oder Halogen oder beide enthaltende Abkömmlinge in Form klarer wss. Emulsionen zugesetzt werden. Die hydrierten KW-stoffe u. deren Abkömmlinge stabilisieren die Superoxydls. u. regulieren die Sauerstoffabgabe. (D. R. P. 561 603 Kl. 8i vom 10/9. 1929, ausg. 15/10. 1932.) SCHMALZ.

Chemische Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Dresden (Erfinder: Richard Feibelmann, Radebeul), *Verfahren zum Regenerieren von Arylsulfonsäurechloramidbleichlaugen*, wie sie z. B. beim Behandeln von Textilstoffen u. chlorophyllhaltigem Stroh anfallen, dad. gek., daß man der verbrauchten Bleichlauge so viel eines Hypochlorits zusetzt, daß auf je 1 Mol. des vorhandenen Arylsulfonsäureamids 1 Mol. Hypochlorit kommt. (D. R. P. 559 250 Kl. 8i vom 28/4. 1929, ausg. 17/9. 1932.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hermann Geier, Mainz-Kastel), *Verfahren zur Erzeugung von waschbeständigen Appreturen auf Textilien aller Art gemäß Patent 553 174*, dad. gek., daß man das Textilmaterial mit einem wasserl. Salz einer durch gemeinsame Polymerisation von Äthyl- α, β -dicarbonsäure mit ungesätt. Verb. erhaltenen Polycarbonsäure unter Zusatz von Aldehyden behandelt. (D. R. P. 561 178 Kl. 8k vom 7/3. 1931, ausg. 12/10. 1932. Zus. zu D. R. P. 553 174; C. 1932. II. 1719.) BEIERSDORF.

Johann Hackelberg, Hamm i. W., *Verfahren zur Herstellung einer wasserdichten Imprägniermasse für Gewebestoffe, Papier o. dgl.*, dad. gek., daß Leinöl mit Kochsalz u. Rindertalg, etwa im Gewichtsverhältnis von 20:4:1 kurze Zeit gekocht u. nach langsamem Erkalten mit etwa 1,5—2,5 Gewichtsteilen Glycerin u. geringen Mengen Borsäure oder Magnesia versetzt wird, in welche Mischung dann die gewünschte Farbe, z. B. Öllackfarbe oder japan. Emaillelack, eingerührt werden. (D. R. P. 561 507 Kl. 8k vom 5/6. 1929, ausg. 14/10. 1932.) BEIERSDORF.

Nathaniel Norman Königsberg, Manchester, *Herstellung von Material für Zwischenfutter aus Haargewebe*. Man bringt auf die eine Seite eines Haargewebes eine Lsg. von Rohkautschuk in Bzn., die weder ein Vulkanisier-, noch ein Füllmittel enthält, derart auf, daß die Poren des Gewebes offen bleiben, legt ein zweites Haargewebe darauf u. vereinigt beide unter Anwendung von Druck u. Wärme. (E. P. 371 630 vom 13/5. 1931, ausg. 19/5. 1932.) BEIERSDORF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übertr. von: Robert Haller, Riehen bei Basel, und Alphonse Heckendorf, Basel, *Herstellung von Baumwollstoffen mit einem Gehalt an Allyläthern*. Man behandelt die Baumwolle zuerst mit Lsgg. von Alkalihydroxyden u. hierauf mit Lsgg. von Allylhalogenverb., wie Allylbromid oder -chlorid. Die Behandlung kann auch in einer Operation geschehen. Derart behandelte Stoffe haben eine starke Affinität zu bas. Farbstoffen, sind dagegen unempfindlich gegen Küpenfarbstoffe. (A. P. 1 879 742 vom 26/10. 1929, ausg. 27/9. 1932. Schwz. Prior. 3/11. 1928.) BEIERSDORF.

Leo Nordmann, Berlin, *Verfahren zum Rösten von Flachs*, dad. gek., daß der rohe Flachs in einer feuchten Atmosphäre den Einww. von künstlichen ultravioletten Strahlen ausgesetzt u. alsdann der textiltechn. Weiterverarbeitung zugeführt wird. (D. R. P. 562 927 Kl. 29b vom 2/3. 1930, ausg. 1/11. 1932.) ENGEROFF.

Ferruccio Antongini und Corrado Violini, Mailand, *Mehrschichtiges Faserstoffmaterial*. Mehrere Lagen von Filz, Jute, Leinen, Baumwolle, Papier o. dgl. werden unter Abwicklung von Rollen u. Bewegung in der gleichen Richtung zwischen Führungsrollen übereinandergeschichtet, wobei die einzelnen Lagen mittels einer in einem flüchtigen Lösungsm. gelösten Celluloseverb. (Celluloseacetat, Nitrocellulose o. dgl.)

unter Druck miteinander vereinigt werden. Der so erhaltene mehrschichtige Stoff wird hierauf unter Wiedergewinnung des Lösungsm. getrocknet. (E. P. 379 145 vom 5/11. 1931, ausg. 15/9. 1932.) BEIERSDORF.

Wallerstein Co. Inc., New York, übert. von: **Leo Wallerstein**, New York, *Entbasten von Seide*. Man unterwirft die Seide für kurze Zeit der Einw. einer *Bakterien* enthaltenden Fl. Man züchtet zu diesem Zweck Bakterien, die *Enzyme* bilden bzw. ausscheiden u. die Fähigkeit haben, *Sericin* aufzulösen oder zu hydrolysieren. Nach dem Herausnehmen der Seide aus der Behandlungsl. wird die Seide der Einw. feuchtwarmer Luft ausgesetzt. Wenn der erstrebte Effekt erreicht ist, wird das Gut gewaschen. (A. P. 1 877 097 vom 2/2. 1927, ausg. 13/9. 1932.) ENGEROFF.

Wallerstein Co., Inc., New York, übert. von: **Leo Wallerstein**, New York, *Entbasten von Seide mittels proteolytischer Enzyme*. Man verwendet solche Enzyme, die in neutralem, schwach alkal. oder schwach saurem Medium wirksam sind. Die Wirksamkeit der Entbastungsäder wird herbeigeführt durch die Ggw. von Salzen der hydroschweifigen Säure, insbesondere von *Natriumhydrosulfit*. (A. P. 1 855 431 vom 7/1. 1928, ausg. 26/4. 1932.) ENGEROFF.

René Clavel, Basel, *Beschweren von Seide*. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es erlaubt, die beim Beschwerungsprozeß erforderlichen Operationen — Säuern, Behandeln mit Metallsalzlsg. u. Fixieren des Metallsalzes — in einer einzigen Zentrifuge vorzunehmen, ohne die Seide zwischen den einzelnen Operationen aus der Zentrifuge zu entfernen u. ohne die mit der Metallsalzlsg. behandelte Seide auszuwaschen. (A. P. 1 876 615 vom 19/6. 1928, ausg. 13/9. 1932. Schw. Prior. 23/8. 1927.) BEI.

Walter Weigert, Hamburg, *Verfahren zum Veredeln von Furnierhölzern*, dad. gek., daß das Holz mit einer stark Cl-haltigen, etwa 50—75 g Cl im Liter enthaltenden Hypochloritlsg. ohne Erwärmen gebleicht wird. Nach dem Bleichen wird das Furnierholz bis zum Verschwinden der Cl-Rk. mit W., das gegebenenfalls Natriumthiosulfat enthalten kann, ausgewaschen. Anstatt Natriumthiosulfat zu verwenden, ist es vorteilhaft, das Holz einer Nachbehandlung mit H₂O₂ zu unterziehen, da hierdurch noch etwa vorhandenes Cl ohne Bldg. von Salzen innerhalb der Holzfasern entfernt wird. Beim Bleichen ist es zweckmäßig, fortlaufend so viel Alkali oder ein alkal. reagierendes Salz zu der Hypochloritlsg. zuzugeben, daß das Bad stets einen Überschuß an Alkali entsprechend 1—1,5 g NaOH im Liter enthält. (D. R. P. 561 455 Kl. 38h vom 12/9. 1931, ausg. 14/10. 1932 und D. R. P. 562 439 [Zus.-Pat.] Kl. 38h vom 13/11. 1931, ausg. 26/10. 1932.) GRÄGER.

Reginald Oliver Herzog, Berlin-Steglitz, und **Alfred Burgeni**, Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung kleb- und lackierbarer, ebener Holzplatten von lederartiger Weichheit und Geschmeidigkeit* mittels chem. Erweichung mittels Alkali u. darauffolgender Imprägnierung zur Stabilisierung des Erweichungszustandes, dad. gek., daß durch die Wahl der Arbeitsbedingungen bzw. Auswahl der Imprägnierungsmittel eine Mercerisierung, d. h. die Umwandlung der nativen Holzcellulose in Hydratcellulose, in beiden Arbeitsgängen vermieden wird. Als Kriterium hierfür dient die röntgenograph. Unters. der behandelten Holzproben. Dem Stabilisierungsmittel werden zweckmäßig Stoffe zur Erniedrigung des Dampfdruckes zugesetzt (vgl. F. P. 713476; C. 1932. II. 803). (D. R. P. 562 548 Kl. 38h vom 4/4. 1930, ausg. 26/10. 1932.) GRÄGER.

Paul Entrop, Haren, Belgien, *Verfahren zur Herstellung eines gleichzeitig zum Glätten, Färben und Beizen von Holz geeigneten pulverförmigen Mittels*, dad. gek., daß Wachs, Paraffin u. Seife mit einem Zusatz von Kolophonium oder Harz bei einer Temp. von etwa 100 bis 120° bis zur Homogenität zusammengeschmolzen werden, dann der homogenen Schmelze die Beizmittel u. Färbemittel beigemischt werden u. die erstarrte Schmelze gepulvert wird. Von besonderem Vorteil soll folgendes Mengenverhältnis sein: 40% Wachs, 35% Paraffin, 15% Seife, 10% Kolophonium oder Harz, 0,1—10% fettl. Farbstoffe (Farbstoffsalze der Fettsäuren), 0,1—20% saure Farbstoffe u. 0,1—10% K₂Cr₂O₇. Für den Gebrauch können z. B. 100—150 g des pulverförmigen Mittels durch Aufgießen von 1 l kochendem W. mit 50 cem Ammoniak mühelos zu einer gleichmäßigen Fl. emulgiert werden. (D. R. P. 561 221 Kl. 38h vom 14/1. 1931, ausg. 12/10. 1932.) GRÄGER.

Celotex Co., übert. von: **Treadway B. Munroe** und **Fergus A. Irvine**, Chicago, Ill., *Herstellung von Faserstoffmaterial für die Papierfabrikation*, ausgehend von weichgekochtem Fasermaterial, das gleichzeitig von Mineral- u. Ligninstoffen befreit ist, das mit wenig W. über Siebflächen geleitet wird, um die einzelnen Fasern von den Faserbündeln zu trennen. Letztere werden zwischen rollenden u. zerreißend wirkenden

Preßflächen in Einzelfasern zerteilt, die in unverletzter, langer Form dabei erhalten werden. (A. P. 1 881 419 vom 29/6. 1929, ausg. 4/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

Nekoosa-Edwards Paper Co., Port Edwards, Wisc., übert. von: **Sidney D. Wells**, Quincy, Ill., *Bleichen von Papierstoff* zunächst mit unterchloriger Säure zwecks Vorbleiche u. nachher mit Alkalihypochloritlg. in dauern alkal. gehaltener Lsg. (A. P. 1 883 193 vom 13/1. 1930, ausg. 18/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

Hinde & Dauch Paper Co., übert. von: **Pierre Drewsen**, Sandusky, *Herstellung von Strohpapier* aus Weizen-, Roggen- oder Haferstroh durch Kochen in wss. Alkalilsg. in einem rotierenden Kocher, z. B. mit einer Lsg., enthaltend 5% Kalk u. 5% Na₂CO₃ auf Trockenstroh berechnet, unter Druck etwa 6—10 Stdn. Die gekochte M. wird gemahlen u. event. gleichzeitig gewaschen u. im Jordan verarbeitet. Schließlich wird das Prod. auf der Papiermaschine weiterverarbeitet. Das Prod. wird insbesondere auf Wellpapier u. Wellpappe verarbeitet. (A. P. 1 880 899 vom 13/10. 1930, ausg. 4/10. 1932.) M. F. MÜLLER.

Richardson Co., Lockland, Ohio, übert. von: **Earl P. Stevenson**, Newton, und **Harry A. Buron**, Cambridge, Massach., *Herstellung eines bitumenhaltigen Papierstoffs*. Asphalt wird zu einer viscosen M. verarbeitet u. dann wird feuchter Papierstoff zugesetzt u. die M. zu einer homogenen M. vermischt. Unter Zusatz von W. wird die M. geholländert u. nachher wird langfaseriger Papierstoff oder Asbest zugesetzt. Das Prod. wird auf der Papiermaschine verarbeitet. (A. P. 1 878 300 vom 14/7. 1930, ausg. 20/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

Bakelite Ges. m. b. H., übert. von: **Ernst Elbel** und **Fritz Seebach**, Erkner b. Berlin, *Verfahren zum Lackieren und Imprägnieren von porösen Schichten, insbesondere Papier, mit künstlichen Harzen* durch Auftragen derselben in fein verteilter Form u. durch gleichzeitigen oder nachträglichen Zusatz eines trocknenden Öles, worauf heiß verpreßt wird. (A. P. 1 880 930 vom 25/7. 1928, ausg. 4/10. 1932. D. Prior. 15/8. 1927.) M. F. MÜ.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, übert. von: **Milton O. Schur**, Berlin, New Hampshire, *Imprägnieren von Cellulose, insbesondere Papier, mittels Viscoselösungen*. Man behandelt Cellulosebahnen mit Viscoselsgg., die möglichst wenig freies Alkali enthalten, u. bewirkt durch einen Trocknungsprozeß die Regeneration der Viscose zu Cellulose. (A. P. 1 880 286 vom 7/11. 1930, ausg. 4/10. 1932.) ENGEROFF.

Willi Schacht, Weimar, *Verfahren zur Herstellung eines Halbzellstoffs aus Gräsern, Stroh u. dgl.* für die Papier- u. Pappenfabrikation unter Verwendung einer schwach alkal. Kochfl., dad. gek., daß bis zu einer durch Abspaltung von organ. Säuren oder dgl. aus dem Fasergut bedingten, schwach sauren Rk. der Kochfl. gekocht wird. Event. werden der Kochfl. II. Salze anorgan. oder organ. Säuren zugesetzt. (D. R. P. 563 440 Kl. 55b vom 26/11. 1930, ausg. 5/11. 1932.) M. F. MÜLLER.

Lubomir Lemberger, Pilsen, *Verfahren zum Kochen von cellulosehaltigem Material*, dad. gek., daß das Cellulosematerial durch eine Kochvorr. in ununterbrochenem zusammenhängendem Durchgang ohne Anwendung von mechan. Transportvorr. geführt wird. Dazu mehrere Unteransprüche. (Vgl. F. P. 711396; C. 1932. I. 315.) (Schwz. P. 155 133 vom 16/2. 1931, ausg. 16/8. 1932. Tschchosl. Prior. 17/2. u. 1/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

Julius Glatz, Neidenfels, Deutschland, *Verfahren zur Entfernung von Inkrusten aus Faserstoffen, wie Holz Zellstoff, Jute u. a.*, dad. gek., daß man auf die Faser die zur Oxydation nötige Chlormenge in Form einer alkal. Hypochloritlg., der man Quellungsmittel zusetzen kann, so lange einwirken läßt, bis die Lsg. in das Innere der Faser eingedrungen ist, dann verd. Säure bis zur schwach sauren Rk. zugibt u. die Inkrusten durch nachfolgende alkal. Behandlung herauslöst. Man erhält eine rein weiße Faser, deren Kupferzahl keine Erhöhung erfahren hat. Gegebenenfalls kann die Faser einer Nachbleiche unterworfen werden. (Schwz. P. 153 819 vom 29/11. 1930, ausg. 16/6. 1932. D. Prior. 8/1. 1930.) SCHMALZ.

Papeteries Navarre Soc. Anon., Lyon, Frankreich, *Verfahren zur Gewinnung gereinigten Zellstoffes* aus Pflanzen, Lumpen u. dgl., unter Verwendung einer Lsg. von Na₂CO₃, 1. dad. gek., daß die Rk. bei Atmosphärendruck u. bei Temp. von 50—100° durchgeführt wird, wobei die Lauge im Kreislauf nach dem Gegenstromprinzip über den Zellstoff geleitet wird. — 2. gek. durch die Anwendung einer Lauge mit etwa 8% Na₂CO₃ während etwa 70 Stdn. 3. gek. durch die Verwendung gewöhnlichen Handelszellstoffes als Ausgangsmaterial zur Gewinnung eines an Alfacellulose sehr reichen Zellstoffes. (D. R. P. 562 181 Kl. 12o vom 4/9. 1931, ausg. 22/10. 1932. F. Prior. 4/9. 1930.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Cellulose* aus Holz, Stroh, Gras u. dgl. Man behandelt das Ausgangsmaterial bei 100—120° u. einem Druck von 20—100 at mit der 9—12-fachen Menge 2—4%ig. NaOH oder einer Sulfitlauge, deren Gesamtgeh. an SO₂ 3—4% beträgt, indem man zwecks Druckerhöhung ein oder mehrere leichtflüchtige organ. Stoffe, z. B. Ä., PAe., A. oder Methylalkohol in Mengen von 10—35% zugibt. Um eine weitere Drucksteigerung während der Kochung zu bewirken, leitet man ein inertes Gas, z. B. Stickstoff, in den Kessel ein. (E. PP. 371 000 u. 371 037 vom 8/11. 1930, ausg. 12/5. 1932 u. 371 001 u. 371 038 vom 11/11. 1930, ausg. 12/5. 1932.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zur Darstellung von Cellulose* aus Holz, Stroh, Gras u. dgl., darin bestehend, daß das mittels 5%ig. NaOH von Harzen befreite Material in der 8—9-fachen Menge 18%ig. NaOH getaucht u. hierauf soweit abgepreßt wird, daß 2 Mol Alkali auf 1 Mol Cellulose kommen. Nach einer Reife von 2—3 Tagen bei 25° knetet man mit CS₂ durch, löst in 3—4%ig. NaOH, filtriert u. zentrifugiert von den ligninhaltigen Bestandteilen ab u. bringt die M. in feiner Verteilung in einer Wasserdampf u. gasförmige HCl enthaltenden Atmosphäre zur Fällung. Die Cellulose wird direkt gel. oder nach Überführung in ihre Ester oder Äther zu *Fäden, Filmen* u. dgl. verarbeitet. (F. P. 721 627 vom 19/8. 1931, ausg. 5/3. 1932. E. Prior. 24/9. 1930.) ENGEROFF.

Karl Fredenhagen und Burckhardt Helferich, Greifswald, *Abbau von Polysacchariden*, wie *Cellulose, Stärke* oder dgl. in wasserlösliche Prodd. mittels HF (vgl. Can. P. 286179; C. 1932. I. 1439.) 50 Teile wasserfreie HF werden in Gasform bei 30° innerhalb 45 Minuten über 10 Teile lufttrockenes Filtrierpapier geleitet. Dabei geht letzteres in einen dicken Sirup über, der noch HF enthält. Nach dem Verdünnen mit W. wird beim Erwärmen auf dem W.-Bade mit CaCO₃ die Säure neutralisiert. Nach längerem Rühren wird filtriert u. im Vakuum eingedampft. Es bleibt eine weiße, in W. l. Substanz zurück, die frei von Fluorid ist u. einen süßen Geschmack besitzt. Die Prodd. dienen z. B. als Ersatz für einfache Zucker, insbesondere als Hefenährmittel, als Viehfutter. Sie lassen sich noch weiterhin zu Glucose abbauen. (A. PP. 1 883 676 u. 1 883 677 vom 14/3. 1928, ausg. 18/10. 1932. D. Prior. 14/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Hans Schlubach, Hamburg, *Verfahren zum Abbau hochpolymerer Kohlenhydrate* bzw. solche enthaltender Stoffe, wie z. B. *Cellulose, Stärke* o. dgl., nach D. R. P. 554 699, dad. gek., daß man zur Beschleunigung des Abbaues der Rohstoffe einen durch geeignete Gase verd. *Chlorwasserstoff* unter einem Druck anwendet, der jeweils höher ist als derjenige, mit welchem reiner HCl zur Erzielung des gleichen Effektes (z. B. der gleichen Wasserlöslichkeit) benötigt wird. (D. R. P. 562 387 Kl. 12 o vom 20/2. 1932, ausg. 25/10. 1932. Zus. zu D. R. P. 554 699; C. 1932. II. 2565.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verzuckern von Cellulose oder cellulosehaltigen Stoffen* mit Hilfe von mäßig konz. H₂SO₄, dad. gek., daß die beim Aufschluß der Cellulose erhaltene schwefelsaure Kohlehydratlsg. über neues cellulosehaltiges Material geleitet wird, zweckmäßig im Gleichstrom. (N. P. 48 300 vom 17/11. 1928, ausg. 11/8. 1930.) DREWS.

Henry Dreyfus, London, *Verzuckerung von Cellulose zu Dextrinen, Zucker* u. anderen Stoffen durch Behandlung der Cellulose mit den Dämpfen von starken, flüchtigen Mineralsäuren, insbesondere HCl, in Ggw. von organ. Verdünnungsmitteln, wie Bzl., Ä., Aceton oder Methylchlorid. Event. wird die Cellulose vorher mit dem Verdünnungsmittel getränkt. Die Einw. findet zweckmäßig bei gewöhnlicher Temp. u. in Ggw. geringer Mengen W. statt. Ebenso kann man als Behandlungsmittel eine Lsg. der starken Mineralsäure, z. B. H₂SO₄, in dem organ. Verdünnungsmittel, z. B. Aceton, benutzen, beispielsweise eine 30—80%ig., insbesondere 60—80%ig. Aceton-H₂SO₄. (E. PP. 376 322 u. 376 323 vom 7/3. 1931, ausg. 4/8. 1932.) M. F. MÜLLER.

Johann Heinrich Helberger, München, *Verfahren zur Herstellung von Cellulose- und Stärkeverbindungen*, dad. gek., daß man Diazoverbb. auf Xanthogenate oder freie Xanthogensäuren der Cellulose bzw. der *Stärke* einwirken läßt. Die Verfahrensprodd. eignen sich zur Herst. von plast. Massen, Kunstfäden, Filmen. (D. R. P. 562 180 Kl. 12 o vom 1/10. 1931, ausg. 1/11. 1932.) ENGEROFF.

Eugen Mossgraber, Deutschland, *Herstellung von nitrirten und acylierten Kohlehydraten*, insbesondere der Cellulose u. *Stärke*. Man behandelt Cellulosehydrat mit einer Mischung von organ. u. anorgan. Säure in Ggw. einer Aminoverb., z. B. Harnstoff, Biuret, Anilin, Glykokoll u. dgl. Am geeignetsten haben sich *Aminosäuren* mit Polypeptidbindung, insbesondere Zersetzungsprodd. des *Albumins*, bzw. ihre An-

hydride, Chloride, Salze oder Ester erwiesen. — 1 kg Linters wird mit einer Mischung von 3,4 l Eg., 100 g H₂SO₄ u. 100 g Harnstoff getränkt u. nach einiger Zeit mit 3,4 l Essigsäureanhydrid, in dem 100 cm HNO₃ k. gel. worden sind, versetzt. Die Mischung erwärmt sich allmählich auf 76—85° u. wird dann plötzlich abgekühlt. Die sich bildende viscosa Lsg. wird entweder in W. ausgefällt, oder durch Zugabe von Aminosäuren weiter azotiert. Das Endprod. enthält etwa 1,5—3% N. Die daraus hergestellten *Filme* u. *Fäden* zeichnen sich durch ihre Festigkeit, geringe Brennbarkeit u. gute Isolationsfähigkeit aus. (F. P. 721 781 vom 19/8. 1931, ausg. 8/3. 1932. D. Priorr. 25/8. u. 28/11. 1930.) ENGEROFF.

Brown Co., übers. von: **Milton O. Schur** und **Benjamin G. Hoos**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Vorbereitung mit nachfolgender Nitrierung von Cellulose*. Holzcellulosefasern in Gestalt eines Breis mit 40—70% Geh. an Trockensubstanz werden zerschnitzelt u. getrocknet. Gegebenenfalls können die Schnitzel durch Behandlung mit Paraffin-, Paraffinöl- oder wachsemlösungen einen Überzug zur Verlangsamung des Nitrierprozesses erhalten. Dann wird in üblicher Weise nitriert. Durch das Verf. werden ähnliche Ausbeuten erhalten wie bei der Nitrierung von Papierschnitzeln. Dazu eine Abbildung. (A. P. 1 880 052 vom 21/9. 1929, ausg. 27/9. 1932.) EBEN.

Brown Co., übers. von: **Milton O. Schur** und **Benjamin G. Hoos**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Vorbereitung von Cellulose mit nachfolgender Nitrierung*. Aus Holzcellulosebrei werden Faserschichten von gewisser D. u. Dicke hergestellt, die einer Nitrierung in 2 Stufen unterzogen werden. (A. P. 1 880 054 vom 20/4. 1931, ausg. 27/9. 1932.) EBEN.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, übers. von: **Milton O. Schur** und **Benjamin G. Hoos**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Herstellung von Nitrocellulose*. Holzpappe, die eine Vorbereitung mit starker Natronlauge u. nachfolgender Hydrolyse mit verd. Säure unterworfen worden ist, wird durch Tauchen in eine Mischsäure aus 17% W., 33,2% HNO₃ u. 49,8% H₂SO₄ bei 30° nitriert. Die Nitrierung dauert 2 Stdn. Daran schließt sich ein zweiter Nitrierprozeß, der ebenfalls 2 Stdn. dauert u. bei 30° in einem Nitriergemisch aus 18,7% W., 20,5% HNO₃ u. 60,8% H₂SO₄ stattfindet. Darauf wird die Säure ablaufen gelassen u. die noch säurefeuchte nitrierte Pappe wird in ein großes Vol. w. W., dessen Temp. 45° nicht übersteigt, zweckmäßig bei 35°, getaucht. Zweckmäßig beträgt das Gewichtsverhältnis W.: Nitrocellulose 35:1. Darauf wird das W. ablaufen gelassen u. durch frisches W., in dem die Nitrocellulose durch Einleiten von Dampf in üblicher Weise gekocht wird, ersetzt, um die notwendige Stabilisierung zu erzielen. (A. P. 1 880 055 vom 3/9. 1931, ausg. 27/9. 1932.) EBEN.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Celluloseäthern*. Man behandelt die Cellulose mit einem oder mehreren der bekannten Alkylierungsmittel ohne besondere Wärmezufuhr, gegebenenfalls sogar unter Kühlung in Ggw. einer Alkalimenge, die geringer ist als das Gewicht des anwesenden W. Die erhaltenen Celluloseäther sind in Alkali l., dagegen nicht oder nur w. in W. — 1000 Teile Zellstoff (Feuchtigkeit 9—10%) werden in 20 000 Teile 18%ig. NaOH getaucht, nach 3 Stdn. bis auf 3400 Teile abgepreßt u. 3 Stdn. in einem Zerkaserer bei 12—13° verarbeitet. Dann werden 600 Teile *Dimethylsulfat* in kleinen Mengen zugegeben u. 3 Stdn. durchgeknetet. Hierbei steigt die Temp. auf 26—30°. Nach dem vollständigen Lösen wird in H₂SO₄ ausgefällt. Der Celluloseäther läßt sich zu *künstlichen Fäden* u. *Filmen* unter Verwendung von 50—80%ig. H₂SO₄ als Koagulations- u. Plastifizierungsmittel, ferner zu *Kunststoffen*, *Überzügen* für Textilien, *Papier* u. *Leder*, *Kunstleder*, *plast. Massen* u. dgl. verarbeiten. (E. P. 374 964 vom 14/3. 1930, ausg. 14/7. 1932.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, England, *Celluloseäther*. Man alkyliert Cellulose mit *Epichlorhydrin* oder mit aliph. Verb., die zwei verschiedene Halogenatome enthalten, z. B. Äthylenchlorbromid, 2,2-Dichlor-1-bromäthan, Chlor-2-jodäthan, 2-Chlor-1-brompropan usw., im letzteren Falle jedoch in Ggw. von starker Alkalilauge. Die halogenierten Celluloseäther lassen sich durch Behandlung mit NH₃, aliph. oder arom. Aminen in *Aminoäthern* der Cellulose überführen, die von Säurefarbstoffen besonders leicht angefärbt werden. (F. P. 39 246 vom 4/11. 1930, ausg. 8/10. 1931. E. Prior. 18/12. 1929. Zus. zu F. P. 704 871; C. 1932. II. 4416. E. P. 346 806 vom 18/12. 1929, ausg. 14/5. 1931.) ENGEROFF.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von Celluloseäthern*. In Ä., Bzl. oder Toluol gel. Celluloseester (Acetate, Butyrate, Benzoate u. dgl.) werden in Abwesenheit von W. einer Red. mit H oder H-enthaltenden Gasen (Wasser-, Leuchtgas) in Anwesenheit von Metall bzw. Metalloxydkatalysatoren, oder mit Na- oder Al-Amalgam, H₂O₃,

Jodphosphor, Zn-Cu-Legierung u. dgl. unterworfen. Wird die Red. bis zum Abbau der Cellulose fortgeführt, so erhält man Lsgg., die sich für die Lackfabrikation eignen bzw. als Harzlösungsmm. Verwendung finden können. (F. P. 713 699 vom 23/3. 1931, ausg. 31/10. 1931. E. Prior. 11. u. 14/4. 1930.)

ENGEROFF.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von Celluloseäthern*. Cellulose- oder Kohlehydratester werden in Ggw. von A. bei höheren Tempp., gegebenenfalls unter Druck, mit OH-haltigen Verb., insbesondere Alkoholen u. Phenolen, in Ggw. von Basen oder mit organ. Basen, wie z. B. Dialkylanilin, Dialkyl-naphthylamin, Pyridin, N-alkylierten oder arylierten Piperidin, Chinolin, Dimethyl-n-hexylamin, unter Zuhilfenahme von Na-Methylat, -äthylat oder -benzoat behandelt. (F. P. 713 700 vom 23/3. 1931, ausg. 31/10. 1931. E. Prior. 30/4. 1930.)

ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, *Vorbehandlung von Cellulose für die Veresterung*, darin bestehend, daß Cellulose 1 Stde. bei 40—50° mit 0,5—4% ihres Gewichts an HNO₃ in Ggw. einer niedrigen Fettsäure behandelt u. dann mit 10% eines aliphath. Säureanhydrids (Essigsäureanhydrid) in Abwesenheit eines Katalysators versetzt wird. Die aus der so vorbehandelten Cellulose hergestellten Ester zeichnen sich durch ihre Reinheit aus u. werden zur Herst. von Fäden, Filmen, Überzügen, Zwischenschichten für Verbundglas u. dgl. verwendet. (E. P. 357 781 vom 24/9. 1930, ausg. 22/10. 1931. A. Prior. 2/10. 1929.)

ENGEROFF.

Henry Dreyfus, London, *Celluloseester*. Man verestert Cellulose, die gegebenenfalls mit Alkali u. anschließend mit Eg. 1—3 Stdn. bei 80—100° vorbehandelt worden ist, mittels Carboxylsäureanhydrid in Ggw. einer tertiären organ. Base, wie z. B. Pyridin, N-alkyliertem oder aryliertem Piperidin, Dialkylanilin oder Naphthylamin, Dimethyl-n-hexylamin u. dgl. Man kann die Cellulose auch zunächst mit der Base 2—3 Stdn. allein erhitzen u. nach Zugabe des Säureanhydrids am Rückflußkühler acydilieren; oder man stellt nach einer dieser Arbeitsweisen ein minderacydiliertes Prod. her u. verestert daraufhin in bekannter Weise mit Hilfe eines Katalysators. Durch Behandlung des Primäresters mit einer der genannten Basen u. einem Lösungsm. (CH₃COOH) bzw. Verdünnungsmittel (W., A., Milchsäure), oder mit einem Gemisch von Eg. u. HCl, oder mit 70%ig. CH₃COOH kann die Löslichkeit verändert werden. Verwendungszweck: Fäden, Filme, plast. Massen. (E. P. 325 822 vom 21/11. 1928, ausg. 27/3. 1930.)

ENGEROFF.

Courtaulds Ltd., London, und **Robert Louis Wormell**, Coventry, *Herstellung von Celluloseestern organischer Säuren*. Man behandelt die Cellulose mit starker H₂SO₄, die 60% u. mehr H₂SO₄ enthält, in Ggw. einer neutralen organ. Fl., die mit der Cellulose nicht reagiert u. mit der H₂SO₄ mischbar ist, z. B. in Ggw. von Athylacetat. Das so gebildete Cellulosesulfat wird abgetrennt u. mit einer organ. Säure so lange behandelt, bis das H₂SO₄-Radikal durch das Radikal der organ. Säure ersetzt ist. (E. P. 377 795 vom 27/6. 1931, ausg. 25/8. 1932.)

ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, *Herstellung von einheitlich zusammengesetzten Celluloseestern*. Man unterwirft beispielsweise ein überwiegend in Aceton l. Celluloseacetat einer wiederholten Extraktion mit Chloroform oder Dichloräthylen zwecks Herauslg. der niedrigviscosen Bestandteile. (E. P. 338 745 vom 3/12. 1929, ausg. 18/12. 1930. A. Prior. 11/12. 1928.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Curt Schönberg und Georg Wick, Bitterfeld), *Verfahren zur Herstellung von Formylcelluloselösungen*, dad. gek., daß als Lösungs- u. Gelatinierungsmittel, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- u./oder Verdünnungsmitteln, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffen, neutrale, einfache oder gemischte Phosphorsäureester von aliphath. Alkoholen mit nicht mehr als 3 Kohlenstoffatomen verwendet werden. (D. R. P. 561 456 Kl. 39b vom 16/8. 1930, ausg. 14/10. 1932.)

ENGEROFF.

Henri Louis Barthélemy, Italien, *Herstellung von Celluloseacetat*. Der Acetylierungsprozeß wird durchgeführt in einer Reihe von Acetylierungsbädern, die Essigsäureanhydrid, das mit Essigsäure verd. ist, enthalten. Die ersten Bäder enthalten H₂SO₄ als Katalysator. Ein späteres Bad enthält einen Stoff, der befähigt ist, die katalyt. Kraft der H₂SO₄ ohne sie vollständig zu zerstören, herabzumindern. Als Antikatalysator eignet sich besonders Na-Acetat. (A. P. 1 880 067 vom 3/4. 1930, ausg. 27/9. 1932.)

ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetat*, dad. gek., daß man Essigsäureanhydrid auf eine gefällte xanthogenierte Cellulose, die wenigstens 40% ihres Gewichtes an Salzen schwacher

Säuren enthält, einwirken läßt. (Schwz. P. 155 677 vom 17/10. 1930, ausg. 16/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 144 876; C. 1930. II. 1015.) ENGEROFF.

Eastman Kodak Co., Rochester, New York, übert. von: **Carl J. Malm**, Rochester, New York, *Verfahren zur Beeinflussung der Löslichkeit von Celluloseacetat*. Man bewerkstelligt eine unvollständige Deacetylierung, wobei das Cellulosemolekül nur unmerklich abgebaut wird. Dies geschieht, indem man die Hydrolyse während des ersten Teiles des Prozesses bei erhöhter Temp. beschleunigt, im zweiten Teil jedoch bei niedriger Temp. in verlangsamtem Maße durchführt. (A. P. 1 870 635 vom 3/5. 1930, ausg. 9/8. 1932.) ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, *Verfahren zur Veränderung der Viscosität und Löslichkeit von Celluloseestern*, dad. gek., daß die in bekannter Weise gegebenenfalls in Anwesenheit eines Nichtlösers (Bzl., Toluol, Isopropyläther, CCl₄) für das Cellulosederiv. veresterte Cellulose nach dem Ausfällen bzw. Abfiltrieren mit der 4—50-fachen Menge W. im Autoklaven auf 100—125° erhitzt wird. Auf diese Weise können in Aceton unl. Prodd. in acetonlösliche übergeführt werden. Bei wiederholter verfahrensgemäßer Behandlung kann der Geh. der als Katalysator verwendeten H₂SO₄ auf 0,02% verringert werden; der Zersetzungspunkt des Celluloseacetats liegt dann bei 235—250°. Die Prodd. eignen sich zur Herst. von *Fäden, Filmen, Lacken, plast. Massen* u. dgl. (E. P. 377 313 vom 28/4. 1931, ausg. 18/8. 1932. A. Prior. 29/4. 1930.) ENGEROFF.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **George Schneider**, East Orange, V. St. A., *Cellulosepropionat*. 100 Teile, gegebenenfalls mit fl. oder gasförmiger niedriger Fettsäure vorhydrolysierte, Cellulose werden mit 300 Teilen *Propionsäureanhydrid*, 475 Teilen Propionsäure u. 15 Teilen H₂SO₄ vermischt u. auf 10° abgekühlt. Die Temp. steigt allmählich unter Bldg. einer klaren, sirupösen M. auf 35°. Man versetzt die M. mit 20—30 Teilen W. u. läßt 24 Stdn. stehen, um das Propionsäureanhydrid in Propionsäure überzuführen. Der mit W. ausgefallte u. abfiltrierte Ester wird mit der 20-fachen Menge schwach schwefelsauren W. 4 Stdn. gekocht, bis er die gewünschte Löslichkeit in Aceton, Butylacetat u. dgl. besitzt. Durch diese Behandlung werden einerseits die Cellulosesulfoester entfernt u. andererseits die Hydrolyse des Prod. vervollständigt. Das Cellulosepropionat kann zu *Filmen, Lacken, plast. Massen* verarbeitet, bzw. zu *Kunstseide* trocken oder naß versponnen werden. (A. P. 1 824 877 vom 20/7. 1928, ausg. 29/9. 1931.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Cellulosebutyrat*, dad. gek., daß man *Buttersäureanhydrid* auf eine gefällte xanthogenierte Cellulose, die wenigstens 40% ihres Gewichtes an Salzen schwacher Säuren enthält, einwirken läßt. Dieses Cellulosebutyrat stellt eine farblose Substanz dar, die im Gegensatz zu den bislang bekannten Cellulosebutyraten in den für Celluloseester üblichen Solventien unl. ist. Die aus dieser Substanz bestehenden *Kunstseidefäden* zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegenüber kochendem W. u. durch ihre bessere Bügelechtheit der üblichen Acetatkunstseide gegenüber aus. (Schwz. P. 155 678 vom 17/10. 1930, ausg. 16/9. 1932. Zus. zu Schwz. P. 144 876; C. 1930. II. 1015.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Cellulosexanthatverbindungen*. Man führt alkalil. Alkyl- bzw. alkalil. oder unl. Aralkylcelluloseverb. oder *Celluloseäther* einer *Oxyalkylmonocarboxylsäure* (Glykolsäure) in bekannter Weise in Ggw. von Alkali mittels CS₂ in Xanthat über. (E. P. 857 167 vom 15/3 1930, ausg. 15/10. 1931. Zus. zu E. P. 335 994; C. 1931. I. 1698.) ENGEROFF.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, übert. von: **George A. Richter** und **Philipp C. Scherer, jr.**, Berlin, New Hampshire, *Verfahren zum Stabilisieren von Cellulosexanthogenat*. Man vermeidet die durch Hydrolyse verursachte Zers., wenn man das gut getrocknete Xanthat gegen den Einfluß von Feuchtigkeit u. Außenluft schützt. Der Trocknungsprozeß muß möglichst schnell u. bei möglichst niedriger Temp. durchgeführt werden. Das getrocknete Cellulosexanthat wird gemahlen u. in diesem Zustand mit einem alkalilöslichen, wasserstoßenden Material, z. B. mit einer Fettsäure, überzogen. (A. P. 1 880 041 vom 15/10. 1928, ausg. 27/9. 1932.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Viscose*. Die Cellulose erfährt eine Vorbehandlung mit einer über 15%ig. NaOH. Nach 1—2 Stdn. wird das Alkali, gegebenenfalls nach einer Vorwäsche mit 12%ig. NaOH, wieder restlos ausgewaschen, die Cellulose ausgepreßt, zerfasert u. getrocknet. Danach folgt die Überführung in Alkali-cellulose u. Viscose. (A. P. 1 790 990 vom 11/3. 1929, ausg. 3/2. 1931. Oe. Prior. 10/4. 1928.) ENG.

Baker Perkins Co. Inc., Saginaw, Michigan, übert. von: **Richard Thurm**, Saginaw, Michigan, *Herstellung von Viscose*. Nach dem Tauchen der Cellulose tafeln

in NaOH wird das Material im Vakuum unter allmählichem Zulauf von CS₂ geknetet, bis die M. in einen steifen Xanthatig verwandelt ist. Nach der Entfernung des überschüssigen CS₂ im Vakuum wird verd. NaOH unter Kneten hinzugefügt bis das Xanthat halbf. geworden ist. Es wird danach verstärkt weiter gerührt u. geknetet, bis die gesamte Menge an NaOH zugegeben ist. (A. P. 1 871 245 vom 26/10. 1931, ausg. 9/8. 1932.) ENGEROFF.

Chemical Holding Corp., Apollo, Pennsylvanien, übert. von: **William F. Richter**, Apollo, Pennsylvanien, *Herstellung von Viscose für die Kunstseidefabrikation*. Man xanthogeniert ungeriffte Alkalicellulose, l. das Xanthat in unverd. NaOH bei etwa 8° auf. Die Viscoselsg. wird bis zum Augenblick ihrer Weiterverarbeitung auf dieser Temp. gehalten u. danach ohne wesentliche mechan. Bearbeitung in eine 18⁰/₁₀ig. H₂SO₄ von 8–10° versponnen. (A. P. 1 876 755 vom 1/5. 1931, ausg. 13/9. 1932.) ENGEROFF.

Allgemeene Kunstzijde Unie N. V., Holland, *Kunstseide aus Viscose*. Man erhält rein weiße Fäden, wenn man der zu vorspinnenden Viscose Pigmente zufügt, die befähigt sind, die unerwünschte Mißfärbung auf Grund der eigenen komplementären Farbwrgk. aufzuheben. Insbesondere eignen sich für diesen Zweck Co-Oxyde u. Co-Salze. (F. P. 732 404 vom 27/2. 1932, ausg. 20/9. 1932. D. Prior. 11/4. 1931.) ENGER.

Chemical Holding Corp., Apollo, Pennsylvanien, übert. von: **William F. Richter**, Apollo, Pennsylvanien, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus Viscose*. Man spinnst in ein Fällbad, das etwa 5–7⁰/₁₀ H₂SO₄, 1–3⁰/₁₀ Wismulsulfat u. etwa 0,5–2⁰/₁₀ ZnSO₄ enthält. (A. P. 1 876 754 vom 7/10. 1930, ausg. 13/9. 1932.) ENGEROFF.

Oscar Kohorn & Co. und Alwin Jäger, Deutschland, *Herstellung von Viscose-seide*. Man geht von einer Viscose aus, die man aus Alkalicellulose durch Einw. von CS₂ in einer weniger als 35⁰/₁₀ (bezogen auf den α-Cellulosegeh. der Alkalicellulose) betragenden Menge hergestellt hat u. verspinnst die so bereitete Spinnlsg. mit einer Spinngeschwindigkeit von mehr als 75 m pro Min., insbesondere mit Spinngeschwindigkeiten von 90–150 m pro Min. in MgSO₄ enthaltende H₂SO₄-Bäder. (F. P. 733 562 vom 16/3. 1932, ausg. 7/10. 1932. D. Prior. 30/3. 1931.) ENGEROFF.

Eduard Wurtz, Chemnitz, *Herstellung von Viscoseseide*. Man spinnst in zwei Fällbädern. Das erste Bad enthält anorgan. Säuren, das zweite entweder anorgan. oder organ. Säuren, wobei der Säuregeh. des zweiten Bades mindestens doppelt so stark ist wie der des ersten Bades. Das zweite Bad enthält jedoch nicht mehr als 30–35⁰/₁₀ H₂SO₄. Die Temp. des zweiten Bades ist etwa halb so hoch wie die des ersten Bades u. überschreitet in keinem Fall 15°. (E. P. 379 604 vom 11/1. 1932, ausg. 22/9. 1932.) ENGER.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Wuppertal-Elberfeld (*Erfinder: Johann Josef Stöckly*, Teltow-Seehof, und *August Brötz*, Wuppertal-Elberfeld), *Verfahren zur Herstellung von ungezwirnter Viscosekunstseide*, dad. gek., daß man die frisch gefällten Fäden unter Kreuzung auf einen Haspel aufwindet, die erhaltenen Strähne unterbindet, einzeln in durchlässige Gewebe einschlägt, in diesem Zustand den Wasch- u. sonstigen Nachbehandlungsbädern unterwirft, hierauf ölt oder schlichtet u. trocknet, worauf der Strähn von der Umhüllung befreit u. abgehaspelt wird. (D. R. P. 562 433 Kl. 29a vom 7/11. 1930, ausg. 26/10. 1932.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Produkten*, dad. gek., daß man eine Celluloseverb., die mindestens eine CSS-Gruppe u. wenigstens ein Radikal eines zwei- oder mehrwertigen Alkohols enthält (welches Radikal eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen enthalten kann oder auch nicht) u. die hergestellt wird, indem man die verwendete Cellulose ganz oder teilweise in einen *Oxyalkyläther* der Cellulose überführt u. hierauf das so erhaltene Prod. in Ggw. von Alkali mit Schwefelkohlenstoff behandelt, in Ggw. oder Abwesenheit von Cellulose-xanthat in die geeignete Form oder Gestalt bringt u. dann ein Koagulationsmittel darauf einwirken läßt, das auf das Material während oder unmittelbar nach seiner Koagulation auch eine plastifizierende Wrgk. ausübt. (Oe. P. 126 567 vom 15/3. 1930, ausg. 25/1. 1932. E. Priorr. 25/3. 1929 u. 24/1. 1930. F. P. 700 535 vom 14/3. 1930, ausg. 2/3. 1931. E. Priorr. 25/3. 1929 u. 24/1. 1930.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: **Fritz Straub**, Basel, *Kunstseide aus Gemischen von Celluloseacetat und Cellulosenitrat*. Man verarbeitet eine Spinnlsg., die 80–95⁰/₁₀ Celluloseacetat u. 20–5⁰/₁₀ Cellulosenitrat enthält u. deniert die erhaltenen Fäden in einem etwa 50° warmen Bad, das nicht weniger als 8⁰/₁₀

NaHS enthält. Die Verf.-Prodd. sind mit Woll- u. Baumwollefarbstoffen färbbar. (A. P. 1 856 033 vom 16/3. 1927, ausg. 26/4. 1932. Schwz. Prior. 24/3. 1926.) ENGER.

Cuprum (Soc. An.), Schweiz, *Behandlung von Kunstseide*. Um eine dauerhafte Mattierung von Kunstseide zu erzielen, behandelt man sie in getrennten Bädern zunächst mit einer Lsg. eines Metallhydroxyds [z. B. Ba(OH)₂], der man gegebenenfalls ein Schutzkolloid (z. B. Leim) zusetzt u. hierauf mit der Lsg. eines Metallsalzes [z. B. Al₂(SO₄)₃], so daß sich durch Umsetzung auf der Faser einerseits ein in W. unl. Metallsalz u. andererseits ein wasserziehendes Metallhydroxyd bildet. Dann wird mit einer Wachsseifenemulsion nachbehandelt. (F. P. 731 789 vom 25/2. 1932, ausg. 8/9. 1932. D. Prior. 16/3. 1931.) BEIERSDORF.

Soc. pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, *Mattieren von Erzeugnissen aus Celluloseäthern oder -estern*. Die Gewebe werden unter dem Kp. mit wss. Emulsionen behandelt. Z. B. wird Acetatseide 5 Min. bei 60° mit einer wss. Emulsion von Cyclohexanon behandelt. Geeignete Emulsionen sind ferner 10 g Monopolsäure + 10 g Guajakol/Liter W. Natur- u. Acetatseide enthaltender Samt wird in ein Bad eingetaucht, das 10 g ricinolsulfonsaures Na, 10 g Benzaldehyd u. 5% Acetochinoblau u. 3% Carminblau MCA enthält. Nach 3/4std. Erwärmen auf 60—65° ist der Samt matt gefärbt. (Tschechosl. P. 35 866 vom 22/4. 1929, ausg. 25/4. 1931. F. Prior. 6/6. 1928.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Hagemeyer, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Folien, Filmen, Bändern durch Verarbeitung von Celluloselösungen*, die durch Einw. von Gemischen aus H₂SO₄ u. HCOOH auf Cellulose gewonnen worden sind oder von den aus solchen Lsgg. ausgefallten Estern, dad. gek., daß als Celluloselösungsm. Gemische etwa gleicher Gewichtsteile H₂SO₄ von 66° Bé u. etwa 90ig. HCOOH verwendet werden. (D. R. P. 561 119 Kl. 39b vom 9/11. 1927, ausg. 10/10. 1932.) ENGEROFF.

Kalle & Co., Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: **Julius Voss**, Wiesbaden-Biebrich), *Verfahren zum Trocknen von Schläuchen aus regenerierter Cellulose*, dad. gek., daß die gegebenenfalls vor der Trocknung mit Glycerin behandelten Schläuche während der Trocknung durch Einblasen von Luft oder einen anderen inerten Gas so weit über ihren ursprünglichen Umfang geweitet werden, daß der Umfang des getrockneten Schlauches mindestens 10% größer ist als der des Schlauches vor der Trocknung. (D. R. P. 562 549 Kl. 39a vom 29/9. 1928, ausg. 27/10. 1932.) ENGEROFF.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung celluloidartiger Massen*. Man verwendet als Ausgangsmaterial die Prodd., die durch Kondensation von Polyvinylalkohol mit Aldehyden erhalten werden. (F. P. 725 086 vom 26/10. 1931, ausg. 7/5. 1932. D. Prior. 30/10. 1930.) ENGEROFF.

Richard Hamburger, Österreich, *Herstellung von farbigem Linoleum*. Man läßt die Farbstofflösungen auf die porös gelassene Oberfläche des Linoleums derart einwirken, daß die Bldg. von Farbüberzügen an der Oberfläche vermieden wird. Läßt man die einzelnen Farbstofflsgg. verschieden tief in die Oberfläche eindringen, so erzielt man Effekte nach Art des Einlegelinoleums. (F. P. 730 173 vom 19/1. 1932, ausg. 8/8. 1932.) BEIERSDORF.

Paul Henri Perrin, Chatou, Seine-et-Oise, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder und ähnlichen Stoffen*, 1. dad. gek., daß man als Bindemittel für pulverförmige, faserige oder gewobene Stoffe aller Art den aus *Conophallus koniak* erhältlichen Stoff *Koniaku* oder *Koniaku* enthaltende oder dem *Koniaku* verwandte Pflanzenstoffe verwendet. — 2. dad. gek., daß man dem *Koniaku* enthaltenden Mittel unl. machende Stoffe (wie z. B. Gerbsäure) oder weich haltende Stoffe (z. B. Glycerin) oder deren Gemisch zusetzt. — 3. dad. gek., daß eine *Koniaku* enthaltende Lsg. auf einer Unterlage aus Faserstoff aufgetragen wird. — 4. dad. gek., daß mehrere Lagen ungeleimten Papiers mit einem Teig aus *Koniaku* miteinander verbunden werden. (D. R. P. 562 003 Kl. 81 vom 14/3. 1931, ausg. 20/10. 1932. F. Prior. 20/3. u. 5/11. 1930.) BEIERSDORF.

Soc. Française Fabrikoid, Frankreich, *Herstellung eines glänzenden, kunstlederartigen Stoffes*. Auf ein Gewebe aus Baumwolle o. dgl. werden zunächst ein oder mehrere Überzüge von Nitrocellulose aufgebracht u. nach Trocknung dann ein oder mehrere Überzüge von Leinöl. Die Nitrocelluloselsg. oder das Leinöl können vor dem Aufbringen mit den üblichen Farbstoffen gefärbt werden. (F. P. 730 013 vom 3/4. 1931, ausg. 5/8. 1932.) BEIERSDORF.

Brown Comp., Berlin, New Hampshire, übert. von: **Roger B. Hill**, Berlin, New Hampshire, und **John A. Fogarty**, Portland, Main, *Behandlung von leder-*

ähnlichen Kunststoffen. Man läßt einen mit *Latex* imprägnierten Faserstoff unter Streckung in verschiedenen Richtungen ein wss. Bad passieren, in dem ein Farbstoff u. ein Gerbmittel gel. sind. Durch diese Behandlung erhält man einen sehr geschmeidigen, lederähnlichen Stoff. (A. P. 1 862 749 vom 27/4. 1929, ausg. 14/6. 1932.)

BEIERSDORF.

Alfred George Lipscomb, Cellulos acetate: its manufacture and applications. London: Benn 1932. (316 S.) 8°. 21 s. net.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Břetislav G. Šimek, *Berechnung der Korrektur für den Wärmeaustausch bei der calorimetrischen Untersuchung von Brennstoffen.* Korrektortabelle u. Nomogramm für den Wärmeaustausch zwischen Calorimeter u. Umgebung während der Verbrennungsperiode, nach der MAHLERSchen Formel berechnet. (Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1932. 266—70. Sept.)

BENTHIN.

W. Benade, *Die Abhängigkeit des Volumens verschiedener Braunkohlen vom jeweiligen Wassergehalt.* (Braunkohle 31. 845—48. 864—68. 3/12. 1932. — C. 1932. II. 3332.)

BENTHIN.

W. Petersen, *Die Klärung von Braunkohlenschlämmen.* Die positiv geladenen Teilchen eines Braunkohlenschlammes lassen sich durch Elektrolyte, deren Anionen besonders stark entladend wirken, ausfällen. Einige Ausnahmen werden erklärt. Die Stabilität der Braunkohlensuspensionen ist auf die peptisierende Wrkg. der kolloidalen Huminsäuren zurückzuführen. Durch hydrolyt. Spaltung aus FeCl_3 entstehendes oder durch Zusatz von NaOH gebildetes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wirkt ebenso wie gewisse Ölemulsionen besonders stark ausflockend. (Vgl. auch BAHR u. KATHER, C. 1923. IV. 168.) (Braunkohle 31. 851—54. 26/11. 1932. Freiberg i. Sa. Aufbereitungslab. d. Bergakad.)

BENTH.

M. Dolch und R. Schindler, *Zur Kenntnis der durch Druckerhitzung mit Wasser bewirkten Veränderung des Inkohlungs Zustandes lignitischer Braunkohlen.* Bei der Druckbehandlung von lignit. Braunkohlen mit W. bei 300° tritt eine starke Anreicherung brennbarer, auf Kosten nichtbrennbarer Substanz ein, die sich im Sinne der künstlichen Inkohlung auswirkt. Bei Wolfsegger Kohle sind 60% des abgespaltenen O als CO_2 , 20% als W. u. 20% in den teerigen Bestandteilen nachweisbar. Von Koeflacher Kohle sind die entsprechenden Zahlen 33, 50 u. 17%. Die Verlängerung der Druckbehandlung führt zu höher inkohlten Prodd. Der Heizwert, bezogen auf brennbare Substanz, steigert sich entsprechend um 15—18%. Druckbehandelte Kohle hat eine höhere Teerergiebigkeit u. ein geringeres Gasausbringen als die Rohkohle. (Braunkohle 31. 801—06. 5/11. 1932. Halle a. d. S., Univ.-Inst. für techn. Chem.)

BENTHIN.

H. Winter und G. Free, *Die Sauerstoffabsorption der Kohle im feuchten Luftstrom.* Vers. mit Proben verschiedener Kohlesorten zeigten, daß frische Kohle schon bei verhältnismäßig geringen Temp. (110—120°) Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wobei sich neben H_2O u. CO_2 auch CO bildet. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Verhältnisses zwischen dem jeweils gefundenen CO u. dem absorbierten O_2 kann analyt. überwacht werden. Vff. schlagen vor, durch Kontrolle dieses Verhältnisses die Selbstentzündlichkeit der in Frage stehenden Kohle festzustellen. (Glückauf 68. 603—07. 2/7. 1932.)

LOEB.

Ch. Berthelot, *Gegenwärtiger Stand der Technik der Tieftemperaturverkokung und der Herstellung von künstlichem Anthrazit.* Inhaltlich ident. mit der C. 1932. II. 1104 ref. Arbeit. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 1930. 635—40.)

SCHUSTER.

W. Świętosławski, B. Roga und M. Choraży, *Untersuchungen über die Verbesserung der Qualität von oberschlesischem Koks. VI. Technische Versuche über den Einfluß der physikalischen Bedingungen und der Zusammensetzung der Gemische auf die Koksqualität.* (V. vgl. C. 1932. II. 3811.) Es wurde im Kokereiofen der Einfl. der Temp., des Erhitzens in zwei Stadien (rasches Erhitzen bis zum plast. Zustand u. darauf folgendes langsames Entgasen) u. eines Halbkokszusatzes auf die Koksqualität untersucht. Bei niedriger Verkokungstemp. erhält man einen großstückigen Koks, der zwar weniger rissig ist, sich aber leicht zerreibt. Bei raschem Erhitzen, d. h. bei hoher Anfangstemp. des Ofens, ist der Koks weniger zerreibbar u. zeigt guten Guß, ist aber leicht spaltbar u. kleinstückig. Erhitzen in zwei Stadien hat einen günstigen Einfluß auf die Qualität von insbesondere aus schlechterer Kohle hergestelltem Koks. Bei

Koks aus guten Backkohlen ist das zweiphasige Erhitzen kaum von nennenswertem Einfluß. Zusatz von Halbkoks zur Kohle fördert die mechan. Eigg. des Kokes; ebenso hat ein Zusatz von nicht verkokenen Kohlen mitunter einen günstigen Einfluß auf die Koksqualität. (Przemysl Chem. 16. 188—96. 1932.) SCHÖNFELD.

J. Gwodz, *Zum gegenwärtigen Stande der Wassergasherstellung aus jüngeren Brennstoffen, insbesondere Braunkohlen.* Bei der Vergasung dieser Brennstoffe (es werden nur Verff. mit Innenheizung besprochen) entstehen bei 900—1200° (Hochtemp.-Verff.), wie auch theoret. zu erwarten, Gase mit hohem CO-Geh., während bei 600—800° (Tief-temp.-Verff.) besonders CO₂ u. H₂ entsteht. Bei den letzteren ist auf eine gute Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes Wert zu legen. Zur Verringerung des Geh. des Wassergases an Luftstickstoff gehen die Bestrebungen dahin, statt der zur Vergasung dienenden Luft O₂ oder an O₂ angereicherte Luft zu verwenden. (Braunkohle 31. 861—64. 881 bis 886. 10/12. 1932. Charlottenburg.) BENTHIN.

E. Dell, *Zur Frage der Stadtgaserzeugung aus Braunkohlenbriketts und der Braunkohlengaskoksverwendung.* Der bei der Gewinnung von Stadtgas aus Braunkohlenbriketts anfallende Braunkohlengaskoks kann für den Wärmebedarf des Gaswerkes, selbst vollständig verbraucht werden, so daß dadurch Qualitäts- u. Absatzbedenken über den Koks hinfällig sind. (Braunkohle 31. 837—38. 19/11. 1932. Halle a. d. S.) BENTHIN.

A. Thau, *Neuzeitliche Gewinnung und Reinigung von Motorenbenzol.* Nach einem kurzen Hinweis auf die Absorption des Gasbz. mit Washöl u. die diesbzgl. Arbeiten von DAMM (C. 1932. I. 1852) wird die Adsorption mit akt. Kohle ausführlich besprochen. Nach eingehender Beschreibung des Instill- u. Silicagelreinigungsverf. wird die Nachreinigung nach FELD mit Hilfe ausgefallten Zementkupfers kurz behandelt. (Gas- u. Wasserfach 75. 853—59. 22/10. 1932. Berlin-Grünwald.) SCHUSTER.

—, *Benzolreklifikation nach dem Instillprozeß in der Rotherhamkokerei.* (Vgl. BROWNIE, C. 1932. I. 1973.) Beschreibung der Anlage u. ihrer Arbeitsweise. (Gas Wld. 97. Nr. 2518. Cooking section 17—18. 5/11. 1932.) SCHUSTER.

F. Muhlert, *Apparat und Verfahren zur azotometrischen Ammoniakbestimmung nach Wilhelm Ostwald.* Beschreibung des App., der sich der KNOPschen Methode — Abspalten von elementarem N₂ aus wss. Lsgg. von NH₃ oder NH₄-Salzen mit unterbromigsäurem Na — bedient. Schilderung der Arbeitsweise. (Gas- u. Wasserfach 75. 874. 29/10. 1932. Göttingen.) SCHUSTER.

H. K. Lehr, *Anordnung bei der Messung von Washöl nach der Differenzdruckmethode.* Beschreibung einer in längerem Betrieb erprobten Einrichtung zum Messen angreifender oder absetzender Fl. (Gas- u. Wasserfach 75. 874—75. 29/10. 1932. Erkenschwick, Westfalen.) SCHUSTER.

Charles W. Merriam, *Betrachtungen über die Anlage eines Naturgasverteilungsnetzes.* Ausgehend von der bekannten Gasförderformel wird der Einfluß der verschiedenen Zustandsfaktoren besprochen. Graph. Darst. der Ergebnisse sowie des Kraftaufwandes, Belastungsfaktors, Gasvolumens u. der für ein gegebenes Netz auftretenden Bedingungen in Abhängigkeit von der Rohrlänge u. der Betriebszeit. (Trans. A. S. M. E. Petrol. mechan. Engng. 54. Nr. 17. 63—73. 15/9. 1932. Birmingham, Ala.) SCHUSTER.

G. Roberti, *Die Hydrogenisierung von Teer- und Asphaltölen mit besonderer Berücksichtigung der Öle von Ragusa.* (Vgl. C. 1932. II. 952.) Die Verss. ergaben die Möglichkeit der Überführung der Phenole, Anilin, Pyridin u. Chinolin in KW-stoffe u. der Entschwefelung bei Anwendung von vergiftungsbeständigen Katalysatoren, z. B. CoS. Die Bzn.-Ausbeute war merklich hoch. Sehr gut bewährten sich als Katalysatoren die Sulfide des Mo; z. B. MoS u. MoS₃. (G. Chim. ind. appl. 14. 437—43. Sept. 1932. Rom.) GRIMME.

Paul N. Kogerman und **Jaan Kopwille**, *Hydrierung von estnischem Ölschiefer und Schieferöl.* Die Menge der durch einmalige Hydrierung von Ölschiefer erhaltenen l. organ. Bestandteile übersteigt nicht beträchtlich die Menge der bei gewöhnlicher Dest. erhaltenen fl. Prodd. Bei der Hydrierung von Kukersit tritt eine H₂-Anlagerung ein, die 1,8% des Gewichtes der organ. Bestandteile ausmacht; unterhalb des Zers.-Punktes der organ. Bestandteile tritt prakt. keine Hydrierung ein. Von den Zers.-Prodd. oder den Crackprodd. werden in erster Linie die leichten Bestandteile hydriert. Die Hydrierung des Schieferöles unterbindet die Koksldg. Die Hydrierung von Schieferöl als auch des Kukersits liefert bei gleichen Vers.-Bedingungen Öle, deren niedrig sd. Fraktionen ident. sind. Die Erhitzung von Kukersit oder des rohen Schiefer-

öles auf 400—410° bei 250 kg/qcm H₂-Druck begünstigt die Bldg. von Ölen mit niedrigem Kp.-Punkt u. meist paraffinbas. u. naphthenbas. Charakters, bei höherer Erhitzung u. längerer Dauer wurde die Bldg. von arom. KW-stoffen beobachtet. Arbeitsbedingungen u. Vers.-Berichte mit tabellar. zusammengestellten Ausbeuten im Original. (J. Instn. Petrol. Technologists 18. 833—45. Okt. 1932. Tartu [Estland], Öllaboratorium d. Univ.) K. O. MÜLLER.

J. K. Figlmüller, *Erdgas als Ausgangsmaterial für chemische Verbindungen*. Vf. gibt einen Überblick über die Verarbeitung von „trockenen“ Erdgasen (90% u. darüber CH₄, 1—1,5% Homologe 4—5% CO₂) u. „feuchten“ Erdgasen (weniger CH₄, dafür viel Äthan, Propan u. Homologe) 1. durch unvollkommene Verbrennung zu Ruß; 2. durch Oxydation mittels H₂O-Dampf bei 450° über Eisenoxyd zu H₂; 3. durch Umsetzen von CH₄ mit H₂O-Dampf bei 900—1000° zu Wassergas, das mit geeigneten Katalysatoren bei 350° u. 150 at Druck in CH₃OH umgewandelt wird, oder bei anderen Vers.-Bedingungen in Aceton oder Formaldehyd umgesetzt wird; 4. durch Substitutionsrkk. mittels Chlor; 5. durch therm. Behandlung zu fl. KW-stoffen, wie Bzn., Bzl., Toluol, Xylol usw. Vf. bespricht die verschiedenen katalyt. Umsetzungen bei Druck oder Unterdruck zu ungesätt. Verbb., wie Acetylen, Butadien, Isopren usw. In Form einer Tabelle wird die Aufarbeitung von Erdgas u. alle zu erhaltenden Verbb. dargestellt (s. Original). (Petroleum 28. Nr. 42. 4—8. 19/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

L. Barrabé, *Das Erdöl von Mesopotamien*. Geolog. Übersicht an Hand von Karten über Erdölvork. im Irakgebiet. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 7. 721—35. Juli-Aug. 1932.) K. O. MÜLLER.

Hans Runge, *Über die Ölhöffigkeit des außerhannoverschen norddeutschen Flachlandes*. Krit. Betrachtung der im letzten Jahre über diese Frage erschienenen Literatur. (Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 50. 191—94. 15/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

B. Hempel, *Zur Frage der Erschließung von Erdgas und Erdöl im Wiener Becken*. Bericht über Ölhöffigkeit des Wiener Beckens. (Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 50. 195—96. 15/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

Otto Krebs, *Die Verarbeitung der deutschen Rohöle*. Vf. gibt einen Überblick über die Erdölförderung u. die durchschnittliche Zus. der in den einzelnen Ölfeldern erbohrten Rohöle. Er bespricht die verschiedenen Dest.-Verff. u. stellt Wärmebilanzen auf. Wiedergabe genauer Arbeitsbedingungen u. anfallender Kondensate einer Dest. Tabellar. zusammengestellte Ausbeutezahlen im Original. (Teer u. Bitumen 30. 369 bis 372. 381—83. 20/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

H. R. Lang und **R. Jessel**, *Die Gesamtwärme und die spezifische Wärme einer Reihe von Erdölen und ihre Beziehungen zu anderen Eigenschaften*. (Vgl. C. 1931. II. 3567.) Im Anschluß an die Unters. eines naphthenbas. Öles (Miri) u. eines gemischtbas. Öles (Persien) geben Vff. die physikal. Konstanten eines asphaltbas. Öles (Venezuela) wieder u. besprechen im Zusammenhang die Beziehungen der gefundenen Werte untereinander. In Betracht werden gezogen u. den Berechnungen zugrunde gelegt: 1. der Kp., 2. DD., 3. spez. Gew., 4. Ausdehnungskoeff., 5. mittleres Mol.-Gew. u. 6. Gesamt- u. spezif. Wärme. Berechnungen u. Diagramme im Original. (J. Instn. Petrol. Technologists 18. 850—65. Okt. 1932.) K. O. MÜLLER.

H. C. Lawton, **H. A. Ambrose** und **A. G. Loomis**, *Chemische Behandlung von Spülflüssigkeiten für Rotarybohrungen. Entfernung des erbohrten Materials: chemische und mechanische Verfahren*. (Vgl. C. 1932. II. 3812.) Vff. nehmen Siebanalysen der Spüfl. aus Rotarybohrungen vor u. nach mechan. oder chem. Behandlung auf. Die mechan. Mittel (Schüttelsieb, Setztisch, Zentrifugalseparator, Dorrklassifizierer) bewirken eine zum Teil wesentlich unvollständigere Entfernung von Sand u. erbohrtem Material als 1—3,3%ig. Zusätze chem. Reagenzien: $\frac{2}{3}$ „sap brown“ + $\frac{1}{3}$ NaOH, $\frac{1}{5}$ Tannin + $\frac{1}{6}$ NaOH, $\frac{5}{6}$ Schwarzlauge + $\frac{1}{6}$ NaOH, $\frac{1}{2}$ Huminsäure + $\frac{1}{2}$ NaOH, $\frac{1}{2}$ Kastanienextrakt + $\frac{1}{2}$ NaOH, „Stabilit“. Von chem. Mitteln ist das wirksamste Stabilit, von mechan. Mitteln wirken am besten Zentrifugalseparator u. Dorrapp.; der Hauptvorzug der chem. Behandlung liegt darin, daß keine besondere Einrichtung erforderlich ist u. eine individuelle Behandlung verschiedener Bohrungen ermöglicht wird. Bei Verwendung von Abfallaugen wird die chem. Behandlung sehr billig. (Physics 3. 185—92. Okt. 1932. Pittsburgh, Pa., MELLON-Inst. u. GULF RES. LAB.) R. K. MÜ.

M. A. de Boulard, *Die gesteigerte Destillation von Rohölen in Rumänien*. Gesteigerte Rohförderung der letzten Jahre war verbunden mit beträchtlicher Qualitätsverschlechterung der Rohöle. Die gemischtbas. Öle sind derart paraffinhaltig, daß die letzte Dest.-Fraktion sowie der Rückstand bei 35° schon fest sind. Die günstigsten

Dest.-Ergebnisse eines Rohöles sind: Leichtbzn. = 13 Gew.-%, Bzn. = 2%, Schwerbzn. = 5%, Petroleum = 20,5%, Gasöl = 12%, Rückstand = 46%, Verluste = 1,5%. Die Rückstände wurden mit dem DUBBS-FLASHING-Prozeß ge crackt u. es wurden erhalten: Rohbzn. = 40%, Rückstand = 50%, Verlust u. Gase = 10%. Die Anlage arbeitete kontinuierlich während 25 Tagen. Der Rückstand ist ein Brennöl mit einem Stockpunkt von 15° gegenüber 37° vom Ausgangsmaterial. Diese unbefriedigenden Ergebnisse versucht man zu beseitigen, indem man das Rohöl noch höher abdest. u. die asphaltfreien Fraktionen crackt. BORRMANN u. MAC KEE-Dest.-Kessel topfen das Rohöl bis auf 35% Rückstand. Die WINKLER-KOCH-Analyse treibt die Dest. sogar auf 90% u. läßt nur 10% Rückstand. Arbeitsweise u. Ausbeutezahlen dieser bei der SOC. COLOMBIA errichteten Anlage im Original. (Petrol. Times 28. 443—46. 29/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

M. D. Tilitschewjew und G. N. Sseledshijew, *Cracken bei erniedrigtem Druck*. Crackverf. mit Grosnyjer paraffin. Destillat, Masut u. Goudron, mit dem Ziele der Gewinnung der Fraktionen bis 300°. Hierzu wird folgendes Schema empfohlen: Das zum Cracken bestimmte Gemisch wird auf 490—500° erhitzt u. in die Rk.-Kammer geleitet, wo ein Druck von etwa 5 at herrscht. Die Dämpfe gelangen aus der Rk.-Kammer in die Rektifizierkolonne, die Rückstände gehen in den Verdampfer (Druck 1—2 at) über, wo noch ein Teil der Fl. verdampft u. ebenfalls in die Fraktionierkolonne geleitet wird. Die Kolonne ist so konstruiert, daß sie die Gewinnung der Fraktionen bei 200 bzw. 200—300° oder bis 160° usw. gestattet, während nur die über 300° sd. Anteile mitsamt frischem Rohmaterial nochmals ge crackt werden. Dieses Schema dürfte eine Verdoppelung der Tagesausbeute an bis 300° sd. Crackdestillat gestatten. Die Ausbeute an Crackprodd. ist um so größer, je schwerer sie sind. So erhält man beim Cracken des Asphaltrückstandes von Grosnyjer paraffin. Destillat eine Höchstaussbeute von 52% für die Fraktion bis 200°, von 72% bis 300°, von 80% bis 350° usw. Im Durchschnitt ist die Ausbeute an dem Prod. bis 300° 30—40% höher als die Ausbeute an der Fraktion bis 200°. Beim Cracken bis zum Koks unter 5 at ergeben die verschiedenen Erdölrückstände folgende Ausbeuten (bis 300°): Ssurachaner Masut 73%, Grosnyjer paraffin. Masut 64%, Grosnyjer paraffin. Goudron 59%, Crackrückstand des Grosnyjer paraffin. Masuts 49%. Das bei ca. 6 at nach obigem Schema erhaltene Crackdestillat bis 300° besteht etwa aus gleichen Teilen der Fraktion bis 200° u. 200—300°; das Crackbzn. zeigt bei Fraktionierung n. Zus. Es wird folgendes Crackverf. vorgeschlagen: Das Erdölprod. wird bei erniedrigtem Druck in einfacher konstruierten Anlagen ge crackt, wobei Crackdestillate bis 200 u. 200—300° (oder 200—350°) erhalten werden. Die letzte Fraktion wird dagegen in gewöhnlichen Crackanlagen hohen Druckes oder in der Dampfphase bei n. Druck ge crackt. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 23. Nr. 7. 47—56. 1932.) SCHÖNFELD.

A. W. Trusty, *Bildung von Koks beim Crackprozeß*. Der beim Cracken sich bildende Koks besteht zum größten Teil aus Kohlenstoff, doch sind auch höhere KW-stoffe darin enthalten, wie Picen, Anthracen, Phenanthren usw. Der Koks in den Vorkammern nesteht meist aus polymerisierten arom. Verbb. Während Paraffine beim Cracken sich in niedrigere Paraffine spalten ohne Koks zu bilden, bilden die Aromaten sehr viel Koks, u. Vf. betrachtet die Aromaten als die Hauptbildner von Koks u. Kondensationsprodd. Die Naphthene werden zu Aromaten dehydriert, die ihrerseits bei der Dehydrierung sich polymerisieren u. Koks abscheiden. Inden u. Pentadien bilden beim Cracken viel Koks, Teer u. Polymerisationsprodd. Ist H₂ unter Druck beim Cracken anwesend, dann wird die Koksblgd. stark zurückgedrängt. Ist im letzteren Fall noch ein geeigneter Katalysator anwesend, dann bilden sich nur leichte KW-stoffe u. Koksblgd. unterbleibt. Vf. bespricht die Beziehungen zwischen Benzinblgd. u. Koksabscheidung beim Cracken von verschiedenen Rohölen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11. 519—20. Okt. 1932.) K. O. MÜLLER.

R. T. Goodwin, *Hochwertiges Brennöl aus Crackrückständen*. Um Absitzen u. Ausflocken von Koks- u. Rußteilchen aus Brennölen zu verhindern, wird in THE DORR Co. New York nach dem GOODWIN-Verf. der aus den Crackanlagen anfallende Rückstand mit einer geringen Menge Abfall-H₂SO₄ bei 275° F gewaschen u. vom ausgefallenen Kohlenstoff dann abgezogen. Das so behandelte Brennöl ist lagerfest. Genaue Arbeitsweise u. Analysenzahlen im Original. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11. 508—14. Okt. 1932.) K. O. MÜLLER.

A. C. Embshoff, *Abwasserreinigung in der Raffinerie*. Vf. beschreibt die von der INTERNATIONAL FILTER CO. in einer Raffinerie eingebaute Abwasserreinigung, die

mittels chem. u. physikal. Methoden durchgeführt wird. Abbildung u. Arbeitsweise im Original. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11. 523—27. Okt. 1932.) K. O. MÜLLER.

A. E. Dunstan, *Flüssige Kraftstoffe heute und morgen. Zweite Jubiläumsdenkschrift*. Nach kurzem geschichtlichem Rückblick bespricht Vf. die Energieverteilung in der Welt u. die mutmaßlichen Weltvorräte an Erdöl u. Erdgas. Im 2. Teil behandelt er die Gewinnung von Kraftstoffen aus Naturgas u. gibt Produktionszahlen von Naturgas mit deren durchschnittlicher Zus. An Hand von Beispielen werden die Kraftstoffmengen besprochen, die in 2 Stufen Kompressionsverf. aus Naturgas gewonnen werden. Das von Bzn. befreite Naturgas wird im 3. Teil behandelt. Menge, Zus. u. chem. u. physikal. Konstanten des in Flaschen komprimierten Gases werden aufgezählt u. tabellar. wiedergegeben. Der nächste Abschnitt behandelt die Gewinnung von fl. KW-stoffen aus Gasen durch Wärmebehandlung. Die Zus. von Crackgasen, ihre Umwandlung u. die Pyrolyse von gasförmigen Paraffin-KW-stoffen u. Olefinen zur Gewinnung von Aromaten bei Atmosphärendruck werden angegeben. Der 5. Teil behandelt die fl. Kraftstoffe aus Mineralöl in der ersten Unterteilung für Motoren mit Funkenzündung. Vf. bespricht zuerst die physikal. Eigg., wie Siedeskala u. deren Bedeutung für den einwandfreien Lauf u. das sichere Anspringen der Maschine. Die chem. Eigg. werden unter dem Gesichtspunkt der Verhinderung der Harzbdg. im Motor u. beim Lagern des Kraftstoffes eingehend untersucht. Die Zumischung von Bzl. u. von Methyl- u. Äthylalkohol wird vom nationalen Standpunkt der einzelnen Länder gewürdigt. Die Best. der Klopfeignung unter besonderer Berücksichtigung der chem. Zus. der Kraftstoffe u. der zu wählenden Unters.-Methode auf dem Prüfstand, sowie die Bewertung der Antiklopfeigg. werden zahlenmäßig belegt. Der 6. Teil behandelt die Kraftstoffe für Kompressions- u. Dieselmotoren. Die Lieferungsbedingungen für die verschiedensten Qualitäten sind tabell. wiedergegeben. Der 7. Abschnitt behandelt die Ggw. von Kraftstoffen aus Tieftemp.-Teer, sowie die direkte Verwendung von Tieftemp.-Teeren als Treibstoff für Diesel- u. Verbrennungsmotoren. Im 8. Teil werden die verschiedenen synthet. Öle u. Kraftstoffe, die durch Hydrierung von Kohle u. Teeren gewonnen sind, eingehend behandelt u. deren Entw. u. Aussichten durch Zahlen belegt. Im Schlußabschnitt wird ein Rückblick über die bisherige Entw. der Brennstofffragen gegeben u. ein Ausblick über die Zukunftsmöglichkeiten. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. 822—31. 846—55. 7/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

J. S. S. Brame, *Kolloidaler oder Kohlen-Ölkraftstoff*. Die ersten Vers., Kohle in Öl in kolloidaler Form zu suspendieren, stammen aus dem Jahre 1918 u. wurden von BATES u. O'NEILL unternommen. Als Stabilisatoren dienten Seifenlsgg. oder Kalk-Harzseifen, auch war noch Teer zugegeben. Ein von der SUBMARINE DEFENCE ASSOC. 1918 benutztes Kohlen-Öl hatte folgende Zus.: 30—40% Kohlenstaub (davon passieren 95% ein 200-Maschensieb), 10—20% Teer, 1% Stabilisator u. 49% Mineralöl. Nähere Angaben über Kohle, Teer u. Art des Mineralöls fehlen, doch soll sich diese kolloidale Emulsion mehrere Monate gehalten haben. Vf. lehnt die Verwendung von Kohle-Ölemulsion für die Heizung der Schiffskessel zur Zeit noch ab u. schildert die Nachteile, die durch die Sedimentierung der Kohle eintreten können. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. 855—57. 14/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

J. S. S. Brame, *Kolloidaler oder Kohlen-Ölkraftstoff*. Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Petrol. Times 28. 439—40. 29/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

Leo Ivanovszky, *Ozokerit und Paraffin. Eine kritische Studie über Eigenschaften, Struktur und das Verhalten zu flüchtigen Lösungsmitteln*. (Vgl. C. 1933. I. 352.) Infolge der großen Ähnlichkeit der n. KW-stoffe des Paraffins mit den Isoparaffinen des raffinierten Ozokerits ist es schwer, eine Prüfungsmethode zu finden, die nur auf rein chem. oder Löslichkeitsgrundlage aufgebaut ist. Ihre chem.-physikal. verschiedenartige Natur zeigt sich am besten in hochprozentigen, erstarrten Lsgg. Bei Lsgg., welche durch Erwärmen von 5 g Paraffin bzw. Ozokerit in 100 g Lackbzn. erhalten wurden, bleibt erstere beim Erkalten völlig klar, während letztere den Ozokerit fast ganz ausscheidet. Eine Paraffinpaste enthält daher immer eine ca. 5%ig., Ozokeritpaste eine nur 0,3%ig. Lsg. (für zwei bestimmte Sorten bei 15°). Die in der Paraffinpaste enthaltene Lsg. verdunstet langsamer als das nahezu reine Lackbzn. der Ozokeritpaste. Das Gefüge des Paraffins ist grobkristallin., weshalb es auch transparent erscheint, während der Ozokerit infolge seiner mikrokristallinen Struktur opak aussieht. Vf. definiert den Begriff der Retentionszahl (vgl. C. 1932. II. 1565) u. stellt Gesetzmäßigkeiten für Ozokerit-Paraffinmischungen auf. (Erdöl u. Teer 8. 477—78. 25/10. 1932.) CONSOLATI.

V. Charrin, *Asphalte und Bitumina in Frankreich*. (Vgl. C. 1931. II. 1226.) Aufzählung der Gebiete in Frankreich, wo fl. u. feste KW-stoffe, Ölschiefer u. asphalt-halt. Kalk vorkommen, sowie Angabe der Fördermengen. (Matières grasses-Pétrole Dérivés 24. 9406—07. 9456—58. 1932.) K. O. MÜLLER.

J. Greutert, *Die Wiedergewinnung von Asphaltbitumina aus Lösungen, möglichst ohne Änderungen ihrer Eigenschaften*. Vf. gibt eine Arbeitsvorschrift, um aus Lsgg. von Asphaltbitumen das Bitumen zu gewinnen, ohne daß dessen Eig. durch das Lösungs-m. oder zu hohe Temp. beeinflußt werden. Ähnlich der Arbeitsweise von SUIDA (vgl. C. 1931. II. 3702) dest. Vf. das Lösungsm. unter Vakuum im CO₂-Strom ab. Abbildung der apparativen Einrichtung im Original. Als Lösungsm. untersucht Vf. CS₂, CHCl₃ u. Bzn. Diese Lösungsmm. sind aber weniger geeignet als das tiefsd. Äthyl-mercaptan. Es dürfen nur völlig trockene Lösungsmm. verwendet werden, da geringer H₂O-Geh. den Erweichungspunkt der Bitumina heraufsetzt; auch dürfen Bitumenslg. nicht länger als 24 Stdn. stehen, da dadurch auch die physikal. Eig. des Bitumens beeinflußt werden. (J. Instn. Petrol. Technologists 18. 846—49. Okt. 1932. Labor. der N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.) K. O. MÜLLER.

C. R. Platzmann, *Farbige Bitumenerzeugnisse*. I. Als Rohstoffe für farbige Bitumenerzeugnisse kommen hellgefärbte Naturasphalte (Gilonit), Stearinpeche u. Wollfette bzw. Wollfettpeche in Frage. Als Farbstoffe werden lediglich Mineralfarbstoffe u. zwar für dunkelrot bis braunrot Erdfarben, für helleres Rot Oxydrot u. für grün Chromoxydgrün verwendet. Bei der Herst. von farbigen Klebe- u. Anstrichmassen haben sich Schwerbenzine ($d = \text{ca. } 0,900$) u. Petroleum bewährt. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 32. 809—11. 26/10. 1932.) CONSOLATI.

James E. Moul, *Fortschritte in der Asphaltherstellung*. Beschreibung der Arbeitsweise der TURBO-MIXER CORP., bei der nach Abdest. der Leicht- u. Mittelöle von Rohöl der Rückstand durch ein Umpumpverf. geblasen wird, wobei Asphalte jeder Konsistenz erhalten werden. Abbildung im Original. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11. 521—22. Okt. 1932.) K. O. MÜLLER.

Walter Obst, *Überwindung der Sprödigkeit des Asphalts durch Teerzusatz oder durch Zusatz von Mikroasbest*. Vf. stellte fest, daß die Mg-Komponente des Mikroasbestes (Ca-Mg-Silicat) einen plastizitätserhöhenden Charakter besitzt u. fand, daß ein Zusatz von Mikroasbest (burgenländ. Herkunft) zu Asphalten, die für Straßenbau Verwendung finden, die Biegefestigkeit u. Elastizität dieses Straßenbaumittels stark erhöht, im Gegensatz zu Teerzusatz, der wegen der eintretenden Ausflockung die Sprödigkeit des Asphalts nicht oder nur unvollkommen verhindert. (Teer u. Bitumen 30. 383—85. 20/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

John C. Glenn, *Vakuumkessel bei der Herstellung von Asphalt*. An Hand von Abbildungen wird die Arbeitsweise von 5 verschiedenen Dest.-Anlagen der FOSTER WHEELER CORP. besprochen, um Asphalte für verschiedenste Verwendungszwecke aus Rohöl u. Crackrückständen zu gewinnen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11. 515—18. Okt. 1932.) K. O. MÜLLER.

R. S. Andrews, *Probleme bei der Analyse gasförmiger Brennstoffe*. Kurze Beschreibung der Schwierigkeiten, die bei der Analyse gasförmiger Brennstoffe auftreten, u. der Methoden, die ihrer Beseitigung dienen sollen. (Chem. Engng. Min. Rev. 24. 252—54. 1932.) LOEB.

Břetislav G. Šimek, **Jaroslav Ludmila** und **Božena Štanclová**, *Beitrag zur Feuchtigkeitsbestimmung in Kohlen*. (Vgl. C. 1932. II. 3650.) Beim Trocknen von Braunkohlen u. Steinkohlen in einem w. Luftstrom können sich besonders die oxydationsempfindlichen Braunkohlen u. manche Steinkohlen so verändern, daß die Analysenergebnisse der techn. Analyse nicht mehr der tatsächlichen Zus. der untersuchten Kohle entsprechen. Man findet einen zu hohen Feuchtigkeitsgeh. u. einen zu hohen Heizwert der Reinkohle. Beim Trocknen der Kohle bei gewöhnlicher Temp. an der Luft tritt keine Veränderung der Analysenergebnisse ein. Xylolethode u. kryohydrat. Methode ergeben höhere, aber richtigere Werte als die Methode der Trocknung bei 105°. Bei der Best. der Feuchtigkeit von Steinkohlen im Strom von inerten Gasen bei 110 u. 120° gibt der Gewichtsverlust der Kohle infolge der Gasadsorption unrichtige Resultate. Zur fehlerfreien Best. des verdampften W. muß dies direkt bestimmt werden. (Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1932. 242—53. Sept.) BENTHIN.

P. Erimescu, *Betriebserfahrungen mit dem DK-Schnellwasserbestimmungsapparat*. Von Einfluß auf die Genauigkeit der Meßergebnisse des DK-App. zur Best. des W.-Geh. von Braunkohlen sind die Temp. des Meßgefäßes, die Korngröße der Kohle, die Raum-

u. Außentemp., die relative Luftfeuchtigkeit u. das Alter der zur Messung verwendeten Verstärkungsröhren. Die Eichkurve des App. wird zweckmäßig mit h. Kohle u. einer Körnung der Kohlenproben von 0—2 mm durchgeführt. Bei ständiger Kontrolle durch W.-Bestst. mit Xylol erweist sich der App. als durchaus zuverlässig. (Braunkohle 31. 868—70. 3/12. 1932. Borna [Bez. Leipzig].)

BENTHIN.

David Glynn Jones und Charles Edmund Wood, *Ein Beitrag zum Studium der Wasseranalysen von Ölfeldern*. Vff. stellen fest, daß die von RASCHIG modifizierte quantitative Best.-Methode von H₂SO₄ mittels Benzidinchlorid nicht unter allen Bedingungen zu einwandfreien Werten führt 1. wegen des Einschusses von Benzidinchlorid im unl. Benzidinsulfat u. 2. wegen der geringen Löslichkeit des Benzidinsulfats. Die Methode ist anwendbar für Konz. des SO₄-Radikals über 0,04%, ohne Korrektur der gefundenen Werte, unterhalb dieser Konz. u. oberhalb 0,008% sind Korrekturen anzubringen. Die Anwesenheit von Ca-Salzen beeinflusst nur die Werte, wenn die Konz. von SO₄ nur sehr gering ist, doch sind die Werte nur für SO₄-Konz. oberhalb 0,06 einwandfrei. Nach Ansicht der Vff. ist das auf Anwesenheit nicht ionisierten CaSO₄ zurückzuführen, das durch HCl zwecks H₂SO₄-Bldg. nicht zers. wird. Mg hat eine ausgesprochen lösende Wrkg. auf Benzidinsulfat u. beeinflusst schon in geringer Konz. die gefundenen Werte. Mg-Salze müssen daher vor der SO₄-Best. entfernt werden. Im II. Teil geben Vff. eine bestimmte Ausführungsform der Ca-Best. in Anwesenheit von Mg besonders für H₂O der Ölfelder. Analysenzahlen u. Vergleichsverss. im Original. (J. Instn. Petrol. Technologists 18. 817—32. Okt. 1932.)

K. O. MÜLLER.

Leo Ivanovszky, *Neue Wege zur Untersuchung und Erforschung der Wachse*. (Vgl. C. 1932. II. 1565.) Die Kraft, mit der die Wachse (u. wachsartigen KW-stoffe) in der Pastenform, in der sie beim Abkühlen ihrer Lsgg. entstehen, die Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösungsmm. beeinflussen, ist ihrem zahlenmäßigen Werte nach für diese kennzeichnend („Retentions-Zahl“ = „RZ“). Die Retention ist = Lösungsmittelgeh. in g/Verdunstungsverlust in g. Für die Ermittlung der „RZ“ wurden 37 $\frac{1}{2}$ g Wachs oberhalb ihres F. mit 112,5 g erwärmtem Lackbenzin (150—195°, 1% Rückstand) so vermischt, daß keine Wachsabscheidung eintrat u. die Temp., je nach dem Trübungspunkte der Lsg. auf 65—55° sinken gelassen. Die klare Lsg. wurde mit 50° warmem Bzn. auf 150 g gebracht. 100 g Lsg. wurden in flachen Schalen bei 15° der freien Verdunstung überlassen u. die Gewichtsabnahmen nach Stunden, dann nach Tagen festgestellt. Für Lackbn. nahmen die „RZZ“ ab in der Reihenfolge: Montanwachs roh, Japanwachs, Karnaubawachs, Bienenwachs, raff. Ozokerit, Extraktionsparaffine, Hart- u. Normalparaffin, Montanwachs gebleicht, Ozokerit-Ceresin, Weichparaffin, Handesceresin u. schließlich Mischungen von raff. Ozokerit u. Paraffin bzw. Bienenwachs u. Paraffin. Alle Ozokerit-Paraffinmischungen ergeben kleinere „RZZ“ als deren Komponenten. Paraffinzusatz erniedrigt aber die RZ des Ozokerits u. kann so leicht festgestellt werden. Unter allen Ozokerit-Paraffinmischungen besitzt ein einziges ein RZ-Minimum. Trägt man die Mischungsverhältnisse als Abszissen, die RZZ der Mischungen als Ordinaten auf, so erhält man durch Verb. der einzelnen Punkte ein Verdunstungsdiagramm, das die Minimumkurve darstellt. Ein Ozokerit ist um so reiner u. hochwertiger, in je geringerer Menge er einem bestimmten Paraffin zugesetzt werden muß, um das RZ-Minimum zu erreichen u. je kleiner dieser Wert an sich ist. Bezeichnet man mit „RE“ (Retentionseffekt) die Fähigkeit eines Wachses, die Retention eines anderen zu beeinflussen, so kann man ihn nach „RE“ = [RZ]—RZ-Minimum/OM berechnen ([RZ] = RZ des Ozokerits, OM = Ozokeritgeh. in % der Mischung für das RZ-Minimum). Ein Ozokerit ist um so hochwertiger, je größer sein RE-Wert ist. Die RZZ nehmen bei Ozokeriten u. Paraffinen mit steigendem F. zu. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29. 341—43. 394—95. Juli 1932.)

SCHÖNFELD.

Victor Beunon, Frankreich, *Apparat zum Nachweis von schlagenden Wettern oder ähnlichen brennbaren Gasen*. Man bringt eine feinverteilte Substanz, die imstande ist, das Gas zu adsorbieren u. dadurch ins Glühen zu kommen, wie z. B. Platinschwamm mit einem brenn- oder schmelzbaren Faden in Verb., der wiederum mit einem elektr. Kontakt in Zusammenhang steht. Glüht die Substanz infolge Anwesenheit eines brennbaren Gases, so verbrennt oder schmilzt der Faden, der Kontakt wird betätigt, ein Stromkreis geschlossen u. dadurch Klingel- oder andere Warnungszeichen ausgelöst. Die Apparatur ist mit einem Drahtkorb umgeben, um keine Explosion hervorzurufen. (F. P. 718 172 vom 5/6. 1931, ausg. 20/1. 1932.)

SARRE.

Benjamin B. Kaplan und David B. Reger, Morgantown, West Virginia, *Reinigen der Grubenabwässer von Kohlen- und Pyritgruben*, welche FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ u. H_2SO_4 enthalten, durch Zusatz eines Cyanids, insbesondere $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; der entstehende Nd. wird von dem W. abgetrennt. Als weiterer Zusatz sind Erdalkalicyanide genannt. (A. P. 1 878 525 vom 27/2. 1929, ausg. 20/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung hoher Temperaturen unter Verwendung gas- oder staubförmiger Brennstoffe*. In Öfen, in denen pro l Verbrennungsraum mindestens 2×10^3 qcm wirksamer Oberfläche zur Verfügung stehen, lassen sich gegebenenfalls mit Vorheizung der Brennstoffe bei einer Verbrennungsdauer von weniger als $\frac{1}{30}$ sec mit weniger als 1 at höchste Temp. erzielen. Z. B. verbleibt in einem kleinen Laboratoriumsofen mit 100 cm Verbrennungsraum bei 600 qcm wirksamer Oberfläche, einem Stundenverbrauch von 2,5 cbm bei 6—7 m/sec Gasgeschwindigkeit der Brennstoff $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$ sec im Ofen. (E. P. 358 507 vom 8/7. 1930, ausg. 5/11. 1931. D. Prior. 8/7. 1929.) HORN.

René Zaniroli, Paris, *Verbrennen von flüssigen Brennstoffen*, dad. gek., daß ein Strahl von W.-Dampf gegen den brennenden Brennstoffdampf geleitet wird, so daß der Strahl im größtmöglichen Abstand von der Entstehungsstelle der Flamme in diese eindringt, (d. h. an der Stelle höchster Temp.), indes der W.-Dampf völlig oder annähernd der Normalen zu der Oberfläche der Flamme im Eindringungspunkt folgt, so daß im heißesten Teil der Flamme gewissermaßen eine Höhlung gebildet wird, in der die Spaltung des W. zu H_2 u. O_2 erfolgt. — Man erreicht bei diesem Verf., das sich besonders zur Verarbeitung von *Naphthaölen* eignet, eine sehr starke Verbrennungsintensität. (Dän. P. 42 015 vom 28/9. 1927, ausg. 7/4. 1930. It. Prior. 29/9. 1926.) DR.

Julius Pintsch, Akt.-Ges., Berlin, *Kontinuierliche Gewinnung von Wassergas aus Braunkohle*. Die mittels Teer, Kalk u. dgl. brikiertierte Braunkohle wird im Rk.-Raum kontinuierlich durch Einw. eines W.-Dampf enthaltenden, zwischen Generator u. Rk.-Raum kreisenden Gasstromes in Wassergas verwandelt. (Tschechosl. P. 36 503 vom 16/1. 1928, ausg. 25/6. 1931. D. Prior. 9/2. 1927.) SCHÖNFELD.

Koppers Co. of Delaware, V. St. A., *Entphenolierung von Gaswasser*. Man entzieht dem Gaswasser die Hauptmenge der Phenole in bekannter Weise mit Bzl. u. entfernt anschließend den Rest der Phenole durch Extraktion mit Rohleichtöl. Die Apparatur ist durch eine Zeichnung erläutert. (F. P. 729 614 vom 9/1. 1932, ausg. 23/7. 1932. A. Prior. 13/1. 1931.) NOUVEL.

Koppers Co. of Delaware, Pittsburgh, übert. von: **William Tiddy**, Jeffersonville, V. St. A., *Entphenolierung von Gaswasser*. Das Verf. des A. P. 1 566 796 (C. 1926. I. 2524) wird in der Weise abgeändert, daß die Entphenolierung nicht mit NH_3 , sondern mit einem inerten Gas erfolgt. Man entfernt aus dem Gaswasser das freie NH_3 durch Dest., treibt in einem Skrubber durch einen Strom inerten Gase (Dampf, Luft) bei 98° das Phenol ab u. setzt alsdann mit CaO das gebundene NH_3 in Freiheit. Das abgetriebene Phenol wird durch NaOH absorbiert. Die Apparatur ist durch eine Zeichnung erläutert. Hierzu vgl. auch das Ref. über F. P. 667 122 (C. 1930. I. 2041). (A. P. 1 878 979 vom 20/7. 1928, ausg. 20/9. 1932.) NOUVEL.

Koppers Co. of Delaware, V. St. A., *Entphenolierung von Gaswasser*. Das Verf. des A. P. 1 878 979 (vorst. Ref.) wird in der Weise abgeändert, daß das Abtreiben des Phenols aus dem von ungebundenem NH_3 befreiten Gaswasser durch einen Strom inerten Gase hier unter erhöhtem Druck (bis zu 3,5 at) erfolgt. Eine Zeichnung veranschaulicht die Apparatur. (F. P. 730 452 vom 25/1. 1932, ausg. 16/8. 1932. A. Prior. 31/1. 1931.) NOUVEL.

Semet-Solvay Co., New York, übert. von: **Walter R. Knapp**, Pelham Manor, V. St. A., *Entphenolierung von Abwasser*. Man läßt Bzl. in dampfförmigem Zustande im Gegenstrom auf das Abwasser einwirken, entzieht der Bzl.-Lsg. mit Säure das Pyridin u. trennt das Bzl. vom Phenol durch Dest. Die Bzl.-Dämpfe werden dann wieder dem Abwasser zugeführt, so daß das Verf. kontinuierlich gestaltet wird. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (A. P. 1 878 927 vom 10/12. 1926, ausg. 20/9. 1932.) NOVU.

F. Uhde, Dortmund, *Katalytische Reduktion von Phenolen*, dad. gek., daß die Red. der Phenole in Ggw. von W., fein verteilten Metallen, besonders von Fe , bei 350 bis 500° u. 50 — 300 at durchgeführt wird. Eine Kondensation der Phenole wird mittels Ölen (z. B. Teeröl) verhindert. Gegebenenfalls erhaltene Kondensationsprodd. werden als Schmiermittel verwendet. Die bei der Red. eventuell erhaltenen im Kern hydrierten Verb. werden mit Katalysatoren (Ni) in arom. KW-stoffe übergeführt. (Vgl. auch

F. P. 680605; C. 1930. II. 2470 u. F. P. 38018; C. 1931. II. 172.) (Ung. P. 103 920 vom 7/2. 1930, ausg. 15/1. 1932. D. Prior. 6/3. 1929.) G. KÖNIG.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Solomon Caplan**, Brooklyn, V. St. A., *Reinigung von sauren Teerölen*. Das Verf. des A. P. 1 710 764 (C. 1929. II. 1112) wird in der Weise abgeändert, daß die sauren Teeröle beliebiger Herkunft hier durch Waschen mit W. von färbenden Bestandteilen (mehrwertigen Phenolen) befreit werden. Man verwendet auf 1 Teil *Teeröl* 5 Teile W., führt die Behandlung bei gewöhnlicher Temp. durch u. erleichtert die Schichtentrennung durch Erwärmen auf 50°. Zweckmäßig wiederholt man das Verf. (Hierzu vgl. auch E. P. 276 216; C. 1929. I. 466.) (A. P. 1 868 447 vom 25/9. 1928, ausg. 19/7. 1932.) NOUVEL.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Frederick S. Granger**, Elizabeth, V. St. A., *Herstellung von Arylphosphaten*. Urteerdestillate werden mit H_3PO_4 oder $POCl_3$ erhitzt. — Zu 100 Teilen *Urteerdestillat* (Siedegrenzen 200—300°, Geh. an sauren Bestandteilen 40%) werden 10 Teile 85%ig. H_3PO_4 allmählich zugegeben, wobei für die Entfernung des W. Sorge getragen wird. Die Temp. steigt dabei von 200 auf 250° während 12—24 Stdn. Man dest. im Vakuum von 10 mm bis 250°. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Di- u. Triarylphosphat. — Man erhitzt 6 Teile Urteerdestillate (Siedegrenzen 200—300°, Geh. an sauren Bestandteilen 50%) mehrere Stdn. mit einem Teile $POCl_3$, wobei HCl entweicht. Beim Aufarbeiten erhält man Triarylphosphat. (A. P. 1 869 312 vom 13/12. 1928, ausg. 26/7. 1932.) NOU.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, übert. von: **Carl Nelson Hand** und **George Lester Magoun**, Nitro, V. St. A., *Reinigung von Triarylphosphaten*. Man löst das durch Waschen mit NaOH u. W. gereinigte Rohprod. in 93%ig. A., gibt so viel W. zu, daß die A.-Konz. 70—73% beträgt, trennt die obere Schicht ab u. läßt so ihr das *Triphenylphosphat* bzw. *Trikresylphosphat* auskristallisieren. (A. P. 1 866 852 vom 5/4. 1929, ausg. 12/7. 1932.) NOUVEL.

Soc. An. Le Carbone, Paris, *Spaltung von vegetabilischen oder Mineralölen*. Bei dem Verf. des Hauptpat. soll als Spaltkatalysator akt. Kohle in Form verkohlter Fasern, z. B. von *Baumwolle*, dienen, die hergestellt wurde, indem die Fasern vor der Verkokung um Kohlekerne oder Rohre gewickelt wurden oder indem diese Fasern mit nicht verkohbaren Fasern verwebt wurden. (E. P. 377 909 vom 22/2. 1932, ausg. 25/8. 1932. F. Prior. 22/1. 1932. Zus. zu E. P. 290 060; C. 1928. II. 837.) DERSIN.

Harry Grant Jennison, Toledo, V. St. A., *Distillation und Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Das Öl wird durch Einleiten h., von einer Feuerung kommender Verbrennungsgase dest., indem diese Gase von unten in die Ölmasse eingeleitet werden. Die Dest.-Prodd. verlassen mit den Gasen die Vorr. am oberen Ende, um dann der Kondensation zugeführt zu werden. (E. P. 377 582 vom 6/2. 1932, ausg. 18/8. 1932.) DERSIN.

Koppers Co. of Delaware, übert. von: **Irvin H. Jones**, Pittsburgh, V. St. A., *Reinigung von Leichtöl*. Man versetzt *Leichtöl* allmählich mit 4—7% zweckmäßig mit 5% konz. H_2SO_4 , trennt die KW-stoffe von dem Säureharz (12%), gibt zu letzterem die 5-fache Menge W., erhitzt auf 80—85°, gießt nach dem Abkühlen die freigewordenen KW-stoffe ab u. behandelt den Rückstand unter Erwärmen mit der 15-fachen Menge W., wobei eine kolloidale Lsg. entsteht. (A. P. 1 872 463 vom 1/10. 1927, ausg. 16/8. 1932.) NOUVEL.

Standard Oil Development Co., Linden, *Niedrigsiedende Kohlenwasserstofföle mit geringen harzbildenden Beimengungen*, welche einen Zusatzstoff in weniger als 5 g je l enthalten, der aus einer arom. polycycl. Verb. mit einer substituierten Gruppe in der α -Stellung besteht. Das verwendete Öl kann gerackte Naphtha sein; die substituierte Gruppe kann bas. Charakter haben. Die substituierte Gruppe kann auch eine Hydroxylgruppe sein. Als Zusatzstoffe werden α -Naphthol, Phenyl- α -naphthylamin, Naphthylamin genannt. Außerdem kann dem Öl noch eine geringe Menge einer flüchtigen Metallverb. zugesetzt werden, z. B. ein Metallcarbonyl. (N. P. 48 742 vom 24/9. 1929, ausg. 1/12. 1930.) DREWS.

Standard-I. G. Co., Linden, V. St. A., übert. von: **Frank Atherton Howard**, Elizabeth, *Motortreibmittel*. Man unterwirft Rohöle der spaltenden Druckhydrierung bei 50—200 at Druck u. bei Temp. von 900—1000° F in Ggw. von Oxyden oder Sulfiden der Metalle der 6. Gruppe als Katalysatoren u. trennt bei der Dest. der Hydrierungsprodd. eine Fraktion ab, deren Flammpunkt $>100^\circ F$ liegt, die von schweren, oberhalb 550° F sd. Anteilen frei ist u. die eine Siededifferenz von weniger als 150° F besitzt. Eine solche KW-stoffmischung hat dieselben Antiklopfeigg. wie ein gereinigtes

Mid Continent Gasolin mit Zusatz von 30% Reibenzol. (E. P. 378 089 vom 8/5. 1931, ausg. 1/9. 1932. A. Prior. 2/7. 1930.)

DERSIN.

Dimitry Balachowsky, Philippe Caire und Manés Levy, Paris, *Behandlung von Brennstoffen für Verbrennungsmotore*. Die aus dem KW-stofföl u. Primärluft bestehende Emulsion wird, zerteilt in mehrere dünne Schichten, in Ggw. von Katalysatoren auf 300—400° erhitzt. Die entstandenen Prodd. werden mit der zur Verbrennung erforderlichen Menge Sekundärluft in den Verbrennungsmotor geleitet. Die aus KW-stofföl u. Primärluft bestehende Emulsion enthält vorzugsweise wenigstens 10 Raumteile Luft je Raumteil KW-stofföl. Behandelt man z. B. Bzn. nach diesem Verf., so erreicht man zunächst eine Verminderung des Bzn.-Verbrauches um 20—40%; außerdem sind die Explosionen zwar weniger gewaltsam, aber länger wirkend, so daß sie während eines größeren Zeitraumes mit voller Kraft den Kolben beeinflussen, als es bei der Benutzung von nicht vorbehandeltem Bzn. der Fall ist. Der Gang des Motors wird weicher u. ruhiger. Es werden noch andere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. Abbildungen erläutern die benötigten Vorr. (Dän. P. 41 898 vom 24/4. 1928, ausg. 24/3. 1930. F. Prior. 7/9. u. 21/12. 1927.)

DREWS.

Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, und **H. I. Newmark**, New York, übert. von: **Constant I. Kryzanowsky**, Baltimore, *Behandlung der Auspuffgase von Verbrennungsmotoren*. Um aus den Auspuffgasen giftige Gase, z. B. CO zu entfernen, werden diese durch eine katalyt. wirkende Verbrennungskammer geführt. Die Erwärmung des Katalysators erfolgt direkt durch die Abgase. Durch zusätzliche Verbrennungsluft oder ähnliche Maßnahmen kann die Temp. aufrecht erhalten werden. Als Katalysatoren dienen insbesondere Schwermetalloxyde. (A. P. 1 875 024 vom 11/1. 1929, ausg. 30/8. 1932.)

HORN.

Antonio Peña y Camus, Spanien, *Verfahren zur Herstellung viscoser Schmieröle* durch Oxydation von vegetabil. Ölen. Die Öle werden zunächst mit einem Entfärbungspulver behandelt, mit Alkali neutralisiert, die Seife mit NaCl ausgesalzen, filtriert, durch Einblasen von Luft oxydiert u. dann auf 130—160° erhitzt. Hierauf werden die flüchtigen Säuren im Vakuum bei 160—190° abdest., die verbleibenden Säuren mit Alkali neutralisiert, mit NaCl versetzt, filtriert, gewaschen u. auf 100—120° im Vakuum erhitzt. (F. P. 734 052 vom 23/3. 1932, ausg. 15/10. 1932.)

RICHTER.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmiermittel für Zahnradgetriebe*. Fl. KW-stoffe werden mit synthet. Prodd. vermischt, die durch Kondensation von aromat. u. aliph. KW-stoffen, z. B. von Naphthalinen mit Paraffinen, halogensubstituierten KW-stoffen oder Bzl. mit Paraffinen oder Olefinen, erhalten werden. (F. P. 733 958 vom 21/3. 1932, ausg. 14/10. 1932. A. Prior. 15/4. 1931.)

RICHTER.

Deutsche Viscobil Oel Akt.-Ges., Berlin, *Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen* mit einem ungewollte Fröhzündungen verhindernden Zusatz, dad. gek., daß der Zusatz in einer organ. Borverb. besteht. (D. R. P. 563 844 Kl. 23c vom 9/7. 1927, ausg. 11/11. 1932.)

RICHTER.

Cyril Kocour, Chicago, *Ziehöl*, bestehend aus einem Schmiermittel in Mischung mit feinverteilten Metallen, die, wie Al u. Zn, in alkal. Lsg. Gas entwickeln. (A. P. 1 884 749 vom 21/12. 1927, ausg. 25/10. 1932.)

RICHTER.

Paul Lechler, Deutschland, *Behandlung von Asphalt*. Man erhält Asphalt mit wertvolleren Eigg., wenn man ihn in geschmolzenem oder gel. Zustand mit einer geringen Menge eines Kondensations- oder Polymerisationsbeschleunigers, z. B. mit konz. H₂SO₄ oder wasserfreiem AlCl₃ behandelt. Man erhält ein schwer schmelzbares oder unschmelzbares Prod., das auch Säuren gegenüber erhöht widerstandsfest ist. (F. P. 730 570 vom 27/1. 1932, ausg. 18/8. 1932. D. Priorr. 27/1. u. 23/11. 1931.)

ENGEROFF.

Paul Lechler, Deutschland, *Verfahren zur Verbesserung der Goudronöle als Lösungsmittel für Asphalt*. Man behandelt derartige Öle mit einer geringen Menge eines Polymerisationsbeschleunigers, wie H₂SO₄ oder wasserfreiem AlCl₃. (F. P. 730 571 vom 27/1. 1932, ausg. 18/8. 1932. D. Priorr. 27/1. u. 23/11. 1931.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kältebeständige Emulsionen der Huminsäure*. Während der Emulgierung oder der fertigen Emulsion werden geringe Mengen leicht flüchtiger u. in W. l. Lösungsm., wie CH₃OH, A., Aceton, Holzessig u. dgl. zugesetzt. Um die Entmischung einer *Asphalt-emulsion*, bestehend aus 50% Erdöl-asphalt, 5% Huminsäure u. 45% W. bei Temp. bis —20° zu verhindern, genügt ein Zusatz von 1% CH₃OH. (Poln. P. 13 396 vom 15/10. 1929, ausg. 12/5. 1931. D. Prior. 20/10. 1928.)

SCHÖNFELD.

Flintkote Corp., Boston, übert. von: **Harold L. Levin**, Nutley, New Jersey, *Wässrige Emulsionen*, bestehend aus 35–40% Bitumenpech, 55–60% W. u. 2 bis 5% starkhaltigen Kolloiden, insbesondere Stärke in chem. unverändertem Zustand. (A. P. 1 881 729 vom 2/12. 1927, ausg. 11/10. 1932.) RICHTER.

Frankfurter Gasgesellschaft und Hermann W. Hölzer, Frankfurt a. M., *Herstellung plastischer Massen*, besonders für Teermakadam, Lackanstriche u. dgl. nach Patent 552732, dad. gek., daß an Stelle von Steinkohlenteer o. dgl. Gemische von Steinkohlenteer o. dgl. mit Naturasphalt oder Petrolbitumen verwendet werden. — Besonders geeignet sind Gemische von 75–85 Teilen Steinkohlenteer u. 15–25 Teilen Petrolbitumen. (D. R. P. 562 486 Kl. 80b vom 24/2. 1929, ausg. 26/10. 1932. Zus. zu D. R. P. 552 732; C. 1932. II. 1869.) KÜHLING.

Aluminiumerz-Bergbau und Industrie Akt.-Ges., Budapest, *Bituminöse Massen*. Den nach dem Hauptpatent 8174 hergestellten Massen werden Mineralstoffe, wie SiO₂, Dolomit u. dgl. zugesetzt, u. zwar der fl. Emulsion von Bitumen u. Bauxit. (Jugosl. P. 8 175 vom 15/4. 1930, ausg. 1/8. 1931. Ung. Prior. 21/12. 1929. Zus. zu Jugoslaw. P. 8 174; C. 1931. I. 881 [E. P. 693 867].) SCHÖNFELD.

Baldy Yerburgh und Hutchinson (Roads) Ltd. und Wilfred Pohl, London, *Straßenbaustoff*. Gereinigtes hartes, zerkleinertes Steinmaterial wird mit relativ leicht flüchtigem Öl bei niedriger Temp. durchgemischt u. dann werden 5–10% Bitumenasphalt bei 120–143° zugesetzt. Dazu kommen noch 10–15% fein gemahlenes Gestein zur Füllung der Zwischenräume u. 1–5% harter gemahlener Naturasphalt, der etwa 60% kalkhaltiges Gestein enthält. Die Mischung wird in k. Zustände aufgetragen. (E. P. 375 953 vom 22/5. 1931, Auszug veröff. 28/7. 1932.) BRAUNS.

Friedrich Deidesheimer, Köln-Marienberg, *Verfahren zur Herstellung monolithischer Straßendecken*, bei dem auf eine noch nicht abgebundene Zementbetontragschicht Zement als Bindeschicht u. darauf eine wasserabgebende Bitumenbetonschleibschicht aufgebracht u. die Schichten in dieser gegenseitigen Lage dem Erhärtungsvorgang überlassen werden. Zweckmäßig wird dabei die Zementbetontragschicht mit etwas weniger Wasserzusatz aufgebracht, als die restlose Bindung ihres Zementgeb. erfordert. — Der Erfolg dieses Verf. ist, daß der Zement an der Oberfläche der Zementbetontragschicht das bei der Fällung von Asphalt- oder Teeremulsionen oder -suspensionen freiwerdende u. nach unten austretende W. gierig aufnimmt u. die Teer- oder Asphaltbetonschleibschicht mit der Zementbetontragschicht durch den Versteinerungsvorgang zu einem zusammenhängenden Körper verklammert. (Hierzu vgl. auch D. R. P. 506 532; C. 1930. II. 2562 u. F. P. 731 763; C. 1932. II. 3605.) (D. R. P. 560 359 Kl. 19 c vom 20/9. 1928, ausg. 1/10. 1932.) HEINRICHS.

Victor Wintsch jun., Zürich (Schweiz), *Erhöhung der Sicht und Verkehrssicherheit bituminöser Straßendecken*. Auf die Straßendecke wird eine Schicht weißen Zementes aufgebracht in der Weise, daß der Zement in die Fugen u. Ritzen der Straßenoberfläche dringt u. dort zu raschem Abbinden gelangt. (Schwz. P. 156 370 vom 21/7. 1931, ausg. 1/10. 1932.) HEINRICHS.

Cutler-Hammer Inc., Delaware, übert. von: **Ulric O. Hutton**, Wisconsin, *Analyse von Gasen*. Um bei Rauchgasanalysen den gleichen Feuchtigkeitsgeh. zwischen dem zu untersuchenden Gas u. dem Vergleichsgas zu halten, werden beide über oder durch ein Gemisch von 9 Teilen Glycerin u. 1 Teil W. geleitet. Dies geschieht in einer Kammer mit einer nicht zum Boden reichenden Trennwand, die einen Austausch der Fl., aber getrennte Zu- u. Ableitung von Prüf- u. Vergleichsgas gestattet. (A. P. 1 740 462 vom 3/11. 1926, ausg. 24/12. 1929.) HORN.

[russ.] N. N. Gawrilow, Grundlagen der therm. Torfverarbeitung. Moskau-Leningrad-Nowosibirsk: Wiss.-Techn. Bergbauverlag 1932. (199 S.) Rbl. 4.—

[russ.] M. N. Gurwitsch, Fortschritte der amerikan. angewandten Chemie. Liefer. 1. Chemie der Kohle, des Kokes u. der Nebenprodd. Leningrad: Goschimtehisadit 1932. (67 S.) Rbl. 1.30.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

Schweiz. Sprengstoff-Fabrik Akt.-Ges., Dottikon, Schweiz, *Herstellung von Sprengstoffen*. Nitroäthylenchlorhydrin vom Kp. 149–150°, das selbst gute Sprengfähigkeit aufweist, ist in jedem Verhältnis in Nitroglycerin, Nitroglykol u. Dinitromonochlorhydrin l. u. macht diese Stoffe durch Verminderung der Schlagempfindlichkeit

handhabungssicher. Mit Schießwolle, sowohl allein als auch im Gemisch mit den oben erwähnten Stoffen gelatinirt es zu *Sprenggelatinen* von hoher Brisanz, großer Unempfindlichkeit u. sehr tiefem E. Dazu je ein Beispiel für die Schlagunempfindlichkeit von im Gemisch mit Nitroäthylchlorhydrin hergestellten Sprenggölen u. Sprenggelatinen. (Schwz. P. 155 125 vom 7/8. 1931, ausg. 16/9. 1932.) EBEN.

Oswag Sp. Akc., Polen, *Nitroglycerin enthaltende Sprengstoffe*. An Stelle des im Hauptpatent (Poln. P. 7640) zur Erhöhung der Sprengwrkg. zugesetzten Al werden Si, Ferrosilicium, Al-Carbid, Mg oder CaC₂ verwendet. (Poln. P. 12 982 vom 14/6. 1927, ausg. 3/3. 1931.) SCHÖNFELD.

Schweiz. Sprengstoff-Fabrik Akt.-Ges., Dottikon, Aargau, Schweiz, *Herstellung von Pentaerythritnitrat*. Pentaerythrit wird in einem Lösungsm., vorzugsweise konz. H₂SO₄ gel., worauf man die gekühlte Lsg. der Nitriersäure zufließen läßt. — Z. B. wird 1 Teil Pentaerythrit unter Rühren u. Kühlen in 6 Teilen konz. H₂SO₄ gel., worauf die Lsg. unter Rühren zu einer auf 50° erwärmten Nitriersäure aus 88% HNO₃ u. 12% H₂SO₄ zufließt. Während der Rk. wird die Temp. auf 57° gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Krystallbrei abgenutscht u. mit 2 HNO₃—H₂SO₄-Gemischen von zunehmendem W.- u. abnehmendem HNO₃-Geh. ausgedeckt. Dann wird mit k. u. w. W. bis zur gegen Lackmus neutralen Rk. gewaschen. Endlich wird das Prod. durch Lsg. in Aceton u. Neutralisieren stabilisiert. (Schwz. P. 155 787 vom 20/8. 1931, ausg. 1/10. 1932.) EBEN.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: **James Wood**, Saltcoats, und **Harold Frank Reynolds**, Ardrossan, Schottland, *Verfahren und Vorrichtung zum Füllen von plastischen oder gelatinirten Sprengstoffen in Patronen*. Die Sprengstoffe werden durch Düsen in Form von Schürren oder Strängen in die Pappatronen, in deren obersten Teil das Austrittsende der Düsen eingeführt ist, gedrückt. In das letztere führt je eine Preßluftleitung. Sind die Patronen gefüllt, so wird vermittelst eines stoßartigen Preßluftstromes durch Abreißen der Sprengstoffschur der Austritt des Sprengstoffes durch die Düsen unterbrochen. Dazu eine Abbildung. (A. P. 1 866 439 vom 24/6. 1931, ausg. 5/7. 1932. E. Prior. 12/6. 1930.) EBEN.

Byron C. Goss, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Reizpatronen und -handgranaten*. In Patronen u. in zum Abblasen von Nebeln eingerichteten Löffelhandgranaten befinden sich Lsgg. von Reizkampfstoffen, insbesondere Diphenylaminchlorarsin bzw. *Phenazarsinchlorid* u. *Chloracetophenon* in Lösungsm., die möglichst selbst reizend auf die Schleimhäute wirken, wie *Bromaceton*, *Brombenzylcyanid*, *Crotonaldehyd* u. andere. Diese Lsgg. werden durch die Hitze u. den Druck der Explosion einer kleinen Pulverladung vernebelt. 4 Abbildungen. (A. P. 1 878 489 vom 13/7. 1931, ausg. 20/9. 1932.) EBEN.

Remington Arms Co., Inc., übert. von: **James E. Burns**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., *Herstellung eines basischen Bleipikrats und dessen Verwendung in Zündmischungen*. Durch Eintropfen einer alkal. Pikratlsg. in eine Pb(NO₃)₂-Lsg. wird ein bas. Pb-Pikrat der Formel [C₆H₂(NO₂)₃O]₂Pb·2PbO hergestellt. Diese Verb. wird zur Herst. von Zündmischungen benutzt. — Z. B. besteht eine solche Mischung aus 8% Diazodinitrophenol, 36% bas. Pb-Pikrat, 30% Pb(NO₃)₂, 7% Pb(CNS)₂, 18% Glaspulver u. 1% Gummiarabikum. (A. P. 1 878 621 vom 27/8. 1930, ausg. 20/9. 1932.) EBEN.

Hanseatische Apparatebau-Gesellschaft vorm. L. von Bremen & Co. m. b. H., Kiel, *Verfahren zur Herstellung von Nebel erzeugenden Brandbomben, Minen und Granaten*, deren Hülle aus Leichtmetall besteht u. die mit einem Zündsatz geladen ist, dad. gek., daß als Ladung ein Gemisch aus Al-Pulver u. Phosphaten verwendet wird. Bei der Rk. entwickelt sich aus dem frei verendenden P bzw. P₂O₅ einmal eine entsprechende Nebelmenge, zum andern eine große Hitze, die das Leichtmetall, aus dem die Bombenhülle z. B. bestehen kann, entzündet. Bei der Verbrennung bilden sich bei Berührung mit W. sich entzündende Metallphosphide, auch treten Stichflammen auf. — Z. B. wird in eine an sich bekannte Leichtmetallbombe ein Gemisch von 1/3 Al-Pulver u. 2/3 Phosphaten als Brandsatz eingefüllt. (D. R. P. 562 372 Kl. 78d vom 1/12. 1931, ausg. 25/10. 1932.) EBEN.

Thomas G. Hitt, Seattle, Washington, V. St. A., *Herstellung von Feuerwerkskörpern*. Die Feuerwerkskörper enthalten eine ohne Detonation mit höchstens einer Reihe schwacher Explosionen abrennende Ladung. Diese befindet sich in einem Beutel u. dieser wieder in einem Rohr, an dessen Wände der Beutel beim Abrennen

durch die Kraft der Verbrennungsgase angedrückt wird. (A. P. 1 873 202 vom 12/1. 1931, ausg. 23/8. 1932.) EBEN.

[russ.] N. L. Kostetzki, Grundlagen der Projektierung von kriegschem. Erzeugnissen. Tl. I. Pyroxylinfabrikation. Leningrad: Goschintechisdat 1932. (255 S.) Rbl. 3.50.
C. E. Richters, Die Tiere im chemischen Kriege. Berlin: R. Schoetz 1932. (141 S.) gr. 8^o.
m M. 9.60.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Kenneth G. Chesley, Harold V. Anderson und Edwin R. Theis, Röntgen-Studien über tierische Haut. I. Die Struktur von Kalbshaut im Röntgenbild unter Verwendung der Molybdänröhre. Zur Feststellung struktureller Veränderungen während des Salzens, Schwellens u. Äscherns von Kalbs- u. Ziegenhaut wurden in den verschiedenen Stadien Röntgendiagramme hergestellt. Eine Tabelle der Netzaabstände, geltend für die in den verschiedenen Behandlungsstadien sichtbaren Interferenzen zeigt, daß die den äußeren Ring darstellende Krystallinterferenz von 2,8 Å während der verschiedenen Behandlungsprozesse unverändert bleibt, während der Fl.-Halo nur bei den Proben mit 3,3 Å konstant verblieb, bei denen ein Austrocknen durch Umhüllung mit wasserdichtem Cellophan verhindert wurde. Bei den getrockneten Proben wurden für den Halo Werte zwischen 4,3 u. 4,7 Å gefunden. Diese Werte, sowie diejenigen des mit dem Quellungsgrad kontrahierenden inneren Ringes stehen in Einklang mit den von HERRMANN, GERNGROSS u. ABITZ (C. 1931. I. 3573) für Gelatine gefundenen. Das Röntgendiagramm von frischer Kalbshaut entspricht bzgl. des Fl.-Halos demjenigen der gequollenen Gelatine; das Diagramm der getrockneten Kalbshaut entspricht dem luftgetrockneter Gelatine. — Bei den Diagrammen der mit NaCl gesalzenen Haut zeigt sich ein fast gänzlich Verschwinden des den amorphen Bestandteil darstellenden Fl.-Halo, was mit der Auflsg. oder Entfernung des amorphen Proteinmaterials durch das Salz erklärt wird. Nach dem Einquellen u. Äschern der eingesalzenen Haut zeigt deren Diagramm wieder den amorphen Fl.-Halo. Die Ursache dieser Erscheinung sehen Vff. in einer Vereinfachung der komplexen Salz-Proteinverb. durch hydrolyt., bakterielle u. enzymat. Einflüsse. Die Diagramme von salzbehandelter Ziegen- u. Kalbshaut zeigen eine mit der Salzdifffusion in die Haut begründete ringförmige Krystallinterferenz, auf der größere, radial verteilte Punkte von der Teilchengröße 10^{-3} zu unterscheiden sind. Die Bldg. dieser, wie Vff. annehmen, „unter Spannung“ stehenden Krystalle im Fl.-Medium werden mit dem Hydratationsdruck bei der Hydratation des NaCl erklärt, wobei Komplexbldg. mit der Haut eintritt. Das Diagramm einer eingesalzenen, in absol. A. gequollenen Kalbshaut zeigt dieselben Salzkristalle, jedoch mit geringerer Durchschnittsteilchengröße, was Vff. mit der geringeren Löslichkeit in A. begründen. Die Diagramme von ein- u. 6-std. gequollenen u. gesalzenen Kalbshäuten sind ident. mit dem von frischer Kalbshaut. Das Diagramm der einstd. gequollenen Kalbshaut zeigt nach der Trocknung noch Salz, das der 6 std. gequollenen hingegen nicht. Aus der erkennbaren Identität der Diagramme von eingesalzenen, gequollenen, geäscherten etc. Kalbshäuten wird gefolgert, daß bei Kollagen keinerlei Strukturveränderungen während der verschiedenen Behandlungsprozesse auftreten, daß ferner Kalbs- u. Ziegenhaut sehr ähnliche Strukturen aufweisen. Vff. nehmen Stellung zu den Theorien von K. H. MEYER u. MARK, EMIL FISCHER u. a. über die Proteinstruktur u. referieren ausführlich über die diesbzg. Anschauungen von HERRMANN, GERNGROSS u. ABITZ (l. c.) (12 Röntgendiagramme im Original). (J. Amer. Leather Chemists Ass. 27. 12—22. 1932. Bethlehem, Pa., Univ.) BACH.

G. Owruzki, Hautquellung im Lichte der Wasserabpreßmethode. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshewennoi Promyschlenosti i Torgowli] 1930. 523—24. — C. 1931. I. 1053.) KEIGUELOUKIS.

R. Goldberg, Konservierung der Rohhäute in Mittelasien. Die Häute werden mit 10—15% NaCl eingesalzen, 1 Tag liegen gelassen u. hierauf an der Luft, jedoch vor der Sonne geschützt, getrocknet. Andere Konservierungsarten sind für die klimat. Verhältnisse Mittelasiens weniger geeignet. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshewennoi Promyschlenosti i Torgowli] 1932. 34—35.) KEIGUELOUKIS.

M. Woikin, Über Thiosulfatbäder. Um S-Einlagerung zu erhalten u. durch Bldg. von SO₂ im Leder Bleichwrkg. zu erzielen, wurden bei der Herst. von Chevreau oder Roßchevreau im Einbadverf. die Blößen nach dem Pickeln mit 5—8% Thiosulfat behandelt. Da aber der Geh. an freiem S im fertigen Leder nur zu 0,1—0,37% gefunden

wurde, so genügen nach Vf. 2,5—3% Na₂S₂O₃ in 50% W. auf Beizgewicht bezogen. Da jedoch im Thiosulfatbad die Neutralsalzkonz. des Pickels aufrecht erhalten werden muß, weil sonst eine starke S-Abscheidung u. SO₂-Entw. im Bad beobachtet wird, müssen noch 1,2% NaCl zugesetzt werden. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshowennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1930. 221—22.) KEIGUELOUKIS.

K. Angelopulo und A. Naumenko, *Versuch zur Gerbung von Fahlleder mit Eichenholzextrakt*. Bei dem von Vff. beschriebenen Herst.-Verf. für Fahlleder werden die gebeizten Blößen mit frischen Scumpiabrühen von 1—3° Bark. bei pH = 6,5 2—3 Stdn. angefärbt u. hierauf im Farbengang 8 Tage mit Abfallbrühen vom Faß vorgegerbt, wobei das pH allmählich von 6 auf 5 zurückgestellt wird. Die Ausgerbung im Faß erfolgt mit sulfitiertem Eichenholzextrakt. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshowennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1930. 516—18.) KEIGUELOUKIS.

M. Ssklowski, *Wege zur Normalisierung der Gerbung von Fahlleder mit Eichenholzextrakt*. Da bei der Farbengang-Faßgerbung mit Eichenholzextrakt keine volle Durchgerbung zu erzielen war, wurde das Leder anschließend gefalzt u. hierauf nachgegerbt. Die Totgerbung im Faß wird jedoch auch vermieden, wenn schon nach dem Farbengang gefalzt wird. Auch sollen die Gerbbrühen nicht stufenweise, sondern kontinuierlich zugebessert werden. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshowennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1932. 35—36. 1932.) KEIGUELOUKIS.

R. O. Page und H. C. Holland, *Die Natur des Wasserlöslichen in mit Mimosenrinde gegerbtem Leder*. III. (II. vgl. C. 1932. II. 1573.) In Fortsetzung früherer Unterss. wurde der Einfluß von Zeit u. Temp. auf das gebundene Tannin u. Wasserlösliche untersucht. Das gebundene Tannin, das in einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, nimmt während einer langen Periode mit der Zeit zu, bis zu einem Maximum von 120 Tln. auf 100 Tle. Hautsubstanz. Das kombinierte Wasserlösliche erreicht dagegen schnell ein Maximum, um dann konstant zu bleiben. Die Menge des gebundenen Tannins, das in einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, nimmt zu mit der Temp. (von 15 bis 40°), während das Wasserlösliche abnimmt. Vorbehandlung der Hautstücke oder des Hautpulvers mit Säuren, Alkalien u. Salzen erhöht die Menge des Wasserlöslichen von 30 auf 60 bzw. 120 Tle. auf 100 Tle. Hautsubstanz. Vorgerben der Häute mit Cr-Sulfat erhöht den Geh. an gebundenem Tannin, proportional der Menge des gebundenen Cr. Der Geh. an gebundenem Wasserlöslichen nimmt in dem gleichen Verhältnis ab. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 27. 432—53. Okt. 1932.) SCHÖNFELD.

J. Isaksson und L. Minski, *Kombinierte Chromgerbung*. Vff. beschreiben ein Verf. zur Herst. von Sohlleder, bei dem mit Cr vor- u. mit Sulfitablauge oder vegetabil. nachgegerbt wird. Aus den Angaben über die chem. u. physikal. Unterss. des erhaltenen Leder ist ersichtlich, daß die Reißfestigkeit größer, Auswaschverlust u. Wasseraufnahme geringer sind als bei rein vegetabil. gegerbtem Leder. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshowennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1930. 525—26.) KEIGUELOUKIS.

E. W. Merry, *Die Absorption von Sauerstoff durch Gerbmaterialeien*. I. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 2273 referierten Arbeit. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 16. 239—53. 1932.) GIERTH.

E. W. Merry, *Die Absorption von Sauerstoff durch Gerbmaterialeien*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Im wesentlichen inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 2273 referierten Arbeit. Weiter untersuchte Vf. den Einfluß von Zusätzen von *Chinhydrone*, *Hydrochinone* u. *Chinone*. Während *Chinhydrone* u. *Chinone* die O-Absorption verringern, steigert *Hydrochinone* die Absorption. Gemische von Oxalsäure u. *Chinone* setzen die Absorption stärker herab als die Summierung der Bestandteile der Mischung erwarten ließ. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 16. 358—77. Juli 1932.) GIERTH.

B. Kofman, *Imprägniertes Chromsohlleder*. Ein Cr-Sohlleder, das mit einem Gemisch von 40% Paraffin, 40% Ceresin u. 20% Kolophonium imprägniert wurde, zeigte in Tragverss. geringere Abnutzung u. Schlüpfrigkeit, aber die gleiche Quellbarkeit bei nassem Wetter wie gewöhnliches Cr-Sohlleder. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshowennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1930. 518—20.) KEIGUELOUKIS.

P. Moschitzki, N. Gordejew, P. Ssytschew und W. Ssokin, *Die Methodik der Herstellung von Schappelzen unter Anwendung von Pickel und Chromgerbung*. Ausführliche Beschreibung des Verf. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshowennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 455—57. 1932. 42—43.) KEIGUELOUKIS.

N. Jegorkin und A. Menkuss, *Prüfung von Farbstoffen für Leder*. Vff. beschreiben die Unterss. von Probeaufärbungen auf Leder zur Prüfung von W.-, Alkali-, Schweiß- u. Fettbeständigkeit, Durchfärbungskraft, Zwickfestigkeit, Licht- u. Reib-

echtheit des angewandten Materials. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshewnoi Promyslennosti i Torgowli] 1930. 521—22.) KEIGUELOUKIS.

B. Kotelnikow und I. Bass, *Über die Bestimmung der Stabilität von Chrombrühen*. Nach Ansicht der Vff., welche die Best. der Ausflockungszahl von Cr-Brühen nach dem üblichen Verf. krit. erörtern, wird hierbei lediglich die Menge Alkali ermittelt, die einer Brühe zugesetzt werden kann, bis die Basizitätzahl nicht mehr den stöchiometr. Gesetzen folgt. Um die Stabilität der Cr-Brühen bei verschiedenen Basizitätsgraden zu erfassen, ist nach Vff. folgendes Verf. geeignet: 10 ccm einer Cr-Brühe von bekannter Basizität werden in einem 50 ccm-Meßkolben zuerst mit 15 ccm W., dann mit soviel 0,2-n. Ba(OH)₂, daß rechner. eine Basizität von 36,48 oder 60% erreicht wird, u. hierauf wieder mit W. bis 10 ccm unter der Marke überschichtet; nun wird durchgeschüttelt, zur Marke aufgefüllt, wieder geschüttelt, 24 Stdn. stehen gelassen, filtriert u. der Nd. quantitativ ausgewaschen. Im vereinigten Filtrat u. Waschwasser wird die Basizität bestimmt. Der Cr-Geh. des Filtrats wird in % des im Ansatz vorhandenen Gesamt-Cr ausgedrückt. Die Differenz gegenüber 100 ist der Prozentsatz des ausgeflockten Cr. Dieser multipliziert mit dem Verhältnis der im Filtrat gefundenen zu rechner. erwarteten Basizitätzahl ergibt eine Zahl, die Vff. als Stabilitätszahl bei dem jeweils geprüften Basizitätsgrad bezeichnen. (Z. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik koshewnoi Promyslennosti i Torgowli] 1930. 406.) KEIGUELOUKIS.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

T. H. Fairbrother, *Klebstoffe. Eine Diskussion über ihre Natur und Verwendung*. Behandelt werden Klebstoffe aus Gelatine (Leim), Fischleim, Casein, Pflanzenleime, Stärkeprodd., Wasserglaspräparate, Leime für Lebensmittel u. Schuhe (Latexleime). (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 3. 219—23. Sept. 1932.) GD.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Herstellung von aus Schichten zusammengesetzten Gegenständen*. Bei Fournier- u. Einlegearbeiten, sowie bei der Herst. von Gegenständen, die aus einzelnen dünnen Schichten von faserigem Material, z. B. Holz, zusammengesetzt sind, eignen sich als Bindemittel sog. „Vinylharze“, das sind Polymerisationsprodd. von Vinylverbb., z. B. Vinylacetat. Man bringt die „Vinylharze“ in Form von Lsgg., Pulver oder dünnen Blättchen zwischen die zu verbindenden Schichten u. setzt letztere zwischen h. Metallplatten einem starken Druck aus. Die Temp. der Platten muß mindestens gleich dem F. des Harzes sein, damit das Harz in die Poren des Fasermaterials eindringen kann. Nach einiger Zeit läßt man das Material zwischen den Metallplatten erkalten, u. zwar unter Aufrechterhaltung des Druckes. (F. P. 733 538 vom 15/3. 1932, ausg. 7/10. 1932. A. Prior. 25/3. 1931.) BEIERSDORF.

Jules Robert Keller, Schweiz, und **Michael Stein**, Österreich, *Herstellung von Gelatine kapseln durch Tauchen*, gek. durch die Verwendung einer M., die aus 400 Teilen Gelatine, 100 Teilen Glycerin, 0,015—0,02 Teilen Mineralöl u. 0,03—0,04 Teilen Benzoe-harz nebst der entsprechenden Menge H₂O besteht. Als Härtebad für die Kapseln verwendet man ein Gemisch von Glycerin, 3—5% ig. CH₂O u. A. im Verhältnis von 1:2:3. Die Kapseln werden vor Gebrauch nicht in W. gelegt. (F. P. 717 313 vom 20/5. 1931, ausg. 7/1. 1932. Oe. Prior. 22/5. 1930.) SARRE.

Marius Ernest Girodin, Frankreich, *Klebstoff*, bestehend aus einem innigen Gemisch von Fischleim oder dgl. u. Kreide oder ähnlicher inerter Substanz, u. zwar von 50—60% Leim u. 40—50% Füllstoff. (F. P. 719 312 vom 30/6. 1931, ausg. 4/2. 1932.) SARRE.

National Wood Products Co., Detroit, übert. von: **Herman C. Nielsen**, Howard City, V. St. A., *Herstellung eines Kittes zum Verlegen von Linoleum, Parkett usw.* Man vermischt Kolophonium, Schmieröl u. S unter Erhitzen u. setzt ein stärkehaltiges Material hinzu. — Z. B. vermischt man 50 Teile Kolophonium mit 20 Teilen Autoschmieröl u. setzt unter Erhitzen auf etwa 250° F geschmolzenen S zu, läßt abkühlen u. vermischt mit 10 Teilen Reismehl. Man erhält ein Prod. von vaselineartiger Konsistenz. (A. P. 1 841 667 vom 23/5. 1930, ausg. 19/1. 1932.) SARRE.

Chemieprodukte G. m. b. H., Berlin, *Dichtungstrick*, dad. gek., daß der Strick mit einer nicht spröde werdenden, sondern dauernd weich bleibenden plast. M. imprägniert u. überzogen wird. Z. B. wird der Strick mit Protoparaffin, das einen F. von über

50° aufweist, imprägniert u. überzogen. Dazu mehrere Unteransprüche. (Schwz. P. 154 891 vom 5/2. 1931, ausg. 1/8. 1932. D. Prior. 6/2. 1930.) M. F. MÜLLER.

XXIII. Tinte. Wichse. Bohnermassen usw.

J. S. Staedtler, Nürnberg, *Verfahren zum Präparieren von Schreib- und Zeichenminen*, dad. gek., daß der zum Präparieren der Mine dienenden Fettmasse ein fettlöslicher Farbkörper zugesetzt wird. (Schwz. P. 156 158 vom 14/7. 1931, ausg. 1/10. 1932. D. Prior. 8/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

Vilém Schück und Trude Antscherl, Prag, *Matrizenblätter für die Vervielfältigung*. Man gibt den Matrizen fein verteilte Metallpulver zu. Man vermeidet dadurch eine Elektrisierung der Matrizen beim Gebrauch. Ferner wird bei Anwendung der reduzierenden wirkenden Metallpulver eine Oxydation der oxydationsfähigen Teile der Matrizen vermieden. (Tschechosl. P. 36 229 vom 24/4. 1929, ausg. 25/5. 1931. Zus. zu Tschechosl. P. 26 447.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von für die Schuhcremefabrikation geeigneten Wachsen*. Eine Mischung von mindestens 25% eines rohen oder entharzten Montanwachses u. höchstens 75% eines oxydierten Montanwachses wird mit Glykolen von niederem oder mittlerem Mol.-Gew., wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol usw. in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren, wie H₂SO₄, in der Weise verestert, daß die SZ. des Endprod. etwa halb so groß wie die der Ausgangsmischung ist. Z. B. werden 40 Gewichtsteile Montanwachs u. 60 Gewichtsteile oxydiertes Montanwachs mit 11 Teilen Äthylenglykol unter Rühren 4 Stdn. auf 125° erhitzt, wobei das Rk.-W. abgedampft wird. Während die Ausgangsmischung eine SZ. von 100 u. eine EZ. von 38 besitzt, ist alsdann die SZ. des Rk.-Prod. auf 40 gefallen u. die EZ. auf 84 gestiegen. Das so hergestellte Prod. kann direkt für die Fabrikation von Schuhereme an Stelle von Carnaubawachs verwendet werden. Zu oxydiertem Montanwachs gelangt man beispielsweise durch Behandeln von Montanwachs mit einer Mischung von Eg. u. Chromsäure. (F. P. 722 021 vom 28/8. 1931, ausg. 10/3. 1932. D. Prior. 27/12. 1930.) R. HERBST.

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Poliermittel auf Wachsgrundlage*, dad. gek., daß der Wachsanteil zum größeren Teil aus freien Wachssäuren, z. B. Carnaubawachssäuren, besteht. Den geschmolzenen Wachssäuren werden noch Lösungsmm. wie *Terpentinöl* u. gegebenenfalls, wenn nämlich W. zugegen ist, *Emulgierungsmittel*, wie *Wachseife*, organ. Sulfonsäuren einverleibt. (E. P. 381 387 vom 25/11. 1931, ausg. 27/10. 1932. D. Prior. 22/1. 1931.) ENGEROFF.

A. Wildi-Karrer, Aarau, Schweiz, *Poliermittel für Farb- und Lackanstriche und Verfahren zur Herstellung eines solchen Mittels*, dad. gek., daß es Sumatrawachs (Geta-Lahoe) vermischt mit wenigstens einem organ. Lösungsm. u. einer ölartigen Substanz enthält. (Schwz. P. 155 463 vom 27/1. 1932, ausg. 1/9. 1932.) ENGEROFF.

Marie Marthe Paulmier, Frankreich, *Mittel zum Reinigen von Glasscheiben* u. anderen Glasprodd., bestehend aus 140 Teilen Mineralpulver, wie Infusorienerde, Terra sienna, Tripelpulver u. a., 220 Teilen Petroleum u. 30 Teilen W. (F. P. 731 915 vom 18/4. 1931, ausg. 10/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

Margit Lie, Vinstra, *Glasputzmittel*. Es enthält NH₃ in wss. Lsg. zusammen mit Terpentin, Bzn. oder anderen Fettlösungsmm. nebst einem eiweißhaltigen Material. Als Fettlösungsmm. können auch chlorierte KW-stoffe benutzt werden. Als eiweißhaltiger Stoff dient vorzugsweise eine Mischung von rohem Eiweiß u. Eigelb; auch Eipulver kann Verwendung finden. Beispiel: Ein Ei wird mit 100 ccm „Salmiakspiritus“ zu einer homogenen Fl. verrührt. In diese Mischung werden 50 ccm Terpentin u. danach 100 ccm Bzn. eingerührt. Die Mischung wird so lange gequirlt, bis eine Scheidung der Bestandteile nicht mehr eintritt. Das Mittel kann selbst in der stärksten Kälte Verwendung finden. Es kann auch als Zusatz zu Seife benutzt werden, deren reinigende Eigg. auf diese Weise verbessert werden. Ein derartiges Prod. ist besonders zur Reinigung von Fußböden o. dgl. geeignet. (N. P. 48 119 vom 6/12. 1929, ausg. 7/7. 1930.) DREWS.

XXIV. Photographie.

Lüppo-Cramer, *Thallium im Bromsilber*. (Vgl. C. 1929. II. 1618.) Vf. ersetzt in einem Ansatz, der nach einer früher beschriebenen Meth. (C. 1931. II. 184. 2101) eine „ungereifte Grobkornemulsion“ ergibt, einen Teil (4%) des AgNO₃ durch TlNO₃.

Die Wrkg. des Tl besteht in einer erheblichen Herabsetzung der Korngröße der Emulsion, einer starken Aufrichtung der Kurve bei schwach herabgesetzter oder unveränderter Empfindlichkeit u. einer ausgeprägten Neigung zur *Solarisation*. Die Schleierbildg. beim Nachreifen wird herabgedrückt. Die Solarisationsneigung ist im vorliegenden Fall unabhängig vom Br-Salzüberschuß bei der Herst. der Emulsion. — Während die Tl-freie Schicht durch *Capriblav* eine Steigerung der Empfindlichkeit u. Aufrichtung der Kurve erfährt, wirkt der Farbstoff auf die Tl-haltige Schicht stark desensibilisierend. — Ein Vers., das Tl durch die äquivalente Menge Pb zu ersetzen, zeigte, daß es sich beim Tl um eine spezif. Wrkg. handelt; denn das Pb zeigte auch unter den Bedingungen des Vers. nur die bekannte Empfindlichkeitsherabsetzung der Schicht. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **31**. 168—70. Okt. 1932. Jena.) RÖLL.

Lüppo-Cramer, *Emulgierungskonzentration und Kornwachstum*. (Vgl. C. 1932. I. 2126.) Vf. variiert den Ansatz für eine „Großkornemulsion“ dahin, daß sowohl für die Br-Salzlsg. als auch für die AgNO₃-Lsg. geringere H₂O-Mengen genommen wurden, als das Originalrezept verlangt. Das weggelassene W. wurde der Zusatzgelatinelsg. zugesetzt, um auf gleiche Emulsionsmengen zu kommen. Für die Emulsion aus den konz. Lsgg. resultiert ein wesentlich größeres Korn. Bei einem weiteren Vers. wird unter sonst gleichen Bedingungen wie oben das KJ aus dem Ansatz weggelassen. Es ergibt sich dann für beide Herst.-Bedingungen ein wesentlich größeres Korn, als bei Ggw. von KJ. Ein Unterschied im Verh. der Konz. bzw. verd. Lsg. ist nicht festzustellen. In einem weiteren Vers. wird der H₂O-Geh. der Br-Salzlsg. (ohne KJ-Geh.) stark vergrößert. Es resultiert ein sehr feines Korn. Von den ohne KJ hergestellten Emulsionen zeigt die aus den konz. Lsgg. gewonnene eine wesentlich geringere Deckkraft bei gleicher Belichtung. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **31**. 179—81. Okt. 1932. Jena.) RÖLL.

W. Hartree und **A. V. Hill**, *Die Verstärkung photographischer Aufzeichnungen durch nachfolgende schwache Belichtung vor dem Entwickeln*. Vff. haben festgestellt, daß eine Nachbelichtung mit diffusum rotem Dunkelkammerlicht die Schwärzungen, die durch einen Galvanometerspiegel auf Bromsilberpapier hervorgerufen werden, erheblich verstärkt. (J. sci. Instruments **9**. 329—30. Okt. 1932. London, Cambridge and Univ. College, Dept. of Physiol.) RÖLL.

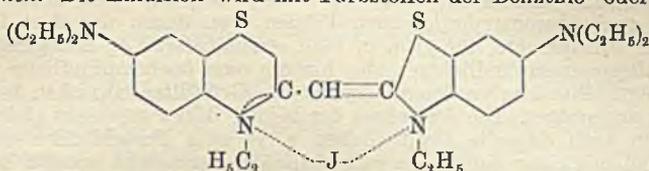
M. Duyster, *Photographieren mit infraroten Strahlen*. (Pharmac. Tijdschr. Niederl.-Indië **9**. 135—42. 1932.) DÜSING.

W. Reinders und **M. C. F. Beukers**, *Der Einfluß des p_H-Wertes und der Konzentration des Reduktionsmittels auf das Entwicklungsvermögen eines Entwicklers*. Die Entwicklungsgeschwindigkeit eines Entwicklers ist abhängig vom p_H-Wert der Lsg.; die Art der Puffersubstanz, mit der der p_H-Wert erreicht wird, ist gleichgültig. Eine Ausnahme bildet das Verh. von Borax bei Entwicklersubstanzen mit zwei OH-Gruppen in Orthostellung. Bei diesen hat Borax einen verzögernden Einfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit, vermutlich infolge von Komplexverb. mit der Entwickler-substanz. — Der Einfluß des p_H ist sehr groß bei *Hydrochinon* u. *Pyrogallol*; bei Entwicklersubstanzen mit NH₂-Gruppen im Benzolkern (z. B. *p-Amidophenol*) ist er viel kleiner. — Die Konz. der Entwicklersubstanz ist gleichfalls von Einfluß auf die Entwicklungszeit. Die Konz.-Abhängigkeit ist besonders groß bei *Hydrochinon*, viel geringer bei *Methyl-p-amidophenol*. Bei konstantem p_H steigt die Entwicklungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Geh. an Entwicklersubstanz an. Der Befund von SHEPARD u. MEES, die bei steigendem Hydrochinongeh. ein Maximum der Entwicklungsgeschwindigkeit fanden, das bei noch höherer Konz. wieder unterschritten wurde, beruht darauf, daß dieser Vers. mit konstanter Alkalikonz., nicht aber bei konstantem p_H gemacht wurde. Bei hohen Konz. an Hydrochinon neutralisiert dieses als schwache Säure einen Teil des Alkalis. (Ber. int. Kongr. wiss. angew. Photogr. **8** (1931). 171—78. 1932. Delft, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Lab.) RÖLL.

Curt Emmermann, *Herstellung von Fillerfolien*. Opt. einwandfreie Filter aus gefärbter Gelatine lassen sich nicht einfach durch Vergießen von Gelatine auf planparallele Platten u. Zusammenkitten derselben herstellen. Beim Trocknen schrumpft die Gelatineschicht u. kann die Platten verzerrten. Die Gelatineschicht muß daher nach dem Trocknen von der Platte abgezogen u. zwischen zwei Platten eingekittet werden. Vf. beschreibt die Herst. von Ansätzen gefärbter Gelatine u. ihre weitere Verarbeitung. Er weist insbesondere auf die Verwendung von „*Sabunit*“ der Firma C. H. BOEHRINGER SOHN hin, von dem ein geringer Zusatz zur gießfertigen Gelatine bewirkt, daß sie sich in ge-

trocknetem Zustand leicht von ihrer Unterlage abziehen läßt. (Photographische Ind. 30. 987—89. 5/10. 1932.) RÖLL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sensibilisieren von Halogen-silberemulsionen*. Die Emulsion wird mit Farbstoffen der Benzthio- oder Benzseleno-



cyanine sensibilisiert, die Aminogruppen im Bzl.-Kern enthalten. Ein Vertreter dieser Gruppe ist z. B. N,N'-Diäthyl-p,p'-(diethylamino)-benzthiocyaniniodid von obest. Formel. Die Sensibilisierung erstreckt sich auf Rot mit einem Maximum bei 560 μ . (F. P. 734 200 vom 25/3. 1932, ausg. 17/10. 1932. D. Prior. 27/3. 1931.) GROTE.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich, *Herstellen von Photokopien*. Lichtempfindliche Schichten, die Diazoverbb. von Diaminen u. Farbstoffkomponenten enthalten, werden belichtet u. dann mit Oxydationsmitteln, wie CrO₃ oder H₂O₂, behandelt. An Stelle der Farbstoffkomponenten kann eine Diazoverb. verwendet werden, die beim Belichten in eine Farbstoffkomponente übergeht. Die lichtempfindliche Lsg. besteht z. B. aus 25 Teilen des Chlorcadmiumdoppelsalzes von p-Phenylendiamin, von dem eine Gruppe diazotiert ist, 9 Teilen Phenol u. 350 Teilen W. Nach dem Belichten wird mit einer wss. angesäuerten 1%ig. Lsg. von K₂Cr₂O₇ behandelt, wobei man ein blauschwarzes Bild erhält. (F. P. 734 231 vom 26/3. 1932, ausg. 18/10. 1932. D. Prior. 28/3. 1931.) GROTE.

Kalle & Co. A.-G., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: Maximilian Paul Schmidt und Georg Werner, Wiesbaden-Biebrich), *Herstellung von lichtempfindlichen Schichten, die von einem Negativ beim Kopieren ein Positiv ergeben*, dad. gek., daß man Diazoverbb. von arom. Aminoketonen, insbesondere von Aminochinonen, mit farbvertiefenden Gruppen auf oder in eine beliebige Unterlage bringt. — Z. B. wird 4'-Aminophenyl-1-aminoanthrachinon, das entweder aus 1-Aminoanthrachinon u. p-Chlornitrobenzol oder 1-Chloranthrachinon u. p-Nitroanilin u. nachfolgender Red. mit Na₂S hergestellt ist, in Eg. unter Zusatz der erforderlichen Menge HCl diazotiert. Aus der braunroten Diazolsg. fällt beim Verdünnen mit wenig konz. NaCl-Lsg. die Diazoverb. aus, die, mit W. u. etwas Weinsäure gel., auf Papier aufgestrichen wird. (D. R. P. 563 240 Kl. 57b vom 12/1. 1931, ausg. 3/11. 1932.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: Carl J. Malm, Rochester, New York, *Photographischer Film mit Lichtschuttschicht*. Die Farbschicht besteht aus einem wasserlöslichen Alkalisalz eines Dicarboxylsäurecelluloseesters u. einem Farbstoff, z. B. aus 5 Teilen Na-Cellulosephthalat, 4,5 Teilen Krystallviolett 6 B, 2 Teilen Tartrazin, 0,2 Teilen Glycerin, 0,1 Teil Saponin u. 100 Teilen W. (A. P. 1 884 035 vom 20/2. 1932, ausg. 25/10. 1932.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: Kenneth C. D. Hickman, Rochester, New York, *Gleitendmachen von photographischen Filmen*. Die Bildschicht wird mit einem in W. gleichmäßig verteilten Mittel zum Schlüpfrigmachen, z. B. einer Emulsion von Öl in W., behandelt u. dann getrocknet. (A. P. 1 883 913 vom 30/1. 1928, ausg. 25/10. 1932.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: Kenneth C. D. Hickman, Rochester, New York, *Gleitendmachen von photographischen Filmen*. Die Bildschicht wird mit einem leicht flüchtigen Mittel zum Schlüpfrigmachen, z. B. einer wss. Lsg. einer Seife oder von Türkischrotöl, behandelt u. dann getrocknet. (A. P. 1 883 914 vom 30/1. 1928, ausg. 25/10. 1932.) GROTE.

Jacob Goldstein, Frankreich, Seine, *Lichtempfindliche Lösung zur Herstellung von Photographien auf Gewebe, Seide, Papier, Karton u. dgl.* Sie besteht aus einer wss. Lsg. von AgNO₃, Ferriammoniumcitrat, Citronensäure u. Weinsäure. (F. P. 734 836 vom 7/4. 1932, ausg. 28/10. 1932.) GROTE.

Peter Lewicki, Essen, *Genauere Wiedergabe der Tonwerte von mittels phototechnischer Reproduktionsverfahren aller Art zu vervielfältigenden Bildern*, dad. gek., daß jedes Bild unabhängig von seinen Kontrasten so lange belichtet wird, als notwendig wäre, wenn es

die Schatten des Bildes aufweisen würde, das von allen zur Reproduktion gelangenden Bildern die tiefsten Schatten besitzt. — Für die Negative wird panchromat., lichtofreies Material verwendet. (D. R. P. 563 099 Kl. 57d vom 8/8. 1931, ausg. 2/11. 1932.) GROTE.

John Edward Thornton, England, *Mehrfarbenfilm*. Das Aufnahmematerial besteht aus zwei übereinanderliegenden Filmen, von denen der dem Objektiv zugekehrte eine transparente, für grün u. blau sensibilisierte Ag-Halogenemulsion von schwacher Allgemeinempfindlichkeit, der hintere eine hochempfindliche panchromat. Emulsion trägt. Vor dem vorderen Film ist ein Grünfilter, zwischen beiden Filmen ein Rotfilter angeordnet. Die Aufnahme der beiden Bilder geschieht gleichzeitig. Die Filme können auch doppelte Breite haben u. je zwei Teilbildfelder nebeneinander tragen, so daß mit einer Aufnahme vier Teilbilder hergestellt werden können. Man kann statt dessen auch vier übereinanderliegende Filme n. Breite verwenden. Eine geeignete Aufnahmekamera wird beschrieben. (F. P. 732 910 vom 10/3. 1932, ausg. 28/9. 1932.) GROTE.

Soc. Franc. Cinématographique (Procédés R. Berthon), Frankreich, Seine, *Kontakkopieren von Linsenrasterfilmen*. Beim Kopieren wird zwischen der Lichtquelle u. dem Originalfilm ein von der photograph. Emulsion befreiter Linsenrasterfilm mit seiner glatten Seite im Kontakt mit der Schichtseite des Originalfilms angeordnet. Hierdurch wird eine gleichmäßigere Belichtung aller Punkte des Originalfilms erzielt. (F. P. 733 052 vom 9/5. 1931, ausg. 30/9. 1932.) GROTE.

Charles Nordmann, Paris, *Kopieren von Linsenrasterfilmen*. Zu dem Ref. nach F. P. 696804; C. 1932. I. 3143 ist nachzutragen, daß bei der Aufnahme dem im Kontakt zu kopierenden Film eine Krümmung in Form eines Zylinders erteilt wird, wodurch die Brennpunkte der seitlichen Linsenelemente in bezug auf die opt. Achse des Objektivs verlegt werden. (Schwz. P. 154 843 vom 14/8. 1930, ausg. 16/8. 1932. F. Priorr. 19/8., 2, 17, 19/9., 15/10., 23/12. 1929. 5/2. 1930.) GROTE.

John M. Keenan, Toronto, Canada, *Herstellung von Farbdruckformen*. Um gleich farbenrichtige Teilauszüge zu erhalten, werden in der Kamera Teilauszüge mittels Hilfsnegativen hergestellt. So wird z. B. das nach dem Blauauszug hergestellte Positiv einmal mit dem Gelbnegativ u. einmal mit dem Rotnegativ kombiniert. Die nach den Kombinationen hergestellten Auszüge dienen als farbertrichtige Vorlagen zur Anfertigung der einzelnen Teildruckformen. (A. P. 1886 556 vom 26/3. 1931, ausg. 8/11. 1932.) GROTE.

Werner Robert Busch Larsen, Kopenhagen, *Herstellung von Klischees aus gehärteter Chromgelatine o. dgl. Kolloiden*. Die Klischees bestehen aus mehreren Lagen u. sind als Folie hergestellt, deren Ober- u./oder Unterseite lichtempfindlich gemacht ist (sind). Die lichtempfindliche(n) Schicht(en) wird (werden) nach dem Kopieren u. darauffolgender Härtung durch die Lichteinw. bis zu einer verhältnismäßig geringen Tiefe entwickelt. Darauf wird mit einer Walze o. dgl. das Härtungsmittel, z. B. in Form einer konsistenten Mischung aus Formalin u. Dextrin, auf das Klischee aufgebracht u. darauf die Entw. fortgesetzt. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Tiefenwrkg. erreicht ist. (Dän. P. 41908 vom 2/6. 1928, ausg. 24/3. 1930.) DREWS.

Werner Rebner, Leipzig, *Herstellung ätzbarer photomechanischer Druckplatten*, dad. gek., daß man zur Erzeugung der lichtempfindlichen Schicht eine mit Chromat versetzte Auflösung von Schellack in wss. Alkylaminen verwendet, die keinen oder nur einen geringen Überschuß an freiem Alkylamin u. zweckmäßig einen Zusatz von Borat enthält. — Solche Lsgg. bleiben in ihrer Lichtempfindlichkeit konstant. (D. R. P. 564 369 Kl. 57d vom 26/3. 1931, ausg. 18/11. 1932.) GROTE.

Franz Piller, Deutschland, *Erzeugung mehrfarbiger Projektionsbilder*. Ein hinter einem Farbraster aufgenommenes Negativ bzw. ein hiernach hergestelltes Diapositiv wird auf einen als Bildfläche dienenden vergrößerten Farbraster projiziert, der dem Aufnahmeraster entspricht. (F. P. 734 199 vom 25/3. 1932, ausg. 17/10. 1932.) GRO.

John Eggert und Richard Schmidt, Einführung in die Tonphotographie. Photogr. Grundlagen d. Lichtton-Aufzeichng. Wissenschaftl. Zentral-Laboratorium d. photogr. Abt. d. I. G. Farbenindustrie A.-G. Agfa. Leipzig: Hirzel 1932. (VI, 137 S.) gr. 8°. nn M. 7.—; Lw. nn M. 8.50.