Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I. Nr. 7. 15. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Guy M. Lisk, *Herstellung von Ozon als Laboratoriumsaufgabe.* Zwei Drähte, die durch ein Glasrohr getrennt sind, werden in eine weithalsige Flasche eingeführt, die mit O_2 gefüllt ist, u. mit einem Funkeninduktor verbunden. Nach 5—10 Sekunden wird O_3 mit KJ-Stärke nachgewiesen. (J. chem. Educat. **9**. 2099. Dez. 1932. Alva, Oklahama. Northwestern State Teachers College.) LORENZ.

Günther Briegleb und **Theodor Schachowskoy**, *Über Bindungswärmen und Bindungsart organischer Molekülverbindungen.* (3. Mitteilung *über zwischenmolekulare Kraftwirkungen.*) (2. vgl. C. **1932**. II. 962.) Die Frage nach der Natur der zwischenmol. Kräfte läßt sich gegenwärtig wenigstens so weit beantworten, daß man unterscheiden kann zwischen dem KEESOMschen Richteffekt, dem DEBYEschen Induktionseffekt u. dem Dispersionseffekt von LONDON-EISENSCHITZ u. SLATER-KIRKWOOD. Vff. untersuchen nach den dadurch geschaffenen Gesichtspunkten die verschiedenen Typen organ. Mol.-Verbb., u. zwar zunächst die Bindungswärmen der letzteren. Ihr erstes Objekt sind die Verbb. des Trinitrobenzols mit aromat. KW-stoffen (Benzol, Naphthalin, Biphenyl — das, wie ein F.-Diagramm zeigt, mit Trinitrobenzol eine Verb. 1 : 1 gibt — Anthracen u. Phenanthren). Als Methode zum Studium der zu untersuchenden Dissoziationsgleichgewichte wird eine spektroskop. angewandt, da man ja auf das Gleichgewicht zwischen A, B u. (A B) aus der Änderung der Lichtabsorption bei der Bldg. der Mol.-Verb. schließen kann. Läßt sich die absol. mol. Absorption der letzteren angeben, so genügt die Unters. einer einzigen Lsg. bestimmter Konz. Wenn nämlich die unzerfallenen Moll. (Konz. c_{AB} Mol/l) allein in einem betrachteten Spektralgebiet absorbieren, so ist der Extinktionskoeff. der Lsg. $\varepsilon = k_{AB} \cdot c_{AB} \cdot d = \log J_0/J$. Aus zwei Konstanten bei 2 Tempp. ergibt sich die Dissoziationswärme

$$U = \frac{4{,}56\,(\log k_1 - \log k_2)\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}.$$

Tritt in Lsg. immer fast völliger Zerfall der Mol.-Verb. ein, ist also der molare Absorptionskoeff. der Verb. nicht meßbar, so muß die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion untersucht werden. Sind c_1 u. c_2 zwei Konzz. der ursprünglichen aufgelösten Mol.-Verb. u. ist α deren Dissoziationsgrad, so ist

$$\alpha = \frac{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\frac{c_2}{c_1} - 1}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} - 1} \quad \text{und} \quad K = \frac{\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\frac{c_2}{c_1} - 1\right)^2 \cdot c_1}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} - \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\frac{c_2}{c_1} - 1\right)\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} - 1\right)}.$$

U berechnet sich wie oben. K ist hier aber sehr ungenau, wie eingehend abgeleitet wird; Vff. haben daher U direkt aus dem Verhältnis $\varepsilon_{T_1}/\varepsilon_{T_2}$ bei zwei Tempp. T_1 u. T_2 nach der Gleichung

$$U = \frac{4{,}56 \log \frac{\varepsilon_{T_2} c_{T_1}^2}{\varepsilon_{T_1} c_{T_2}^2}\, T_1\, T_2}{T_1 - T_2}$$

berechnet. Es ergeben sich folgende Dissoziationswärmen (Einzelheiten im Original): *Anthracen-Trinitrobenzol* in CCl_4 $U_{\text{Mittel}} = 4{,}4 \pm 0{,}2$ Cal, in Ä. $U = 2{,}10 \pm 0{,}12$ Cal, in Bzl. $U_{\text{Mittel}} = 0{,}98 \pm 0{,}15$ Cal. *Phenanthren-Trinitrobenzol* in CCl_4 $U_{\text{Mittel}} = 4{,}0 \pm 0{,}08$ Cal. *Naphthalin-Trinitrobenzol* in CCl_4 $U_{\text{Mittel}} = 3{,}45 \pm 0{,}03$, in Ä. $0{,}99 \pm 0{,}12$, in Bzl. $1{,}90 \pm 0{,}14$ Cal. *Biphenyl-Trinitrobenzol* in CCl_4 $U = 1{,}40 \pm 0{,}07$. Alle diese Verbb. besitzen im Gegensatz zu ihren Komponenten eine charakter. Bande im Sichtbaren, die zur Messung herangezogen wurde. Das abnorme Verh. des Bzls. als Lösungsm. ist darauf zurückzuführen, daß es selbst mit Trinitrobenzol eine Verb. gibt. Das nach

obiger Gleichung berechnete U ist hier gleich der Differenz der Dissoziationswärmen der Anthracen- u. der Benzolverb.; vermindert um den Ausdruck:

$$R = \frac{4{,}57\, T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{c_{B'T_1} c_{BT_2} c_{T_2}}{c_{B'T_2} c_{BT_1} c_{T_1}},$$

wo $c_{B'}$ die Konz. an undissoz. Bzl.-Trinitrobenzolverb. bei den Tempp. T_1 u. T_2, c_B die Konz. von Bzl. bei diesen Tempp., c die der ursprünglich aufgelösten Verb. Anthracen-Trinitrobenzol ist. Setzt man das U der Bzl.-Verb. zu 0,5 an (s. unten), so wird R bei Anthracen 3, bei Naphthalin 1, d. h. um so kleiner, je kleiner die Dissoziationswärme der in Bzl. gelösten Verb. ist. Im allgemeinen ist der Einfluß des Lösungsm. im vorliegenden Falle um so geringer, je geringere Affinität die Lösungsm.-Moll. zu der Molekülverb. u. ihren Komponenten besitzen. Das ideale Lösungsm. wäre — das hier prakt. unbrauchbare — Heptan; CCl_4 gibt sicher einen zu kleinen Wert; doch ist der Gang des U, solange man im selben Lösungsm. bleibt, sicher richtig. Wie schon in der letzten Mitt. (l. c.) ausgeführt, handelt es sich bei den untersuchten Verbb. sicher um solche, in denen ein oder mehrere Momente des einen Mol. sich unter Polarisierung einer polarisierbaren Gruppe des zweiten mit letzterem verbinden. Zur Beurteilung des Bindungsmomentes wird die Frage, ob nur eine NO_2-Gruppe oder alle verantwortlich sind, dahin entschieden, daß das resultierende Gesamtmoment des Nitromol. keine Rolle spielt (die Dissoziationswärme der Verb. Trinitrobenzol-Acenaphthen (2450) ist größer als die der Verb. mit m-Dinitrobenzol (1350) trotz größerem Moment des letzteren, u. Nitrobenzol mit dem größten Moment gibt gar keine Mol.-Verb.), daß aber auch die Bindung nicht durch ein NO_2-Partialmoment, sondern durch alle NO_2-Gruppen vermittelt wird. Bzgl. der Bedeutung der KW-stoff-Komponente ergibt sich erwartungsgemäß konformes Ansteigen der Dissoziationswärmen mit der mittleren Polarisierbarkeit ($\alpha = (n^2-1)/(n^2+2)\cdot 3/4\pi N$): Trinitrobenzol mit Anthracen $U = 4{,}4$ ($\alpha \times 10^{25} = 308$); mit Phenanthren 4,0 (264); mit Naphthalin 3,4 (182); mit Biphenyl 1,4 (213), mit Benzol $< 0{,}5$ (104). Der U-Wert für die Bzl.-Verb. ergibt sich daraus, daß in einem Intervall von 30° in dem Spektralgebiet 35000—28000 keine Temp.-Abhängigkeit der Absorption gefunden wurde, während 0,5% (entsprechend $U \sim$ 0,5 Cal) noch meßbar gewesen wären. Biphenyl fällt aus zwei verschiedenen Gründen heraus: Erstens ist die Konstellation bevorzugt, bei der maximale Beträge der im KW-stoff induzierten Momente in die Richtung der maximalen Polarisierbarkeit fallen, die also statt der mittleren heranzuziehen ist u tatsächlich beim Biphenyl kleiner ist (297) als beim Naphthalin (538) — infolge der Drehbarkeit der Kerne —, aber größer als beim Bzl. (117). Zweitens kann sich die Induktion beim Naphthalin leichter durch das ganze Mol. fortpflanzen als beim Biphenyl, was gleichfalls für die Bindungsenergie von Bedeutung ist. Letztere Tatsache erklärt z. B. die Beobachtung von R. Kuhn u. Winterstein (C. **1928**. I. 1405), daß Diphenylpolyene, nicht aber Dibenzylpolyene mit Trinitrobenzol Mol.-Verb. 1 : 2 geben. Die Anlagerung des Trinitrobenzols erfolgt am Benzolkern, aber die Induktion an ihm reicht zur Bldg. einer stabilen Mol.-Verb. nicht aus; die Induktion muß sich fortpflanzen können. Letzteres ist nur möglich, wenn mit dem Bzl.-Kern eine Doppelbindung konjugiert ist. (Z. physik. Chem. Abt. B. **19**. 255—77. Nov. 1932. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) Bergmann.

A. Wachter, *Thermodynamische Eigenschaften fester Lösungen von Gold und Silber.* Wo die therm. Methoden in der Metallographie versagen, können die elektr. einspringen, wenn gewisse Bedingungen erfüllt werden; vor allem absol. Homogenität, nur durch langes Tempern u. langsamstes Abkühlen zu erhalten, Messung der EK. mit Instrumenten von ganz kleiner Kapazität, sorgfältigste Auswahl der Elektrolyten. Vf. kommt nur mit Ketten [Ag] / [AgCl] / [Ag + Au] zum Ziel (200—400°, 0,15—1.0 Atom-% Ag); mit $AgNO_3$ (gel. oder geschmolzen) u. fl. AgCl erhält er keine guten Werte. Die Legierungen werden mindestens 24 Stdn. bei 850° getempert, Ag u. die Legierung in fl. AgCl getaucht, dann bei tieferer Temp. gemessen; Unsicherheit 0,3 Millivolt. Die EKK. steigen linear mit steigender Temp. Acht Legierungen werden durchgemessen u. die thermodynam. Größen berechnet (partielle molare Energie u. Entropie der Verdünnung, partielle molare Verdünnungswärme, Aktivität), wobei stets reines Ag bzw. Au als Standardzustand genommen wird; die Ergebnisse früherer Unterss. werden diskutiert: Ölanders Legierungen (C. **1931**. II. 3444), ebenso Wagners u. Engelhardts (C. **1932**. I. 3268) waren nicht genügend lange getempert. Die Aktivitäten beider Metalle sind z. T. erheblich kleiner, als sich nach Raoult berechnet. die Legierung Ag_1-Au_1 ist die stabilste ($-\Delta F$, $-\Delta H$ u. ΔS ein Maximum, Lösungswärme

klein u. negativ; ebenfalls mit einem Maximum von — 947 cal für 1 Atom Ag auf 1 Atom Au). Die Einw. der Atome aufeinander in dieser festen Lsg. besteht nur in einer Anziehung: Die Atomabstände sind kleiner, als sich nach der Mischungsregel berechnet, daher die größere Härte. Es spricht nichts gegen eine regelmäßige Anordnung der Au-Atome im Ag-Gitter. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4609—17. Dez. 1932. Baltimore, John Hopkins Univ., Chem. Lab.) W. A. Roth.

Arne Ölander, *Eine elektrochemische Untersuchung fester Cadmium-Goldlegierungen.* Es wurden die Potentiale der Zelle $Cd_{fl.}$/K(Rb)Cl, LiCl, $CdCl_2$/(Cd, Au)$_{fest}$ u. die Temp.-Koeff. für 54 verschiedene Zuss. der Cd-Au-Legierung bei Tempp. oberhalb 340° gemessen. Der Elektrolyt bestand entweder aus der eutekt. Mischung von LiCl-KCl (F. 359°) oder von LiCl-RbCl (F. 312°), jedesmal mit einem geringen $CdCl_2$-Zusatz. Ferner wurden die Potentiale der Kette Cd_{fest}/(K, Na, Cd)·OCO·CH_3/(Cd, Au)$_{fest}$ u. ihre Temp.-Koeff. für 8 Zuss. bei Tempp. zwischen 250 u. 300° bestimmt. Hier war der Elektrolyt die niedrigst schmelzende Mischung von Na- u. K-Acetat mit Zusatz von etwas Cd-Acetat. Das Verf. der Messung, Korrektionen usw. sind im Original geschildert; die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Das *Zustandsdiagramm* des *Cd-Au*-Systems wurde vervollständigt, u. 3 neue Umwandlungen wurden aufgefunden: 1. $\gamma \longrightarrow \gamma'$. Die Umwandlung erfolgt im Gebiet $(\gamma + \beta)$ bzw. $(\gamma' + \beta)$ bei 613° K, im Bereich von $(\gamma + \varepsilon)$ bzw. $(\gamma' + \varepsilon)$ bei 606° K. 2. Ferner wurden Umwandlungen im Koexistenzgebiet $(\beta + \gamma')$ bei 540° K. u. im Feld von $(\gamma' + \varepsilon)$ bei 542° K aufgefunden. Thermodynam. Erwägungen zeigen, daß es sich n i c h t um eine neue Umwandlung der γ'-Phase handelt, sondern um 2 verschiedene Umwandlungen $\beta' \longrightarrow \beta$ (vgl. C. **1933**. I. 1081) u. $\varepsilon' \longrightarrow \varepsilon$. — Folgende *Umwandlungswärmen* (auf 1 g-Atom der Legierung bezogen) wurden berechnet: $\varepsilon' \longrightarrow \varepsilon = 100$ cal, $\beta' \longrightarrow \beta = 120$ cal, $\gamma' \longrightarrow \gamma = 220$ cal u. $\delta' \longrightarrow \delta = 200$ cal. — Die Temp.-Koeff. der Potentiale für α', β u. ε erleiden bei 25, 50 u. 75% sprunghafte Änderungen. Diese Erfahrung wird im Zusammenhang mit der Frage statist. ungeordneter Atomverteilung diskutiert. Für die Zus. AuCd läßt sich der Grad der Unordnung im Gitter berechnen; um 450° herum beträgt er 0,5% der vorhandenen Atome. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 3819—33. Okt. 1932. Berkeley, Univ. of California, Chem. Lab.) Skaliks.

Hans Käding, *Über den Einbau kleiner Mengen von Blei in Alkalihalogenide.* (VI. Mitt. *über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen* von **O. Hahn** u. Mitarbeitern.) (V. vgl. C. **1930**. II. 3522.) Bei den Verss. wurde als mikroskop. Komponente das akt. Pb-Isotop ThB verwendet, dessen Menge ca. 10^{-10} g pro 10 g Halogenid betrug, die Pb-Menge konnte durch Zusatz von inakt. Pb beliebig variiert werden. Bei der Krystallisation von NaCl, KCl u. KBr mit ungefähr 10^{-10} g Pb befindet sich ein großer Teil des Pb im Nd., der Pb-Einbau entspricht dem n. mischkrystallähnlichen Einbau, Verteilungsfaktor $D \sim 60$. Bei Zusatz von inakt. Pb verhalten sich die drei Salze verschieden; D sinkt bei NaCl sehr schnell, bei KBr wird ein Fallen erst nach anfänglicher Konstanz beobachtet, bei KCl bleibt die Anreicherung lange erhalten, sinkt bei weiterem Zusatz von Pb u. steigt dann wieder stark an. Verschiedene Verss. bestätigen die Annahme, daß das Pb in den gesätt. Alkalihalogenidlsgg. nicht als Kation, sondern in komplexer Form vorliegt u. in den Krystallen als negativ geladenes Komplexion eingebaut wird. Krystallisiert man aus alkal. Lsg., in der das Pb als Plumbitkomplex vorhanden ist, so wird kein Pb eingebaut. Aus Verss. über Adsorptionsverdrängung u. aus Radiographien ergibt sich, daß Adsorption an Fehlstellen im Krystallbau nicht in Frage kommt. Das gegenüber dem Einbau von Pb verschiedene Verh. des KCl wird damit erklärt, daß von einer bestimmten Konz. ab neben den an Pb gesätt. Mischkrystallen das Komplexsalz $KPbCl_3$ auskrystallisiert. Das Auftreten dieses Salzes wurde durch Röntgenanalyse sichergestellt. Verss. über den Einbau des Pb in andere Alkalihalogenide führten zu dem Ergebnis, daß Pb nur von den Halogeniden mitgefällt wird, die im Steinsalzgitter krystallisieren, daher bauen die H_2O-haltigen monoklin krystallisierenden Salze des NaCl u. NaBr kein Pb in ihr Gitter ein. (Z. physik. Chem. Abt. A. **162**. 174—86. Nov. 1932. Berlin-Dahlem, K.-W.-I. für Chemie.) P. L. Gü.

Don M. Yost und **George O. Shull**, *Die Dichte und der Molekularzustand von Rheniumtetrachlorid und Rheniumhexachlorid im Gaszustand.* DD.-Beststs. zwischen 560 u. 670° werden mit wechselnden Verhältnissen von Re : Cl ausgeführt: gewogene Mengen beider Substanzen werden in evakuierten Röhrchen von bekanntem Vol. bis zum vollständigen Verdampfen erhitzt, nach Entweichen des Überschusses wird wieder gewogen. Unterhalb 650° reagiert Re mit Cl_2 langsam. Nach vollständiger Rk. u. Abkühlen treten tiefrote Krystalle auf, die namentlich aus $ReCl_4$ bestehen, mit mehr

Chlor entstehen daneben sehr flüchtige, gelbrote Krystalle; die Dämpfe sind stets tiefrotbraun u. wenig durchsichtig. Die scheinbaren Molargewichte sind, ziemlich unabhängig von der Temp., wenn 2 Cl_2 auf 1 Re anwesend sind, ca. 470, bei 3 Cl_2 245, bei 4 Cl_2 188 [$ReCl_4$ = 328]. Die Diskussion ergibt, daß im ersten Fall Re_2Cl_8 neben $ReCl_4$ vorhanden ist, bei Ggw. von mehr Cl_2 daneben $ReCl_6$ u. Cl_2. Drückt man die Drucke in mm Hg aus, so ist, ziemlich unabhängig von der Temp., $p_{Re_2Cl_8}/p^2_{ReCl_4} = 1{,}86 \cdot 10^{-3}$ u. $p_{ReCl_4} \cdot p_{Cl_2}/p_{ReCl_6} = 708$. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4657—61. Dez. 1932. Pasadena, Calif. Inst. of Technol., Gates chem. Lab.) W. A. Roth.

Setsuro Tamaru und **Kengo Siomi**, *Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. III. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumhydroxyd mittels Hochtemperaturvakuumwaage.* (II. vgl. C. **1932**. I. 3260.) Das Gleichgewicht der Rk. $CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2$ wurde mittels einer Hochtemp.-Vakuumwaage sorgfältig ermittelt u. in Zusammenhang mit der Wärmetönung der Rk. u. ihrer Temp.-Abhängigkeit näher diskutiert. Es zeigt sich, daß der Dissoziationsdruck von der Zus. des festen Rückstandes unabhängig ist, u. daß die Temp., bei der der Dissoziationsdruck 1 at erreicht, bei 513° liegt. Bei niedrigeren Tempp. bleibt die Rk. stehen u. es hat den Anschein, als ob eine richtige Gleichgewichtslage erreicht worden sei u. diese scheinbaren, aber unrichtigen Gleichgewichtswerte im log p-$1/T$-Diagramm auch eine Gerade darstellen. Somit kann der Gleichgewichtswert nur dann als richtig gelten, wenn er von beiden Seiten des Gleichgewichts erreicht wird. Im vorliegenden Falle wird das Gleichgewicht oberhalb 405° erreicht. (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 421—26. Okt. 1932. Tokio-Ookayama, Techn. Hochschule, Physikal.-chem. Lab.) Klever.

Bernhard Neumann und **August Sonntag**, *Zersetzungsdrucke von Nitraten und Sulfaten. I. Vereinfachte Apparatur zur Messung von Zersetzungsdrucken.* Der App. arbeitet nach der Kompensationsmethode unter Verwendung kleiner Rk.-Räume (Porzellan- oder Supremaxglasrohre mit ca. 3,5 ccm Inhalt) u. Capillarverbb. Als Kompensationsvorr. dient ein an die Gasableitung seitlich angesetztes Rohrstück mit Capillarhahn, zu dessen beiden Seiten das Ansatzrohr zu zwei Kugeln erweitert ist (Fl.-Faden: Paraffinöl oder P_2O_5). Ein weiterer Ansatz führt über eine Kompensationskugel von 250 ccm Inhalt entweder über einen Hahn u. ein mit Natronkalk u. $CaCl_2$ beschicktes Rohr zur Pumpe, oder über Hahn u. $CaCl_2$- (bzw. P_2O_5-) Rohr zur Luft. Der die Verb. des Glas-Rk.-Rohres mit der Ableitung der Rk.-Gase bildende Schliff u. die Hähne sind innen mit P_2O_5, außen mit Hochvakuumfett geschmiert. In die Porzellanrohre ist das Thermoelement mit Hilfe einer Kappe eingesetzt, bei den Glasrohren wird es in eine Einstülpung des zur Kugel aufgeblasenen geschlossenen Endes eingeführt. Bei Zers. von Sulfaten wird Kondensation von SO_3 durch Heizung mit Kohlefadenlampe in einem an den Ofen anschließenden Fe-Kasten verhindert. Der App. arbeitet mit einem einzigen, für Über- u. Unterdruck verwendbaren Hg-Manometer. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 934—36. Dez. 1932. Breslau, Techn. Hochsch., Inst. f. Chem. Technol.) R. K. Müller.

Ralph P. Seward, *Eine Verteilungsmethode zur Bestimmung des Dissoziationsdruckes von Ammoniakaten von Salzen.* Der Dissoziationsdruck von Ammoniakaten von Salzen kann durch Schütteln mit Chlf. u. Best. der NH_3-Konz. in Chlf. gemessen werden, weil Chlf. NH_3 gut löst, während Salze u. deren Ammoniakate in Chlf. unl. sind. Der zur Berechnung nötige NH_3-Partialdruck von Lsgg. von NH_3 in Chlf. wurde vom Vf. bei 25° bestimmt. Die NH_3-Konz. in Chlf. ist bei 25° 52,0 ± 0,3-mal größer als im Dampf. Die Ergebnisse dieser Methode stimmen mit den durch direkte Dampfdruckmessung erhaltenen für die Ammoniakate des $ZnCl_2$ überein. Während bei der Unters. krystallwasserhaltiger Ammoniakate bei der direkten Messung der Dampfdruck des W. stört, ist das hier nicht der Fall. Das Verteilungsgleichgewicht ist spätestens in 1 Stde. erreicht. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4598—4605. 13/12. 1932. Cambridge, Massachusetts Inst. of Techn., Lab. of inorganic Chemistry.) L. Engel.

Lemarchands und **Jacob**, *Zum Thema der chemischen Trägheit.* Die in der C. **1931**. II. 1811 referierten Arbeit angegebene Ursache der chem. Trägheit läßt den Einfluß einer Temperaturerhöhung verstehen: Der Dampfdruck sowohl des reagierenden festen Körpers wie des Oberflächenfilms (Rk.-Prod.) wird größer. In erster Annäherung kann man sagen, daß die Rk. bei um so tieferer Temp. einsetzen wird, je tiefer die Kpp. der reagierenden Körper unter gewöhnlichem Druck sind. Vff. weisen die Richtigkeit dieser Überlegung an einer Zusammenstellung der Rk.-Tempp. von Metallen mit Cl_2 nach; die Rk.-Temp. ist direkt proportional dem Prod. der absol.

Kp.-Tempp. von Metall u. Chlorid. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 380—82. 1/8. 1932.) Skaliks.

A. Ganguli, *Über die wellenstatistische Theorie der monomolekularen Reaktion.* In der kurzen Notiz werden einige wellenmechan. abgeleitete Formeln für die Geschwindigkeitskonstante einer monomolekularen Rk. angegeben. (Current. Sci. **1**. 104. Okt. 1932. Chandunagore.) Boris Rosen.

Oscar Knefler Rice, *Energieaustausch bei monomolekularen Gasreaktionen.* Ausführliche Darst. der C. **1932**. II. 967 referierten Arbeit. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4558 bis 4581. 13/12. 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ., Chem. Lab.) L. Eng.

George Glockler und **John L. Wilson**, *Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch Elektronenstoß.* Vff. untersuchen die Aktivierung von O_2 von ~0.02 bis 0,05 mm Hg durch Elektronenstoß durch Verfolgung der Druckabnahme infolge Entfernung der aktivierten Moll. durch die Wand, die mit fl. O_2 gekühlt wird (—190°). Glas als Wand hat sich nicht bewährt, weil seine anfängliche Wirksamkeit bald abnimmt. Vff. verwenden deshalb Hg als Wand, das am Ende des Vers. einen braunen Beschlag von HgO zurückläßt. Verss. mit Elektronen, deren Energie $< 3\,e \cdot V$ war, waren wegen der zu kleinen Elektronenemission des Drahtes unmöglich. Elektronen von 3—8 $e \cdot V$ bewirken Übergang zu dem metastabilen Zustand $^1\Sigma_g^+$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,02 (bestimmt durch Vergleich der Elektronenzahl mit der zugehörigen Druckabnahme). Diese Wahrscheinlichkeit ist auch so klein zu erwarten, weil es sich um einen Übergang in einen metastabilen Zustand handelt, der z. B. photochem. nicht direkt angeregt werden kann. Bei Überschreitung der Dissoziationsenergie bei 5,2 $e \cdot V$ war keine Änderung zu bemerken. Diese Befunde stehen im Widerspruch zu denen von Henry (C. **1931**. II. 2108), der Elektronen mit Energien $< 8\,e \cdot V$ keine Wrkg. zuschreibt. Bei Elektronen mit 8—20 $e \cdot V$ Energie ist die Wrkg.-Wahrscheinlichkeit größer, nämlich 0,06, weil jetzt Übergänge in den Zustand $^3\Sigma_u^-$ möglich sind, der nicht metastabil ist u. in dem die Moll. spontan in ein n. u. ein angeregtes O-Atom zerfallen. Von der Ionisierungsspannung von 12,5 V an treten auch Ionen O_2^+ auf, die aber keine Änderung der Wrkg.-Wahrscheinlichkeit bei dieser Anordnung hervorrufen. Verss., bei denen die Ionisation durch Rn bewirkt wurde, zeigen, daß jedes O_2^+ 4 O_2 aktiviert. Bei Verwendung von Glas als absorbierende Wand entsteht ein Prod., das aus KJ J_2 freimacht. Vff. glauben, daß wegen des kleinen Druckes im Gasraum aus O kein O_3 entstehen kann, so daß das wirksame Prod. entweder O oder an der Wand gebildetes O_3 sein muß. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4544—58. 13/12. 1932. Minneapolis, Minnesota, Univ., School of Chemistry.) L. Engel.

A. C. Nixon und **K. B. Krauskopf**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorat und Schwefeldioxyd in saurer Lösung.* Vff. untersuchen die Geschwindigkeit der Rk. zwischen $KClO_3$ u. SO_2 in wss. Lsg. bei 0°. Sie wird durch die Gleichung $-d[ClO_3^-]/dt = k\,[H_2SO_3]\,[ClO_3^-]$ mit $k = 2{,}57$ sehr genau wiedergegeben, wenn in der Lsg. keine anderen Ionen vorhanden sind. Zusatz von H_2SO_4 bewirkt Schwankungen von k, so daß Vff. $k = 2{,}4 \pm 0{,}3$ angeben. $[H_2SO_3]$ ist aus den Dissoziationskonstanten von H_2SO_3 nach Sherrill u. Noyes (C. **1926**. II. 1378) berechnet. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4606—08. 13/12. 1932. Berkeley, California, Univ., Chem. Lab.) L. Engel.

William Sydney Eagar Hickson und **Kenneth Claude Bailey**, *Die Hemmung chemischer Reaktionen.* 5. Mitt. *Der Einfluß von Pyridin und anderen Substanzen auf die Absorption von Äthylen durch Schwefelsäure und auf die Oberflächenspannung der Schwefelsäure.* (4. vgl. C. **1931**. I. 2868.) Für die hemmende Wrkg. kleiner Mengen von Inhibitoren existieren zwei Deutungsverss. Der eine sieht im Inhibitor einen Kettenbrecher, der andere nimmt an, daß die eigentliche Rk. sich an einer festen Oberfläche abspielt u. daß der Inhibitor selektiv an dieser Oberfläche adsorbiert wird u. somit am Ort der Rk. in relativ großer Konz. vorhanden ist. Von Bailey (4. Mitt.) ist dasselbe für eine Grenzfläche Fl.-Gasraum angenommen worden. Diese Annahme wollen Vff. für den von Davis u. Schuler (C. **1930**. I. 2371) u. Davis u. Crandall (C. **1931**. I. 39) untersuchten Fall der Rk. Äthylen-Schwefelsäure prüfen, für den nach den vorliegenden Daten anzunehmen ist, daß die Rk. sich in einer nur wenige Moll. tiefen Schicht unterhalb der Oberfläche abspielt. Bisher waren als Inhibitoren dieser Umsetzung bekannt W. u. Bzl. (Damiens, C. **1923**. I. 293); Vff. untersuchen folgende Substanzen, deren Wrkg. an der Abnahme des Äthylendrucks — bei konstant gehaltenem Vol. — gemessen wurde: Naphthalin (Verhältnis der Geschwindigkeit bei inhibitorhaltiger u. inhibitorfreier H_2SO_4 0,687), Phenol (0,826), Piperidin (0,845), m-Kre-

sol (0,862), Pyridin (0,870), Aceton (0,877), Ammonsulfat (0,919), Chinolin (0,932), Acetamid (0,941), Bzl. (0,953), Anilin (0,956), W. (0,981), Chlf. (1,031). Nur Chlf. zeigte also keine hemmende Wrkg. — Eingehend studiert wurde die Wrkg. von W., SO_3 u. Pyridin. Dabei wirkt SO_3 als Reaktionsbeschleuniger. Wenn die Annahme der Adsorption an der Grenzfläche richtig wäre, müßte mit steigender Konz. des Inhibitors in der Konz-Wirkungskurve eine Diskontinuität auftreten, dann nämlich, wenn an der Oberfläche sich gerade eine monomol. Schicht des Inhibitors gebildet hat. Dies ist nicht der Fall. Von den beiden möglichen Konsequenzen: Die Rk. findet nicht in der Oberflächenschicht statt oder der gelöste Inhibitor wird nicht an der Grenzfläche adsorbiert — scheidet die erste angesichts der Verss. von Davis aus; die letzte wird durch Messung der Oberflächenspannung an Lsgg. von W., SO_3 u. Py. in Schwefelsäure geprüft. Py., W., SO_3 erhöhen in abnehmendem Maße die Oberflächenspannung u. zwar wirkt der Zusatz von Py. gleich bei rauchender oder bei etwas wasserhaltiger Säure. Da die Oberflächenspannung zu einem Minimum hinstrebt, ergibt sich aus den gemachten Feststellungen, daß die Konz. der zugesetzten Stoffe in der Oberflächenschicht geringer ist als in der übrigen Fl. Trotzdem ist sie natürlich nicht 0, sondern es dürfte sich eine monomol. Schicht des Inhibitors auf der Oberfläche befinden. Wenn man annimmt, daß die Inhibitormoll. eine Wirkungssphäre besitzen (gemessen durch die Zahl der Moll., mit denen das Inhibitormol. in der Zeit zusammenstößt, in der Äthylen u. H_2SO_4 vollständig miteinander reagieren), so ergibt eine einfache Überlegung, daß die Inhibitorwrkg. in der Oberflächenschicht langsamer ansteigt, als die Inhibitorkonz. Wenn man eine Substanz findet, die die Oberflächenspannung der Schwefelsäure erniedrigt u. die Absorption des Äthylens hemmt, dann wird auch die Inhibitorwrkg. von Spuren schon deutlich sein, u. die Konz.-Wirkungskurven werden die erwartete Diskontinuität zeigen. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **20**. 267—79. Sept. 1932. Dublin, Trinity Coll. University Chem. Labor.) Bergmann.

S. Roginsky und **J. Zeldowitsch**, *Über Volumketten bei katalytischen heterogenen Reaktionen.* Auf Grund der Analyse von Literaturangaben wird gezeigt, daß Volumketten keine wesentliche Rolle in der gewöhnlichen Katalyse spielen können. (Physik. Z. Sowjetunion **2**. 254—59. 1932. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) Skaliks.

J. Eckell, *Einflüsse der Kontaktstruktur auf die Kohlenoxydverbrennung.* (Vorl. Mitt.) Es wird die CO-Verbrennung an Fe_2O_3 u. Fe_2O_3-Al_2O_3-Mischkrystallen untersucht. Sie verläuft im Bereiche von 1—10 mm Hg monomulekular in Abhängigkeit vom CO-Druck, wobei intermediär Reduktionsstufen des Fe_2O_3 auftreten. Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch den vom CO-Druck abhängigen Reduktionsvorgang am Fe_2O_3 bestimmt. Zwischen 204 u. 160° wurden Aktivierungswärmen von 20 000 bis 14 000 cal gefunden. Aus Elektronenbeugungsgitteraufnahmen wurde erkannt, daß die Krystallitengröße bei den Kontakten verschieden ist. Je kleiner die Krystallitengröße (geringe Punktinterferenzen, zwischen 10 u. 100 Å), je größer war die Rk.-Geschwindigkeit. Ein Zusammenhang zwischen Elektronenbeugungsgitter u. Aktivierungswärme wurde nicht gefunden, jedoch läuft die aus Röntgenaufnahmen ermittelte, durch den Einbau von Al_2O_3 bedingte Abnahme der Gitterkonstante der Aktivierungswärme parallel. Ein Kontakt mit 21,8 Mol-% Al_2O_3 zeigt wohl ein scharfes Röntgenbild, ergab jedoch nur eine verwaschene Elektronenbeugungsaufnahme, was durch Gitterschwankungen oder durch das Vorhandensein außerordentlich kleiner, aber gleichmäßig gerichteter Krystallite erklärbar wäre. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 918—20. 1932. Forschungslaboratorium Oppau I. G. Farbenindustrie Akt. Ges.) J. Schmidt.

R. Köppen, *Die Hydrier- und Dehydrierwirkung an Platinkontakten in Abhängigkeit von der Trägersubstanz und dem Zerteilungsgrad des Platinmetalls auf dem Träger.* Außer akt. Kohle steigern auch einige organ. Träger mit C-Ketten die dehydrierende Wrkg. des Pt. Ein Trägermaterial, das die hydrierende Wrkg. des Pt fördern soll, muß 1. gute Verteilung, 2. leichte Zugänglichkeit des Pt für die Rk.-Teilnehmer bewirken, 3. An- u. Abtransport der Rk.-Teilnehmer u. -Prodd. begünstigen (vgl. Schuster, C. **1932**. II. 1743). Verss. mit einem Katalysator der Membranfilter-G. m. b. H., Göttingen (Pt-Einzelkrystallite auf der Oberfläche kleiner SiO_2-Gelteilchen) zeigen, daß die katalyt. Wirksamkeit bei abnehmender Teilchengröße durch ein Maximum geht. Die verschiedene Wirksamkeit gleicher Katalysatoren gegenüber der Hydrierung z. B. von Maleinsäure u. von Benzoesäure führt zu der Vorstellung, daß die Gesamtgeschwindigkeit der Hydrierung sich aus der Geschwindigkeit der H_2-Aktivierung u. derjenigen der C=C-Aktivierung zusammensetzt, u. daß letztere die erstere bei leichter hydrier-

barer Substanz übertrifft. Ein 7% Pt enthaltender Katalysator kann bei Erhaltung der gleichen Wirksamkeit für die Hydrierung von Maleinsäure durch Aufnahme von Pt bis zu 15%, die ohne wesentliche Bldg. neuer Keime vor allem Anwachsen kleinerer Krystallite zu größeren bewirkt, für die Hydrierung von Benzoesäure geeignet gemacht werden. Es wird auch Spezifität von Pt-Katalysatoren für cis- u. trans-Verbb. (Malein- u. Fumarsäure) beobachtet. Für einen Hydriervorgang scheint eine Mindestgröße der Pt-Krystallite erforderlich zu sein. Eine kinet. Erklärung der Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Art der Verteilung des Pt auf dem Träger läßt sich auf Grund der für die Umsetzung erforderlichen Verweilzeiten geben, die von der Größe der einzelnen Pt-Krystallite abhängig sind. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 938—42. Dez. 1932. Göttingen, Univ., Inst. f. anorgan. Chemie.) R. K. Müller.

Paul Gaubert, *Das Rotieren von an der Oberfläche von Flüssigkeiten schwimmenden Krystallen.* Vf. hat beobachtet, daß jeder auf der Oberfläche ruhender Fll. schwimmende feste Stoff in Drehung kommt, wenn er sich in der Fl. löst oder mit einem l. Stoff getränkt ist. Eine sehr schnelle Rotation zeigt Isovaleramid (D. 0,955), bei größeren Krystallen u. bei Zusatz von A., der die Löslichkeit herabsetzt, sowie bei Annäherung an den Sättigungszustand geht die Rotationsgeschwindigkeit zurück. Auch dünne Blättchen von Thymol (D. 1,035) schwimmen auf W. u. zeigen — entsprechend der geringeren Löslichkeit langsamere — Rotation. Vf. untersucht das Verh. von in verschiedenen geometr. Formen zurechtgeschnittenen Krystallstücken. Vf. nimmt an, daß es sich bei den beobachteten Erscheinungen um eine Art Rückstoß bei der Abtrennung der in Lsg. gehenden Krystallmoll. handelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1088—90. 5/12. 1932.) R. K. Müller.

Th. de Donder und **Y. Dupont**, *Relativistische Theorie der Elastizität und der Elektromagnetostriktion.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5]. **18**. 680—91. 1932.) Eisenschitz.

R. Becker, *Elastische Spannungen und magnetische Eigenschaften.* Zusammenfassender Vortrag. (Physik. Z. **33**. 905—13. 1/12. 1932. Berlin.) L. Engel.

M. N. Podaschewsky, *Über die lichtelektrische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzkrystalles.* (Vgl. C. **1931**. I. 576.) An gut getemperten, röntgenisierten, natürlichen Steinsalzkrystallen aus Bachmut wurde der Einfluß der Zugdeformation bei Zimmertemp. auf den primären Photostrom untersucht. Ein schmales Büschel von Röntgenstrahlen einer Coolidge-Röhre diente gleichzeitig zur Sensibilisierung u. zur Erzeugung eines Laue-Diagramms. Die Verteilung der elast. u. Restspannungen im Krystall wurde nach den opt. Methoden von Obreimow u. Schubnikow (C. **1927**. I. 2706) bestimmt. — Von 9 untersuchten Krystallen gaben 7 für die lichtelektr. bestimmte Elastizitätsgrenze Werte im Bereiche von 15—26 g/qmm. Die von diesen Belastungen hervorgerufene Abnahme des Photostromes schwankte von 10—30%. Eine merkliche Änderung des Polarisationsbildes trat nicht auf, ebenso kein Asterismus auf den Laue-Diagrammen. Bei 2 von den untersuchten Krystallen konnte lichtelektr. u. opt. keine Restdeformation nachgewiesen werden. — Es ist also gelungen, an dem Bachmutschen Steinsalz (mit sehr hoher Elastizitätsgrenze) die noch nie beobachtete Restveränderung bei Belastung mit ca. 15 g/qmm festzustellen. Die lichtelektr. Methode bietet somit die Möglichkeit, die Anfangsstadien der Entw. der plast. Deformationen zu untersuchen, welche mit den bisher benutzten opt. u. röntgenograph. Methoden nicht beobachtet werden konnten. (Physik. Z. Sowjetunion **2**. 294—96. 1932. Odessa, Physikal. Inst.) Skaliks.

Charles David Hodgman, Handbook of chemistry and physics; a ready-reference book of chemical and physical data; 17th ed. Cleveland: Chemical Rubber Pub. Co. 1932. (1735 S.) 16°. flex. lea. cl. § 6.—.

G. E. M. Jauncey, Modern physics: a second course in college physics. London: Chapman & Hall 1933. (586 S.) 8°. 22 s. net.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. v. Laue, *Zu den Erörterungen über Kausalität.* (Naturwiss. **20**. 915—16. 23/12. 1932. Berlin.) Skaliks.

L. Rosenfeld, *Über die quantentheoretische Behandlung der Strahlungsprobleme.* Die quantenmechan. Formel läßt sich nicht ohne weiteres auf relativist. Probleme ausdehnen. Das von Heisenberg u. Pauli in Angriff genommene Problem bestand darin, eine relativist. Quantentheorie der Materie u. Strahlungsfelder aufzubauen mit

Hilfe der von Dirac eingeführten Methode der Quantelung der Felder. Durch krit. Unterss. wurde die Brauchbarkeit der Quantelungsmethode in Verb. mit dem Korrespondenzprinzip für eine näherungsweise Behandlung der Strahlungsprobleme erkannt. Der Bericht des Vfs. bringt eine Übersicht über die letzte Entw. der Theorie. (Convegno Fisica nucleare **1**. 131—35. 1932.) G. Schmidt.

E. Rupp, *Neuere Versuche zur Polarisation der Elektronen.* Im Anschluß an frühere Polarisationsverss., bei denen der Elektronenstrahl nach einer 90°-Streuung eine Folie durchlief, wird hier über neuere Verss. berichtet, bei denen eine zweimalige 90°-Streuung angewandt wird, nämlich zuerst an einer Goldfolie u. danach an einem dünnen Gold- bzw. Aluminiumdraht, wobei die relative Polarisation bei der Streuung am Au- zum Al-Draht gemessen wird. Für 250 kV-Strahlen wird, wie früher, eine merkbare Polarisation gefunden, die durch ein geeignetes Magnetfeld zum Verschwinden gebracht werden kann. Der Polarisationseffekt steigt mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit, er beträgt für 130 kV 3—4%, für 250 kV 9—10%, während nach der Theorie von Mott für 127 kV sich 15,5, für 204 kV sich 14% ergeben sollten. (Physik. Z. **33**. 937—40. 1/12. 1932. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) Kollath.

F. C. Champion, *Die Streuung von schnellen β-Teilchen durch Elektronen.* (Vgl. C. **1932**. II. 829.) Die Streuung schneller β-Teilchen durch Elektronen ist mit der Wilsonmethode untersucht worden. Die Anwendung einer automat. Expansionskammer zur Erzeugung einer großen Anzahl von Aufnahmen von schnellen β-Strahlbahnen ist bereits beschrieben worden. Die Geschwindigkeit der Teilchen ist aus den Bahnkrümmungen im magnet. Feld bestimmt worden. Aus der Analyse von 650 m Bahnlänge sind 250 Zusammenstöße mit Winkeln größer als 10° erhalten worden. Die Geschwindigkeiten der einfallenden Teilchen lagen zwischen 0,82 u. 0,92 Lichtgeschwindigkeit. Die absol. Anzahl der gestreuten Teilchen u. ihre Winkelverteilung ist in guter Übereinstimmung mit einer Streuformel, die sich auf die Quantenmechanik aufbaut. Insgesamt ergaben 4000 photograph. Aufnahmen 30000 Bahnen schneller β-Teilchen in N_2. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **137**. 688—95. 1/9. 1932. Cambridge, Cavendish Lab.) G. Schmidt.

H. Mandel, *Einige Überlegungen über die mögliche Beschaffenheit des Neutrons.* Die Messungen von Chadwick (C. **1932**. I. 1087) haben ergeben, daß das Neutron eine kleinere M. hat als das Proton. Der Unterschied ist wahrscheinlich bedeutend größer als die Ruhmasse des Elektrons. Diese Erscheinung läßt sich erklären, wenn angenommen wird, daß bei einem Übergang von Proton u. Elektron in einen Neutronenzustand das Elektron seine Existenz als ein geladenes Teilchen bewahrt u. eine potentielle Anziehungsenergie in bezug auf das Proton besitzt. Durch die Existenz eines Massendefekts beim Neutron wird man zu der Ansicht geführt, daß im Neutron die beiden Teilchen, Proton u. Elektron, anwesend sind; andererseits genügen die Neutronen bekanntlicherweise der Fermi-Statistik, so daß man hier zu einem Widerspruch geführt wird. Der Zustand eines Elektrons u. eines Protons im Neutron kann, wenn z. B. die Energie u. ihre Ladungen bestimmt sind, im gewöhnlichen Sinne definiert werden, nur kann man diesen Zustand nicht durch eine Wellenfunktion der Koordinaten u. des Spins der einzelnen Teilchen darstellen. Dadurch ist der Widerspruch gel. u. es ist nicht ausgeschlossen, daß die Neutronen tatsächlich auch den Gesetzen der Fermi-Statistik genügen können. Beim Übergang von Proton u. Elektron in ein Neutron u. umgekehrt eines Neutrons in Proton u. Elektron wird man unter Wahrung des Impulssatzes zu der Annahme geführt, daß dabei Quanten mit einem Spin $^1/_2$ ausgestrahlt bzw. absorbiert werden. Weiter kann angenommen werden, daß die entsprechende Strahlung den statist. Gesetzen eines Fermi-Gases folgt. Die Richtigkeit dieses Schlusses läßt sich an der den β-Zerfall begleitenden γ-Strahlung experimentell prüfen. Der Arbeit schließen sich quantenmechan. Betrachtungen über die Elektronen im positiven u. negativen Energiezustand (mit negativer M.) u. über Protonen im positiven u. negativen Energie- u. Massenzustand an. (Physik. Z. Sowjetunion **2**. 286—90. 1932. Leningrad, Univ.) G. Schmidt.

W. Swietoslawski, *Neutronenausgleich der Isotopen.* Es wird gezeigt, daß die Emission von α-, β- oder sogar H-Teilchen durch Zerfall, oder das Eindringen der α-H-Teilchen oder der Elektronen in den Kern nicht die Existenz jedes Isotops erklären kann. So bleibt die Bldg. von Sc_{45} durch Abbau von Ti_{48}, T_{50} u. V_{51} oder durch Elektronenemission aus Ca_{44} unerklärlich. Gleiches gilt für die Bldg. von Ti_{50} durch das Eindringen von α-, H- oder β-Teilchen in den Kern irgendeines bekannten Atoms. Dieselben negativen Resultate werden erzielt bei der Annahme, daß ein Atom zerfällt

in 2 andere Atome, oder daß die beiden Kerne ein neues Atom bilden. Dagegen kann die Existenz eines jeden Atoms u. eines jeden Isotops erklärt werden, wenn angenommen wird, daß die Atome von verschiedenen Elementen Neutronen (n)emittieren oder einbauen können. So folgt z. B.: $O_{18} \rightleftharpoons n + O_{17}$; $O_{17} \rightleftharpoons n + O_{16}$. Diese Annahme führt zu dem Schluß, daß die Anhäufung der Isotopen von der Geschwindigkeit der Bldg. oder des Abbaues der schwereren Isotopen abhängt. Die Emission eines Neutrons durch ein Element ist mit einem Massenverlust von 0,9997 (Mittelwert aus 18 Isotopen) verbunden. (Nature, London **130**. 964. 24/12. 1932. Warschau, Polytechn. Hochschule.) G. Schmidt.

G. Gamow, *Quantentheorie des Kernaufbaues.* In der Kernstruktur werden zwei verschiedene Arten von aufbauenden Teilen unterschieden: 1. schwere u. 2. leichte Aufbauteile. Zur ersten Klasse gehören die Protonen u. die zusammengesetzten Bestandteile wie α-Teilchen. Ad 2. gehören die Kernelektronen, die sich mit Geschwindigkeiten bewegen, die nahe der Lichtgeschwindigkeit sind, so daß eine relativist. Behandlung erforderlich ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Kernprozesse mitgeteilt, die mit der gewöhnlichen unrelativist. Quantenmechanik behandelt werden können. § 1. Vorerst wird das allgemeine Bild eines Atomkernes entworfen. § 2. Es wird die Formel zur Berechnung der Zerfallskonstanten entwickelt. Unter letzterer wird die Wahrscheinlichkeit für ein α-Teilchen verstanden, die den Kern umgebende Potentialschwelle zu überqueren. § 3. Es werden die Prozesse zur Kernerregung durch α-Zerfall behandelt. In bezug auf die relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Übergänge im angeregten Kern können 3 verschiedene Prozesse stattfinden. a) Strahlender Übergang zu einem der niedrigen Niveaus unter Emission von γ-Quanten. Hierfür wird die Wahrscheinlichkeit formelmäßig angegeben. b) Herausschleuderung eines Atomelektrons aus der K-, L-, M- . . .Schale durch direkte mechan. Zwischenwrkg. mit dem Kern. c) Herauswerfen des α-Teilchens direkt aus dem angeregten Kern (α-Gruppen hoher Geschwindigkeit). Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß kann ebenfalls theoret. erfaßt werden. § 4. Nach den spontanen Kernprozessen im schweren instabilen Kern werden die künstlichen Kernprozesse besprochen. Wirken γ-Strahlen auf den Kern, so wird die Absorption der γ-Strahlen hauptsächlich durch die Compton-Streuung der γ-Quanten durch die Atomelektronen hervorgerufen. Wenn die Energie der harten γ-Strahlen viel größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons in einem Atom, so kann die Klein-Nishina-Formel für die Streuung durch freie Elektronen angewandt werden. § 5. Schließlich werden Aussagen über die leichten Kerne u. ihre Energieniveaus aus den Zertrümmerungsverss. mit schnellen Teilchen erhalten. Das einfallende α-Teilchen überträgt dem Kern einen Teil seiner Energie u. ruft entweder die Erregung oder den Zerfall des Kerns unter Herausschleuderung seiner aufbauenden Teilchen hervor. Die möglichen Fälle der Kernerregung ohne u. mit Einfangen des einfallenden α-Teilchens werden besprochen. Ebenfalls wird der Zerfall ohne u. mit Einfangen des auftreffenden α-Teilchens behandelt. Das auftreffende α-Teilchen, das das Proton aus dem Grundniveau des bombardierten Kerns herauswirft, kann entweder im Grundniveau oder im angeregten Niveau eingefangen werden. Die Existenz von verschiedenen Protonengruppen zeigt direkt die Energieniveaus des neu entstandenen Aggregats (ursprünglicher Kern + α-Teilchen-Proton) an. Die Protonengruppe mit der größten Energie entspricht dem Einfangen des α-Teilchens auf dem Grundniveau. (Convegno Fisica nucleare **1**. 65—81. 1932. Leningrad.) G. Schmidt.

N. Bohr, *Die Stabilität des Atoms und die Erhaltungsgesetze.* Während für zahlreiche atomare Erscheinungen die Anwendung gewöhnlicher mechan. u. elektromagnet. Begriffe möglich ist, erscheint es dagegen nicht als gesichert, ob der Energiebegriff eindeutig angewendet werden darf auf den radioakt. Zerfall, wo Elektronen aus dem Atomkern herausgeschleudert werden. Diese Prozesse gestatten auch nicht durchgehend die Anwendung der gegenwärtigen Atomtheorie. Die folgenden allgemeinen theoret. Betrachtungen des Vfs. behandeln die Grundlagen der Atommechanik, die Schwierigkeiten der relativist. Quantenmechanik, sowie Fragen über die Kernelektronen. Der statist. Charakter der Quantenmechanik schließt nicht aus, daß der Energie- u. Impulssatz seine Gültigkeit verliert, sondern deutet nur seine Anwendung in komplementärer Beziehung zur Analyse der Bewegung der Teilchen an. Die Möglichkeit, die elementaren Teilchen u. das Wirkungsquant als unabhängige Grundlagen der Theorie des Elektronenaufbaus des Atoms zu behandeln, beruht hauptsächlich auf der Tatsache, daß die Atomdimensionen sehr groß sind im Vergleich zu dem Elektronendurchmesser. (Convegno Fisica nucleare **1**. 119—30. 1932. Kopenhagen.) G. Schmidt.

A. Sommerfeld, *Über den Packungseffekt.* In der Astonschen Atomgewichtskurve ist als Abscisse das Atomgewicht, als Ordinate der Packungseffekt pro Proton aufgetragen. Aston beschreibt die Kurve in ihrem späteren Verlauf als glatt, gabelt sie aber bei kleinen At.-Geww. in 2 Zweige. Im Anschluß an die Astonsche Kurve wird die Stefan Meyersche aufgestellt, die im wesentlichen ein Stabilitätsmaß darstellt. Der Massendefekt wird hier wie folgt erhalten: die Zahl der Protonen wird mit der M. des einzelnen Protons 1,0078 multipliziert, wodurch man die Gesamtmasse des Atoms bei hinreichend weit getrennten Protonen erhält. Von der so berechneten Gesamtmasse wird das wirkliche At.-Gew. abgezogen. Die Differenz liefert den Massendefekt. Die Meyersche Kurve zeigt keinen glatten Verlauf, sondern aufeinanderfolgende Maxima von abnehmender Größe, deren Lage ungefähr mit den Perioden des natürlichen Systems der Elemente zusammenfällt. Eine Gabelung für kleine At.-Geww. tritt hier nicht auf. Die Betrachtung beider Kurven führt zu dem Schluß: 1. Die Astonsche Darst. ist von der Stefan Meyerschen nicht wesentlich verschieden; 2. Die Gabelung der Astonschen Kurve ist physikal. unbegründet; 3. Im Verlauf der Packungseffekte der Kerne steckt eine Periodizität, die der Periodizität der Atomhülle parallel geht. Hierfür kann keine theoret. Erklärung abgegeben werden. (Convegno Fisica nucleare **1**. 155—57. 1932. München.) G. Schmidt.

W. Bothe, *α-Strahlen, künstliche Kernumwandlung und -anregung, Isotope.* Die bisherigen Verss. sprechen dafür, daß die α-Strahlen aus homogenen Geschwindigkeitsgruppen bestehen. Zur Analyse der α-Strahlen wird die magnet. Methode (Rosenblum), sowie die der Reichweitenverteilung (Rutherford) benutzt. Die Feinstruktur der α-Teilchen einiger Substanzen ist darauf zurückzuführen, daß das α-Teilchen beim Verlassen des Kerns diesen in einem angeregten Zustand zurücklassen kann, u. daß die Energiebilanz jeweils durch eine nachträgliche γ-Emission wieder ausgeglichen wird. Direkt nachgewiesen ist eine Feinstruktur der n. α-Teilchen nur bei den 3 C-Prodd. Bei den C′-Prodd. sind ebenfalls weitreichende α-Strahlen gefunden worden, die eine Struktur besitzen. In der Zerstreuung von α-Teilchen treten Abweichungen von dem Coulombschen Wechselwirkungsgesetz auf, wenn der Abstand zwischen Teilchen u. ablenkendem Kern mit der Teilchengröße vergleichbar ist, oder wenn streuendes u. gestreutes Teilchen von derselben Natur sind, so daß die quantenmechan. Austauscheffekte auftreten. Bei der Zerstreuung von α-Strahlen in He werden die quantenmechan. vorausgesagten Anomalien bestätigt (Motts Theorie). Die sekundären Kernstrahlungen, die durch natürliche α-Strahlen ausgelöst werden, sind ausschließlich bei leichten Atomen zu finden. Natürliche α-Teilchen können nur in leichte Kerne hineingeschossen werden, die eine flachere Potentialschwelle besitzen. Die Veränderungen, die der leichte Kern erfährt, lassen sich wie folgt angeben: a) Protonenemission mit Einfangen, b) Protonenemission ohne Einfangen des auftreffenden α-Teilchens, c) Anregung mit Einfangen u. d) Anregung ohne Einfangen. Es muß von vornherein bemerkt werden, daß von den 4 Prozessen bisher nur die mit a) u. c) bezeichneten sicher nachgewiesen sind. Ad a). Die H-Strahlen, die als Umwandlungsprodd. auftreten, können aus mehreren Gruppen bestehen, die ihrer Energie nach deutlich voneinander getrennt sind. Vf. hat Verss. dieser Art mit B angestellt. Es ist der Nachweis erbracht worden, daß die beiden längeren Protonengruppen des B weitgehend homogen sind u. durch Einfangen des α-Teilchens entstehen. Die Frage, warum das Proton mit zweierlei Energie aus dem Kern austreten kann, wird in der Weise beantwortet, daß der umgewandelte Kern häufig in einem angeregten Zustand zurückbleibt, so daß für das Proton ein Energiebetrag gleich der Anregungsenergie verloren ist gegenüber dem Falle, wo der Kern sogleich in seinen Grundzustand umgewandelt wird. Insgesamt liegt die Zahl der beobachteten homogenen H-Gruppen von folgenden Elementen vor: B (2); N (1); F (mindestens 3); Na (Kontinuum), Al (2—3); P (1). Aus den gemessenen H-Reichweiten läßt sich die Energieänderung des Kerns ableiten, was gestattet, die Isotopengewichte des ursprünglichen u. des entstehenden Elementes zueinander in Beziehung zu setzen. Damit ist eine Methode zur experimentellen Best. der Massendefekte gegeben. Schließlich wird noch die künstliche Erregung von γ-Strahlen besprochen. Die Ausbeuten in γ-Quanten pro 10^6 α-Teilchen werden angeführt. Der Zusammenhang zwischen H- u. γ-Emission ist noch nicht geklärt. Der N-Kern sendet nur eine H-Gruppe aus, was so gedeutet wird, daß der umgewandelte Kern sich sogleich im Grundzustand befindet. Eine γ-Emission ist dann nicht mehr möglich. Ebenfalls zeigen C_{12}, O_{16} u. Ne_{20} keine γ-Strahlen. Beim Li u. Be treten γ-Strahlen ohne merkliche H-Emission auf. Aus Absorptionsmessungen der γ-Strahlen zur Best. des $h\nu$-

Quants muß gefolgert werden, daß im letzten Zertrümmerungsprozeß das α-Teilchen eingefangen wird. Der Umwandlungsprozeß im Kern wird wie folgt angenommen: das α-Teilchen überträgt seine Energie erst auf ein tief im Kern sitzendes Teilchen, welches dann seinerseits unter Rückkehr in den Normalzustand die Energie ausstrahlt. (Convegno Fisica nucleare **1**. 83—106. 1932. Gießen.) G. Schmidt.

Fritz Kirchner, *Über Atomzertrümmerung mittels Wasserstoffkanalstrahlen.* Die Zertrümmerungsverss. von Cockcroft u. Walton haben ergeben, daß Li u. eine Reihe von anderen Elementen beim Bombardement mit schnellen Protonen eine tiefgehende Kernumwandlung erleiden, bei der Atomtrümmer mit einer kinet. Energie ausgeschleudert werden, die diejenige der ankommenden Protonen weit übertrifft. Vf. hat die Verss. von Cockcroft u. Walton mit einer wesentlich einfacheren Apparatur wiederholt. Bei dieser Anordnung wurden die Kanalstrahlen in einem Hochvakuum hinter der Kathode noch einmal beschleunigt. Die beschleunigten Kanalstrahlen trafen auf eine Li-Platte; die von den ausgeschleuderten He-Kernen hervorgerufenen Scintillationen wurden auf einem seitlich angebrachten Leuchtschirm beobachtet. Atomtrümmer-Scintillationen konnten schon bei Protonenenergien von weniger als 100 kV beobachtet werden. Die in diesen Verss. erreichte Ausbeute ist doppelt so stark wie bei Cockcroft u. Walton. Vf. erhält eine erhebliche Vergrößerung der beobachteten Zahl der Scintillationen — nämlich ungefähr um den Faktor 4 — wenn auf die Li-Elektrode im Vakuum frisches Li aus einem eingebauten Öfchen verdampft wurde. Daraus muß geschlossen werden, daß unter n. Versuchsbedingungen infolge der an der Li-Oberfläche sich bildenden Oxydschicht eine verringerte Ausbeute an Zertrümmerungsprozessen gefunden wird. (Physik. Z. **33**. 777. 15/10. 1932. München.) G. Schmidt.

Guido Beck, *Über das Niveauschema des Ra C′.* Vf. berichtet über die Folgerungen aus den heute vorliegenden Messungen an RaC′. Nach Ellis wird angenommen, daß in einem Kern jedes α-Teilchen näherungsweise als in einem festen äußeren Kraftfeld befindlich angesehen werden kann. Ferner wird vorausgesetzt, daß jedes Teilchen im Kern angenähert als unabhängig betrachtet u. gequantelt werden kann. Vf. betrachtet den Kern als ganzes u. fragt nach den Quantenzuständen des Mehrkörperproblems. Die Niveaus des Gesamtsystems lassen sich aus den Ellisschen Messungen mit einiger Sicherheit ermitteln. Es wird das Termschema angegeben, das sich bei Berücksichtigung sämtlicher experimenteller Angaben: Energie der γ- u. sekundären β-Strahlen, Intensität dieser Strahlen u. weitreichende α-Strahlen, als das wahrscheinlichste ergibt. Hierbei sind die voll ausgezogenen Niveaus aus beobachteten Strahlungsübergängen, die gestrichelt gezeichneten hingegen nur aus strahlungslosen Übergängen ermittelt worden. Für die absolute Intensität der emittierten γ-Strahlen sind Werte angegeben worden, die eine obere Grenze darstellen. Unter Zugrundelegung dieser Werte ergab sich aus dem Schema, daß pro zerfallenem RaC-Kern 1,2 angeregte Kerne entstehen. Das Termschema ist mit den gemessenen weitreichenden α-Strahlgruppen vereinbar. Da nur eine verhältnismäßig kleine Zahl der γ-Linien, die in dem Termschema Platz finden könnten, tatsächlich beobachtet wird, wird angenommen, daß wie im Atom auch im Kern gewisse Auswahlregeln gültig sein müssen. Weiterhin geht hervor, daß die γ-Strahlung durch Dipolübergänge zu deuten ist. (Convegno Fisica nucleare **1**. 167 bis 172. 1932. Leipzig.) G. Schmidt.

C. D. Ellis, *β-Strahlen und γ-Strahlen.* Aus den Frequenzen der γ-Strahlen lassen sich die Energiedifferenzen der α-Teilchenniveaus ableiten. Die Energie der γ-Strahlen wird wiederum aus den photoelektr. ausgelösten Elektronen bestimmt. Ein Vergleich zwischen den Gruppen des natürlichen β-Spektrums vom internen Photoeffekt u. denjenigen, die durch Analyse der Elektronenemission aus gewöhnlichen Metallen erhalten worden sind, hat ergeben, daß viel mehr Gruppen aus dem radioakt. Material als aus dem Metall mit vergleichbarer Kernladungszahl vorhanden sind. Der Kern u. der Elektronenaufbau des Atoms muß als ein quantisiertes System aufgefaßt werden, welches nach anfänglicher Erregung Übergänge zu Niveaus gleicher Energie ausführen kann. Die Annahmen über den Zusammenhang der γ- u. β-Strahlung werden mit neuen Messungen des β-Spektrums von ThB + C + C″ verglichen. Besonders wurden die Intensitäten der einzelnen Gruppen u. das Auftreten schwacher Linien untersucht. Die Annahme über den Ursprung der γ-Strahlen mit gleichzeitigem Übergang von mehreren α-Teilchen wird an den Ergebnissen geprüft, die am β-Spektrum des RaC′ erhalten worden sind. Das Auftreten einer Linienmehrheit zeigt eindeutig, daß mindestens 2 angeregte Niveaus des Kerns vorhanden sein müssen. Die Verknüpfung

der α-Teilchenzustände des ThC mit den γ-Strahlen wird diskutiert. Nach Gamow sollen die α- u. γ-Emission nicht alternative, sondern aufeinanderfolgende Prozesse sein. Der Zerfall von ThC geht unter metastabilen Zuständen vor sich. Die Energiedifferenzen der α-Teilchengruppen lassen die Energien einer Reihe von Kernzuständen bestimmen, woraus sich wiederum die möglichen Energien der emittierten γ-Strahlen ermitteln lassen. Zuletzt werden die strahlungslosen Übergänge der Kernenergie behandelt. Ein angeregter Kern kann einen Übergang ausführen u. einen Energiebetrag E emittieren. Diese Energie kann in mindestens 2 Formen erscheinen, entweder als Strahlung oder als Teilchen. Im letzten Falle handelt es sich um ein Elektron von einer Energie $E—K$ oder $E—L$, entsprechend dem Anfangszustand. (Convegno Fisica Nucleare **1**. 107—17. 1932. Cambridge.) G. Schmidt.

E. J. Workman, *Sekundäreffekte in der Ionisation durch harte γ-Strahlen.* Vf. berichtet über Messungen der Zunahme der Ionisation in einem metall. Elektroskop bei Verstärkung der Kammerwände. Ein ausgeblendeter γ-Strahl von Ra, durch 3 cm Pb gefiltert, wird längs der Achse einer zylindr. Ionisationskammer gerichtet. Die Kammer enthält Luft unter Normaldruck. Verschiedene Dicken von Cellophan, Graphit, Al, Fe, Sn u. Pb wurden vor u. hinter der Kammer angebracht u. die Ionisation untersucht. Pb, hinter der Kammer angebracht, verursacht ein Ansteigen der Ionisation um annähernd 60%, wenn ein Filter von 3 cm Pb benutzt wird. Für die anderen Substanzen ist der Anstieg der Ionisation proportional der Kernladungszahl. Ein großer Teil des Anstiegs der Ionisation wird durch die Streuung der Elektronen an der Rückwand hervorgerufen. (Physic. Rev. [2] **41**. 264. 16/7. 1932. California Inst. of Technology.) G. Schmidt.

W. Bothe, *Bemerkungen über die Ultrakorpuskularstrahlung.* Aus Koinzidenzverss. wurde geschlossen, daß die Ultrastrahlung sich nicht wie eine γ-Strahlung verhält, sondern wie eine Korpuskularstrahlung. Durch neue Koinzidenzverss. des Vfs. mit der Be-γ-Strahlung wird dieser Schluß gestützt. Bei gleicher Versuchsanordnung wie bei der Ultrastrahlung verschwinden die Koinzidenzen, die die Be-Strahlung erzeugt, bereits mit einem Absorber von 6 mm Al zwischen den beiden Zählrohren, während die Be-Strahlung selbst noch durch mehrere cm Fe hindurchgeht. Bei der Ultrastrahlung andererseits sind diese beiden Absorbierbarkeiten fast gleich. Für die Be-γ-Strahlung folgt daraus, daß die Koinzidenzen ausschließlich durch die sekundäre Korpuskularstrahlung (β-Strahlung) hervorgerufen werden. Das Verh. der Ultrastrahlung läßt auf einen Übergangseffekt schließen. Danach erzeugt die Ultra-Korpuskularstrahlung in der Materie eine sekundäre Korpuskularstrahlung (verzweigte Bahnen). Die Eigg. der Sekundärteilchen lassen sich aus Steinkes „Übergangskurven" ablesen. Je höher die Ordnungszahl des durchstrahlten Mittels ist, um so größer ist die Zahl, um so geringer aber das Durchdringungsvermögen der Sekundärteilchen. In Pb machen sich die Sekundärteilchen trotz ihrer größeren Zahl weniger bemerkbar als in Luft oder Al. (Convegno Fisica nucleare **1**. 153—54. 1932. Gießen.) G. Schmidt.

R. D. Bennett, J. C. Stearns und **A. H. Compton**, *Die tägliche Schwankung der Höhenstrahlung.* Vff. berichten über Messungen der Höhenstrahlungsintensität über einen zusammenhängenden Zeitraum von 240 Stdn. Die Messung erfolgte stündlich. Ionisationsänderungen mit der Temp. konnten die Ergebnisse nicht beeinflussen. Da angenommen wurde, daß der stärker absorbierbare Teil der Höhenstrahlung eine größere tägliche Schwankung aufweist, mußten die Messungen in größeren Höhen (3900 m) ausgeführt werden, um dort noch die weichere Höhenstrahlung anzutreffen. Die Ionisationskammer bestand aus einer Stahlkugel, die mit Luft von 30 at Druck gefüllt war. Der Ionisationsstrom wurde mit einem Lindemann-Elektrometer gemessen. Die Ionisationskammer war von zylindr. Cu-Schalen von 2,5 cm Dicke u. von Pb-Platten gleicher Dicke umgeben. Bei Anbringung von Korrekturen, die durch die täglichen Veränderungen des Barometerdrucks erforderlich sind, zeigt sich eine deutliche Differenz in der Strahlenintensität während des Tages u. der Nacht. Während dieser Verss. war die Ionisation um $1{,}5 \pm 0{,}25$% stärker zwischen 8 u. 16 als zwischen 20 u. 4 Uhr. Die Analyse der Ergebnisse läßt vermuten, daß der in der Nähe der Sonne gelegene Raum mehr Höhenstrahlen emittiert als die entfernteren Gebiete. (Physic. Rev. [2] **41**. 119—26. 15/7. 1932. Massachusetts Institut, Univ. von Denver u. von Chikago.) G. Schm.

F. C. Chalklin und **L. P. Chalklin**, *Über die Partialabsorption im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen.* Die bisherigen, einander widersprechenden Verss. über Teilabsorption der Röntgenstrahlen sind sämtlich mit Wellenlängen in der Nähe von 1 Å gemacht worden. Vff. haben nun mit einer wesentlich abweichenden Apparatur Verss.

im Gebiet weicher Röntgenstrahlen angestellt: Mit einem Vakuumspektrographen wurden die Röntgenspektren verschiedener Elemente mit einem Gitter bei streifendem Einfall aufgenommen. Auf den meisten Platten war die K α-Linie des C zu bemerken; der C scheidet sich auf der Antikathode infolge der Zers. von KW-stoffdämpfen ab. Auf denjenigen Platten, welche die C K α-Linie am intensivsten zeigen, ist außerdem auf der langwelligen Seite eine sehr diffuse Linie zu beobachten, deren Intensität mit der von C K α zu- oder abnimmt. Diese Linie tritt auf unabhängig vom Antikathodenmetall u. erscheint selbst auf Platten, die kaum andere Linien als die des C zeigen. — Die Wellenlänge der Linie ist 51 Å (entsprechend 242 Elektronenvolt). Vff. glauben, daß die Linie zustande kommt, indem durch ein Quant der K α-Strahlung unter Verlust eines Teils seiner Energie ein Elektron aus der L-Schale entfernt wird. Das Ionisationspotential des L-Niveaus beträgt nach verschiedenen Messungen 35—40 Volt. Wenn man annimmt, daß $h\nu_{\text{modif. Linie}} = h\nu_{K\alpha} - W_{L\to\infty}$, findet man für die Energie der modifizierten Strahlung 240 V., in Übereinstimmung mit dem Experiment. Daß es sich bei den Verss. der Vff. um eine wirkliche Absorption durch C handelt, ergibt sich daraus, daß die K-Absorptionsdiskontinuitäten auf den Aufnahmen auftreten. — Ferner wird eine neue Absorptionsdiskontinuität bei 39,7 Å oder 311 V. beobachtet. Vff. sind der Meinung, daß es sich hierbei um die vollständige Entfernung eines K-Elektrons handelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 374—76. 1/8. 1932.) Skaliks.

Horia Hulubei, *Experimentelle Studie über die Partialabsorption der Röntgenstrahlen.* Vf. hat Experimente mit Mo-Strahlung u. Ruß, Al-Platten u. B-Pulver als Absorber angestellt. Spektroskop. App. nach Cauchois (C. **1932**. II. 666). In keinem Fall konnten die nach Ray zu erwartenden Linien beobachtet werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 231—33. 18/7. 1932.) Skaliks.

W. R. Harper, *Einige beim Bau von Röntgenröhren mit Glühkathode für stetigen Betrieb zu beachtende Faktoren.* Es werden einige Betrachtungen über die reproduzierbare Herst. eines genau konstanten Röntgenstrahlbündels mitgeteilt. Eine Röntgenröhre, die diesen Überlegungen entspricht, wird beschrieben, u. es wird gezeigt, daß die Güte des Vakuums wenig Einfluß auf den konstanten Betrieb der Röhre hat, wenn die zugeführte elektr. Energie entsprechend geregelt wird. — Ferner werden diskutiert: einige Faktoren, die den Röhrenstrom begrenzen, Bldg. des Fokus, Röhren mit 3 u. 4 Elektroden. (Proc. Cambridge philos. Soc. **28**. 497—508. 31/10. 1932. Univ. of Bristol.) Skaliks.

J. Sherman, *Notiz zu Wheelers Diskussion der Madelungkonstanten für kubische Krystallgitter.* Es wird auf einen Fehler in der Berechnung von Wheeler (C. **1932**. II. 1880) für Cuprit hingewiesen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **14**. 745—46. Nov. 1932. Pasadena, California Inst. of Technol.) Skaliks.

Arne Ölander, *Die Krystallstruktur von AuCd.* Durch Potentialmessungen (vgl. C. **1933**. I. 1071) hatte Vf. für die β-Phase (etwa 50 Atom-%) des Cd—Au-Systems einen Umwandlungspunkt bei 267° mit einer Umwandlungswärme von ~ 240 cal/Mol festgestellt. Die Existenz dieser Umwandlung sollte jetzt nach einer anderen Methode nachgeprüft werden, u. es sollte untersucht werden, ob ein ähnliches Krystallgitter wie bei AuZn u. β-Messing vorlag. — Feilspäne einer Legierung mit 47,5 Atom-% Cd wurden in H_2-Atmosphäre in zugeschmolzenen Quarzglasröhrchen 40 Stdn. bei 430 u. 220° gehalten u. dann in W. abgeschreckt. Diese beiden Proben wurden hierauf in Fokussierungskammern mit Cr K-Strahlung untersucht; sie gaben ident. Diagramme. Elementarkörper: $a = 3{,}144$, $b = 4{,}851$ u. $c = 4{,}745$ Å. D. 14,5. 4 Atome im Elementarkörper. Mögliche Raumgruppen V_h^2 u. V_h^5, von denen aber nur V_h^5 die beobachteten Intensitäten erklärt. Koordinaten der Atome: Cd in 000, $0\ {}^5/_8\ {}^1/_2$; Au in ${}^1/_2\ {}^1/_2\ 0$, ${}^1/_2\ {}^1/_8\ {}^1/_2$. Das ist ein leicht deformiertes, flächenzentriertes Gitter. Wäre es genau zentriert u. wäre $b = c = a\sqrt{2}$, so läge eine CsCl-Struktur vor. Jedes Atom ist von 8 Atomen des anderen Elementes umgeben, doch sind die Abstände wahrscheinlich nicht genau gleich. — Oberhalb 267° konnte die Legierung nicht abgeschreckt werden, daher wurden Aufnahmen in einer Debye-Kamera mit Heizung des Präparates gemacht. Bei einer Temp. zwischen 400 u. 450° wurde das Interferenzbild des CsCl-Typs erhalten: $a = 3{,}34$ Å. Abstand benachbarter Atome 2,89 Å. — Oberhalb 267° hat die Legierung also die gleiche Struktur wie die der entsprechenden Phasen AuZn u. CuZn; bei tieferen Tempp. wird sie merklich deformiert. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr. **83**. 145—48. Juli 1932. Stockholm, Univ.) Skaliks.

W. A. Wooster, *Krystallstruktur und Dehydratationsfiguren von Hydraten der Alkalihalide.* Weiszenberg- u. Schwenkaufnahmen an Krystallen von $NaBr \cdot 2H_2O$ u. $NaJ \cdot 2H_2O$. — *$NaBr \cdot 2H_2O$.* Monoklin. $a = 6{,}59$, $b = 10{,}20$, $c = 6{,}51$ Å; $\beta = 112{,}5^0$. 4 Moll. im Elementarkörper. Berechnete D. 2,28. Raumgruppe C_{2h}^5. — *$NaJ \cdot 2H_2O$.* Triklin. $a = 6{,}85$, $b = 5{,}76$, $c = 7{,}16$ Å; $\alpha = 98^0$, $\beta = 119^0$, $\gamma = 68{,}5^0$. 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe C_i^1. Berechnete D. 2,67. — Beide Substanzen sind zerfließlich u. schwer von Mutterlauge zu trennen. Das erklärt wahrscheinlich die früher von Favre u. Valson angegebene Formel *$NaJ \cdot 4H_2O$.* Nach den röntgenograph. Ergebnissen ist diese Formel unwahrscheinlich, der Elementarkörper müßte dann mindestens 266 Å^3 groß sein, während er tatsächlich nur 230 Å^3 Vol. hat. — Bei beiden Hydraten wurden gut ausgebildete, flache, ellipt. Dehydratationsfiguren beobachtet. (Nature, London **130**. 698. 5/11. 1932. Cambridge, Dept. of Mineralogy and Petrology.) Skaliks.

J. M. Bijvoet und **H. J. Verweel**, *Über die Struktur der Dihalogenide des Queck-silbers und Bleis.* (Vgl. C. **1932**. II. 169.) Es werden vergleichende Betrachtungen über die Struktur der Dihalogenide von Hg u. Pb angestellt (nach z. T. noch unveröffentlichten Unterss.). Die Strukturen der Chloride u. Bromide sind komplizierter als die einfachen Typen der Fluoride u. Jodide. Diese komplizierteren Gitter sind entsprechend der Raumerfüllung u. Polarisierbarkeit der aufbauenden Ionen als Übergangstypen anzusehen (V. M. Goldschmidt). Sie lassen sich in einfacher Weise beschreiben, wenn man sie idealisiert. — Über Einzelheiten vgl. die Originalarbeit. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13). 605—11. 1932. Amsterdam, Geolog. Inst. d. Univ.) Skaliks.

Nora Wooster, *Die Krystallstruktur von Ferrichlorid, $FeCl_3$.* Die Struktur wurde aus Laue- u. Weiszenberg-Aufnahmen bestimmt. Rhomboedr. Gitter mit $a = 6{,}69$ Å u. $\alpha = 52^0\ 30'$. 2 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe C_3^4 oder C_{3i}^2, wahrscheinlich die letztere. Die Struktur ist ein Schichtengitter, isomorph mit BiJ_3. Cl-Parameter $z = 27^0\ 45'$ oder 0,077. Die hieraus sich ergebenden Abstände entsprechen den Ionenradien von Goldschmidt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 35—41. Juli 1932. Cambridge, Dept. of Mineralogy and Petrology.) Skaliks.

C. A. Beevers und **H. Lipson**, *Die Krystallstruktur von Nickelsulfathexahydrat, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.* Nur die tetragonale Form des Salzes wurde untersucht. Aus Drehaufnahmen berechnete sich ein basisflächenzentrierter Elementarkörper mit $a = 9{,}61$ u. $c = 18{,}3$ Å. Für die weiteren Betrachtungen wurde der bei Rotation um 45° um c entstehende kleinere Elementarkörper gewählt ($a = 6{,}80$ Å), er enthält 4 Moll. Raumgruppe D_4^4 oder D_4^8. Für die Best. der Parameter wurde angenommen, daß die Struktur aus tetraedr. SO_4-Gruppen u. oktaedr. $Ni(H_2O)_6$-Gruppen aufgebaut ist. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Intensitäten bestätigt diese Annahmen. — Die Krystalle scheinen anomale opt. Drehung zu zeigen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 123—35. Juli 1932. Liverpool, Univ., George Holt Physics Lab.) Skaliks.

F. Zambonini und **F. Laves**, *Über die Krystallstruktur des Li_3PO_4 und seine Beziehung zum Strukturtyp des Olivin.* Das in der C. **1932**. I. 1507 ref. Arbeit bei der Darst. von Lithiophilit erhaltene Li_3PO_4 hat nach Goldschmidt wahrscheinlich eine nahe strukturelle Verwandtschaft mit Olivin Mg_2SiO_4, u. zwar dann, wenn das überzählige Li-Kation — Li_3PO_4 hat ein Kation pro Formeleinheit mehr als der Olivin — in einer noch unbesetzten Lücke der Sauerstoffpackung der Olivinstruktur seinen Platz haben würde. — Um diese morpholog. Analogien mit der Olivinstruktur zu prüfen, wurden einige Drehaufnahmen um die 3 rhomb. Achsen des Li_3PO_4 angefertigt: $a = 4{,}86$, $b = 10{,}26$, $c = 6{,}07$ Å. Diese Gitterkonstanten haben ungefähr die Größe wie bei verschiedenen anderen Olivinstrukturen u. lassen erkennen, daß durch Ausfüllung von $^3/_4$ der Gesamtzahl oktaedr. Lücken der Sauerstoffpackung im Li_3PO_4 gegenüber der Ausfüllung von $^2/_4$ der Gesamtanzahl in den Olivinen keine merkliche Deformation der Sauerstoffpackung eintritt. — Das Li_3PO_4 kann bei einer derartigen Deutung in der gleichen Raumgruppe V_h^{16} krystallisieren wie der Olivin: „Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte“ nach Goldschmidt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 26—28. Juli 1932. Göttingen, Mineralog. Inst. d. Univ.) Skaliks.

F. E. Hoare, *Bemerkung über den wahrscheinlichsten Wert der Stefan-Boltzmannschen Strahlungskonstanten.* Vf. berechnet das bewertete Mittel der Stefan-Boltzmannschen Konstanten zu $5{,}742 \pm 0{,}027 \cdot 10^{-5}$ (erg/cm²/sec/Grad⁴); der wahrscheinliche Fehler ist vermutlich zu hoch; Vf. nimmt ihn auf Grund eigener Beststs. zu $\pm$ 0,019 an. Für die Plancksche Konstante berechnet sich mit diesem Wert $6{,}536 \pm 0{,}011 \cdot 10^{-27}$ erg·sec. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **14**. 445—49. Sept. 1932.) Lorenz.

G. Breit, *Die Isotopieverschiebung in der Hyperfeinstruktur.* Es wird durch Änderung der Methode zur Best. von $\psi^2(0)$ (unter Benutzung der von Goudsmit angegebenen Formel für die Hyperfeinstrukturaufspaltung) u. durch einige Änderungen in der Deutung der Elektronenkonfiguration in Hg, Tl, Pb, gezeigt, daß man frühere Einwände gegen die Deutung der Isotopieverschiebung als Folge der Änderung des Kernradius widerlegen kann. Es wird dabei angenommen, daß der Kernradius proportional der $^1/_3$ Potenz des Atomgewichts ist, u. daß die effektive Kernladung bezüglich der Wrkg. auf äußere Elektronen gleichmäßig im Innern des Kerns verteilt ist. Die Isotopieverschiebung in der $6\,p^2$-, $6\,p\,7\,s$-, $6\,p\,8\,s$-, $d\,6\,p$-, $6\,p\,8\,p$-Konfiguration des Pb I wird hauptsächlich als Folge der Änderung der Abschirmung von 6 *s*-Elektronen bei Anregung des Valenzelektrons gedeutet. Es wird eine qualitative Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. theoret. berechneten Isotopieverschiebungen in Tl I, Tl II, Pb I, Pb II, Hg I, Hg II festgestellt. (Physic. Rev. [2] **42**. 348—54. 1/11. 1932. New York Univ., Departm. of Phys.) Boris Rosen.

M. Kulp, *Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien.* Vf. geht von der Überlegung aus, daß alle gegenseitigen Beeinflussungen von Atomen sich in der Gestalt der Potentialkurven widerspiegeln. Für die Druckverschiebung einer Spektrallinie wird eine Formel abgeleitet. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Wechselwirkungskräfte im wesentlichen Polarisationskräfte sind, die nach London mit der 6. Potenz der Entfernung abnehmen u. sich additiv aus der Wrkg. der einzelnen Atome zusammensetzen u. daß die D. u. die Verteilung der Atome konstant sind. Die in Wirklichkeit auftretenden Dichteschwankungen werden für die Linienverbreiterung verantwortlich gemacht. Daraus läßt sich mittels statist. Überlegungen die gesamte Intensitätsverteilung innerhalb der Linie, die Verschiebung, Halbwertsbreite u. Unsymmetrie formelmäßig darstellen. Die Resultate werden mit den theoret. auf anderem Wege von Margenau (C. **1932**. II. 1590) abgeleiteten u. mit experimentellen Daten verglichen. Die Abweichungen werden dadurch erklärt, daß noch andere als die Londonschen Polarisationskräfte mitwirken. Der Einfluß des intermolekularen Stark-Effekts auf die Linienform wird qualitativ behandelt. (Z. Physik **79**. 495—510. 3/12. 1932. Rostock, Phys. Inst. d. Univ.) Boris Rosen.

P. K. Kichlu und **B. M. Anand**, *Spektrum der Corona.* Die H_2-Linien 5303,15 u. 6375, die nach Verss. der Vff. in jeder intensiven elektrodenlosen Entladung unter geringem Druck (0,01 mm) auch ohne direkte H_2-Zufuhr stark auftreten (H_2 aus Fett usw.) werden mit den entsprechenden Linien in der Corona identifiziert. (Current. Sci. **1**. 133—34. Nov. 1932.) Boris Rosen.

Ny Tsi-Ze und **Choong Shin-Piaw**, *Die Lichtabsorption des Ozons zwischen 3050 und 3400 Å (Gegend der Banden von Huggins).* Vff. messen die Lichtabsorption von O_3 zwischen 3050 u. 3400 Å u. stellen die Werte des Absorptionskoeff. α mit den zugehörigen Wellenlängen in einer Tabelle zusammen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 309—11. 25/7. 1932.) L. Engel.

Osvald Lundquist, *Das $K\alpha_1\,\alpha_2$-Dublett des Chlors in verschiedenen Verbindungen.* In Fortsetzung zu C. **1932**. II. 3671 u. nach derselben Methode wurde der Einfluß der chem. Bindung auf die Lage des $K\alpha_1\,\alpha_2$-Dubletts des Cl untersucht. Die Wellenlänge des Dubletts in NaCl wurde zu 4718,3; 4721,3, in $NaClO_3$ zu 4716,1; 4719,0, in $NaClO_4$ zu 4715,3; 4718,3 X.-E. festgestellt. (Naturwiss. **20**. 905—06. 10/12. 1932. Lund, Fysiska institutionen.) Boris Rosen.

Weldon G. Brown, *Das Absorptionsspektrum von Jodbromid.* Das Absorptionsspektrum von JBr wurde mit 6,5 m-Gitter im Sichtbaren u. Ultraviolett aufgenommen. Es wird auf die Ähnlichkeit mit dem JCl-Spektrum hingewiesen. Kernschwingungsschemata für 3 Systeme werden angegeben. Die v', v''-Werte konnten durch Best. des Isotopieeffektes festgestellt werden. Die (z. T. nur provisor. bestimmten) Konstanten des Grundniveaus u. der 3 angeregten Terme sind (vgl. nachst. Tabelle). Potentialkurven werden angegeben. Das Zustandekommen der $^1\Sigma$—O^+-Banden wird auf dieselbe Weise gedeutet wie im entsprechenden Fall im JCl, d. h. der obere Zustand entsteht durch Zusammenwirkung des $^3\Pi_{0+}$ mit einem abstoßenden O^+-Term. Es

	ν_d	ω_e	$\omega_e X_e$	D_o
$^1\Sigma$	0	268,4 266,4	0,78 0,77	1,808 ± 0,001
$^3\Pi_1$	12230	140		0,31
$^3\Pi_{o+}$	16240	140		
O^+	16880	60		0,19

wird gezeigt, daß diese Annahme den Charakter des Systems (teils scharfe, teils diffuse Banden) qualitativ erklären kann. Es wird gezeigt, daß für J_2, JBr, JCl, Br_2 die Aufspaltung $^3\Pi_{0+}$—$^3\Pi_1$ ca. $^2/_3$ der mittleren ^2P-Multiplettaufspaltung der Atome ist. Daran knüpfen sich einige Bemerkungen über die gesamte Multiplettaufspaltung der Halogenmoleküle an. (Physic. Rev. [2] **42**. 355—63. 1/11. 1932. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Labor.) Boris Rosen.

I. I. Agarbiceanu, *Über die Absorption der Fluorescenzstrahlung des Jods im Joddampf.* (Vgl. C. **1932**. II. 334. 1416. 3837.) Zwischen einem Fluorescenzgefäß mit J (angeregt mit Hg-Bogen) u. dem Spektrographen wurde ein elektr. heizbares Jodabsorptionsgefäß eingeschaltet. Die Spektra bei 23, 105, 203 u. 270° im Absorptionsgefäß wurden ausphotometriert. Die Abhängigkeit der Intensität der Glieder —2, 1, 2, 3, 4, 6 der Resonanzserie 5461 von der Temp. der Absorptionsschicht wird graph. wiedergegeben. Das Verhältnis der Intensität dieser Linien (als deren Maß die Schwärzung angenommen wurde) bei 270° zu der bei 23° beträgt 0,38; 0,44; 0,38; 0,59; 0,39; 0,26. Es wird gefolgert, daß die Maxwellsche Verteilung allein die beobachtete Änderung nicht erklären kann, u. daß es die Übergangswahrscheinlichkeiten sind, die sich mit der Temp. bzw. mit der Zahl der Zusammenstöße ändert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 947—49. 21/11. 1932.) Boris Rosen.

Oskar Heil, *Messung der Lebensdauer von angeregtem NO_2.* Aus der Druckverbreiterung in den mit 6-*m*-Gitter untersuchten NO_2-Absorptionsbanden bei Drucken bis zu einigen at u. beim Zusatz von CO_2 wird berechnet, daß die Zahl der verbreiternden Stöße der Zahl gaskinet. Stöße gleich ist. Unter Annahme, daß die Zahl der fluorescenzauslöschenden Stöße nicht häufiger ist als die der verbreiternden, wird gefolgert, daß die von Baxter (C. **1931**. I. 24) beobachtete abnorm starke Auslöschung der sichtbaren NO_2-Fluorescenz bei Zusatz verschiedener Gase nicht wie er glaubte, durch große Wirkungsquerschnitte der Moleküle, sondern durch extrem große Lebensdauer bedingt ist. Diese wird gaskinet. zu $1 \cdot 10^{-5}$ sec. berechnet. Mit einer Anordnung nach Stern u. Volmer (Physik. Z. **20** [1919]. 183) (Abbildung eines Drahtnetzes ins Innere des Fluorescenzgefäßes u. Beobachtung des Diffuswerdens des bei kleinen Drucken scharfen Schattens bei Druckerhöhung) konnte dies auch direkt bestätigt werden. (Z. Physik **77**. 563—66. 24/8. 1932. Göttingen, 2. Phys. Inst. d. Univ.) Boris Rosen.

E. Matuyama, *Über die Lebensdauer des metastabilen $^3P_2$-Neonatoms.* Die Lebensdauer der Ne-Atome im Zustand $^3P_2$ ist nach einer phosphoroskop. Methode untersucht worden. Es wird in einem elektrodenlos angeregten Entladungsrohr nach der Anregungsunterbrechung die zeitliche Abnahme der Absorption der Linie $^3P_2 - {}^3D_3$ gemessen. Kurven für Drucke 5,2, 1,2, 0,7 u. 0,25 mm wurden angegeben. Bei 5,2 mm ist die Lebensdauer (definiert als die Zeit bis zur Abklingung der Absorption auf 3% des ursprünglichen Wertes) 0,005 sec. Die Übereinstimmung mit den früheren Messungen von Dorgelo (C. **1926**. I. 303) ist besser als mit denen von Meissner u. Graffunder (C. **1928**. I. 1495). Spuren von H_2 beschleunigen das Abklingen beträchtlich. Bei 216° ist das Abklingen so schnell, daß bei 5,6 mm Hg bereits 0,001 sec nach Unterbrechung der Entladung keine Absorption mehr nachgewiesen werden kann. (Physic. Rev. [2] **42**. 373—78. 1/11. 1932. Sandai, Japan, Univ., Phys. Inst.) Boris Rosen.

Robert S. Mulliken, *Über die Interpretation der Rotationsstruktur der CO_2-Emissionsbanden.* Im Anschluß an eine Arbeit von Schmid (C. **1933**. I. 14) wird das CO_2-Emissionsspektrum diskutiert. Es wird gezeigt, daß der Deutung der Spektren trotz genauer Ausmessung große Schwierigkeiten gegenüberstehen. Wahrscheinlich handelt es sich um ein $^1\Pi - {}^1\Pi$-System, $^1\Sigma \longrightarrow {}^1\Sigma$ ist jedoch nicht ausgeschlossen. Falls der Träger des Systems CO_2^+ ist, so wäre auch $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ denkbar, jedoch wenig wahrscheinlich. Jede dieser Möglichkeiten ist einer Reihe von Einwänden ausgesetzt. Dies hängt zum Teil damit zusammen, daß das kombinierte Verh. von $\varkappa$- u. A-Verdopplung theoret. nicht genügend untersucht ist, u. daß man nicht feststellen kann, ob die von Schmid beobachtete Verdopplung (mit Ausfall jeder 2. Linie des resultierenden Dub-

letts) eine Λ- oder eine $\varkappa$-Verdopplung ist ($\varkappa$ wird als Bezeichnung für die Quantenzahl vorgeschlagen, die mit der Rotation des C-Atoms um die O-C-O-Achse verknüpft ist). Es wird angenommen, daß wegen der schwachen Kopplung der mit $\varkappa$ verbundenen Bewegung mit der Elektronenbewegung vorwiegend $\Delta\varkappa = 0$ vorkommt. Es wird gezeigt, daß die von Smyth (C. **1932**. I. 2429) gegebene Deutung der a- u. c-Banden als ν_1'-Serien wahrscheinlich richtig ist. Auch die Kernschwingungsanalyse ist sehr schwierig u. noch nicht eindeutig. Die isolierten Banden bei 2896 u. 2883 Å, die sicher einem anderen System angehören, werden als ein (O,O)-Bandendublett eines $^2\Pi - {}^2\Pi$-Systems interpretiert mit $B' \approx B''$. (Physic. Rev. [2] **42**. 364—72. 1/11. 1932. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Lab.) Boris Rosen.

Hans Bartels, *Über die Verschiebungen der (PP)-Kombinationen des Natriumbogenspektrums und deren Deutung.* Mit einem in C. **1932**. I. 2291 beschriebenen Na-Vakuumbogen als Lichtquelle wurden die Verschiebungen der (P-P)-Kombinationen gegenüber ihrer berechneten Lage untersucht. Die in der grünen Aureole angeregten (P-P)-Linien vom 6. bis zum 18. Glied wurden mit einem 3-Prismenspektrographen aufgenommen u. neu vermessen. Bei der Ausmessung wurde die nach der Methode von Samburski (C. **1931**. II. 959) berechnete Intensitätsverteilung innerhalb des nicht voll aufgelösten $2\,{}^2P_{1/2},\,{}^1/_2 - m\,{}^2P_{1/2},\,{}^1/_2$-Quadrupletts berücksichtigt. Es wird gezeigt, daß die der Berechnung zugrundeliegende Woodsche Messung der Na-Hauptserie beträchtliche Fehler aufweist. Diese werden unter Voraussetzung der Gültigkeit der Rydberg-Ritzschen Serienformel eliminiert. Nach entsprechender Korrektion konnte gezeigt werden, daß die Verschiebungen, als Funktion der Termlaufzahl aufgetragen, auf glatten Kurven liegen, die mit der 3. Potenz der Laufzahl steigen. Die Verschiebung wächst mit steigender Stromstärke. Es wird gezeigt, daß die Richtung u. Größe des Effektes sowohl wie die Abhängigkeit von der Stromstärke qualitativ erklärt werden kann, wenn man die Annahme macht, daß es sich dabei um einen durch das ungeordnete innere Feld hervorgerufenen quadrat. Stark-Effekt handelt. Der Zusammenhang zwischen Feldverteilung in einem solchen Feld u. der Linienform wird sowohl für n., wie für erzwungene Übergänge diskutiert. Es wird gezeigt, daß der Gang der Verschiebung längs einer Serie ident. mit dem Gang des quadrat. Stark-Effektes ist. Es folgt, daß die quadrat. Stark-Effekte bei den höheren Termen wesentlich langsamer ansteigen, als es nach den bei niedrigen Termen bewährten Formeln zu erwarten wäre (vgl. Kirkwood, C. **1932**. II. 2148). Es wird darauf hingewiesen, daß eine Andeutung in dieser Richtung auch bei der Messung des Stark-Effektes in definierten Feldern vorliegt. (Z. Physik **79**. 345—69. 26/11. 1932. Danzig, Techn. Hochschule.) Boris Rosen.

J. Janin, *Funkenspektra des Rubidiums im weiten Ultraviolett.* Das Rb-Spektrum wurde in elektrodenloser Entladung angeregt u. im Gebiet 2381—2143 ausgemessen (Genauigkeit ca. 0,03 Å). Aus der Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen wurde die Ionisationsstufe der Linien bestimmt. Ca. 100 Linien von Rb II, III u. IV sind mit relativer Intensität angegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1010—12. 28/11. 1932.) Boris Rosen.

Chandrasekhar Ghosh, *Das Bandenspektrum des Chromoxyds.* (Vgl. Fergusson C. **1932**. II. 1890.) Die CrO-Banden wurden in einem Bogen in Luft zwischen Kohleelektroden mit Cr-Salz (3 Amp. 220 V) angeregt. Die Banden zwischen 7100 u. 4700 Å wurden in der 1. u. 2. Ordnung eines 2-m-Konkavgitters (Dispersion 9 u. 4,5 Å/mm) u. in der 1. Ordnung eines 4,5-m-Gitters (Dispersion 3,58 Å/mm) aufgenommen. Für die äußersten der 6 Bandenköpfe ergibt sich die Formel:
$\nu = 16\,594{,}7 + 750{,}7\,(v' + {}^1/_2) - 8{,}9\,(v' + {}^1/_2)^2 - 898{,}8\,(v'' + {}^1/_2) - 6{,}5\,(v'' + {}^1/_2)^2$.
$D_e'' = 3{,}83$, $D_0'' = 3{,}78$ Volt. Es wird vermutet, daß das System einem Übergang zwischen Triplettzuständen entspricht, eine Rotationsanalyse ist noch nicht möglich. (Z. Physik **78**. 521—26. 12/10. 1932. Calcutta, Univ., College of Science, Applied Physics Lab.) Boris Rosen.

K. Murakawa, *Bemerkung zu der Arbeit von H. Schüler und E. G. Jones: Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II.* Die Bemerkungen beziehen sich auf die C. **1932**. II. 1596 referierte Arbeit (vgl. nachst. Ref.). (Z. Physik **77**. 699—700. 24/8. 1932. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) Boris Rosen.

H. Schüler und **E. G. Jones**, *Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung Herrn Murakawas.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß entgegen der Behauptung von Murakawa seine Angaben die früheren Ergebnisse der Vff. in wesentlichen Punkten

bestätigen. (Z. Physik **77**. 701—02. 24/8. 1932. Potsdam, Einstein-Inst., Astrophys. Observ.) Boris Rosen.

Leonard Sosnowski, *Über die Polarisation der Fluorescenzbanden im Cadmiumdampf.* Die Polarisation der Cd-Fluorescenzstrahlung senkrecht zum erregenden Strahl wurde mit Wollaston-Prisma u. Savart-Platte untersucht. Lichtquelle Cd-, Zn-, Al-Funken. Die Van der Lingenschen Banden zwischen 2260 u. 3050 Å sind teilweise polarisiert. Der Polarisationsgrad bei Anregung mit Cd-Funken beträgt 11% für den Fall, daß das erregende Licht senkrecht zur Beobachtungsrichtung polarisiert ist, u. $5^1/_2$% für den Fall der Anregung mit unpolarisiertem Licht. Zwischen 560 u. 800° (bei 40 bzw. 100 mm Druck) wurde keine Änderung des Polarisationsgrades festgestellt, obwohl bei diesen Bedingungen das angeregte Molekül während seiner Lebensdauer vielen Stößen ausgesetzt ist. Die sichtbare Fluorescenz zeigt keine Polarisation. Die reemittierten Linien (vgl. Kapúscinski, C. **1932**. I. 352) sind nicht stärker polarisiert als die benachbarten Banden, so daß ihre Emission eine gemeinsame Ursache haben muß, u. das Auftreten der Linien sicher nicht auf Streuung beruht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 224—26. 18/7. 1932.) Boris Rosen.

Walter Albertson, *Bemerkungen über das Termsystem von Ir I.* Die wichtigsten Resultate einer provisor. Analyse des Ir I-Spektrums werden kurz mitgeteilt. Die J-Werte von ca. 100 Termen konnten festgestellt werden. Fast alle starken Linien im Gebiet 8426—2200 Å konnten identifiziert werden. Die beiden tiefsten Terme sind wahrscheinlich $^4F_{4^1/_2}$-Terme (vgl. Meggers u. Laporte, C. **1927**. I. 238). Neue Messungen im Gebiet 4500—1900 Å u. Zeeman-Untersuchung der stärksten Linien werden angekündigt. (Physic. Rev. [2] **42**. 443—45. 1/11. 1932. Cambridge, Massach., Inst. of Technology.) Boris Rosen.

R. Pohlman, *Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Gebiet ihrer anomalen spezifischen Wärme.* Es werden die Absorptionsspektra von NH_4Br, NH_4Cl, NH_4NO_3 u. $(NH_4)_2SO_4$ von 2,8—9,5 μ bei Zimmertemp. u. bei —80° aufgenommen, mit dem Ziele, die von Hettner u. Simon (C. **1929**. I. 354) u. von Wilberg (C. **1931**. I. 18) festgestellte Unstetigkeit der Durchlässigkeit im Umlagerungsgebiet näher zu untersuchen. Die Apparatur ist mit einigen Verbesserungen dieselbe wie in den zitierten Arbeiten. Die Herst. der Krystallschichten durch Sublimation im Vakuum wird ausführlich beschrieben. Die Schichten u. ihre Änderung mit der Temp. werden mkr. untersucht. Die Schichtdicke wird so gewählt (durch Regulieren der Sublimationsgeschwindigkeit), daß die Änderung des Extinktionskoeff. eine maximale Änderung der prozentualen Durchlässigkeit bewirkt. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Temp. wurde bei der Wellenlänge gemessen, bei der der Temp.-Einfluß am größten ist. In allen Salzen ist die für die NH_4-Gruppe typ. Unstetigkeit beim Umlagerungspunkt festgestellt worden, bei $(NH_4)_2SO_4$ konnte auch die dem SO_4-Radikal entsprechende Unstetigkeit nachgewiesen werden. Der sehr wesentliche Einfluß des Anions auf die Größe u. sogar auf die Richtung des Effektes wird am Beispiel des Bromids u. Chlorids festgestellt. Bei größerer Auflösung wurde eine Feinstruktur der Banden beobachtet, die der Rotation der NH_4-Gruppe zugeschrieben wurde. Das Trägheitsmoment berechnet sich zu $3{,}89 \cdot 10^{-40}$ g·cm², der N-H-Abstand (im Tetraedermodell, mit N im Schwerpunkt) zu $0{,}94 \cdot 10^{-8}$ cm. Die den NH_4-Gruppen zugeordneten Banden konnten durch Auffinden der Bande 5,68 μ beim Nitrat u. der Bande 3,5 μ beim Bromid u. Nitrat vervollständigt werden. (Z. Physik **79**. 394—420. 26/11. 1932. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.) Boris Rosen.

F. I. G. Rawlins und **C. P. Snow**, *Das Absorptionsspektrum von wasserfreiem Eisenchlorid.* Die von Wooster (vgl. C. **1933**. I. 1082) hergestellten Krystalle von $FeCl_3$ wurden mit einem Mikrospektrographen im sichtbaren Gebiet untersucht. Außer der bei etwa 5000 Å einsetzenden allgemeinen Absorption wurde eine scharfe, 50—100 Å breite Absorptionsbande bei 6200 Å beobachtet. Dies ist der erste Fall, wo bei anderen Elementen als den seltenen Erden eine diskontinuierliche Absorption definitiv einem Übergang in Ionen zuzuschreiben ist. Man muß den Übergang ^4X—^2Y im $Fe^{\cdots}$-Ion annehmen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 41. Juli 1932. Cambridge.) Skaliks.

H. J. Henning, *Berichtigung zu der Arbeit*: „*Die Absorptionsspektren von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasserdampf im Gebiet von 600-900 Å.*“ Berichtigung einiger Druck- u. Schreibfehler in der C. **1932**. II. 1593 referierten Arbeit. (Ann. Physik [5] **14**. 856. 14/9. 1932.) Kutzelnigg.

A. P. Mathur, *Einige Untersuchungen im Ultrarot.* Es wird ein selbstregistrierendes Spektrometer mit 2 Steinsalzprismen (30°) beschrieben. Als Beispiel werden die Absorptionsspektra von C_6H_6 u. $C_6H_5NO_2$ untersucht. (Current Sci. **1**. 131—33. Nov. 1932. Bombay.) Boris Rosen.

Radu Titeica, *Über die Schwingungsspektren einiger mehratomiger Moleküle.* Vf. mißt die Ultrarotabsorptionsspektren von *Formaldehyd-* u. *Aceton*-Dampf, das erstere nur bis zu 6,2 μ. Bei Formaldehyd findet er Absorption bei 1,47, 3,37, 4,78 u. 5,70 μ, bei Aceton bei 2,35, 3,42, 4,71, 5,83, 6,97, 7,20, 8,19, 9,09, 10,10, 11,07 u. 12,80 μ. Das Schema der 6 Grundschwingungen des Formaldehyds, das Vf. aufstellt, unterscheidet sich von dem von Mecke gegebenen nur in der Schwingungszahl ν_3 [bei Mecke $\delta(\sigma)$], für die er 520 an Stelle von 1040 cm^{-1} annimmt. Obwohl 1039 eine Raman-Frequenz ist, nimmt Vf. die Hälfte als Grundschwingung an, weil 526 cm^{-1} im Spektrum des Acetons mit hoher Intensität vorkommt u. offenbar der gleichen Schwingungsart zuzuschreiben ist. Die gemessenen Acetonbanden werden Kombinationen der 10 Grundfrequenzen zugeordnet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 307—09. 25/7. 1932.) L. Engel.

W. Lochte-Holtgreven und **E. Eastwood**, *Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens.* Die Messungen des Vf. (C. **1932**. II. 2926) u. die von Hedfeld u. Lueg (C. **1932**. II. 3202) werden benutzt, um unter Berücksichtigung der relativen Intensität der Banden eine Anordnung der Acetylenbanden durchzuführen, die sich von Hedfeld u. Lueg in folgendem unterscheidet: die Bande bei 1,54 μ wird als $\nu_a + \nu_1$ (statt $2\,\nu_a$), bei 1,0165 als $\nu_a + 2\,\nu_1$ (statt $3\,\nu_a$), bei 0,8483 als $\nu_a + 3\,\nu_1$ (statt $4\,\nu_a - \delta_a$), bei 0,7886 als $3\,\nu_a + \nu_1$ (statt $4\,\nu_a$), bei 0,6408 als $3\,\nu_a + 2\,\nu_1$ (statt $5\,\nu_a$) u. bei 0,5425 als $3\,\nu_a + 3\,\nu_1$ (statt $6\,\nu_a$) gedeutet. Für die Kombination $n\,\nu_a + m\,\nu_1$ wird die Formel $\nu = 3308{,}4\,n - 31{,}6\,n^2 + 3285\,m - 56\,m^2 - 65{,}6\,n\,m$ angegeben. Die neue Einordnung steht in Übereinstimmung mit den theoret. Überlegungen von Dennison. Die einzige Abweichung — das Auftreten der sehr schwachen Bande $2\,\nu_a + 2\,\nu_2$ bei 0,96 μ — wird dadurch erklärt, daß die der Theorie zugrundeliegende Voraussetzung der Linearität des Moleküls u. der Symmetrie der Potentialfunktion nur in erster Annäherung gilt. Die auch von Hedfeld u. Lueg in jeder Bande beobachtete schwache Linie in der Nähe des Ursprungs wird als kurzer *Q*-Zweig gedeutet. Sein Auftreten in einem $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang wird dadurch erklärt, daß die Banden eigentlich eine Überlagerung von Banden der n. u. der im ersten angeregten Zustand der Querschwingung sich befindenden Molekülen darstellen. Bei den letzteren gibt es einen Drehimpuls um die Kernverbindungslinie u. damit auch einen *Q*-Zweig. Da bei diesen angeregten Molekülen eine Λ-Verdopplung auftritt, so ist bei ihnen kein Intensitätswechsel zu beobachten, u. der gesamte Intensitätswechsel muß kleiner als 1 : 3 sein. Dies entspricht dem experimentell von Childs u. Mecke (C. **1930**. II. 3372) bei der Bande $\lambda = 0{,}7886\,\mu$ gefundenen Wert 1 : 2,7. (Z. Physik **79**. 450—54. 2/12. 1932. Manchester, Univ., Phys. Lab.) Boris Rosen.

W. Kluge, *Der heutige Stand unserer Kenntnisse über den äußeren lichtelektrischen Effekt.* (Kinotechn. **14**. 423—28. 20/12. 1932.) Skaliks.

G. Athanasiu, *Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit galvanischer Elemente mit Elektroden aus mit Kupferoxydul bedecktem Kupfer.* (Vgl. C. **1924**. I. 1322.) Vf. untersucht die EK., welche auftritt, wenn bei galvan. Zellen mit Cu/Cu_2O-Elektroden u. $CuSO_4$-, KCl-, KNO_3-Elektrolyten die eine Elektrode belichtet wird, bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge. Die Lichtempfindlichkeit beginnt bei 6500 Å, durchläuft ein Maximum, das bei reinen Oxydulschichten in der Gegend 4600 . . . 4800 Å liegt, u. vermindert sich nach dem äußersten Violett zu. Wird der Elektrolyt alkal. gemacht, so steigt die EK.; eine spektrale Verschiebung findet nicht statt. Bei Cu_2O-Schichten, welche auf chem. Wege nach Garrison (vgl. C. **1924**. I. 14) oder therm. im elektr. Ofen hergestellt sind, wird der Effekt infolge der Anwesenheit von CuO wesentlich komplizierter. Dieses gibt nämlich bei Belichtung eine EK. der entgegengesetzten Richtung u. ist auch über 6500 Å noch empfindlich; das Maximum liegt bei 4046 Å. In diesen Fällen wird der wahre Empfindlichkeitsverlauf der Cu_2O-Schichten durch Vergleich mit den für reines CuO u. reines Cu_2O einzeln charakterist. Kurven aus der experimentell gefundenen Kurve erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 767—69. 7/11. 1932.) Etzrodt.

Norman R. Campbell, *Neue Verbesserungen an photoelektrischen Zellen.* Kurze Übersicht. (J. sci. Instruments **9**. 369—73. Dez. 1932.) Skaliks.

[russ.] G.A. Gamow, Struktur des Atomkerns u. Radioaktivität. Moskau-Leningrad: Techn. Theoret. Verlag 1932. (146 S.) Rbl. 3.—.

Pascual Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig: Vieweg 1933. (X, 110 S.) 8° = Die Wissenschaft. Bd. 87. nn. M. 6.80; geb. nn. M. 8.20.

Deodata Krüger, Radio-Chemie. Berlin: Junk 1932. (S. 244—255.) gr. 8°. nn. M. 1.50. Aus: Tabulae biologicae periodicae. Bd. 2.

Louis Leprince-Ringuet, Exposés de physique atomique expérimentale. T. I. Les transmutations artificielles. Paris: Hermann et Cie. 1932. Br.: 15 fr.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Hugh M. Smallwood, *Zur Anwendung der Dipolmomentdaten.* Vf. untersucht theoret. den Einfluß der gewöhnlich vernachlässigten Atompolarisation P_A auf die Genauigkeit der Dipolwerte, den Einfluß des Lösungsm. u. drittens die Gültigkeit der Anwendung von charakterist. Gruppenmomenten. — Aus der Dispersionsgleichung für CO_2 nach O. Fuchs (C. **1928**. I. 1497) ergibt sich eine Biegungspolarisation von 0,30 ccm u. eine Dehnungspolarisation von 0,36 ccm, deren erstere einer unabhängigen Orientierung der beiden Gruppenmomente im Mol. entspricht; aus der Konstante der Fuchsschen Gleichung ergibt sich das C—O-Moment zu 1,17, also kleiner als gewöhnlich angenommen wird, offenbar infolge Induktionswrkg. Eine ähnliche Rechnung wie beim CO_2 läßt sich theoret. auch auf andere Moll. anwenden, führt aber immer nur zu kleinen Polarisationen, vor allem wegen der Unkenntnis der Kraftkonstanten der Biegung u. der Dehnungspolarisation. Qualitativ ergibt sich jedoch, daß die Atompolarisation mit Zahl u. Größe der Gruppenmomente im Mol. wächst u. daß letztere um so mehr zur Polarisation beitragen, je besser sie sich gegeneinander biegen können, je entfernter sie also voneinander sind. — Einflüsse des Lösungsm. auf das Dipolmoment sind selten beobachtet worden. Während HCl-Gas das Moment 1,03 hat, fand Fairbrother (C. **1932**. I. 1879) in Lsg. 1,3. Äthylenchlorid hat nach L. Meyer (C. **1930**. II. 1342) in Bzl. das Moment 1,83, in Cyclohexan 1,26—1,42 (— 75 bzw. + 40°). Für ähnliche Beobachtungen am Äthylenbromid vgl. Smyth u. Kamerling, C. **1931**. II. 1986, die den Effekt auf allmähliche Änderung der relativen Stellung der CH_2X-Gruppen zurückführten. Beim n-Butylalkohol ergibt sich aus den Daten von Smyth u. Strops (C. **1930**. I. 1102), daß das Moment in Bzl. 1,74 beträgt, in Heptan bei 10° 1,29, bei 70° 1,65, während es im Dampf nach Miles (C. **1930**. I. 16) 1,66 ist. Eine theoret. Behandlung erscheint wegen der Unkenntnis der Eigg. des fl. Zustandes schwierig, qualitativ läßt sich voraussehen, daß eine Wechselwrkg. zwischen Lösungsm. u. gel. Stoff in einem mit sinkender Temp. steigenden Beitrag zur Polarisation bestehen würde: P_A erhält man zu niedrig, μ zu hoch. Auf diese Weise glaubt Vf. auch die Angaben von Smyth u. Dornte (C. **1931**. II. 18) über phenylierte Äthylene u. Acetylene erklären zu können, die (außer dem Styrol) alle ein mit steigender Temp. fallendes Moment zeigen, u. zwar ein um so größeres, je symmetrischer der KW-stoff ist. Die Annahme, Tolan verdanke sein Moment einer Umlagerung in $(C_6H_5)_2C{=}C<$ wird abgelehnt. Weniger wahrscheinlich ist folgende, an sich mögliche Deutung für das Sinken eines Moments mit der Temp., die am Beispiel des CO_2-Moleküls gegeben wird. Ein Feld stört die harmon. u. daher zur Gleichgewichtslage symm. Bewegung, derzufolge ohne Feld das mittlere Mol.-Moment für jeden Biegungsschwingungszustand 0 ist. Es tritt ein induziertes Moment auf, das an sich temperaturunabhängig ist, aber sofort temperaturabhängig wird, wenn die Biegungsamplitude zu groß ist, als daß die Bewegung noch länger harmon. sein könnte. — Die Schwierigkeit einer Abschätzung der Gruppenmomente liegt darin, daß man das einzelne Moment gar nicht kennt, sondern nur seinen Unterschied gegenüber dem C—H-Moment, das selbst nicht bestimmbar ist u. nach dem Vorgang von Eucken u. Meyer (C. **1929**. II. 1898) gewöhnlich zu 0 angesetzt wird. Vf. extrapoliert es zu 0,5—0,6 aus der Reihe HF—OH—NH—CH, wobei HF seinerseits aus HJ—HBr—HCl—HF extrapoliert wird (2,0) u. die OH- u. NH-Momente aus denen von H_2O u. NH_3 unter der Annahme geschätzt werden, daß diese die Vektorsumme von zwei bzw. drei aufeinander senkrechten OH- bzw. NH-Momenten darstellen. Aus chem. Gründen dürfte das Vorzeichen des CH-Momentes entgegengesetzt sein dem des C-Halogenmoments, danach sind die üblichen Werte für Gruppenmomente 0,5 zu hoch angesetzt, was aber für Bzl.-Derivv. u. tetraedersymm. Moll. bedeutungslos ist u. sich bei der Berechnung der Induktionswrkg. überraschenderweise auch nicht äußert (Smallwood u. Herzfeld, C. **1930**. II. 1042, erhielten trotz Benutzung der „scheinbaren Momente" befriedigende Resultate.) Während nach Tiganik (C. **1931**. II. 1987) sich die Momente vieler disubstituierter Benzole nur bei

Berücksichtigung wechselseitiger Induktion berechnen lassen, entsprechen die der Chlor- u. Nitrotoluole der n. vektoriellen Addition. Diese geringe Wechselwrkg. erklärt Vf. so, daß das Moment des Methyls sich nicht auf der C—C_{Kern}-Bindung, sondern auf der CH-Bindung, also ziemlich entfernt von dem anderen Dipol des Mol. befindet. Daß es KW-stoffe mit kleinem Dipolmoment gibt, führt Vf. nicht auf das Vorhandensein von Gruppenmomenten, sondern auf Induktionswrkgg. zweiter Ordnung zurück (induzierende Wrkg. der CH- auf die CC-Bindung). — Nach Pauling (unveröffentlicht) kann man den Ionencharakter einer Bindung dadurch bestimmen, daß man die Differenz Δ der gemessenen Bindungswärme der Bindung $A\,B$ u. der aus der Gleichung $A\,B = {}^1/_2\,(A\,A + B\,B)$ sich ergebenden theoretischen feststellt. Stark (schwach) polare Bindungen haben großes (kleines) Δ. Die Quadratwurzeln von Δ sind additiv. Diese $\Delta^{1}/_{2}$ scheinen in engem Zusammenhang mit den Gruppenmomenten der aus dem betreffenden Atom u. H gebildeten Bindung zu stehen: H $\Delta^{1}/_{2}$ 0,00 ($\mu = 0{,}00$), P 0,10 (0,3), J 0,40 (0,38), S 0,43 (0,7), C 0,55 (0,5), Br 0,75 (0,78), Cl 0,84 (1,03), N 0,95 (0,9), O 1,40 (1,3), F 2,00 (2,0). Dabei sind die HF- u. CH-Momente, ebenso die von OH, NH, SH, PH nach dem obigen Verf. bestimmt. Die gute Übereinstimmung (außer beim Schwefel) sieht Vf. als Bestätigung seines CH-Moments an. Wegen der Additivität von $\Delta^{1}/_{2}$ sollten die Differenzen in dieser „Elektronegativitätsskala" die verschiedenen charakterist. Momente liefern. Das ist jedoch nur qualitativ richtig — anders als bei der Bindung an H-; das CJ-Moment sollte nach obigem sogar dem der anderen C-Halogenbindungen entgegengesetzt gerichtet sein, was sehr unwahrscheinlich ist. (Z. physik. Chem. Abt. B. **19**. 242—54. Nov. 1932. Harvard-Univ., Dep. of Chem.) Bergmann.

C. P. Smyth und **C. S. Hitchcock**, *Dipolrotation in krystallisierten Substanzen.* Pauling hat bekanntlich gezeigt, daß die Moll. H_2, O_2, N_2, CO, CH_4 u. die Halogenwasserstoffe unterhalb des F. bis zu einem gewissen Übergangspunkt rotieren — die Konsequenzen dieser Auffassung sind von Cone, Denison u. Kemp (C. **1931**. II. 18) experimentell bewiesen worden. — Dasselbe ergab sich aus Messungen der spez. Wärme für die NH_4-Ionen in den Ammoniumhalogeniden u. aus röntgenograph. Gründen für die NH_3-Moll. im $NiCl_2 \cdot 6\,NH_3$, für die W.-Moll. im Alaun u. für die aliphat. Ketten in den Monoalkylammoniumhaloiden. Rotation im festen Zustand ist theoret. nur denkbar bei kleinen Trägheitsmomenten u. kleinen inneren Feldern, die im Falle eines Dipolmol. oder einer Dipolgruppe mit Hilfe der DE. untersucht werden können. Da die scheinbare Leitfähigkeit ein Maß für die anormale Dispersion ist, wurde auch sie gemessen (außer der DE.) u. zwar bei Frequenzen von 300—60 000. Als Objekte dienten Nitrobenzol, Äthylenchlorid, Anilin, Phenol, Eis, Bzl., Dimethylsulfat u. Diäthylsulfat im festen Zustand, zum Teil auch im fl. nahe beim F. (Apparatur u. Zahlen im Original). — Beim Nitrobenzol steigt die DE. mit sinkender Temp. kontinuierlich bis zum Erstarren, wo sie scharf abfällt. Anzeichen für eine plötzlich verstärkte Aggregatbldg. in der Umgebung des E. sind nicht vorhanden. Bei weiter sinkender Temp. nimmt die DE. ganz langsam noch weiter ab, was bei allen untersuchten Substanzen beobachtet wurde. Der Effekt von Wolfke u. Mazur (C. **1932**. II. 9) wurde nicht beobachtet. Deren DE.-Werte stimmen oberhalb 9,5° gut mit denen der Vff. überein. Es ist aber unmöglich, daß festes Nitrobenzol eine so hohe DE. hat, wie Wolfke u. Mazur sie angaben. Die von ihnen mitgeteilte Änderung des Energieinhaltes um 0,14 cal/g, die beim Übergang der einen fl. Modifikation in die andere bei 9,5° stattfinden soll, läßt berechnen, daß eine Verunreinigung vom Molenbruch 0,000 43 genügen würde, um den Umwandlungspunkt von 9,5 bis zum F. zu erniedrigen, unterhalb dessen er nicht auftreten würde. Dieselbe Verunreinigung würde den F. um 0,024° erniedrigen; in der Tat geben die genannten Autoren einen recht niedrigen F. an. Mit einer DE. von 3,1 u. einer D. von 1,2229 für das feste Nitrobenzol ergibt sich die Polarisation P zu 42,1, woraus durch Subtraktion der Mol.-Refr. 31,6 die Atompolarisation P_A 10,5 erhalten wird. Der Wert dürfte zu hoch sein. Ob die NO_2-Gruppe um ihre Bindung an den Kern rotiert, läßt sich nicht sagen; die Moll. als Ganzes liegen im Krystall sicher fest. — Festes Äthylenchlorid verhält sich wie Nitrobenzol. Mit der zu 1,44 bestimmten D. beim F. ergibt sich P zu 23,8, P_A zu 3.0. Das äußere Feld bewirkt keine Rotation des Mol. als Ganzen, aber auch keine solche der Mol.-Hälften gegeneinander. — Auch Anilin ähnelt dem Nitrobenzol u. zeigt um den F. keine Anomalien. Aus der Tatsache, daß noch bei —70° die Abnahme der DE. mit sinkender Temp. deutlich ist, obwohl die Frequenzabhängigkeit verschwunden ist, könnte man schließen, daß die NH_2-Gruppe durch Drehung eine partielle Dipolorientierung

bewirkt, die einen Beitrag zum Moment liefern würde. Diese Orientierung sollte aber mit steigender Frequenz abnehmen, was sie nicht tut. Die gezogene Schlußfolgerung ist also unhaltbar. — Die beim Phenol zu beobachtende anomale Dispersion dicht unterhalb des F. ist auf einen geringen Wassergeh. zurückzuführen. Anzeichen für eine Rotation des O—H-Dipols sind nicht vorhanden, trotzdem das Trägheitsmoment des OH um die C—O-Bindung klein ist. — Eis verhält sich wie eine viscose Fl. Bei —70° trägt der Dipol nichts mehr zur DE. bei, selbst bei niedrigen Frequenzen. Der Effekt von Verunreinigungen wird an einem Eis aus einer 0,0002-molaren KCl-Lsg. untersucht. Es zeigt sich hier u. ganz allgemein, daß sehr kleine Mengen von Verunreinigungen auf die DE. einen beträchtlichen Einfluß haben können. — Mit Bzl. gesätt. W. zeigt bei 0° DE. u. Leitfähigkeit von reinem Eis. Bzl. wirkt nicht nur wegen der geringen eingeführten Menge so schwach, sondern vor allem deswegen, weil dem W. mit ihm keine Ionen oder Dipole zugesetzt werden. Umgekehrt zeigt Bzl., das in reinem Zustand keine Frequenzabhängigkeit der DE. (fl. u. fest) u. keine meßbare Leitfähigkeit besitzt, nach dem Sättigen mit W. eine höhere DE., Leitfähigkeit $2 \cdot 10^{-10}$ u. die erwartete Frequenzabhängigkeit besonders dicht unter dem F. — Beim Dimethylsulfat sind Anzeichen für einen Übergangspunkt bei —70° vorhanden, wo aus einem Zustand mit kleiner ein solcher mit großer DE. wird; letztere sinkt beim Stehen wieder ab. Da die hohe DE. natürlich durch Dipolrotation bedingt ist, kann man annehmen, daß am Übergangspunkt eine Lockerung der Struktur eintritt, die die Dipolorientierung erleichtert. Der scharfe Abfall der DE. beim F. u. das Fehlen einer deutlich anomalen Dispersion zeigt, daß nicht ganze Moll. rotieren. Es ist anzunehmen, daß die Methoxylgruppen im Dimethylsulfat um die S—O-Bindungen als Achsen rotieren, wo das Trägheitsmoment sehr klein ist. Im festen Anisol u. Hydrochinondimethyläther findet allerdings keine Rotation statt. Beim Diäthylsulfat ist dieser Effekt gleichfalls nicht vorhanden, wohl weil die OC_2H_5-Gruppen infolge des größeren Trägheitsmoments u. der größeren räumlichen Ausdehnung nicht frei beweglich sind. Mit der einen Ausnahme des Dimethylsulfats wurde also in den untersuchten Substanzen keine Rotation im festen Zustand gefunden. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4631—47. Dez. 1932. Princeton. New Jersey, Univ., Frick Chemical Laboratory.) Bergmann.

John William Smith, *Dipolmoment und Molekülstruktur.* III. *Die Oxychloride des Schwefels.* (II. vgl. C. **1932**. II. 978.) Thionylchlorid u. Sulfurylchlorid sollten relativ hohe Dipolmomente u. relativ hohe Atompolarisationen haben, da sie semipolare Doppelbindungen besitzen. Die Messungen wurden in Bzl. ausgeführt — bei Verwendung von absol. trockenen Materialien wurden die Silberbelegungen des Kondensators nicht angegriffen. Thionylchlorid: Aus der Temp.-Abhängigkeit der Gesamtpolarisation P (25 u. 45°) ergibt sich der temperaturunabhängige Teil von P ($= A + B/T$) zu $A = 34{,}2$ ccm, B zu 11850, daraus $\mu = 1{,}38 \cdot 10^{-18}$. Da $A = P_E + P_A$ (Elektronen- u. Atompolarisation) ist u. P_E bei 15° an der grünen Hg-Linie 5461 zu 22,2 bestimmt wurde, was dem berechneten Wert 21,0 ccm der Mol.-Refr. befriedigend nahekommt u. auch mit den Werten von Nasini (Atti R. Accad. naz. Lincei [Roma], Rend. **1** [1885]. 76) gut übereinstimmt, bleibt für die Atompolarisation 13,2 ccm. Wenn man die Orientierungspolarisation P_0 einfach in der üblichen Weise als Differenz von P u. P_E ansetzt, erhält man für das Dipolmoment von Thionylchlorid 1,58. — *Sulfurylchlorid*: $B = 16584$, $\mu = 1{,}64 \cdot 10^{-18}$. Die Mol.-Refr. wurde zu 22,25 ccm gefunden; auf Grund des vorliegenden Wertes 21,41 wurde jedoch durch Extrapolation nach der Cauchyschen Formel die Zahl 20,74 ccm berechnet u. verwendet. Aus $P_0 = 55{,}6$ (bei 25°) u. $P = 94{,}3$ ergibt sich $P_E + P_A = 38{,}8$, $P_A = 18{,}1$. Ohne Berücksichtigung von P_A würde das Dipolmoment sich zu 1,86 ergeben. — Da sich aus den Daten von Lowry u. Jessop (C. **1930**. I. 806) für Schwefeldichlorid SCl_2 das Dipolmoment zu ca. $0{,}56 \cdot 10^{-18}$ berechnen läßt (Lösungsm.: Chlor), zeigt sich, daß der Gang der Momente in der Reihe SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 ähnlich ist wie der in der Reihe Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd, Diphenylsulfon (1,565, 4,17, 5,05; de Vries u. Rodebush, C. **1931**. II. 1988). In der ersteren Reihe neutralisieren offenbar die (negativen) Halogenatome das Moment, das durch die semipolare Doppelbindung hervorgerufen wird; in der zweiten Reihe hingegen dürften die Bindungsdubletts in der $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$>S-Gruppierung mit dem negativen Ende zum S-Atom liegen: das S⁼O-Moment wird noch vergrößert. Außerdem wird durch die positive Ladung des Schwefelatoms jedes Phenyl polarisiert, was weiterhin das Molekülmoment erhöht. Dieser Effekt wird natürlich in der SO_2-Gruppierung noch wesentlich verstärkt, weshalb die Differenz der Momente Sulfon—Sulfoxyd viel

größer ist als die SO_2Cl_2—$SOCl_2$. Schließlich ist noch möglich, daß nicht nur in den Chloriden der Cl—S—Cl-Winkel kleiner ist als der C_6H_5—S—C_6H_5-Winkel in den organ. Verbb., sondern daß auch in ersterem Falle der O—S—O-Winkel größer ist als im zweiten. — Eine ähnlich hohe Atompolarisation wie für $SOCl_2$ u. SO_2Cl_2 ist von Smyth (C. **1929**. II. 1265) auch für Dimethylsulfat gefunden worden; ebenso hat Nitrobenzol $P_A = 8$ ccm. Aus der Tatsache, daß SO_2 nur $P_A = 0{,}9$ ccm hat, folgert Vf., daß es keine echten semipolaren Bindungen hat. Nicht ausgeschlossen erscheint vorläufig, daß die großen Unterschiede zwischen A in der Gleichung $P = A + B/T$ u. zwischen der berechneten Mol.-Refr. nicht durch hohe Atompolarisation, sondern durch eine Temp.-Abhängigkeit des Moments bedingt sind. Das zu entscheiden, müßten die P von $SOCl_2$ u. SO_2Cl_2 im festen Zustand gemessen werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **138**. 154—61. 1/10. 1932. London, Univ. Coll., Sir William Ramsay Laboratories.) Bergmann.

André Chrétien und **Pierre Laurent**, *Physikochemische Analysenmethode in organischer Lösung durch Messung der Dielektrizitätskonstanten.* Mit der C. **1931**. II. 1285 beschriebenen Methode wird die DE. von benzol. oder äth. Lsgg., die zwei verschiedene organ. Verbb. in verschiedenem Mischungsverhältnis enthalten, gemessen. Bei einem molekularen Verhältnis 1 : 1 der Komponenten zeigen folgende Stoffe ein Maximum der DE., das sich als Schnittpunkt zweier gerader Kurvenäste darstellt: *Phenol-Chinolin*, Phenol-*Pyridin*, *β-Naphthol*-Pyridin, *Pyrrol*-Pyridin, *α-Dinitrophenol-Anilin*, *o-Nitrophenol-Dimethylanilin* u. o-Nitrophenol-*Phenylhydrazin*. Ein Maximum bei einem Verhältnis von 1 : 2 zeigen die Kombinationen: *Pyrocatechin*-Pyridin, *Dimethylglyoxim*-Pyridin u. *Phloroglucin*-Pyridin. Dieses Paar gibt auch eine Mol.-Verb. im Verhältnis 1 : 3. Bei α-Dinitrophenol-*Phenazin* u. bei o-Nitrophenol-*Benzidin* bilden sich Mol.-Verbb. im Verhältnis 2 : 1 u. 1 : 1. — Bei o-Nitrophenol-Anilin ändert sich DE. geradlinig mit der Zus. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 792—94. 7/11. 1932.) Lorenz.

H. Thoma und **L. Heer**, *Die stromstarke Glimmentladung bei Atmosphärendruck, eine neue Entladungsform.* Durch Verwendung wassergekühlter Cu-Kugeln als Elektroden kann bei Atmosphärendruck in Luft eine Glimmentladung erhalten werden, die bei hinreichender Erwärmung der Elektroden in einen gewöhnlichen Lichtbogen übergeht, ein Vorgang, der durch Kühlen der Elektroden wieder rückgängig gemacht werden kann. Daß trotz mannigfacher Verss. eine solche Glimmentladung bisher nicht erhalten werden konnte, dürfte daran liegen, daß sie nur bei relativ hohen Stromstärken (mindestens 0,15 Amp.) u. da nur unterhalb eines gewissen Elektrodenabstandes u., was am merkwürdigsten ist, nur unter einer bestimmten Brennspannung auftritt. Andererseits ist die Brennspannung durch den Kathodenfall von ca. 350 V nach unten begrenzt. Das Abreißen der Entladung bei einem bestimmten Elektrodenabstand dürfte von Ladungsträgerverlusten durch Diffusion oder Konvektion herrühren. Auch zwischen Fl.-Strahlen (Elektrolytlsgg.) konnten Glimmentladungen erhalten werden. Auf der Kathode sitzt in bläulichem Lichte strahlend der Kathodenfleck mit einer Stromdichte von 10 Amp./qcm, dann folgt ein schmaler dunkler Raum (Faradayscher Dunkelraum) u. dann die positive Säule, die einen gelblich leuchtenden Schlauch bildet u. an der Anode in einen sehr hellen rötlichweiß leuchtenden Fleck mündet, der ca. $^1/_{100}$ der Fläche des Kathodenflecks bedeckt. Die positive Säule ist von einem dunkeln (schwach bläulich leuchtenden) Raum umgeben. Die ganze Entladung wird von einer rötlich leuchtenden Aureole umsäumt, die durch Luftströmungen manchmal weit emporgetrieben wird. Die gemeinsam mit **W. Weizel** u. **W. Finkelnburg** ausgeführte *spektr. Unters.* zeigte in den kathod. Teilen hauptsächlich das Spektrum des N_2. Die positive Säule zeigt neben den N_2-Banden ein Spektrum, welches vielleicht einer N—O-Verb. zuzuschreiben ist. Die Aureole dürfte akt. Stickstoff enthalten, der wohl die chem. Wrkgg. verursacht. Im Innern der Entladung dürfte die verhältnismäßig niedrige Temp. von 600—1000° herrschen, weil N_2^+ spektr. nicht gefunden werden konnte. Die *chem. Wrkgg.* der Glimmentladung sind sehr intensiv. Bei vorläufigen Verss. konnte 1 kg HNO_3 mit 12 kWh hergestellt werden. Es ist zu erwarten, daß bei höheren Drucken u. höheren Stromstärken die chem. Wrkgg. noch viel intensiver sein werden. Von dem Lichtbogen unterscheidet sich die Glimmentladung auch dadurch, daß sie völlig geräuschlos ist u. keine Metalldämpfe enthält, so daß prakt. kein Abbrand der Elektroden stattfindet. An der Anode bildet sich ein Krater aus, innerhalb dessen das Elektrodenmaterial trotz vorheriger Politur noch geglättet u. feinkörniger wird. Der Anodenkrater ist von weißen Ausscheidungen (wahrscheinlich Cu-Nitrate) umgeben. Außerhalb des Kathodenflecks treten Anlauffarben auf. Die *Glimmentladung*

in H_2 bei Atmosphärendruck zeigt einen wesentlich kleineren Kathodenfall, der durch CH_4-Zusatz noch sehr wesentlich herabgesetzt werden kann. Auch konnte in H_2 oder $H_2 + CH_4$ weder die Grenzlänge, noch die Grenzspannung der Entladung erreicht werden (2000 V waren verfügbar) u. bei beliebiger Steigerung der Stromstärke (Maschinenleistung 2,12 Amp.) ging die Entladung nicht in einen Lichtbogen über, was in Luft infolge Überhitzung der Elektroden bei ca. 1 Amp. der Fall war. Der Anodenfleck, der in Luft kleiner ist als der Kathodenfleck, ist in H_2 gleichgroß u. in $H_2 + CH_4$ größer als der Kathodenfleck. (Z. techn. Physik **13**. 464—70. 1932. Karlsruhe i. B., Techn. Hochsch., Hochspannungsinst.) L. Engel.

A. Gehrts und **H. Vatter**, *Der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang im Niederspannungsbogen.* Durch Messungen des Wärmeumsatzes an Glühkathoden in Edelgasen wird gezeigt, daß der Anteil der Ionen am Stromübergang bei kleinen Stromstärken nur von der Größenordnung 0,5% ist, der übergehende Strom ist hierbei also ein fast reiner Elektronenstrom. Bei Vergrößerung der Stromstärke tritt dann eine andere Entladungsform auf, was sich rein äußerlich durch plötzliches Absinken der Kolbenspannung bemerkbar macht. Von diesem Augenblick an steigt bei weiterer Vergrößerung der Stromstärke der Anteil der Ionen am Stromübergang an u. strebt anscheinend einem Grenzwert von etwa 5% zu. (Z. Physik **79**. 421—35. 2/12. 1932. Berlin-Siemensstadt, Zentrallab. d. Wernerwerks.) Kollath.

W. Elenbaas, *Der Gradient in der positiven Quecksilbersäule.* Der Gradient G wird durch Sondenmessungen in Abhängigkeit von der Stromstärke i, vom Röhrendurchmesser D u. von der Temp. gemessen. Die gefundenen Zahlenwerte lassen sich darstellen durch die Formel $G = C/D^a \cdot i^b$, speziell für 100° wird $G = 1{,}045/D^{0{,}69} \cdot i^{0{,}12}$. Zwischen 100 u. 300° nehmen b u. C mit zunehmender Temp. zu, während a abnimmt. (Z. Physik **78**. 603—08. 18/10. 1932. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Kollath.

Daizô Nukiyama, *Über die bei der Reibung zwischen zwei Metallen erzeugten elektromotorischen Kräfte.* Die EKK., die auftreten, wenn C, Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, Sn, Sb, Pb oder Bi im Kontakt mit einer rotierenden Stahlscheibe sind, werden bei verschiedenem Kontaktdruck u. bei verschiedener gegenseitiger Geschwindigkeit bestimmt. Kontaktwiderstand u. thermoelektr. Kräfte können wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden. Die EKK. steigen im allgemeinen mit wachsendem Kontaktdruck u. wachsender Geschwindigkeit an; bei einigen Metallen gibt es ausgezeichnete Werte von Kontaktdruck u. Geschwindigkeit, bei denen die EKK. am größten sind. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] **14**. 93—107. 1932. Tokyo. Imperial Univ. Aeronautical Research Inst.) Lorenz.

R. M. Bozorth und **F. E. Haworth**, *Der Schroteffekt und der elektrische Durchschlag in Isolatoren.* Vff. nehmen an, daß beim Schroteffekt die Ladungen Gruppen bilden, die an den Elektroden gleichzeitig entladen werden. Aus ihren Messungen an *Pyrexglas* von 5 μ Dicke berechnen sie die durchschnittliche Größe dieser Gruppen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (300—1400 V.). (Physic. Rev. [2] **39**. 845—47. 1932. New York, N. Y., Bell Telephone Lab., Inc.) L. Engel.

Zdzisław Specht, *Die elektrische Leitfähigkeit von Graphitpulver.* Vf. untersucht mit Thomson-Schaltung die elektr. Leitfähigkeit einiger hoch-%ig. Graphitsorten, die in einem gläsernen Hohlzylinder in Pulverform zusammengepreßt sind. Die von Ryschkewitsch (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **28** [1922]. 289) festgestellte Beziehung $\sigma = (a/p) + b$ (σ spezif. Widerstand, p Druck, a u. b Konstanten) wird bestätigt. Auch für span. ($a = 3{,}35$), Acheson- ($a = 1{,}15$) u. Ceylongraphit ($a = 0{,}31$) wird wie für die von Ryschkewitsch untersuchten reinsten Graphite die dem spezif. Widerstand des Pulvers selbst entsprechende Konstante $b = 0{,}0075\ \Omega \cdot$cm gefunden. Die für unedlere Graphitsorten in Mischung mit MnO_2 bestimmten Werte für a, die unter der Annahme berechnet sind, daß die Verunreinigungen ebenso schlecht wie etwa MnO_2 leiten, nämlich $a = 0{,}85$ für 85%ig. Koreagraphit, u. $a = 1{,}95$ für 70%ig. steir. Graphit ordnen sich in die bei den reineren Graphiten bestimmten Werte gut ein. Für den prakt. Gebrauch ist es zweckmäßig, die Leitfähigkeit von Graphitsorten unbekannter Zus. mit derjenigen von Achesongraphit in geeigneter Mischung mit MnO_2 zu vergleichen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 920—25. Dez. 1932. Lemberg, Univ., Physikal. Inst.) R. K. Müller.

John A. Osteen, *Widerstand-Temperaturbeziehung von Berylliumoxyd und Zinkoxyd.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1932**. I. 1342 referierten Arbeit. (Physics **3**. 81—89. Aug. 1932. Dep. Phys. Lehigh Univ. U. S. A.) J. Lange.

L. Farkas, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetallösungen in flüssigem Ammoniak.* Die Äquivalentleitfähigkeit dieser Lsgg., speziell des Systems $Na-NH_3$, nimmt nach Messungen von Kraus u. Mitarbeitern (vgl. J. Amer. chem. Soc. **29** [1907]. 1557) im Konz.-Bereich $10^{-5} < c < 6 \cdot 10^{-2}$ zunächst entsprechend dem Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetz ab, zeigt bei $c = 8 \cdot 10^{-2}$ ein Minimum, um in konz. Lsgg. enorm stark anzusteigen. Dieses Ansteigen läßt auf Elektronenleitung in den konz. Lsgg. schließen. Es wird versucht, die Konz.-Abhängigkeit der Elektronenleitung durch die Annahme zu erklären, daß die Elektronen aus der Bindungssphäre eines Na-Atoms in die eines anderen einen „unmechan." Übergang in Richtung des elektr. Feldes ausführen. Die Wahrscheinlichkeit eines Überganges hängt stark von der gegenseitigen Entfernung der Na-Atome ab, welche ihrerseits eine Funktion der Konz. ist. Die experimentell gefundene Konz.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit wird in diesem Bilde nur dann einigermaßen richtig wiedergegeben, wenn man für jede Konz. einen einzigen Abstand der Na-Atome einführt, also eine geordnete Lagerung der Na-Atome im NH_3 zugrunde legt. (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 355—61. Sept. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.) J. Lange.

Hugh M. Spencer, *Die Aktivitätskoeffizienten von Kaliumchlorid. Eine Anwendung der erweiterten Debye-Hückelschen Theorie zur Deutung von Gefrierpunktsmessungen.* Die Aktivitätskoeff. von KCl in verd. wss. Lsgg. werden aus F. — Messungen (Literaturwerte) unter Berücksichtigung der Lösungswärmen berechnet. Die in der Erweiterung der Debye-Hückelschen Theorie durch Gronwall, La Mer u. Sandved (C. **1928**. II. 1305) auftretenden Funktionen werden tabellar. zusammengestellt; es ergibt sich dabei die Möglichkeit der Extrapolation auf unendliche Verdünnung. Ausführliche Literaturübersicht. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4490—97. Dez. 1932. Virginia, Chem. Labor. d. Univ.) Etzrodt.

J. Erskine Hawkins, *Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in ein-einwertigen Chloridlösungen bei konstanter Gesamtmolarität.* Vf. prüft den linearen Gang des Logarithmus des Aktivitätskoeff. γ von Salzsäure in ein-einwertigen Alkalichlorid-lsgg. bei höheren Gesamtmolaritäten mit der Konz., sowie die Übereinstimmung der gemessenen Werte von γ in 0,1 . . . 6,0-molaren Lsgg. mit den nach der Hückelschen Theorie berechneten Werten (vgl. C. **1925**. I. 1684). Zugrunde liegen eigene Messungen der EK. von Zellen der Typen H_2/HCl (m_1)/AgCl/Ag u. H_2/HCl (m_1), MCl (m_2)/AgCl/Ag (M bedeutet Li, Na oder K; $m_1 + m_2 = 4{,}0$, 5,0 u. 6,0) u. Messungen von Harned (C. **1926**. I. 2437) des gleichen Typus, jedoch mit HgCl/Hg- statt AgCl/Ag-Elektrode ($m_1 + m_2 = 0{,}1$, 1,0 u. 3,0). Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte des Vfs. lag im allgemeinen innerhalb 0,2 Millivolt; diese Genauigkeitsgrenze ist nicht durch Auflösungseffekte der AgCl-Elektrode oder durch Diffusion des Wasserstoffs durch die Lsg. gegeben. Die Einstellzeit betrug 2 . . . 5 Stdn. In einer Tabelle werden für verschiedene Gesamtmolaritäten u. für die drei Zusatzionenarten (Li, Na, K) die Aktivitätskoeff. von HCl gegenübergestellt, die sich ergeben 1. aus den gemessenen EKK., 2. nach der Hückelschen Gleichung, 3. nach einer Näherungsmethode zur Best. der Konstanten der Hückelschen Gleichung. Diese drei Werte stimmen jeweils innerhalb von 3% bei etwa 75% aller Werte überein. Die graph. Darst. der gemessenen Werte zeigt die Linearität von $\log \gamma$ gegen m_1 bei $m_1 + m_2 = 4{,}0$, 5,0, 6,0; ferner ist zu ersehen, daß bei diesen Konzz. der Aktivitätskoeff. von HCl in LiCl größer ist, als der der reinen Säure der gleichen Konz. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4480—87. Dez. 1932. Philadelphia [Penns.], Chem. Lab. d. Univ.) Etzrodt.

Kwanji Murata, *Die Elektrodenpotentiale von Eisen.* Teil II. *Der Einfluß von okkludiertem Wasserstoff und von anderen Faktoren auf das Elektrodenpotential von Eisen.* (I. vgl. C. **1932**. II. 1755.) Messungen an der Kette: (durch Red. von Fe_2O_3 mit H_2 erhaltenes) Fe/$FeCl_2$ (0,1 m.)/ges. KCl-Lsg./0,1 n.-Calomelelektrode ergeben: Okkludierter H_2 hat keinen Einfluß auf das Elektrodenpotential (vgl. dagegen Richards u. Behr (Z. physik. Chem. **58** [1907]. 301). Die EK. der Kette hängt ab vom p_H der $FeCl_2$-Lsg.; die EK. ist anfangs um so niedriger, je kleiner p_H, steigt aber rasch an u. nähert sich dann langsam dem Wert in neutraler Lsg., auch wenn die Fe-Elektrode zuvor durch Luft anoxydiert war. Die EK. ist unabhängig von der Red.-Temp. des Fe, vorausgesetzt, daß alles Oxyd reduziert ist. — Der Einfluß kolloider Oxyde in der $FeCl_2$-Lsg. ist dem bei Ni beobachteten ähnlich (vgl. C. **1929**. II. 268.) (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 290B—95B. Juli 1932. Sendai, Tohoku Imperial Univ. Labor. of Applied Electrochemistry.) Lorenz.

W. J. Müller und **W. Machu**, *Zur Kritik der Versuche, die Entfernung von Schichten auf Eisen optisch nachzuweisen.* Im Gegensatz zu den Arbeiten von Tronstad (vgl. C. **1932**. I. 2432), der durch opt. Unterss. feststellte, daß die bei der anod. *Passivierung* in n. Na_2SO_4-Lsg. auf einer Eisenelektrode gebildete Oxydschicht bei kathod. Beladung ziemlich vollständig wieder entfernt wird, schließen Vff. aus Stromzeitkurven, daß die kathod. Behandlung mit kleinen Stromdichten von etwa 4 mAmp. in stationärem Zustand nicht genügt, um die natürliche Oxydschicht unter den angegebenen experimentellen Verhältnissen von der Eisenelektrode abzulösen. Vff. nehmen an, daß die von Tronstad beobachteten opt. Änderungen bei kathod. Beladung des Fe-Spiegels nur auf eine Änderung in der Schicht, nicht aber auf eine vollständige Entfernung der Schicht zurückzuführen sind. Mit dem Bemerken, daß aus reflexionsopt. Unterss. kein Einblick in den Mechanismus der Bedeckung erhalten werden könne, wenden sich Vff. gegen die Annahme Tronstads, daß die Passivierung von Eisen mit der Bldg. einer Oxydschicht verbunden sei. (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 147—53. Aug. 1932.) Cohn.

L. Tronstad, *Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von W. J. Müller und W. Machu.* Vf. geht im Anschluß an die Arbeit von Müller u. Machu (vgl. vorst. Ref.) nochmals auf einige Voraussetzungen der opt. Methoden u. auf einige der hiermit gewonnenen Ergebnisse ein. Die von Müller u. Machu mitgeteilten Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß eine Entfernung der natürlichen Oxydschicht durch eine kathod. Behandlung der Fe-Spiegel in neutraler Lsg. nicht ohne weiteres erfolgt, sondern daß die Behandlung nur irgendeine Auflockerung bewirkt. Vf. hält diesen Standpunkt als nicht im Widerspruch stehend mit den opt. gewonnenen Ergebnissen, welche die Bldg. irgendeiner porösen Schicht an der Spiegeloberfläche (vgl. C. **1932**. I. 2432) gezeigt haben. (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 154—57. Aug. 1932.) Cohn.

W. J. Müller und **W. Machu**, *Schlußwort zu der Diskussion mit Herrn L. Tronstad.* (Vgl. vorst. Reff.) (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 158. Aug. 1932.) Cohn.

Erich Becker, *Über Nickelanoden.* Der Einfluß von Verunreinigungen durch Cu, Fe, As, S u. C wird besprochen. Im allgemeinen sind alle Verunreinigungen schädlich, doch kann geringer C- u. Nickeloxydgeh. depolarisierend wirken. — Die geeignetste Formgebung hängt von dem jeweiligem Verwendungszweck ab. — Hergestellt werden die Anoden durch Gießen, Walzen, Hämmern, Elektrolysieren oder Sintern. Die drei ersten Verff. werden bevorzugt. Das Gießverf., bei dem die Desoxydation die Hauptsache ist, wird eingehender besprochen. Gegossene Anoden sind wegen ihres verhältnismäßig grobkörnigen Gefüges am leichtesten l. Für Schnellvernicklungsbäder sind sie zu leicht l. u. verursachen Metallverluste. Für solche Zwecke benutzt man gewalzte Anoden, deren Löslichkeit geringer ist, jedoch stark von dem jeweiligen Walzgrad abhängt; oder gehämmerte, deren Löslichkeit zwischen der der vorgenannten liegt u. leichter reproduzierbar ist. (Metallbörse **22**. 1293—94. 1325—26. 8/10. 1932.) J. Lange.

Robert Müller, *Studien zum elektrochemischen Verhalten des Aluminiums.* III. (II. vgl. C. **1926**. II. 3022.) Vf. bestimmt, gemeinsam mit **G. Wersitsch**, die Solvatations- u. Lsg.-Wärme des $AlBr_3$ in Pyridin u. Benzonitril. Es wird die Meßanordnung beschrieben. Als Summe der Solvatations- u. Lsg.-Wärme des $AlBr_3$ in Pyridin ergeben sich 220,9 kcal. Die Lsg.-Wärme von 1 Mol $AlBr_3$ in W. wird zu ca. 88 kcal bestimmt, die Lsg.-Wärme des Solvats $AlBr_3 \cdot 3$ Pyridin zu rund 227 gcal. Es wird die Reaktionswärme beim Mischen von Pyridin u. $AlBr_3$ bei 45° zu 44,3 kcal gemessen, ferner für die mittlere spezif. Wärme des Pyridins zwischen 20 u. 100° ein Wert von 0,424 cal/g C°, während der im Landolt-Börnstein-Roth angegebene Wert 0,431 cal/g C° beträgt. Bei den Messungen in Benzonitril ergibt sich für die Lsg.-Wärme des Solvats $AlBr_3 \cdot 4$ Benzonitril der Wert Null. Es ist also die Lsg.-Wärme des reinen $AlBr_3$ in Benzonitril gleich der Bldg.-Wärme des Solvats: 44 kcal. — Es werden die Potentiale des Al in folgenden Lsgg.: $AlBr_3$ gesätt. in Pyridin, $AlBr_3$-Pyridin-Eutektikum, u. $AlBr_3$ gesätt. in Benzonitril gemessen, u. zugleich nach der Thomsonschen Regel berechnet. Da die berechneten Werte zu hoch liegen, wird angenommen, daß in nichtwss. Lsgg. nicht der Vorgang $Al \longrightarrow Al^{\cdots} + 3 \ominus$ potentialbestimmend ist, sondern die Bldg. einer undissoziierten Verb. des Al mit dem Lösungsm., das eine kleinere Bldg.-Wärme besitzt. (Z. anorg. allg. Chem. **208**. 304—12. 18/10. 1932. Leoben, Inst. f. allg. u. angew. Chem. d. Montan. Hochsch.) Gaede.

G. Devoto und **A. Ratti**, *Der Einfluß einiger organischer Stoffe auf die Abscheidung von Metallionen an der Quecksilbertropfkathode.* (Vgl. C. **1932**. II. 984.) Bei niedrigen Stromdichten, bei denen die Zn-Abscheidung reversibel wird, verschwindet der die Zers.-Spannung erniedrigende Einfluß geringer *Pyridin*zusätze. Dagegen läßt sich bei

Lsgg. von $NiSO_4$, $NiCl_2$ u. $CoSO_4$ eine konstante Herabsetzung der Zers.-Spannung durch Pyridinzusatz (0,03 u. 0,3 g/l) beobachten. — *Acetophenon* verzögert die Cd-Abscheidung aus 0.1 molarer $CdSO_4$-Lsg. vermutlich infolge Adsorption an der Hg-Tropfkathode. Geringer ist der Einfluß des Acetophenons bei $Pb^{\cdot\cdot}$ u. $Tl^{\cdot\cdot}$. (Gazz. chim. ital. **62**. 887—93. Sept. 1932. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chem.) R. K. Mü.

I. Kühn, *Das elektrochemische Verhalten des Thalliums in Natronlauge.* Die beim anod. Auflösen des Tl in Laugen verschiedener Konz. u. verschiedener Temp. sich abspielenden Vorgänge werden durch Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven untersucht. Nach Grube (C. **1927**. II. 2044) wird bei Metallen, deren Oxyde in konz. Lauge l. sind, der Übergang aus dem akt. in den passiven Zustand bei anod. Polarisation in starker Lauge durch das Auftreten einer Oxydschicht auf der Elektrode veranlaßt. Diese Beobachtung bestätigt Vf. Das auf Pt-Anoden aus reiner $TlOH \cdot H_2O$ niedergeschlagene Oxyd entspricht der Zus. Tl_2O_3, enthält aber etwa 4—6% Tl_2O u. 1% W. mit eingeschlossen. Das Normalpotential des Tl in $TlOH \cdot H_2O$ wird zu $E_h = -0{,}320$ V ermittelt. Die Tl-Beztst. wurden nach der potentiometr. Bromatmethode von Zintl u. Rienäcker (C. **1926**. II. 799) ausgeführt. (Bul. Soc. Chim. Romania **14**. 80—88. 1932. Timisoara, Techn. Hochsch.) Eckstein.

William James Shutt und **Arthur Walton**, *Die Passivität des Goldes.* (Vgl. C. **1931**. I. 230.) Eine Goldelektrode wird in wss. HCl verschiedener Konz. anod. passiviert u. unmittelbar danach ihr Potential gegen eine Kalomelelektrode mit einem Oszillographen verfolgt (Kommutatormethode). Um die Elektrode durch die Potentialmessung nicht zu depolarisieren, wird ein Röhrenverstärker benutzt. — Die Messungen werden unter systemat. Variation von Temp. (15—65°), Rührmethode, Passivierungszeit u. -stromdichte, Konz. von Cl_2, $H^{\cdot}$ u. Cl' durchgeführt. — Unmittelbar nach der Passivierung zeigt die Elektrode das Potential einer Cl_2-Elektrode bei etwa 1 at Cl_2. Das Potential fällt dann je nach der Temp. in 0,05—2 sec auf das des akt. Goldes. Aus der Temp.-Abhängigkeit der Reaktivierungsgeschwindigkeit folgt eine Wärmetönung von etwa 15 kcal. Es handelt sich also offenbar um eine chem. Rk. u. nicht um Lösungs- oder Diffusionsvorgänge. Die Potential-Zeitkurven zeigen außerdem Unstetigkeiten, die darauf schließen lassen, daß die Reaktivierung in 2 aufeinanderfolgenden Rkk. vor sich geht. Aus der Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeiten von den Konzz. von Cl_2, Cl' u. H schließen Vff., daß die erste Rk. etwa nach dem Schema: $H_2O + Au_2O_1 + 2\,Cl' \rightleftharpoons Au_2O_3 + Cl_2 + 2\,OH'$, u. die zweite nach $Au_2O_3 + 6\,H \rightleftharpoons 2\,Au + 3\,H_2O$ verläuft. — In einer unabhängigen Versuchsreihe wurde die Reaktivierung durch kathod. Red. bewirkt. Nach diesen Verss. ist die Oxydationshaut nicht mehr als 1 oder 2 Mol.-Schichten dick. (Trans. Faraday Soc. **28**. 740—52. Okt. 1932. Liverpool, Univ., Muspratt Lab. of Physical and Electrochemistry.) J. Lange.

A. Travers und **J. Aubert**, *Über die Passivität von Elektrolyten in alkalischen Medien.* Die Passivität ist durch gel. O_2 u. nicht durch OH' bedingt, wie Potentialmessungen in alkal. Lsgg. vor u. nach Entfernung von gel. O_2 zeigen. Das Fe-Potential beträgt z. B. in einer nicht entlüfteten 0,01-n. Na_2CO_3-Lsg. —0,05 Volt. Nach längerem Durchleiten von O_2-freiem N_2 fällt es auf —0,88 V, um sich nach Durchleiten von Luft wieder auf —0,08 V einzustellen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **194**. 2308—09. 27/6. 1932.) J. Lange.

J. Cayrel, *Die Permeabilität des leeren Raumes und die Theoreme von Chipart.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 366—68. 1/8. 1932.) Skaliks.

H. Forestier, *Einfluß eines Magnetfeldes auf die Elektrolyse von Nickelsalzen.* (Vgl. C. **1930**. II. 1330.) Vf. untersucht den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Geschwindigkeit der elektrolyt. *Ni*-Abscheidung aus $NiSO_4$-Lsgg., die H_2SO_4 oder Oxalsäure oder NH_3 enthalten. Bei $p_H > 2{,}3$ hat das Magnetfeld keinen Einfluß, bei $p_H < 2{,}3$ bewirkt es eine starke Verlangsamung der Ni-Abscheidung. Bei $p_H = 1{,}2$ sinkt die Abscheidungsgeschwindigkeit mit steigender magnet. Feldstärke zuerst stark u. dann immer schwächer u. schwächer, was darauf hindeutet, daß die Erscheinung durch die magnet. Sättigung des Metalles bedingt ist. Die Geschwindigkeit der elektrolyt. Abscheidung nichtferromagnet. Metalle (z. B. *Zn*, *Cu*) wird durch ein Magnetfeld nur wenig beeinflußt u. zwar erhöht, ein Einfluß, den Vf. den Konvektionsströmungen des Elektrolyten zuschreibt. Die beschriebenen Erscheinungen können zur analyt. Trennung von Metallen, deren eines ferromagnet. ist, verwendet werden. So ist z. B. eine *Trennung von Cu* u. *Ni* dadurch möglich, daß Ni aus einer Lsg., die weniger als 2 g $NiSO_4$ im l enthält u. ein p_H zwischen 1 u. 2 hat, in einem Magnetfeld von 5200 Gauss

bei der Elektrolyse nicht abgeschieden wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 954—57. 21/11. 1932.) L. Engel.

M. Kersten, *Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen.* Die zur magnet. Sättigung eines remanent magnetisierten Ferromagnetikums nötige Energie U zerfällt in die Krystallenergie U_K, die bei spannungsfreier Probe zu leisten ist, u. die Eigenspannungsenergie U_{el}, die der mittleren Eigenspannung σ_i proportional ist. Die so berechneten σ_i verschiedener *Ni*-Proben stimmen mit den vom Vf. (C. **1932**. I. 794) aus der Anfangspermeabilität berechneten überein. Für *Fe* ist die Berechnung erheblich ungenauer, weil U_K 15 mal größer ist, als für Ni. Da für spannungsfreie Einkrystalle bei Magnetisierung in Richtung leichtester Magnetisierbarkeit $U_K = 0$ ist, kann Vf. aus den Magnetisierungskurven von Kaya (C. **1928**. II. 1656) σ_i der verwendeten Einkrystalle berechnen u. findet für Fe bzw. Ni $\sigma_i = 10$ bzw. 1 kg/qmm. (Z. Physik **76**. 505—12. 20/6. 1932. Berlin-Siemensstadt, Siemens & Halske A.-G. Wernerwerk, Zentrallab.) L. Engel.

G. Spiwak, *Über die Radiometerkräfte in verdünnten Gasen und die Theorie des Knudsenschen Manometers.* (Physik. Z. Sowjetunion **2**. 101—27. 1932. Moskau, Physikal. Forschungsinst. d. I. Staatsuniv.) Skaliks.

Hugh M. Spencer und **John H. Mote**, *Die freien Bildungsenergien der verschiedenen Formen von Bleimonoxyd.* Die krit. Diskussion der vorliegenden Daten ergibt, daß die EKK. sorgfältig hergestellter Ketten die Energiedifferenzen sicherer ergibt als Bestst. der Löslichkeit. Vff. messen Ketten Pb in heterogenem (5%ig.) Amalgam/PbO/verd. $Ba(OH)_2$-Lsg. + rotem HgO + PbO/Hg bei 25° u. benutzen rotes, gelbes u. hydratisiertes PbO. Bei letzterem ist die Zus. ($2\,PbO \cdot H_2O$ oder $3\,PbO \cdot H_2O$?) unsicher; Vff. rechnen mit letzterer Formel. Die Herst. der Präparate wird genau beschrieben, die Ketten werden schnell auf Zehntel Millivolt konstant. Vff. finden für $3\,PbO \cdot H_2O$ 0,66638, für rotes PbO 0,67141, für gelbes PbO 0,66852 V; die entsprechenden ΔF sind also —30,752, —30,985, —30,840 $kcal_{15}$ bei 25°.

Zur Ableitung der freien Bildungsenergie der drei PbO-Arten werden viele frühere Messungen diskutiert. Für HgO_{rot} wird $\Delta F_{298,1}$ zu —13,846 kcal angenommen. Daraus folgt für $PbO \cdot {}^1/_3\,H_2O$ bei der Bldg. aus [Pb], ${}^1/_2\,(O_2)$ u. ${}^1/_3\,H_2O$ $\Delta F_{298,1}$ zu —44,868 kcal, für rotes PbO —45,101, für gelbes —44,956 kcal. Für rotes PbO hatten Smith u. Woods (1923) aus Ketten $(H_2)/Ba(OH_2)$, aq/[PbO]/[Pb] den ganz ähnlichen Wert —45,050 kcal angegeben, der zu einer Bildungswärme von 52,403 kcal führt. Aus Löslichkeitsmessungen hatten Randall u. Spencer (1928) größere Differenzen zwischen den drei Modifikationen, aber die gleiche Reihenfolge gefunden. Jedenfalls ist $-\Delta F_{298,1}$ für rotes PbO (thermodynam.) am stärksten negativ. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4618—24. Dez. 1932. Univ. of Virginia, Cobb chem. Lab.) W. A. Roth.

Hugh M. Spencer und **Robert F. Selden**, *Die freien Energien und Bildungswärmen der tetrahydratischen und der anhydrischen Form von Cadmiumbromid und ihre Umwandlungstemperaturen.* Aus den vorliegenden Daten folgt die Standard-EK. der Bldg. von $[CdCl_2 \cdot 4H_2O]$ bei 25° zu 1,53854—1,53949 V; die Differenz ist zu groß. Vff. messen die Ketten: Heterogenes Cd-Amalgam / festes Bromid / gesätt. Lsg. + AgBr, AgBr / Ag bei 25—35 bzw. 35—45°. Die sehr sorgfältige Herst. aller Präparate wird genau beschrieben. Als Ag-Elektrode dient eine reine Ag-Spirale, da elektrolyt. abgeschiedenes Ag das Cyanid langsam abgibt. Das Ag wird galvan. bromiert u. war lichtgeschützt. Das elektrolyt. dargestellte Cd-Amalgam enthält 10—14% Cd; es wird dafür gesorgt, daß sich kein Oxydhäutchen bilden kann. (s. Original). Einige Zellen zeigten noch während der Verss. „Älterungserscheinungen." Der *Umwandlungspunkt* ergibt sich zu 35,63°; therm. wird 35,82° gefunden. Aus dem Tetrahydrat entsteht direkt das Anhydrid. Für die Rk. [Cd] in heterogenem Amalgam + 2 [AgBr] + $4\,H_2O$ (in gesätt. Lsg. von $CdBr_2 \cdot 4\,H_2O$) = 2 [Ag] + $[CdBr_2 \cdot 4\,H_2O]$ ist die EK. bei 25° 0,4883 V, $d\,E/d\,T = -0{,}00089$, $\Delta H_{298,1} = -34{,}777$ kcal; beim Umwandlungspunkt ist $E = 0{,}4777$ V, $d\,E/d\,T = -0{,}001091$, $\Delta H_{308,78} = -37{,}589$ kcal.; für [Cd] + 2 Br + $4\,H_2O$ = $[CdBr_2 \cdot 4\,H_2O]$ ist $E_{298,1} = 1{,}5385$ V, $\Delta F_{298,1} = -70{,}722$ kcal. Für das Anhydrid ist $E_{298,1} = 1{,}5223$ V, $\Delta F_{298,1} = -70{,}253$ kcal. Die aus den Verss. verschiedener Vff. abgeleiteten *Bildungswärmen* von $[CdBr_2]$ liegen zwischen —77,213 u. —73,427 kcal, während der sicherste aus calorimetr. Verss. abgeleitete Wert —75,57 kcal ist. Die EK.-Messungen mit AgBr- u. HgBr-Elektroden stimmen gut zusammen, nicht aber mit denen mit $PbBr_2$. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4504—15. Dez. 1932. Univ. of Virginia, Cobb Chem. Lab.) W. A. Roth.

Charles R. Bury und **D. Gwynne Davies**, *Spezifische Wärmen von wässerigen Lösungen von Ameisen-, Essig-, Propion- und n-Buttersäure.* Vff. arbeiten wie Richards u. Gucker (1925) nach einem Substitutionsverf. Zwei gleiche Weinhold-Becher enthalten Beckmann-Thermometer, Rührer u. gleiche Widerstände. Das eine Gefäß enthält stets die gleiche Menge W., die Füllung des anderen wird variiert, bis die Temp.-Erhöhungen beim elektr. Heizen in Serie die gleichen sind. Genauigkeit $1^0/_{00}$. Vf. arbeiten stets zwischen 13,5 u. 16,5°, die Lsgg. sind 3—$30^0/_0$ig. (F. der reinen n-Buttersäure —7,1°). Die Kurve spezif. Wärme-Konz. für n-Buttersäure weicht deutlich von den fast linearen für die anderen Lsgg. ab. Bei etwa $13^0/_0$ ändert sich die Richtung; ähnliches war bei den D.D. bei allen Tempp. gefunden (C. **1929**. II. 1280) u. durch Bldg. von Micellen ohne Wärmetönung erklärt worden. Zu demselben Schluß führt eine Diskussion der c-Konz.-Kurve. (J. chem. Soc. London **1932**. 2413—17. Sept. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) W. A. Roth.

Victor K. La Mer und **I. A. Cowperthwaite**, *Die Konzentration, bei der Verdünnungswärmen mit der calorimetrischen Methode gemessen werden: eine Berichtigung.* (Vgl. C. **1932**. II. 3920.) Vff. ziehen ihre Einwände gegen die Rechnungsart von E. Lange u. A. L. Robinson zurück; nur der Wert für die verdünnteste Lsg. beruht auf Extrapolation. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4754—55. Dez. 1932. New York City, Columbia Univ., Dptmt. of Chem.) W. A. Roth.

[russ.] **N. A. Fuks**, Kurzes Lehrbuch der physikal. Chemie. Tl. I. Moskau: MSPA 1932. (81 S.) Grundlagen der Thermodynamik u. der molekularkinet. Theorie. Rbl. 2.60.

[russ.] **Pawel Ssergejewitsch Titow**, Leitfaden für Laboratoriumsarbeiten über Elektrochemie. Moskau: Zwetmetisdat 1932. (94 S.) Rbl. 1.50.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Wolfgang Ostwald, *Filme, Fäden und die Kolloidwissenschaft.* Im Mittelpunkt der Kolloidforschung standen bisher die dispersen Systeme der verschiedensten Art. Diese bilden einen Übergang von den groben zu den diskreten Diskontinuitäten (Moll. u. Atome). Einen anderen Übergang von den groben zu den diskreten Diskontinuitäten bilden die difformen Systeme, vor allem die Filme u. Fäden, deren Unters. bisher weniger stark in den Vordergrund getreten ist. Im ersteren Fall wird die Materie durch Zerteilung in ein hochdisperses Aggregat übergeführt, im zweiten Fall durch Ausformung oder Difformation in ein Einzelsystem mit bevorzugten Dimensionen. So kommt z. B. ein fibrillar difformes System, also ein Faden, kein Fadenaggregat, zustande, wenn ein Materieteilchen in einer Dimension auf Kosten der beiden anderen Dimensionen ausgeformt wird. In entsprechender Weise sind in den laminar difformen

Grobe Diskontinuitäten (Grenzschichten, -kanten, -ecken)

Disperse Systeme (Aggregate)			Difforme Systeme (Einzelsysteme)		Grenzfall
			Filme	Fäden	
3-dimensional dispers	2-dimensional dispers	1-dimensional dispers	1 Dimension klein	2 Dimensionen klein	3 Dimensionen klein
Korpuskulardispers	Fibrillardispers	Laminardispers	Laminardifform	Fibrillardifform	Korpuskel
Sand	Kabel	Spielkarten	Einzelkarte	Draht	Mikron
Goldsol	Kollagenfaser	Mesomorpher Treppentropfen	Farbiger Seifenfilm	Seifen-Fadenkrystall	Submikron
Zuckerlsg.	Faseriges Polyoxymethylen	Graphit Gitter	Monofilm	Hauptvalenzkette	Amikron

Diskrete Diskontinuitäten (Normale Moleküle, Atome)

Systemen (Filme) zwei Dimensionen auf Kosten der anderen ausgeformt. Die umstehende gegenüber dem Original gekürzte Tabelle gibt einen Überblick über die dispersen u. difformen Systeme von verschiedenem Zerteilungs- bzw. Ausformungsgrad (vgl. vorst.). Ebenso wie der disperse Zustand der Materie als ein allgemein möglicher Zustand der Materie angesehen werden muß, kann theoret. auch jeder Stoff in den Film- oder Faserzustand gebracht werden. Filme u. Fäden sind also ebenso allgemeine Zustandsformen der Materie wie die Zerteilungen. So wie es Zerteilungen des verschiedensten Dispersitätsgrades gibt, existieren auch Filme u. Fäden aller Dispersitätsgrade. Es wird ferner eine Systematik der Filme u. Fäden auf Grund des Aggregatzustandes der beteiligten Phasen gegeben. Bzgl. der Forschungsgebiete ist zu erwähnen, daß man von den groben Diskontinuitäten ausgehend zuerst in das Gebiet der Grenzschichtforschung, meist Capillarchemie u. Capillarphysik genannt, kommt. Von diesen gelangt man in zwei nebeneinanderliegende Forschungsgebiete: 1. Physik u. Chemie der dispersen Systeme (Kolloidforschung) u. 2. Physik u. Chemie der difformen Systeme (Film u. Fadenforschung). Diese beiden Gebiete führen schließlich zu der Lehre von den maximalen Diskontinuitäten, der Molekül- u. Atomforschung. (Kolloid-Z. **61**. 136—40. Nov. 1932. Leipzig.) Juza.

Erich Manegold, *Die Physik der Membranen.* Die Physik der Membranen ist ein Teilgebiet aus der Physik der laminar difformierten Materie. Das Gesamtgebiet der laminar difformierten Materie ist einzuteilen in: 1. Massivbauten (z. B. Metalle), u. zwar a) Folien u. b) Filme u. 2. Skelettbauten (z. B. Kollodium) a) Membrane, b) Lamellen. Die unter a) angeführten laminaren Gebilde unterscheiden sich von den unter b) angeführten durch größere Dicke. Die Folien umfassen laminare Formen, deren Dicke bis in das Gebiet kolloider Dimensionen hinabreicht, während als Filme nur mono- bis polymolekulare Gebilde bezeichnet werden. Die Massivbauten unterscheiden sich von den unter 2. angeführten Skelettbauten am auffälligsten durch ihre sehr viel geringere Durchlässigkeit, z. B. gegen W. Die Massivbauten sind einphasig, haben nur molekulardisperse Hohlräume u. gestatten nur Materieteilchen in molekulardisperser Aufteilung den Durchtritt; in diesem Fall spielen Polarisationskräfte schon eine große Rolle. Die Skelettbauten dagegen sind zweiphasig, sie haben sehr viel größere kolloiddisperse Hohlräume u. gestatten schon der Materie in kolloiddisperser Aufteilung den Durchtritt. Phasengrenzkräfte spielen hier eine sehr viel geringere Rolle. Die Physik der Skelettbauten, die der Gegenstand der Veröffentlichung des Vf. ist, muß sich in erster Linie mit dem Studium der Hohlräume bzw. der Skelettstruktur befassen. Es werden folgende drei Hohlraumstrukturen unterschieden: 1. Kanalstrukturen: Die Hohlraumzellen gehen als diskrete Kanäle, Poren oder Spalten durch die Membran hindurch. 2. Gerüststrukturen: man kann von jedem beliebigen Punkt des Hohlraumes zu jedem beliebigen anderen Punkt des Hohlraumes gelangen, ohne eine feste Wand zu durchstoßen. Beispiele: Kugel-, Stäbchen- oder Fadenpackung. 3. Netzstrukturen: Diese sind zweidimensionale Hohlraumzellen in Filmen oder Lamellen von molekularer oder polymolekularer Dicke. — Es werden genaue Angaben über die Herst. gleichmäßiger Kollodiummembranen gemacht, die aus Lsgg. von Nitrocellulose in Ä.-A.-Gemischen durch Abdampfen des Lösungsm. erhalten wurden. Die Membranen werden durch ihre Dicke u. das Hohlraumvol. pro ccm der Membran charakterisiert. Außerdem wird, im allgemeinen durch Messung der Durchlässigkeit der Membran, die Größe des Querschnittes der einzelnen Hohlraumzellen als Mittelwert bestimmt. Es wird gezeigt, auf welche Weise experimentell u. rechner. diese Best. des Vol.-Querschnittes durchgeführt wird. Für eine Reihe von Capillarsystemen, Kollodiummembran, poröser Gummi, Jenenser Fritten, Filtersteine, Sedimente verschiedener Fasern, wird die spezif. Durchlässigkeit bei Verwendung von dest. W. angegeben. Ferner werden mit Lsgg. sehr verschiedener Art u. Konz. Bestst. der spezif. Durchlässigkeit an einer Kollodiummembran durchgeführt, aus denen vor allem zu entnehmen ist, daß Elektrolyte höhere Durchlässigkeitswerte ergeben. Weiterhin kann eine Membran, u. zwar vor allem die Querschnittsform u. die Orientierung der Capillaren durch Best. des Dialysenkoeff. charakterisiert werden. Eine Diskussion der so gefundenen Werte u. der Werte, die für die oben angeführte ideale Capillarstruktur zu erwarten waren, führt zu dem Resultat, daß sich die Kollodiummembran wie ein Capillarsystem mit unregelmäßiger Spaltstruktur verhält. Auf Grund der Unterss. über die spezif. Durchlässigkeit u. den Dialysenkoeff. wird eine quantitative Behandlung der osmot. u. plasmolyt. Dynamik semipermeabler u. permeabler Systeme, auch von pflanzlichen u. tier. Zellen, gegeben. (Kolloid-Z. **61**. 140—60. Nov. 1932. Göttingen.) Juza.

E. K. Rideal, *Untersuchungen von Filmstrukturen mit elektrischen und optischen Methoden.* Filme bestehen im allgemeinen aus einem nichtpolaren Anteil, einer Kette oder einem Ringsystem u. aus polaren Gruppen, die mit der Unterlage des Films verbunden sind u. den Film auf der Unterlage verankern. Aus den Kraft-Flächendiagrammen kann man weitgehende Aufschlüsse über den Zustand solcher fl. Filme u. den Einfluß von Temp. u. Druck erhalten, dagegen nicht über die Orientierung der polaren Gruppen des Films u. den Grad der Wechselwrkg. der polaren Gruppen mit der Filmunterlage. Vor allem kann man durch Aufnahme von Kraft-Flächenkurven keine Aufschlüsse über die Veränderungen der polaren Gruppen bei chem. Rkk. der Filme, wie sie bei biolog. Prozessen z. B. eine große Rolle spielen, erhalten. Vf. untersucht nun derartige chem. Rkk. der Filme, indem er die Aufnahme von Kraft-Flächenkurven mit Messungen des Oberflächenpotentials kombiniert. Mit dieser Methode wurden an filmbildenden Stoffen die Gruppen COOH, NH_2, $COOCH_3$, OH u. $ROCH_3$ untersucht u. es wurde für diese Gruppen die wirksame Vertikalkomponente μ des Dipolmomentes berechnet. μ ist von dem Zustand des Filmes u. von der Natur des Filmträgers abhängig. Die Abhängigkeit von dem Zustand des Filmes kann mit einfachen Annahmen über die Winkelung oder teilweise Rotation der Endgruppen erklärt werden. Bei der Beeinflussung von μ durch die Natur des Filmträgers ist offenbar die ionisierende Wrkg. des Filmträgers von Bedeutung. — Ferner wird als typ. Beispiel für die Rk. eines Films die Oxydation einer ungesätt. Säure (Ölsäure) mit $KMnO_4$ untersucht. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten der Ölsäureoxydation für Ölsäurefilme verschiedener Dicke auf einer Lsg., die 0,00015-n. an $KMnO_4$ u. $^1/_{100}$-n. an H_2SO_4 ist angegeben. Bei einer Filmdicke entsprechend $1{,}6 \cdot 10^{-14}$ Mol Ölsäure/qcm fällt mit wachsender Filmdicke die Rk.-Geschwindigkeit ab. Es ist dies so zu erklären, daß bei der kleineren Filmdicke die Ölsäuremoll. mit ihren polaren Gruppen u. mit ihren Doppelbindungen die $KMnO_4$-Lsg. berühren, während bei größerer Filmdicke die Doppelbindung nur gelegentlich oder gar nicht in die $KMnO_4$-Fläche kommt u. dadurch die Aufspaltung des Mol. erschwert u. damit die Rk.-Geschwindigkeit verkleinert wird. In ähnlichen Verss. wurde die Oxydation von α- u. β-Eläostearinsäure auf $^1/_{100}$-n. Säurelsgg. durch Luftsauerstoff untersucht. Es ist möglich, komplizierte chem. Rkk., z. B. enzymat. Rkk., mit der von dem Vf. verwendeten Methode näher zu erforschen. (Kolloid-Z. **61**. 177—80. Nov. 1932. Cambridge.) Juza.

K. Richter, *Metallische Filme und Flächen.* Vf. gibt einen Überblick über die Entstehungsweise, die Eigg. u. die Struktur dünner Metallschichten u. ihre techn. Verwendung. Als Darst.-Methoden kommen in Frage: mechan. Methoden (Walzen, Schlagen, Spritzen) chem. Methoden (Elektrolyse, Red., therm. Zers.) u. schließlich Kondensationsmethoden (therm. Verdampfung, Kathodenzerstäubung). Die beiden letzteren Methoden werden ausführlich besprochen. Es wird sodann auf die Eigg. der Metallfilme näher eingegangen, zunächst auf ihr opt. Reflexionsvermögen, ihre Verwendung als Spiegel u. auf die Farbänderung der Filme bei verschiedener Filmdicke. Bei den magnet. Eigg. kann auch eine sprunghafte Änderung bei kleinen Schichtdicken beobachtet werden, die vermutlich in der gleichen Weise, wie das auch sonst beobachtete Abweichen der physikal. Eigg. von dünnen Schichten darauf zurückzuführen ist, daß das Metall in den dünnen Schichten zunächst als eine instabile amorphe Modifikation niedergeschlagen wird, die erst durch Alterung in die stabile krystallisierte Modifikation übergeht. Die lichtelektr. Eigg. dünner Metallfolien sind für die Technik der Photozellen von Bedeutung geworden. Die Leitfähigkeit von Metallfilmen wird weitgehend durch ihr Alter, durch Gasbeladung, Kondensationstemp. u. Schichtdicke beeinflußt. Strukturelle Unterss. an Filmen können ultramkr. röntgenograph. u. durch Beugung schneller Elektronen durchgeführt werden. Es ergab sich, daß bei genügend starker Kühlung der Unterlage die kondensierten Atome nach dem Aufprallen ruhig liegen bleiben u. daß in diesem Fall das Metall in genügend dünner Schicht vollkommen amorph bleibt. Wenn die Unterlage nicht gekühlt ist, behalten die aufgeprallten Atome zunächst ihre Beweglichkeit, so daß sich primär sogleich eine krystallisierte Folie abscheiden kann. Bei Erreichung dickerer Schichten u. bei Erhöhung der Temp. tritt auf alle Fälle Rekrystallisation ein. Schließlich werden einige Verwendungsmöglichkeiten der Metallfilme in der opt., der Schallplatten-, der Elektroindustrie, ferner für medizin. Zwecke u. bei der Bearbeitung von Stoffen u. Papier besprochen. (Kolloid-Z. **61**. 208—18. Nov. 1932. Leipzig.) Juza.

H. W. Kohlschütter, *Über Krystallfäden und faserige Aggregationsformen.* Vf. gibt einen Überblick über die Mannigfaltigkeit der linearen Aggregationsformen. Es

werden die Bedingungen für nadelförmiges Krystallwachstum besprochen, u. a. für das Wachstum von Einkrystallen in engen Röhren, die Bldg. von Krystallnadeln durch Herausziehen der Krystallnadeln mit geeigneter Geschwindigkeit aus dem Metallschmelzfluß, ferner die Veränderung solcher Krystallnadeln durch plast. Deformation. Die Herst. von W-Fäden für Glühlampen ist ein gutes Beispiel für die weitgehenden Möglichkeiten, die bei der Verarbeitung von Metallen zu Metallfäden, u. U. Einkrystallfäden, durch mechan. u. therm. Behandlung bestehen. Metalle, wie Pb, Tl, Sn, Ag haben eine ausgesprochene Tendenz, bei der Elektrolyse auf der Kathode nadelige u. dendrit. Abscheidungen zu geben. In ähnlicher Weise scheidet sich Se aus der Gasphase in Form langer Nadeln ab, die Erscheinung des Haar-, Moos- oder Drahtsilbers gehört auch hierher u. auch andere Metalle, wie Cu oder W, können unter geeigneten Vers.-Bedingungen als Fäden erhalten werden. Vf. führt ferner eine Reihe von organ. u. anorgan. nicht metall. Stoffen an, die eine ausgesprochen bevorzugte Wachstumsrichtung bei der Krystallisation aufweisen, dann das häufige Auftreten von Ausblühungen, die fadenförmig in das Innere fortschreitende Verwitterung von Pyrit- u. Markasitkrystallen u. die Bldg. von Fasertonerde. Es wird noch eine Reihe anderer linearer Aggregationsformen, die Bldg. von Bayeritstäbchen, Zinkoxydwolle, die braunen Glasköpfe, nadeliges WO_3 u. V_2O_5 besprochen u. auf das kettenförmige Bauprinzip in gewissen Silicatmineralien hingewiesen. Noch stärker als bei den Silicaten ist der Zusammenhang zwischen makroskop. Wachstumsformen u. dem Mol.-Bau bei den Kohlenstoffverbb., insbesondere bei hochmolekularen Verbb. In diesem Zusammenhang werden ferner genannt: krystalline Fll., Seifengele, Polymerisationsprodd. von Formaldehyd, Styrol u. andere Polyoxymezhylene. Es wird schließlich der Bldg.-Mechanismus für Ag-Fasern u. Polyoxymethylenfasern besprochen. (Kolloid-Z. **61**. 270—80. Nov. 1932. Freiburg i. Br.) Juza.

Friedrich Rinne, *Schwächung des feinbaulichen Zusammenhanges durch Wasser und wässerige Lösungen.* Die hohe DE. des W. bedeutet eine entsprechende Schwächung der elektrochem. Felder, in die das W. eindringt. Diese Erscheinung hat eine Parallele in der Lockerung u. erhöhten Bewegung der Feinbauteile bei der Erhitzung des betreffenden Stoffes. Durch Erhitzen u. durch wss. Imbibition können Stoffe aus dem dreifachperiod.-krystallinen Zustand in die ein- bzw. zweifachperiod. Feinbauweise der Parakrystallinität übergehen. Als ein anschauliches Beispiel für die Wandlung einer krystallinen in eine parakrystalline Feinbauart unter dem Einfluß von W. sind die Filme der gewässerten Bromphenanthrensulfosäure zu erwähnen. Man erhält sie durch wss. Imbibition der krystallinen Säure u. kräftiges Ausquetschen des entstandenen Schleimes. Bei geringer W.-Zufuhr entsteht die gelige, parakrystalline (smekt.), bei höherem W.-Geh. die parakrystalline (nemat.) Modifikation. Bei noch stärkerer W.-Zufuhr erhält man eine Lsg. Es werden ferner die feinbaulich vom Krystallinneren verschiedenen Oberflächenzonen der Krystalle als Deckfilme in ihrer Entstehung erörtert u. ein sich vektoriell verschieden betätigender Einfluß des W. u. anderer Stoffe auf die Krystalltracht besprochen. Vf. zeigt ferner, daß man aus Sphärolithen unter dem Einfluß von W. Myelinfäden der Zerebroside u. Phosphatide erhält. Auch in dem lebenden Plasma spielt das W. als Schwächer der physikal.-chem. Verknüpfung der Feinbauteile eine große Rolle, das Plasma erhält dadurch seine große chem. Labilität u. seine topolog.-physiol. Feingliederung. (Kolloid-Z. **61**. 304—08. Nov. 1932. Freiburg i. Br., Mineral. Inst.) Juza.

Gustav F. Hüttig und **Kurt Strial**, *Aktive Oxyde.* LV. *Die Entwässerung von Hydrogelen in Gegenwart verschiedener Gase.* (LIV. vgl. C. **1932**. II. 3663.) Die katalyt. u. magnet. Eigg. eines durch Entwässern von Chrom(III)hydroxydgel entstandenen Oxyds sind in hohem Maße abhängig von dem inerten Gasstrom, in welchem die Entwässerung stattfand. Durch Fällen von wss. Lsgg. von $Cr(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ u. $Th(NO_3)_4$ mit NH_3 wurden die Oxydhydratgele dieser Metalle dargestellt. Jedes dieser Gele wurde in verschiedenen Gasströmen (N_2, H_2, O_2, Methanol u. NH_3) entwässert, u. der Verlauf der Entwässerung mit der Zeit beobachtet. Die Temp. (150 bzw. 300°), die Durchströmungsgeschwindigkeit u. der Partialdampfdruck (= 7,6 mm) waren bei allen Verss. gleich. Die ersten W.-Anteile werden am raschesten entfernt durch Methanol u. NH_3, es folgen dann in einem großen Abstand O_2, H_2 u. N_2. Für die Entfernungsgeschwindigkeit der letzten W.-Anteile trifft nahezu die entgegengesetzte Reihenfolge zu. Die Beschleunigung der Verdampfung der ersten W.-Anteile durch NH_3 u. Methanol wird durch eine Art pneumatolyt. Transport erklärt u. anschließend die Beziehung zwischen Beschleunigung einer Rk. durch einen Katalysator u. dessen Affinität zu den

reagierenden Stoffen diskutiert. Die Verzögerung der Entfernung der letzten W.-Anteile durch NH_3 u. Methanol wird durch eine Stabilisierung der jüngeren, W.-haltigen Zustände als Folge einer geringen Sorption dieser Gase seitens des Bodenkörpers erklärt. (Z. anorg. allg. Chem. **209**. 249—56. 13/12. 1932. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.) Rosenkranz.

V. R. Damerell, F. Hovorka und **W. E. White**, *Die Oberflächenchemie der Hydrate. II. Zersetzung ohne Gittererneuerung.* (I. vgl. C. **1931**. I. 2980.) Vff. bestimmen die Abhängigkeit des W.-Geh. von $Al_2O_3 \cdot n\,H_2O$-Präparaten verschiedener Teilchengröße bei 25° von der Feuchtigkeit der Luft u. die Temp.-Abhängigkeit des W.-Geh. in mit H_2SO_4 getrockneter Luft. Außerdem werden die Präparate röntgenograph. untersucht. Die Beobachtungen lassen die Erklärung durch eine gewöhnliche Hydratzers. mit 2 festen Phasen nicht zu, vielmehr nehmen Vff. an, daß $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$-Krystalle vorliegen u. nur deren Oberfläche entwässert wird bzw. sich mit einer W.-Haut überzieht, ohne daß das Gitter im Innern geändert würde. Vom Standpunkt der Phasenregel haben wir es mit einer festen Lsg. zu tun u. es ist deshalb erklärlich, daß sich der W.-Geh. mit der Feuchtigkeit der Luft kontinuierlich ändert. Unter der Annahme, daß die W.-Haut höchstens monomolekular ist u. ein W.-Molekül 9 Å² beansprucht, wird ein Teilchendurchmesser von $1 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet. Bei Temp.-Erhöhung tritt gewöhnliche Hydratzers. ein, die von der Bldg. eines neuen Gitters begleitet ist, aber bis 119° nur mit unmerklich kleiner Geschwindigkeit verläuft, die bei 184° schon erheblich größer ist. Die Anschauungen der Vff. stehen mit denen von Willstätter u. Mitarbeitern (C. **1931**. II. 1546 u. früher) im Widerspruch. (J. physic. Chem. **36**. 1255—67. 1932. Western Reserve Univ., Morley Chem. Lab.) L. Engel.

James W. Mac Bain und **M. E. Laing-Mac Bain**, *Die Grundannahmen und Gleichungen der Elektrokinetik.* (Vgl. C. **1924**. II. 1566.) Die Helmholtzsche Theorie der Elektrokinetik, die, statt von den heute angenommenen Ionenverteilungen, z. B. in einem Capillarrohr, von kontinuierlichen zylindr. Lamellen gleichen Potentials ausgeht, ist nicht mehr ausreichend. — Die schon bekannten elektrokinet. Gesetze u. einige neue Beziehungen werden hergeleitet unter der Annahme von Ladungen, die fest an der Oberfläche haften. Als charakterist. beobachtbare Größe wird die Lineargeschwindigkeit in der Elektroosmose u. Elektrophorese benutzt. Die Oberflächenleitfähigkeit wird in 2 Teile zerlegt, die von den unbeweglichen Ladungen bzw. von den beweglichen Ionen herrühren. (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 279—98. Sept. 1932. Californien, U. S. A., Dept. Stanford Univ.) J. Lange.

J. J. Bikerman, *Zur Theorie der Oberflächenleitfähigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von Mc Bain u. Du Bois (C. **1931**. II. 3309) gegebene Berechnung ist teils unsicher, teils durch Rechenfehler entstellt. Die Dicke der elektr. Doppelschicht ergibt sich aus der Smoluchowskischen Gleichung nicht zu $2{,}5 \cdot 10^{-14}$ cm, sondern zu 10^{-7} bis 10^{-9} cm, im Einklang mit den Gouyschen Messungen der Elektrocapillarkurve. Allerdings bleibt auch nach dem neuen Ergebnis die Frage nach dem molekularkinet. Bild einer so dünnen Doppelschicht offen. — Nach neueren Messungen der Oberflächenleitfähigkeit sind andererseits noch etwa 50-mal größere als die Gouyschen Werte anzunehmen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 763—64. Okt. 1932. Berlin, Hofmann-Haus.) J. Lange.

Robert Du Bois, *Die gleiche elektrische Leitfähigkeit von beweglichen und unbeweglichen Oberflächen: Das Laingsche Paradox.* (Vgl. Mc Bain u. Du Bois, C. **1931**. II. 3309.) Die Oberflächenleitfähigkeit setzt sich im allgemeinen aus 2 Teilen zusammen: 1. der Eigenoberflächenleitfähigkeit der festen Wand, 2. der Leitfähigkeit, die von den beweglichen Ionen der elektr. Doppelschicht herrührt; denn beide Arten von Ladungen bewegen sich relativ zur Fl. (Laingsches Paradox). — Für 1. ist dabei nur die überschüssige freie Ladung der Wand maßgebend (also die algebraische Summe der Ladungen), für 2. dagegen die numer. Summe aller in dem diffusen Teil der Doppelschicht angehäuften Ionenladungen unabhängig vom Vorzeichen. (Hiernach läßt sich das gelegentlich beobachtete Auftreten einer Oberflächenleitfähigkeit im isoelektr. Punkt verstehen). Ladung u. Oberflächenleitfähigkeit von einer mit verschiedenen Elektrolytlsgg. in Berührung befindlichen Glaswand sowie von einer auf W. schwimmenden Stearinsäureschicht werden nach Leitfähigkeitsmessungen von Mc Bain u. Peaker u. von Du Bois u. Roberts berechnet. Die Eigenleitfähigkeit der Wand nimmt im Verhältnis zur gesamten Oberflächenleitfähigkeit mit zunehmender Elektrolytkonz. ab; (von etwa 46 auf 13%). — Die effektiven Beweglichkeiten der fest an der Wand haftenden Ionen sind im allgemeinen von derselben Größenordnung wie die der frei

beweglichen. — Die Dicke einer Helmholtzschen Doppelschicht ergibt sich aus der Oberflächenladung u. anderweit gemessenen ζ-Potentialen nach der v. Smoluchowskischen Gleichung kleiner als atomare Dimensionen, woraus geschlossen wird, daß der Ansatz dieser Gleichung nicht zu Recht besteht; vgl. vorst. Ref. (Bikermann). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 764—69. Okt. 1932. California, U. S. A., Chem. Lab. Stanford Univ.) J. Lange.

P. A. Jacquet, *Schutzeigenschaften von Kolloiden und ihr Verhalten bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen.* In Fortführung der früheren Verss. (vgl. C. **1932**. I. 2632) wird das Verh. von Serumalbumin, Gummiarabicum, Traganth u. Dextrin in Konzz. von 1—500 mg/l bei der elektrolyt. Cu-Abscheidung untersucht. Es zeigt sich ein Parallelismus zwischen der Schutzwrkg. des Koll., wie sie durch die Goldzahl gemessen wird u. seiner Wrkg. bei der elektrolyt. Abscheidung. Wirksame Schutzkoll. (Gelatine, Albumin) beeinflussen die Spannungen im abgeschiedenen Cu beträchtlich, während die Koll. mit geringer Schutzwrkg. (Gummiarabicum, Traganth) einen kleineren Effekt ausüben. Dextrin mit seiner hohen Goldzahl hat keine nachweisbare Wrkg. (Nature, London **130**. 812—13. 26/11. 1932. Paris, Ecole Pratique des Hautes Etudes. Labor. d'Electrochim.) Lorenz.

B. Anorganische Chemie.

Seailles, *Einfluß alkalischer Mittel auf die Krystallisation der Kalkaluminate und auf die Bindung der Tonerdezemente.* Vf. bespricht die ungeklärten u. ungünstigen Vorgänge bei der Bindung u. Erhärtung der Tonerdezemente in Ggw. von freiem, l. Kalk, der bei dem Fabrikationsprozeß durch ungenügendes Brennen u. andere Einflüsse entstehen kann. Es wird die Krystallisation höherer Kalkaluminate aus Monocalciumaluminat, freiem CaO u. H_2O zu Tri- u. Tetracalciumaluminat in Abhängigkeit von p_H untersucht. Die Ausfällung des Tetrasalzes erfolgt auch bei Zusatz von NaOH sofort. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 662—64. 17/10. 1932.) Hauck.

Tominosuke Katsurai, *Einfluß des Natrium-, Barium- und Aluminiumchlorids auf die Hydrolyse des Eisenchlorids bei über 100°.* (Vgl. C. **1930**. II. 514.) In Ggw. von NaCl u. von $BaCl_2$ scheidet im Autoklaven $FeCl_3$-Lsg. erst bei 160° einen hämatitähnlichen Nd. aus, in Ggw. von $AlCl_3$ schon bei 140°, $AlCl_3$ zeigt also im Gegensatz zu NaCl u. $BaCl_2$ keinen merklichen Einfluß auf die Hydrolyse des $FeCl_3$. (Bull. chem. Soc. Japan **7**. 374—75. Nov. 1932. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) R. K. Mü.

A. Sanfourche und **B. Focet**, *Über das Calciumsalz einer komplexen Ferriphosphorsäure.* Ein Ca-Salz der von Dede (Z. anorg. allg. Chem. **125** [1922]. 48) gefundenen komplexen Säure $Fe(PO_4)_2H_3 \cdot 2{,}5\ H_2O$ läßt sich bei Zusatz von Ferriphosphat zu einer mit Phosphorsäure versetzten Lsg. von Monocalciumphosphat darstellen:

$$(PO_4)_2H_4Ca + 2\ FePO_4 = [Fe(PO_4)_2H_2]_2Ca.$$

Die Lsg. dieses Salzes wird bald trübe u. immer viscoser; schließlich bildet sich ein Gel, aus dem mit der Zeit Krystalle der Zus. $[Fe(PO_4)_2H_2]_2Ca$. Die Zeitdauer der einzelnen Zustände ist stark von den äußeren Bedingungen abhängig. Es kann auch vorkommen, daß das Gel, wenn es rasch entstanden ist, wieder fl. wird u. die Ausgangslsg. zurückbildet. Die Stabilität des Gels wächst, wenn ein Teil des Fe durch Al ersetzt wird; mit reinem Al-Phosphat treten die Erscheinungen nicht auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 873—75. 14/11. 1932.) Lorenz.

Raymonde Duval, *Beitrag zur Kenntnis der Kobaltipentammine.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. **1930**. I. 352. **1931**. I. 885) wird die Darst. einiger Salze des Typus $[Co(NH_3)_5X']X_2$ aus Purpureochlorid über das mit AgOH (gelegentlich auch Pb-Acetat) bei nachfolgender Hydrolyse gewonnene $[Co(NH_3)_5(H_2O)](OH)_3$ (**1**) beschrieben. — **2.** *Formopentamminsalze*: Lsg. von **1** wird bei 70° mit 75%ig. Ameisensäure behandelt, mit $Na_2S_2O_6$ liefert die entstehende Lsg. $[Co(NH_3)_5CO_2H]S_2O_6$ (zinnoberrot, in W. unl., l. in verd. HCl, H_2SO_4, HNO_3), über das entsprechende Molybdat wird das Chlorid erhalten u. durch A.-Zusatz als rosafarbenes Salz gefällt. — Analog werden **3.** *Acetopentamminsalze* dargestellt aus Lsg. von **1** + Eg., z. B. das Nitrat (carminrot, wl.) durch Zugabe von $NaNO_3$ oder NH_4NO_3, ferner **4.** *Oxalatopentamminsalze*, Beispiel $[Co(NH_3)_5C_2O_4]_2C_2O_4 \cdot 3\ C_2O_4H_2$ (ziegelroter glänzender Nd.). — **5.** *Carbonatopentamminsalze*: $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$ aus Lsg. von **1** + $(NH_4)_2CO_3$ + HCl bei 50°, gefällt durch A.-Zusatz, violetter krystalliner Nd., ll. in W., analog das Nitrat, seidiger roter Nd. — **6.** *Tartropentamminsalze* u. **7.** *Citratopentamminsalze*, vgl. Duff (J. chem. Soc. London **123** [1923]. 568), das aus Lsg. von **1** + Citronensäure bei 60° erhaltene

saure Salz wird als Gemisch von nichtelektrolyt. Verbb. $[Co(NH_3)_5Ac] + 2\ [Co(NH_3)_5 \cdot (AcH_2)_3]$ (Ac = $C_6H_5O_7$) aufgefaßt. — **8.** *Chloratopentamminchlorat*: aus Lsg. von **1** + $HClO_3$ wird durch Verdunstung im Vakuum bei 15° die Verb. $[Co(NH_3)_5(ClO_3)] \cdot (ClO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ erhalten, granatrote längliche Prismen; die Konst., die nach dem verschiedenen Verh. der W.-Moll. zweifelhaft erschien, wird durch einige Rkk. sichergestellt. Mit $Na[Co(NO_2)_6]$ wird $[Co(NH_3)_5(ClO_3)]_3[Co(NO_2)_6]_2$ als goldgelber Nd. erhalten. — Bei Fällung von **1** mit $HClO_4$ entsteht ein ziegelroter Nd. des (**9.**) *Perchloratopentamminsalzes*, $[Co(NH_3)_5(ClO_4)]\ (ClO_4)_2$, l. in W. u. A. — **10.** *Bromopentammin-bromid*, $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$, purpurviolett, unl. in Ggw. von HBr. — **11.** *Bromatopentamminsalze*: aus **1** u. $HBrO_3$ wird durch Erhitzen auf 35°, Stehenlassen u. Zugabe von A. ein lachsroter, in W. ll. Nd. $[Co(NH_3)_5H_2O]\ (BrO_3)_3$ erhalten, der bei 20° im Vakuum in $[Co(NH_3)_5(BrO_3)]\ (BrO_3)_2$ (ll. in W.) übergeht. — Nach der allgemeinen Darst.-Methode werden **12.** *Jodopentamminnitrat* u. **13.** *Jodatopentammin-jodat*, $[Co(NH_3)_5(JO_3)]\ (JO_3)_2 \cdot HJO_3$, gewonnen. — **14.** *Persulfatopentamminsalze*, vgl. C. **1933**. I. 199. — **15.** *Dithionatopentammindithionat*, durch Zusatz von $Na_2S_2O_6$ bei der Darst. von **8** erhalten, lachsroter Nd. der Zus. $[Co(NH_3)_5S_2O_6]_2S_2O_6 \cdot 2\ H_2O$. Das Chlorid bildet Ionisationsmetamere $[Co(NH_3)_5S_2O_6]Cl$ u. $[Co(NH_3)_5Cl]S_2O_6$, ersteres l., letzteres unl. Auch das Aquopentammindithionat wird dargestellt. — **16.** *Rhodanopentamminsulfat* (vgl. Werner, Z. anorg. allg. Chem. **22** [1900]. 101) wird aus der mit $Pb(OH)_2$ erhaltenen Verb. **1** u. NH_4SCN gewonnen, analog **17.** *Nitratopentammin-nitrat*. — **18.** *Nitritopentamminchlorid*, dargestellt wie allgemein beschrieben, stört bei der elektrometr. Titration von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ mit $Na_4P_2O_7$ nur, wenn im Überschuß vorhanden. — Für die Darst. von (**19.**) *Nitrosopentamminsalzen* wird *NO* nach der Rk. $2\ NaNO_2 + 2\ FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\ NaOH + 2\ NO$ hergestellt. — **20.** *Phosphatopentamminsalze*: Verb. **1** liefert mit Na_3PO_4 das nichtelektrolyt. Salz $[Co(NH_3)_5 \cdot PO_4] \cdot 2\ H_2O$, mit H_3PO_4 ein dunkelrotes, schwer krystallisierbares Öl, mit H_3PO_4 u. NH_4NO_3 ein Doppelsalz $[Co(NH_3)_5H_2PO_4]\ (H_2PO_4)_2 \cdot 3\ NH_4NO_3$. — **21.** *Pentammin-pyrophosphate*: aus **1** + gesätt. $Na_4P_2O_7$-Lsg. scheiden sich bei längerem Erhitzen rote hexagonale Krystalle der Zus. $[Co(NH_3)_5H_2O]NaP_2O_7 \cdot 9\ H_2O$ aus, die schon in der Kälte über P_2O_5 9 Moll. W., bei 82° das letzte Mol. W. verlieren u. in die rotviolette Verb. $[Co(NH_3)_5P_2O_7]Na$ übergehen. — **22.** *Metaboratopentamminsalze*: aus **1** + $NaBO_2$ + konz. HCl werden violettrote Krystalle von $[Co(NH_3)_5BO_2]Cl_2$ gebildet, die Rkk. der Lsg. dieses Salzes werden untersucht. — **23.** *Bichromatopentamminsalz*: aus Lsg. von **1** + $HClO_3$ + gesätt. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. entsteht als voluminöser krystalliner Nd. $[Co(NH_3)_5Cr_2O_7]_2Cr_2O_7$, aus **8** + $K_2Cr_2O_7$ ein ponceauroter Nd. $[Co(NH_3)_5H_2O]_2 \cdot (Cr_2O_7)_3$. — **24.** *Chromatopentamminchlorid*, $[Co(NH_3)_5CrO_4]Cl \cdot H_2O$ aus **1** + K_2CrO_4 + HCl, mattrotbrauner Nd. — **25.** Die Darst. der Isomeren $[Co(Cr\{C_2O_4\}_3)(NH_3)_5]$ u. $[Cr(Co\{C_2O_4\}_3)(NH_3)_5]$ durch Einw. von $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ auf **1** gelang nicht, der entstehende Nd. hat sehr komplizierte Zus. — **26.** Die Einw. von $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ auf **1** führt zu einem grünen Nd., in dem 3 Verbb. nachgewiesen werden. — **27.** *Kobaltiaquopentamminkobaltinitrit*, aus Roseochlorid u. $Na[Co(NO_2)_6]$, gelber Nd. Charakterist. Rk. für Roscosalze. — **28.** *Kobaltihexamminformiat*, aus einer Lsg. von $Co(CO_2H)_2$, NH_4HCO_2 u. NH_3 nach Zusatz von PbO_2 mit A. gefällt, orangegelber, in W. l. Nd. der Zus. $[Co(NH_3)_6]\ (CO_2H)_3$. — Aus der Tatsache, daß die in den Pentamminen vorhandenen Anionen in ihrer Koordination durch die Zahl der NH_3-Moll. bestimmt werden, folgert Vf. ein Verf. zur Best. der Elektrovalenz von Anionen durch Einbau in ein Co-Pentammin. Das Auftreten gleicher Anionen mit verschiedener Wertigkeit in koordinativer u. elektrolyt. Bindung schafft eine neue Art von Isomerie, die Vf. als „*Radikalisomerie*" bezeichnet. (Ann. Chim. [10] **18**. 241—301. Okt. 1932. Paris, Sorbonne, Lab. f. allg. Chemie.) R. K. Müller.

Robert Schwarz und **Fritz Heinrich**, *Beiträge zur Chemie des Germaniums*. XII. Mitt. *Trichlormonogerman und Germaniumoxychlorid*. (XI. vgl. C. **1932**. II. 3854.) Um Ge_6H_6 oder niedere Polymere von GeH zu erhalten, stellen Vff. folgende Verss. an: Trichlormonogermandampf ($GeHCl_3$) (Herst. nach Dennis, Orndorff u. Tabern, C. **1926**. II. 1940 aus $GeCl_2$ u. HCl) gab mit Na oder K-Na-Legierung Ge u. hochmolekulares $(GeH)_x$. Hingegen gab $GeHCl_3$-Dampf mit Ag in der fl. Luftfalle einen hellroten Beschlag, der möglicherweise *monomolekulares GeH* ist. — $GeHCl_3$-Dampf gab mit Ag_2O das *Germaniumoxychlorid* der Zus. $GeOCl_2$ (es gibt noch ein anderes Oxychlorid, nämlich Ge_2OCl_6). Das *Germaniumphosgen* $GeOCl_2$ ist eine wasserklare, farblose, ölige Fl., F. — 56°, in allen anorgan. u. organ. Lösungsmm. unl., weshalb keine Mol.-Gew.-Best. gemacht werden konnte, mit W. wird äußerst schnell $Ge(OH)_2$ gebildet u. beim

längeren Aufbewahren tritt unter Trübung Zers. in GeO u. Cl_2 ein, die beim Erwärmen besonders schnell geht u. bei 110° vollständig ist. In der Kälte ist die Zers.-Rk. reversibel. Durch Umsetzung von $GeOCl_2$ mit NH_3 hofften Vff. $GeO(NH_2)_2$ zu erhalten, erhielten aber nur gelbes amorphes *GeO*, $D.^{21}_4$ 1,825, das beim Erwärmen in N_2 bei 400° dunkler wurde u. bei 650° in das bekannte schwarzbraune, krystalline GeO überging. Bei dem Vers. aus $SiHCl_3$ u. Ag_2O $SiOCl_2$ zu erhalten, entstand festes, weißes *Dioxydisiloxan* $Si_2H_2O_3$ u. SiO_2. (Z. anorg. allg. Chem. **209**. 273—76. 13/12. 1932. Frankfurt a. M., Chem. Inst., Anorgan. Abt.) L. Engel.

P. Vallet, *Untersuchung der Zersetzung einiger Platinkomplexe bei steigenden Temperaturen.* Mit Hilfe der Waage mit hydrostat. Kompensation nach Guichard (C. **1925**. I. 2098. **1926**. II. 2738) werden folgende Ergebnisse erhalten: Die Zers. von $(NH_4)_2PtCl_6$ beginnt bei 250° zunächst langsam, verläuft dann zwischen 380 u. 430° (Endtemp.) rasch. H_2PtCl_6 wird im H_2-Strom zwischen 100 u. ca. 195° reduziert. K_2PtCl_6 beginnt bei ca. 160° sich im H_2-Strom zu zers., die Zers. nach:

$$K_2PtCl_6 + 2\,H_2 = Pt + 2\,KCl + 4\,HCl$$

verläuft zwischen 190 u. 220° rasch u. ist bei 300° beendet. Die Zers. von $(NH_4)_2PtCl_6$ im H_2-Strom liefert zwischen 120 u. 200° in analoger Rk. feinverteiltes Pt u. NH_4Cl, letzteres wird bei weiterem Erhitzen verflüchtigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1074—76. 5/12. 1932.) R. K. Müller.

A. A. Grünberg und **G. P. Faerman**, *Ammoniakate und Amide des vierwertigen Platins als Säuren und Basen.* Es wird eine Charakteristik von 5 untersuchten Amiden des vierwertigen Pt gegeben. Die größte Basizität besitzen die 3 Amidodiamine: *Platindinitroamidoäthylendiaminchlorid*, $[En(NO_2)_2NH_2ClPt]$, *Äthylendiaminamidochlornitrochlorplatin*, $[EnNH_2ClNO_2ClPt]$, u. das mit dem letzteren isomere *Äthylendiaminnitrochloramidochlorplatin*. Die Basizität der ersten Verb. entspricht ihrer Stärke nach einer wss. NH_3-Lsg. Einen geringeren bas. Charakter zeigen das *Platinnitrochloramidotriaminchlorid*, $[Pt\cdot 3\,NH_3NH_2NO_2Cl]Cl$, u. das *Platinamidochlortetraminchlorid*, $[Pt\cdot 4\,NH_3NH_2Cl]Cl_2$. Der Basizitätsgrad wird durch den Ausdruck $K = [OH]/C$ charakterisiert, wobei K nur sehr wenig von der Konz., dagegen sehr stark von der Temp. abhängt, da beim Erwärmen ein reversibler Prozeß nach $[R—Pt\ldots NH_3]^{n+1} \rightleftharpoons [R—Pt—NH_2]^n + H^+$ stattfindet. — Die Ammoniakate des vierwertigen Pt, *Platinhexaminchlorid*, $[Pt\cdot 6\,NH_3]Cl_4$, *Platinchlorpentaminchlorid*, $[Pt\cdot 5\,NH_3Cl]Cl_3$, u. das *Platindichlortetraminchlorid*, $[Pt\cdot 4\,NH_3Cl_2]Cl_2$, besitzen schwach saure Eigg., infolge einer sekundären Dissoziation nach dem Typus $[Pt\cdot 6\,NH_3]^{++++} \rightleftharpoons [Pt\cdot 5\,NH_3\cdot NH_2]^{+++} + H^+$. Nach dem Säuregrad konnte die Reihe Hexamin > Pentamin > Tetramin > *Diamin*, welches neutral reagiert, festgelegt werden. Die Dissoziationskonstante K des Hexamins u. des Pentamins entspricht der Größenordnung nach der Konstanten K der Borsäure. Sie wächst mit Erhöhung der Temp. — Das weiter untersuchte *Rhodiumhexaminchlorid* zeigte einen p_H-Wert von 6,5. Beim Erwärmen findet gleichfalls oben erwähnte reversible Dissoziation unter Verstärkung des Säuregrades statt. — Das sich vom zweiwertigen Pt ableitende $Pt\cdot 4\,NH_3Cl_2\cdot H_2O$ reagiert neutral. — Die beiden Hydroxoammoniakate, *Platinhydroxopentaminchlorid*, $[Pt\cdot 5\,NH_3OH]Cl_3\cdot H_2O$, u. *Platinhydroxotetraminchlorid*, $[Pt\cdot 4\,NH_3(OH)_2]Cl_2$, besitzen amphotere Eigg., da sie einerseits fähig sind, H-Ionen von NH_3-Moll. abzuspalten, andererseits H-Ionen an die Hydroxogruppen anzulagern. — Das angeführte Material steht in guter Übereinstimmung mit der elektrostat. Theorie von Kossel u. Brönsted. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 161—211. 1931. Leningrad, Akad. d. Wissensch., Platininst. u. Staatl. opt. Inst.) Klever.

[russ.] **Alexander Nikolajewitsch Krestownikow**, Cadmium. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (72 S.) Rbl. 3.—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Hrsg. von d. **Deutschen Chem. Gesellschaft.** System-Nr. 30. Berlin: Verl. Chemie [Komm.: Haessel Comm. Gesch., Leipzig] 1932. 4°.

30. Barium. (XVIII, XVI, 390 S.) nn. M. 64.—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

B. Lengyel, *Röntgenographische Untersuchungen über die Rolle des Krystallwassers in Zeolithen.* Es wird kurz über noch nicht vollständig abgeschlossene Verss. berichtet. Debye- u. Drehkrystallaufnahmen an *Chabasit*, u. zwar an natürlichen, an bei 300°

entwässerten u. an mit Hg gesätt. Krystallen (Sättigung bei der Siedetemp. des Hg etwa $^1/_2$ Stde. lang; 16% Hg im Präparat). Ferner wurde die W.-Aufnahme entwässerter Chabasitkrystalle mkr. verfolgt. — Aus allen Verss. folgt eindeutig, daß die W.-Moll. in den Zeolithen nicht gitterartig gebunden sind. (Z. Physik **77**. 133—38. 19/7. 1932. Budapest.) Skaliks.

T. Ito und **J. West**, *Die Struktur von Hemimorphit, $H_2Zn_2SiO_5$.* Aus Drehdiagrammen u. Aufnahmen mit dem Ionisationsspektrometer wurden folgende Identitätsperioden bestimmt: $a = 8{,}38$, $b = 10{,}70$, $c = 5{,}11$ Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe $C_{2v}{}^{20}$. Die Struktur ist charakterisiert durch die Anwesenheit von Si_2O_7-Gruppen, welche im ganzen Krystall die gleiche Orientierung haben. Diese Si_2O_7-Gruppen werden durch Zn-Atome zusammengehalten; hierbei ist jedes Zn-Atom tetraedr. umgeben von 3 O-Atomen u. einer (OH)-Gruppe. Diese OH-Gruppe entspricht dem halben W.-Geh. des Krystalls. Die andere Hälfte des W. ist in Form von Moll. im Gitter vorhanden. In Übereinstimmung damit ist die experimentelle Erfahrung, daß die Hälfte des W. bei Tempp. unter Rotglut aus dem Krystall entfernt werden kann, ohne das Gitter zu zerstören. — Dem Krystallbau würde am besten die Formel $Zn_4(OH)_2Si_2O_7H_2O$ entsprechen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 1—8. Juli 1932. Manchester.) Skaliks.

Ivar Oftedal, *Die Krystallstruktur des Covellins, CuS.* Aus Dreh- u. Schaukelaufnahmen u. einer Laue-Aufnahme ergab sich für Covellin die folgende Struktur: Hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 3{,}75$ u. $c = 16{,}2$ Å. Als die besten Werte wurden jedoch mit Rücksicht auf frühere Messungen (Roberts u. Ksanda, Gossner u. Mussgnug, Alsén) die folgenden angesehen: $a = 3{,}80$ u. $c = 16{,}4$ Å. Diese Zelle enthält 6 CuS. Raumgruppe D^4_{6h} ($C\ 6/m\ m\ c$). Punktlagen: Cu in $^1/_3$, $^2/_3$ u; $^2/_3$, $^1/_3$, $\bar{u}$; $^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_2$—u; $^2/_3$, $^1/_3$, $u + ^1/_2$ mit $u = 0{,}107 \pm 0{,}001$) u. $^1/_3$, $^2/_3$, $^3/_4$; $^2/_3$, $^1/_3$, $^1/_4$. S in 00 v; 00 $\bar{v}$; 0, 0, $^1/_2$—v; 0, 0, $v + ^1/_2$ mit $v \sim ^1/_{16}$ u. $^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_4$; $^2/_3$, $^1/_3$, $^3/_4$. — Die Intensitäten werden durch diese Struktur ausgezeichnet erklärt. Eine wesentlich abweichende Struktur wäre nur mit einer Pseudozelle denkbar, u. selbst in diesem Falle wäre nur bei den S-Atomen eine Abweichung vorhanden. Trotz des bisweilen starken Asterismus ist das Beobachtungsmaterial aber sehr gut u. enthält keine Anzeichen für einen größeren Elementarkörper. — Die Struktur wurde rein röntgenmäßig unter Annahme eines Atomgitters hergeleitet. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 9—25. Juli 1932. Oslo, Mineralog.-geolog. Museum.) Skaliks.

John W. Gruner, *Die Krystallstruktur von Kaolin.* Die Struktur wurde nach der Pulvermethode untersucht u. die von Pauling (C. **1930**. II. 3238) vorgeschlagene monokline Schichtstruktur wurde bestätigt. Raumgruppe $C_s{}^4$. Dimensionen des Elementarkörpers: $a = 5{,}14$, $b = 8{,}90$, $c = 14{,}51$ Å; $\beta = 100^0\ 12'$, 4 Moll. $(OH)_4Al_2Si_2O_5$ Inhalt. Theoret. D. 2,609. — *Anauxit* ist ein Kaolin, in welchem Al-Lagen durch Si mit der Kovalenz 6 besetzt sind. Zur elektrostat. Kompensierung nimmt O die Stelle von OH ein, wodurch der analyt. nachgewiesene, geringere W.-Geh. des Anauxits erklärt wird. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] **83**. 75—88. Juli 1932. Minneapolis [Minn.].) Skaliks.

John W. Gruner, *Die Krystallstruktur von Dickit.* Die Struktur von Dickit wurde nach der Pulvermethode bestimmt. Monokline Elementarzelle: $a = 5{,}14$, $b = 8{,}94$, $c = 14{,}42$ Å; $\beta = 96^0\ 50'$. Inhalt 4 Moll. $(OH)_4Al_2Si_2O_5$. Theoret. D. 2,589. Raumgruppe $C_s{}^4$. Das Verf. der Strukturbest. ist ähnlich wie das bei Kaolin benutzte (vgl. vorst. Ref.). Da die Pulverdiagramme der beiden Substanzen einander ähnlich sind, wird angenommen, daß Dickit ein analoges Schichtengitter besitzt. Die einzelnen Schichten sind bei beiden Mineralien prakt. dieselben. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr. Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] **83**. 394—404. Nov. 1932. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) Skaliks.

Ivar Oftedal, *Die Raumgruppe des Bournonits, $CuPbSbS_3$.* Aus Aufnahmen mit einem Bernalschen Röntgengoniometer wurden folgende Abmessungen der rhomb. Elementarzelle gefunden: $a = 8{,}10$, $b = 8{,}65$, $c = 7{,}75$ Å. Diese Zelle enthält 4 Moll. Nach den Auslöschungen sind zwei Raumgruppen möglich: $C_{2v}{}^7$ — $P\ m\ m\ n$ u. $V_h{}^{13}$ — $P\ m\ m\ n$. Nach der äußeren Morphologie der Krystalle ist die Raumgruppe $V_h{}^{13}$ wahrscheinlich. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d.

Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 157—58. Juli 1932. Oslo, Mineralog.-Geolog. Museum.) Skaliks.

Franz Halla und **Ernst Mehl**, *Das Raumgitter des Natroliths.* Nach neueren Unterss. kommt dem Natrolith die Raumgruppe C_{2v}^{19} zu, nicht die früher (C. **1931**. I. 438) angegebene V_h^{26}. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Minralog., Petrogr.) **83**. 140. Juli 1932.) Skaliks.

E. Dittler und **A. Köhler**, *Über Mischkristallbildung im ternären System An—Ab-Cg.* Auf synthet. Weg wurde versucht, das Carnegieitmol. (Cg) in Plagioklase einzubauen. Durch opt. u. chem. Unters. wurde jedoch festgestellt, daß dies nicht möglich ist. Aus einer Schmelze mit 40% Cg wurden stets Cg-freie Plagioklase mit 70—90 Anorthit (An) erhalten. Der Cg-Anteil krystallisierte immer nur als Nephelin, nicht als Cg aus. Mit Zunahme des Cg-Anteils in der Schmelze werden die Nepheline isotrop oder opt.-positiv, was auf eine beträchtliche Aufnahme von An (maximal 35%) in den Nephelin zurückzuführen ist. Die synthet. Nephelinkrystalle sind bei höherem An-Geh. feinfasrig, ähnlich den Mikroperthiten, was auf eine teilweise Entmischung hindeutet. (Mineral. petrogr. Mitt. (Abt. B. d. Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr.) **43**. 352—61. 1932. Wien, Mineralog. Inst. d. Univ.) Enszlin.

Hugh S. Spence, *Charakter des Pechblendeerzes vom Great Bear Lake N. W. T.* Mineralog. u. chem. Zus. der quarz- u. carbonathaltigen Pechblende vom Great Bear Lake bei La Bine Poink mit beigefügten photo- u. radiograph. Aufnahmen. (Canad. Min. J. **53**. 483—87. Nov. 1932.) Niklas.

G. E. Goodspeed und **Howard A. Coombs**, *Quarz-Diopsid-Granat-Gängchen.* Beschreibung u. Abb. der Mineralien aus einem Granitkontakt. (Amer. Mineralogist **17**. 554—60. Dez. 1932.) Enszlin.

Raymond Chevallier und **Jean Pierre**, *Thermomagnetische Eigenschaften von vulkanischen Gesteinen.* Da der Curiepunkt vulkan. Gesteine von deren Zus. abhängt, muß ihr ferromagnet. Anteil aus Mischkrystallen bestehen. Vff. zeigen, daß die nach der Methode von Brun (C. **1924**. II. 2518) isolierten Mischkrystalle von Fe_2O_3, FeO u. TiO_2 der ferromagnet. Anteil sind. Der Curiepunkt in ^0K wird durch $8530 \cdot [Fe_2O_3]/([FeO] + [MgO] + [CaO])$ wiedergegeben, solange kleinere Werte als 853° K erhalten werden. Anderenfalls ist er 853° K gleich dem Curiepunkt des *Magnetits*. $[Fe_2O_3]$ bedeutet hier die Zahl der Mole Fe_2O_3 in der untersuchten Probe. [FeO], [MgO] u. [CaO] haben analoge Bedeutung. (Ann. Physique [10] **18**. 383—477. Dez. 1932. Nancy, Faculté des Sciences.) L. Engel.

Fred W. Freise, *Brasilianische Chromerze.* (Metall u. Erz **29**. 456—58. Nov. 1932.) Cohn.

W. Vernadsky, *Stabilität des flüssigen Kohlendioxyds im Ozean.* Die Einwände von Wattenberg (C. **1932**. II. 997) beruhen auf Mißverständnis. (Nature, London **130**. 661—62. 29/10. 1932. Leningrad, Radium-Inst., Biogeochem. Lab. d. Akad. d. Wiss. d. U. S. S. R.) Skaliks.

Stanko S. Mihołić, *Chemische Analyse der Thermalquellen des Samoborer Gebirges.* (Bull. Soc. Chim. Yougoslavie **3**. 91—103. 1932.) Schönfeld.

[russ.] **Nikolaj Michajlowitsch Fedorowski**, Lehrbuch der Mineralogie. 4. Aufl. Moskau-Leningrad: Wiss.-Techn. Bergbau-Verlag 1932. (456 S.) Rbl. 7.80.

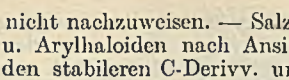
Heinrich Gerth, Geologie Südamerikas. Tl. 1. Berlin: Borntraeger 1932. 4° = Geologie der Erde. 1. (VI, 199 S.) M. 22.—.

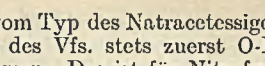
[russ.] **M. N. Godlewski**, Kurzer Kurs der Krystallographie. Leningrad-Moskau: Georaswedisdat 1932. (60 S.) Rbl. 2.50.

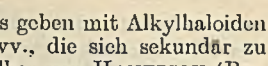
D. Organische Chemie.

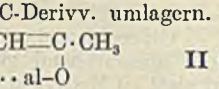
A. Hantzsch, *Zur Konstitution und Reaktion von organischen und besonders von tautomeren Verbindungen.* Die Arbeit ist eine Polemik gegen die Behandlung des Tautomerieproblems in Hückels „Theoretischen Grundlagen." Im homogenen Zustand kann es kein Gleichgewicht Nitroverb. ⇌ aci-Nitrokörper geben, da das feste aci-Phenylnitromethan scharf bei 84° schm. u. die beiden Formen seines p-Bromderiv. verschiedene, definierte FF. besitzen. Dasselbe zeigt die Unters. der $FeCl_3$-Rk., die von echten Nitroverbb. im homogenen Zustand u. in gewissen Lösungsmm. nicht gegeben wird, z. B. nicht vom fl. Phenylnitromethan, das demnach keine aci-Form enthält. Die Hückelschen Gleichgewichte $R \cdot CHMe \cdot NO_2 \rightleftharpoons R \cdot CH{=}NO(OMe)$ sind opt.

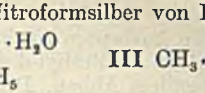
nicht nachzuweisen. — Salze vom Typ des Natracetessigesters geben mit Alkylhaloiden u. Arylhaloiden nach Ansicht des Vfs. stets zuerst O-Derivv., die sich sekundär zu den stabileren C-Derivv. umlagern. Das ist für Nitroformsilber von Hantzsch (Ber.











dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 2472) sicher bewiesen worden. Ebenso wie in diesem Falle entsteht aus Ag-Nitrit u. Jodmethyl zuerst ein Additionsprod., das weiter entweder direkt Nitromethan gibt oder Methylnitrit, welch letzteres sich in statu nascendi zu Nitromethan stabilisieren kann. Die fraglichen Salze sind also nicht, wie Hückel meint, Gleichgewichte von O- u. C-Salzen. — Diketone, wie Benzoylaceton, geben nie Dienole (Hantzsch u. Kröber, C. **1930**. II. 716); die Metallderivv. sind keine C-Verbb. (vgl. Scheibler, C. **1932**. II. 1000). Selbst die Al-Derivv. von Malonester u. Acetessigester sind keine C-Verbb.; sie ähneln den inneren Komplexsalzen aus Oxyketonen u. Schwermetallen, haben also etwa Formel I. Ebenso sind von der Gruppe —CO—NH— sich ableitende Metallverbb. stets nach dem Typus —C(OMe)=N— gebaut. Auch die freie Cyanursäure selbst ist reines Trilactam — nicht, wie Hückel meint, Gleichgewichtsgemisch von Lactim- u. Lactamform — da sie (Pseudosäure!) mit trockenem Ammoniakgas nicht reagiert, sondern erst mit wss. Ammoniak unter Tautomerisierung. Daher liefern die Alkalicyanurate bei doppelter Umsetzung stets O-Mercurisalz, nie aber das stabilere N-Mercurisalz. Für Cyansäure ist Tautomeriemöglichkeit sichergestellt. — Auch die N-halogenierten Säureamide sind Pseudosäuren, da sie mit NH_3 nicht direkt in die Ammonsalze $R{\cdot}C(ONH_4)=NHal$ übergehen, was sie als Säuren $R{\cdot}C(OH)=NHal$ tun müßten. Die Alkaliderivv. des Malonitrils sind entsprechend reine Stickstoff-, u. nicht etwa C-Derivv., wie ja auch die Alkalinitride beständiger sind als die Alkalicarbide. Daß die Alkalisalze von Säureamiden O-Verbb. sind, ergibt sich schon a fortiori aus der Tatsache (Hantzsch, C. **1931**. I. 3459), daß die Säureamide selbst, z. B. Benzamid, nach dem Absorptionsspektrum Hydroxylformen sind. — Bzgl. der Theorie der Acetessigesterbldg. weist Vf. die Hückelschen Formulierungen zurück u. bemerkt bzgl. des Chemismus der Esterbldg. u. Esterverseifung, daß in wss. Lsg. von Essigester ein „Hydrat" II, in alkoh. entsprechend III vorliegt. Diese werden sich — sie sind durch die Schwächung der Lichtabsorption im Ultravioletten (Ley, C. **1926**. I. 2666) nachweisbar — spurenweise zu IV bzw. V isomerisieren. Erstere Verb. kann als Zwischenstufe bei der Verseifung durch W., letztere als Zwischenglied der Umesterung angesehen werden. Auch die katalyt. Spaltung der Ester durch Säuren ist analog zu formulieren. (Z. anorg. allg. Chem. **209**. 213—24. Nov. 1932. Leipzig, Chem. Labor. d. Univ.) Bergmann.

Ralph Connor und **Homer Adkins**, *Hydrierende Spaltung organischer sauerstoffhaltiger Verbindungen.* Vff. untersuchen die Möglichkeit hydrierender Spaltung von C—C- u. C—O-Bindungen mit H_2 unter Druck bei Ggw. des Kupferchromitkatalysators — ein Effekt, für den schon einige Beispiele bekannt sind. Der Druck war 175 ± 35 at, die Temp. gewöhnlich 250°, mitunter niedriger (bis zu 120°). Die zahlreichen Verss. sind im Original tabellar. zusammengestellt (vgl. dort). Die theoret. Resultate sind die folgenden: Da nach Folkers u. Adkins (C. **1932**. I. 2565) 1,2-, 1,4- u. 1,5-Diole aus entsprechenden Estern durch Red. unter Druck gewinnbar sind, nicht aber 1,3-Diole, lag die Vermutung nahe, daß letztere hydrierend gespalten werden. Das ist in der Tat der Fall. 1,3-Cyclohexandiol wird sehr glatt zu Cyclohexanol hydriert; 1,2-Cyclohexandiol reagiert relativ langsam, die 1,4-Verb. überhaupt nicht. An den rein aliphat. 1,3-Diolen, die untersucht wurden, nämlich Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,3) u. 2-Methylpentandiol-(2,4) konnte gleich der Einfluß der Verzweigung festgestellt werden. In der angegebenen Reihenfolge nimmt die Rk.-Geschwindigkeit kräftig zu; nur im letzten Falle findet Sprengung einer C—C-Bindung statt unter Bldg. von Isopropylalkohol. Überraschend ist, daß im 1,3-Butandiol das primäre OH leichter angegriffen wird als das sekundäre (es wird zweimal so viel Butanol-(2) wie Butanol-(1) gebildet). Analoges ist beim Hexahydrosalicylsäureäthylester zu beobachten, der 2-Methylcyclohexanol-(1) statt Cyclohexylcarbinol ergibt. Verzweigung erlaubt hydrierende Spaltung auch bei den sonst stabilen α-Glykolen. Pinakon gibt 17% Iso-

propylalkohol u. 16% Dimethylisopropylcarbinol. Wegen der großen Spaltungsneigung der 1,3-Glykole konnte Aldol nicht in befriedigender Weise zu einem solchen reduziert werden: Der übliche Katalysator versagte ganz — es trat überhaupt keine Red. ein; mit Nickel wurden Ausbeuten von ca. 40% erzielt. — Glycerin wird zu Propandiol-(1,2) reduziert, Mannit u. α-Methyl-d-glucosid reagieren überraschend glatt, aber unter reichlich,weitgehendem Abbau. Pentaerythrit wird glatt zu Methyl- u. Isobutylalkohol aufgespalten. 4-Methyl-2,6-dimethylolphenol gibt — bei rascher Hydrierung (sonst nur Harze) — 50% Mesitol u. 25% Di-(2-oxy-3,5-dimethylphenyl)-methan. — Die untersuchten *β-Ketoester* werden natürlich vor dem Eintritt einer Spaltung zu β-Oxyestern oder 1,3-Glykolen reduziert. Acetessigester selbst gibt 1- u. 2-Butanol, die monosubstituierten Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot COOR$ geben A. u. $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ u. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot CH_2OH$, die disubstituierten $CH_3CO \cdot CR_2 \cdot COOR$ ausschließlich A. u. $(R)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$. Die β,γ-Bindung wird nie gesprengt; daher entsteht aus β-Oxybuttersäurehexahydrobenzylester kein A. Wie leicht die C_α—C_β-Bindung gesprengt wird, hängt von den Substituenten ab: Wie Acetessigester wird Hexahydrosalicylester nicht an der C—C-Bindung gespengt, α-Äthyl-, Isopropyl- u. Butylacetessigester zu 50, 60 u. 71%, zu 100% die α-Benzyl-, α-Hexahydrobenzyl-, α-(β-Phenäthyl)- u. die α,γ-Dimethylverb. α,γ-Diacetyl-β-methyl- oder β-phenylglutarsäurediäthylester (Formel nebenst.) werden ausschließlich an den C—O-Bindungen der Estergruppen, nicht an C—C-Bindungen gespalten. Glykole konnten bei der Hydrierung von β-Oxyestern mit einer Ausnahme (vgl. unten) nie gefaßt werden. — In der Malonesterreihe wurde in Ergänzung früherer Befunde von Folkers u. Adams (l. c.) festgestellt, daß aus Äthylmalonester n-Butanol (20%) u. Methylalkohol (über 2-Äthylpropandiol-(1,3)) entsteht. Dieselbe Spaltung unter Bldg. von Methylalkohol geben Butylmalonester (29%) u. Benzylmalonester (22%). Phenylmalonester gibt Äthylbenzol, wird also an der C—C-Bindung ebenso vollständig wie an der C—O-Bindung gespalten. Die disubstituierten Malonester $R_2C(COOR)_2$ werden sehr glatt zu Methanol u. $R_2CH \cdot CH_2OH$ aufgespalten, die Ausbeuten sind quantitativ. Aus Dimethylmalonester wurde in 5% Ausbeute 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) nebenher erhalten. — Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß der Ersatz eines Hydroxyls durch Wasserstoff in Wahrheit so verläuft, daß zuerst W. abgespalten u. dann die Doppelbindung hydriert wird. — Im Gegensatz zu den Angaben von Folkers u. Adams (l. c.) gibt α-Phenylbuttersäureäthylester kein Äthylbenzol; das frühere Präparat dürfte durch Phenylessigester verunreinigt gewesen sein. — Tetrahydrofurylalkohol gibt 1,5-Pentamethylenglykol, das auch aus Furfurol u. Furfuralkohol neben Pentandiol-(1,2) erhalten wurde. Pentandiol-(1,2) wird seinerseits z. T. weiter verändert in 1- u. 2-Pentanol. Die beiden letztgenannten Prodd. entstehen auch aus Sylvan (α-Methylfuran), das seinerseits ein Hydrierungsprod. des Furfuralkohols darstellen dürfte. Sylvan wird z. T. auch einfach zur Tetrahydroverb. hydriert. Die Tetrahydrofurane sind erheblich resistenter als die Furanderivv. selbst. —An neuen Substanzen werden beschrieben: *2-Äthyl-5-methylhexanol-(1)*, $C_9H_{20}O$. Aus Isoamylmethylmalonester. $Kp._{10}$ 84—86°. $n_D^{25} = 1{,}4304$, $d^{25}_{25} = 0{,}8232$. — *2-Äthyl-3-methylhexanol-(1)*, $C_9H_{20}O$. Aus Propylmethylcarbinyläthylmalonester. $Kp._{10}$ 83—86°. $n_D^{25} = 1{,}4356$, $d^{25}_{25} = 0{,}8383$°. — *Hexahydrosalicylsäurehexahydrosalicylester*, $C_{10}H_{26}O_5$. Neben Hexahydrosalicylsäureäthylester aus Salicylester. $Kp._6$ 192—196°. $d^{25}_{25} = 1{,}1024$, $n_D^{25} = 1{,}4781$. — *Hexahydrobenzyl-β-oxybuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{24}O_3$. Aus Benzalacetessigester. $Kp._{10}$ 147—148°. $d^{25}_{25} = 0{,}9882$, $n_D^{25} = 1{,}4600$. — *β-Oxybuttersäurehexahydrobenzylester*, $C_{11}H_{20}O_3$. Bei der Hydrierung des Gemisches von Acetessigester u. Cyclohexylcarbinol. $Kp._{17}$ 149—150°. $d^{25}_{25} = 1{,}0150$; $n_D^{25} = 1{,}4565$. — *α,α-Diäthyl-β-oxybuttersäureäthylester*, $C_{10}H_{20}O_3$. Aus Diäthylacetessigester. $Kp._9$ 87—89°. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4678—90. Dez. 1932. Madison, Wisconsin, Univ.) Bergmann.

Hamilton Ryoichi Matsuda, *Die Beziehung zwischen der Kolbeschen Reaktion und der Wasserstoffionenkonzentration.* VII. *Der Mechanismus der Kolbeschen Reaktion.* (Vgl. C. **1932**. I. 2703.) Auch bei der Elektrolyse von K-Propionat kann Propionylperoxyd als Zwischenprod. angenommen werden, das jedoch gegenüber anod. Oxydation beständiger sein muß als Acetylperoxyd. Die Unters. ergibt, daß 0,1—0,7%ig. K-Propionatlsg., mit 10 A/qdm bei 9—12° elektrolysiert, weder C_2H_4, noch Oxydationsprodd. liefert, dagegen wird aus 1%ig. Lsg. C_2H_4 gewonnen, die Lsg. zeigt oxydierende Wrkg. u. enthält H_2O_2. Dasselbe läßt sich schon in stärker verd. Lsgg. erreichen, wenn $(NH_4)_2CO_3$ zugesetzt wird. Vf. nimmt folgenden Rk.-Mechanismus an:

1. $(C_2H_5COO)_2 + H_2O = C_2H_5COOH + C_2H_5COOOH$;
2a) $C_2H_5COOOH = CO_2 + H_2O + C_2H_4$;
2b) $C_2H_5COOOH + H_2O = C_2H_5COOH + H_2O_2$.

Die Rkk. 2a u. 2b verlaufen nebeneinander bei $p_H = 8{,}0$—$9{,}3$; bei fortschreitender Elektrolyse überwiegt Rk. 2b gegenüber Rk. 2a. (Bull. chem. Soc. Japan **7**. 297—305. Sept. 1932. Tokushima, Technical College.) R. K. Müller.

J. B. Cohen, *Notiz über die Darstellung von Silberthioglycerinnatriumsulfonat (Lumières Verbindung)*. Die Angaben von Lumière (C. **1923**. I. 1406) sind sehr dürftig. Man erhitzt Epichlorhydrin auf dem Wasserbad mit 1 Mol. $NaHSO_3$-Lsg. u. erhält so das Sulfonat $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + 2\,H_2O$. Dann sättigt man eine Lsg. von 0,9 g NaOH in 10 ccm W. mit H_2S u. erhitzt diese Lsg. mit 5 g des Sulfonats in 20 ccm W. $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad, entfernt freien H_2S durch Absaugen, kühlt ab, schüttelt mit feuchtem Ag_2O (aus 8 g $AgNO_3$) u. fällt die erhaltene gelbe Lsg. mit A. Gelbes Pulver. Ausbeute 3,4 g aus 5 g Sulfonat. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **46**. 283. 1932. Leeds, School of Medicine.) Ostertag.

W. H. Hatcher und **Muriel G. Kay**, *Die Polymerisation von Acetaldehyd*. II. (I. vgl. C. **1931**. II. 3197.) Nachdem von Hatcher, Steacie u. Howland (C. **1932**. I. 1651) festgestellt worden war, daß CH_3CHO-Gas sehr schnell eine kleine Menge O_2 aus der Atmosphäre aufnimmt, wiederholen sie die Verss. von Hatcher u. Brodie (1. Mitt.) mit absolut sauerstoffreiem Aldehyd. Das spezif. Gewicht von solchem Aldehyd beträgt 0,7865 bei 15°, was mit dem Wert von Smits u. Leeuw (C. **1910**. II. 1111) 0,7870 bei 18° angesichts der Tatsache befriedigend übereinstimmt, daß die wahrscheinlichen Verunreinigungen Paraldehyd u. Acetaldehydperoxyd schwerer sind als Acetaldehyd. Paraldehyd hat bei 15° das spezif. Gewicht 0,9984. Bei der Mischung von Acetaldehyd u. Paraldehyd tritt kaum Volumschrumpfung auf. Die von Pascal u. Dupuy (Bull. Soc. chim. France [4] **27** [1920]. 353) angegebenen Zahlen sind sicher durch die Einw. von O_2 entstellt. Für Metaldehyd wurde das spezif. Gewicht in zwei Verss. zu 1,120 u. 1,127 bestimmt. Bldg. von Metaldehyd würde bei der dilatometr. Verfolgung der Polymerisation deren Geschwindigkeit zu groß erscheinen lassen. — Wie bei Hatcher u. Brodie entsprechen die trimol. Konstanten den Tatsachen am besten. Leitet man O_2 kurz vor der Verwendung durch reinen Acetaldehyd, so wird in ziemlich gut reproduzierbarer Weise die Reaktionsgeschwindigkeit gehemmt. Es konnte gezeigt werden, daß das Aldehydperoxyd allein kein Katalysator ist u. daß es in Ggw. von Phosphorsäure — die bei diesen Verss. wie früher stets als Katalysator diente — hemmt, u. zwar ist die Menge des verwendeten Sauerstoffs unwesentlich. Diese Ergebnisse sind den von Conant u. Mitarbeitern (C. **1932**. I. 2705 u. früher) am Butyraldehyd — allerdings unter anderen Versuchsbedingungen erhaltenen — überraschenderweise genau entgegengesetzt. (Canad. J. Res. **7**. 337—44. Okt. 1932. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.) Bergmann.

Grady Tarbutton und **Warren C. Vosburgh**, *Das System Bleiacetat, Essigsäure, Wasser*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von Bleiacetat in Eg.-W.-Mischungen bei 25° u. untersuchen die Natur des Bodenkörpers. Wenn das Mengenverhältnis Eg./W. $< 2{,}3$ ist, ist $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O$, wenn es 2,3—7,7 ist, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ u. schließlich wenn es $> 7{,}7$ ist, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot {}^1/_2\,HC_2H_3O_2$ Bodenkörper. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ist bei 25° in Berührung mit konz. Lsgg. in Eg.-W.-Mischungen metastabil. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4537—44. 13/12. 1932. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Chem.) L. Eng.

J. M. A. Hoeflake und **F. E. C. Scheffer**, *Die basische Verseifung von Acetamid und Acetanilid*. (Unter Mitarbeit von **van Nouhuys** und **Posthumus-Bruyn**.) Die Geschwindigkeit der Rk. $CH_3CONH_2 + KOH = CH_3COOK + NH_3$ (I) wird nach einer dynam. Methode gemessen, indem die NH_3-Tension der Rk.-Lsg. bestimmt wird. Die Geschwindigkeit der Rk. $C_6H_5CONHCH_3 + KOH = CH_3COOK + C_6H_5NH_2$ (II) wird titrimetr. ermittelt. — Es ergibt sich für I $\log k = -(3320/T) + 8{,}4835$ u. für II $\log k = -(3160/T) + 7{,}1825$. — In der reaktionskinet. Theorie von Kohnstamm u. Scheffer (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **13** [1911]. 789) gilt $\ln k = -(A/R\,T) + B/T$, worin A das Inkrement der Energie u. B das Inkrement der Entropie ist. Die Einführung von C_6H_5 in das Acetamidmol. läßt die Werte von A u. B kleiner werden. Nun bewirkt eine Verminderung von A eine Beschleunigung der Rk., eine Verminderung von B eine Verzögerung. Die Tatsache, daß die Verseifung von Acetanilid langsamer vor sich geht als die von Acetamid, kann also nicht dem Energieinkrement zugeschrieben werden. Der Einfluß des letzteren muß im Gegenteil durch den Einfluß des Entropieinkrements überkompensiert sein. Der Ersatz von H durch

C_6H_5 begünstigt zwar infolge der Energieverhältnisse die Verseifung, hindernde ster. Einflüsse, die sich im Entropieinkrement bemerkbar machen, überwiegen aber. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13). 673—91. 15/7. 1932. Delft, T. H., Chem. Lab.) Lor.

Per Ekwall, *Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Natriumpalmitatlösungen bei Zimmertemperatur.* (Vgl. C. **1929**. I. 2743. 2862.) Die mit H_2- u. 1-n. Hg_2Cl_2-Elektrode bestimmten OH'-Konzz. in Na-Palmitatlsgg. (0,005—0,0002-n.) liegen höher als die colorimetr. bestimmten, aber wesentlich unter den nach Abfiltrieren von der Seife bestimmten Werten: in 0,003—0,005-n. Lsg. $[OH'] = 36{,}4 \cdot 10^{-5}$, 0,002—0,0025-n. $46{,}9 \cdot 10^{-5}$, 0,001-n. $17{,}8 \cdot 10^{-5}$, 0,000 75 $12{,}3 \cdot 10^{-5}$, 0,000 37-n. $2{,}5 \cdot 10^{-5}$, 0,0002-n. $0{,}7 \cdot 10^{-5}$. Vf. bestimmt konduktometr. den Na-Geh. derselben Lsgg. nach Filtration durch 1 μ-Membranfilter u. die Na- u. Palmitinsäurekonz. gesätt. Lsg., es werden niedrigere Alkali- u. höhere Säurekonzz. erhalten als von Leeten (C. **1923**. I. 1390) angegeben. Der Gesamtgeh. der verd. Lsgg. an Na-Palmitat wird interferometr. ermittelt. Die aus verd. Lsgg. abgeschiedenen sauren Seifen enthalten Na-Palmitat u. Palmitinsäure im Verhältnis 1 : 1. In dem Nd. aus übersätt. Lsg. ist diese Seife mit neutralem Palmitat gemischt. Die Best. der Oberflächenspannung läßt auf oberflächenakt. Eigg. sowohl der sauren, wie der neutralen Na-Palmitatmoll. schließen, die durch Hydrolyse freigesetzte Palmitinsäure scheint nur wenig zur Oberflächenspannungserniedrigung beizutragen. (Acta Acad. Aboensis math. et physic. **6**. Nr. 2. 10 Seiten. 1932.) R. K. Müller.

Max S. Dunn, C. E. Redemann und **S. Lauritsen**, *Verlauf der Bildung von disubstituierten Malonesterderivaten.* Für die Bldg. von Dialkylmalonestern werden in der Literatur 3 Rk.-Mechanismen angenommen: a) Umsetzung von I mit $NaOC_2H_5$ zu II, von II mit RX zu III, von III mit $NaOC_2H_5$ zu IV u. von IV mit RX zu V; b) Umsetzung von I mit 2 Mol Na zu IIa u. von IIa mit 2 Mol RX zu V; c) außer den Rkk. unter a) erfolgt Umsetzung von II mit III zu IV; aus diesem entsteht V wie bei a).

I $H_2C(CO_2C_2H_5)_2$ II $C_2H_5O_2C \cdot CH : C(ONa) \cdot O \cdot C_2H_5$

III $R \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ IV $R \cdot C(CO_2C_2H_5) : C(ONa) \cdot OC_2H_5$

IIa $C_2H_5O \cdot C(ONa) : C : C(ONa) \cdot OC_2H_5$ V $R_2C(CO_2C_2H_5)_2$

Vff. erhielten bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen *Malonester*, Na u. *Benzylchlorid* Mono- u. Dibenzylmalonester in folgenden Mol-Verhältnissen: in A. u. Methanol 2 : 1, ohne Lösungsm. 1,2 : 1, in Toluol 2,1 : 1—12,5 : 1 (letzteres bei 42-tägiger Einw. bei gewöhnlicher Temp.). Bei Versuchen über die Einw. von Malonester auf Na in sd. Toluol wurde gefunden, daß Na auch bei Anwendung im Überschuß mit Malonester im Mol-Verhältnis 1 : 1 reagiert. Daraus ergibt sich, daß Dinatriummalonester nicht in nennenswerten Mengen entsteht. Vff. betrachten die gefundenen Ausbeuteverhältnisse als eine Stütze für den von Leuchs angegebenen Mechanismus c). Eine direkte Bldg. von Benzylmalonestern ohne Anwendung von Na findet nicht statt. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4335—37. Nov. 1932. Los Angeles, Univ. of California.) Ostertag.

Arthur C. Cope und **S. M. McElvain**, *Die Synthese von Vinyläthylmalonester und damit zusammenhängenden Verbindungen.* Voorhees u. Skinner (C. **1925**. II. 300) haben vergeblich versucht, die Vinylgruppe direkt in monosubstituierte Malonester u. Barbitursäuren einzuführen. Vff. konnten nun die Synthese von Vinyläthylmalonester (V) durchführen, doch scheint es, daß die Eigg. dieser Verb. eine Überführung in die entsprechende Barbitursäure verhindern. Es wurde zunächst versucht, Äthyl-β-bromäthylmalonester I mit Trimethylamin umzusetzen u. die aus dem quaternären Salz II gewonnene Base in Vinyläthylmalonester umzuwandeln. Bei dieser Rk. entsteht aber II nur sehr langsam u. in sehr geringer Menge; versucht man die Rk. zu beschleunigen, so erhält man durch sekundäre Umwandlungen III u. $(CH_3)_4NBr$. Außerdem spaltet I bei der Dest. leicht C_2H_5Br ab u. geht in das Lacton IIIa über; diese Umwandlung erfolgt zu einem geringen Teil bei 1—3 mm, vollständig bei gewöhnlichem Druck. Die Darst. von V gelang dann durch Umsetzung von $\alpha.\beta$-Dibromäthylen mit Na-Äthylmalonester zu IV u. Red. mit Zn-Staub u. A. bei 170°. Im Gegensatz zu I neigt IV nicht zur Lactonbldg. — Bei der Darst. von IV beträgt die Ausbeute nur 25%. Die Rk. verläuft etwas kompliziert, man erhält unter den vorteilhaftesten Rk.-Bedingungen etwa ebensoviel eines Br-freien Tricarbonsäureesters, der sich als VIII erwies. Die Bldg. von VIII ist folgendermaßen zu erklären: IV geht durch Einw. von A. in VI u. Diäthylcarbonat über, dann lagert sich VI in VII um, das seinerseits mit Na-Äthylmalonester VIII ergibt. Die Herkunft des für diese Rk. nötigen A. war zunächst rätselhaft, weil die Einw. von Na auf Äthylmalonester in absol. A. ausgeführt wurde; es wurde aber durch Best. des entwickelten H gefunden, daß 23% des angewandten Na nicht das

Na-Deriv. bilden, sondern den Malonester reduzieren, wobei A. entsteht. Die Richtigkeit dieser Annahmen wurde einerseits durch Isolierung von Diäthylcarbonat bestätigt; andererseits konnte gezeigt werden, daß IV sich mit $NaOC_2H_5$ in A. sehr rasch u. vollständig unter Verschiebung der Doppelbindung zu α-Äthyl-γ-äthoxycrotonsäureester (analog VII) umsetzt. — Bei Verss., V mit Harnstoff u. $NaOC_2H_5$ zur Barbitursäure umzusetzen, erhielten Vff. als einziges Rk.-Prod. α-Äthylcrotonsäureamid (IX), das aus V durch Alkoholyse, Umlagerung des zunächst entstehenden Esters u. Umsetzung des α-Äthylcrotonesters mit Harnstoff (bzw. NH_3) entsteht.

I $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ II $(CH_3)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$

III $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ IIIa $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5) \cdot CO$ (O)

IV $CHBr:CH \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ V $CH_2:CH \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$

VI $CHBr:CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ VII $CH_2Br \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$

VIII $C_2H_5 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ IX $CH_3 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$

Versuche. [*β-Bromäthyl*]-*äthylmalonester* (I), aus 2 Moll. Äthylenbromid u. 1 Mol. Na-Äthylmalonester (mit Na-Pulver in Bzl. dargestellt). Kp.$_3$ 128—130°, n_D^{25} = 1,4541. Gibt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck *α-Äthylbutyrolacton-α-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4$ (IIIa), Kp.$_{740}$ 265—267°, Kp.$_9$ 135—138°, n_D^{25} = 1,44421, $D.^{25}_{25}$ 1,1045. Diese Verb. dürfte auch in dem *Äthyl-β-oxyäthylmalonester* von Shonle, Keltch u. Swanson (C. **1930**. II. 912) vorgelegen haben. — [*β-Dimethylaminoäthyl*]-*äthylmalonester* (III), neben $(CH_3)_4NBr$ aus I u. $(CH_3)_3N$ in A. bei 130°, $C_{13}H_{25}O_4N$ + HCl, F. 147—148°. — [*β-Bromvinyl*]-*äthylmalonester*, $C_{11}H_{17}O_4Br$ (IV), aus α,β-Dibromäthylen u. Na-Äthylmalonester in absol. Ä. Kp. 264—266°, Kp.$_1$ 117—120°, $D.^{25}_{25}$ 1,2645, n_D^{25} = 1,46195. Gibt mit Alkalien eine rote Färbung. Liefert mit H_2 + Pt *Diäthylmalonester*. Neben IV entstehen *Diäthylcarbonat* (Kp. 124—126°) u. **VIII**. Führt man die Umsetzung zwischen Na-Äthylmalonester u. Dibromäthylen in Bzl. aus, so entsteht VIII als Hauptprod. — *Vinyläthylmalonester*, $C_{11}H_{18}O_4$ (V), aus IV mit Zn-Staub u. A. bei 170° im Autoklaven. Kp.$_{30}$ 122—124°, $D.^{25}_{25}$ 1,0110, n_D^{25} = 1,4341. Gibt mit H_2 + Pt Diäthylmalonester. — *Octen-(3)-tricarbonsäure-(3,6,6)-triäthylester*, $C_{17}H_{28}O_6$ (VIII), Bldg. s. o. Kp.$_2$ 150—152°, Kp.$_{710}$ 304—306°, $D.^{25}_{25}$ 1,0534, n_D^{25} = 1,45212. Entfärbt Br in CCl_4 langsam, läßt sich in Ggw. von Pt nicht hydrieren, gibt in Ggw. von Cu u. Cr_2O_3 bei 175° unter Druck *Octantricarbonsäure-(3,6,6)-triäthylester*, $C_{17}H_{30}O_6$, Kp.$_2$ 154—156°, $D.^{25}_{25}$ 1,0337, n_D^{25} = 1,44421, der beim Verseifen mit alkoh. KOH u. nachfolgendem Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 α,α'-*Diäthyladipinsäure* lieferte (F. 136—136,5°; zum Vergleich auch aus Octan-3,3,6,6-tetracarbonsäureäthylester dargestellt). — *α-Äthyl-γ-äthoxycrotonsäureäthylester*, $C_{10}H_{18}O_3$, aus IV durch Einw. von $NaOC_2H_5$-Lsg. Kp.$_{14}$ 96—99°, $D.^{25}_{25}$ 0,9411, n_D^{25} = 1,42800. Geht beim Aufbewahren in ein Gemisch verschiedener Prodd. über, liefert mit H in Ggw. von Cu u. Cr_2O_3 *Diäthylessigsäureäthylester* (Kp. 150—152°) u. *α-Äthyl-γ-äthoxybuttersäureäthylester*, $C_{10}H_{20}O_3$, der auch vom Äthylmalonester aus dargestellt wurde. Kp.$_{14}$ 90 bis 92°, $D.^{25}_{25}$ 0,9179—0,9182, n_D^{25} = 1,41520—1,41525. [*β-Äthoxyäthyl*]-*äthylmalonester*, aus Na-Äthylmalonester u. Äthoxyäthylbromid. Kp.$_{17}$ 142—143°, $D.^{25}_{25}$ 1,0069, n_D^{25} = 1,42925. Daraus *α-Äthyl-γ-äthoxybuttersäure*, Kp.$_{18}$ 138—139°, $D.^{25}_{25}$ 0,9774, n_D^{25} = 1,42775. — *α-Äthylcrotonamid* (IX), aus V u. Harnstoff mit sd. $NaOC_2H_5$-Lsg. F. 113—114°, Kp.$_{22}$ 145—147°. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4311—19. Nov. 1932.) Og.

Arthur C. Cope und **S. M. Mc Elvain**, *Die Spaltung von disubstituierten Malonestern durch Natriumäthylat.* β-Bromvinyl- u. Vinyläthylmalonester werden durch $NaOC_2H_5$ leicht in die entsprechenden Essigester u. Diäthylcarbonat gespalten (s. vorst. Ref.); auf analoge Weise ist der vergebliche Vers. von Dox u. Thomas (C. **1924**. I. 1204) zur Darst. von Diphenylbarbitursäure aus $(C_6H_5)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ zu erklären; Vff. konnten zeigen, daß dieser Ester durch sd. $NaOC_2H_5$-Lsg. in 30 Min. quantitativ in $(C_6H_5)_2CH \cdot CO_2C_2H_5$ u. $CO(OC_2H_5)_2$ gespalten wird. Diese Spaltung ist eine Umkehrung der Bldg. von Malonester aus Äthylacetat u. Diäthylcarbonat (Lux, C. **1929**. II. 1281). Wenn bei diesen Spaltungen eine Analogie zur Spaltung von Acetessigestern besteht, müssen disubstituierte Malonester durch $NaOC_2H_5$ leichter gespalten werden als monosubstituierte. Dies ist in der Tat der Fall. Man kann zwar Diäthylmalonester mit Harnstoff in Ggw. von alkoholfreiem $NaOC_2H_5$ in Barbitursäure überführen, doch beträgt die Ausbeute trotz Abspaltung der theoret. A.-Menge nur 55—65%; Vinyläthylmalonester gibt nur amorphe Prodd., Diphenylmalonester gibt Diphenylacetamid. Der Unterschied in den A.- u. Barbitursäureausbeuten u. besondere Verss. zeigten,

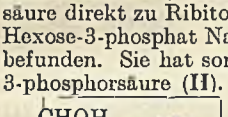
daß die Spaltungen auch durch $NaOC_2H_5$ allein bewirkt werden. Hierbei verlaufen zwei Rkk. nebeneinander; die Ester $RR'C(CO_2C_2H_5)$ liefern einerseits $RR'CH \cdot CO_2C_2H_5$, CO, CO_2 u. geringe Mengen C_2H_4, A., Ä. u. $RR'CH \cdot CO_2H$ (a), andererseits $CO(OC_2H_5)_2$ u. wahrscheinlich das Na-Enolat des Esters $RR'CH \cdot CO_2C_2H_5$ (b), dessen Bldg. nur bei Diphenylmalonester nachgewiesen werden konnte. Diesen Rkk. geht wahrscheinlich die Addition von $NaOC_2H_5$ an $RR'C(CO_2C_2H_5)$ voraus. Umfang u. Rk.-Temp. der Spaltungsrkk. hängen von der Natur der Substituenten R u. R' ab. Die Dialkylmalonester reagieren überwiegend nach (a), Diphenylmalonester ausschließlich nach (b), Äthylphenylmalonester steht in der Mitte. Aus dem Verh. von Vinyläthylmalonester lassen sich wegen seiner Flüchtigkeit keine Schlüsse ziehen. — Die Rkk. sind auch von präparativer Bedeutung. Dialkylessigester lassen sich aus den Dialkylmalonestern mit $NaOC_2H_5$ in wenigen Min. u. in guter Ausbeute darstellen. Die Na-Verb. des Diphenylessigesters läßt sich sehr leicht auf diese Weise darstellen. — *Diphenylmalonester.* Die Darst. aus Oxomalonester u. Bzl. mit H_2SO_4 (Dox u. Thomas) wird verbessert. F. 62—63°, Kp.$_5$ 192—194°. Gibt mit Harnstoff u. alkoholfreiem $NaOC_2H_5$ bei 170° Diphenylessigsäure u. *Diphenylacetamid* (F. 168—169°), mit sd. $NaOC_2H_5$-Lsg. *Diphenylessigester* (F. 60—61°, Kp.$_{20}$ 186—189°), mit alkoholfreiem $NaOC_2H_5$ bei 100° u. 20 mm Druck *Diäthylcarbonat* (Kp. 125—126°) u. die *Na-Verb. des Diphenylessigesters*, die mit W. den freien Ester, mit C_2H_5J *Äthyldiphenylessigsäureäthylester* (Kp.$_{15}$ 186–188°) liefert. *Äthyldiphenylessigsäure*, F. 173–174°. — *Diäthylmalonester* gibt mit Harnstoff u. alkoholfreiem $NaOC_2H_5$ bei 170° *Diäthylbarbitursäure*, mit $NaOC_2H_5$ u. A. bei 250° (H-Atmosphäre) *Diäthylessigester*, mit A.-freiem $NaOC_2H_5$ 220 bis 230° 67% *Diäthylessigester*, 16% *Diäthylcarbonat*, 35% CO_2, 25% CO, 14% Äthylen, 8% Ä. u. etwas A. — *Vinyläthylmalonester* gibt mit Harnstoff u. $NaOC_2H_5$ bei 170° in kurzer Zeit die theoret. Menge A. u. ein rotes amorphes Prod.; mit A.-freiem $NaOC_2H_5$ erhält man bei 100° u. 14 mm 38% der Theorie an Diäthylcarbonat u. ein polymerisiertes Prod. — *Äthylmalonester* gibt mit $NaOC_2H_5$ u. A. bei 250° 52% *Äthylbutyrat.* — *Äthylisoamylmalonester* gibt mit A.-freiem $NaOC_2H_5$ bei 220—230° 12% Äthylcarbonat u. 66% *α-Äthyl-ϑ-methylcapronsäureäthylester* $C_{11}H_{22}O_2$, Kp. 197—198°, $D.^{25}_{25}$ 0,8560, $n_D^{25} = 1{,}41481$; entsprechendes *Amid*, F. 109—110°. *Äthylmethylpropylcarbinylmalonester* gibt 4% Äthylcarbonat u. 64% *α-Äthyl-β-methylcapronsäureäthylester* $C_{11}H_{22}O_2$, Kp. 197—198°, $D.^{25}_{25}$ 0,8671, $n_D^{25} = 1{,}41885$. *α-Äthyl-β-methylcapronsäure* $C_9H_{18}O_2$, Kp. 230—232°, $D.^{25}_{25}$ 0,9087, $n_D^{25} = 1{,}43015$. — *Äthylphenylmalonester* gibt mit A.-freiem $NaOC_2H_5$ bei 120° u. 24 mm 58% Äthylcarbonat u. 38% *α-Phenylbuttersäureäthylester*, Kp.$_{17}$ 117—119°; Verss., den Dest.-Rückstand zu benzylieren, waren erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4319—25. Nov. 1932. Madison [Wisconsin], Univ.) Ostertag.

L. v. Vargha, *Monoacetonhexuronsäure.* Die Hexuronsäure von Svirbely u. Szent-Györgyi läßt sich mit Aceton u. Cu-Sulfat (oder H_2SO_4) in eine wohlkrystallisierte Monoacetonverb. überführen, aus Aceton mit PAe. F. 220—222° (Zers.); reduziert Silberlsg., Fehlingsche Lsg. u. Jod schon in der Kälte. C 49,32, H 5,90, Mol.-Gew. 214. Drehung der Monoacetonhexuronsäure (Hexuronsäure) in W. + 20 (+24), in A. +15 (+58), in Methanol +28 (+50). W. zerlegt die Acetonverb. sehr schnell. (Nature, London **130**. 847. 3/12. 1932. Szeged, Ungarn, Inst. f. medizin. Chemie.) Bergmann.

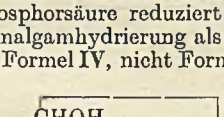
G. A. R. Kon und **B. L. Nandi**, *Derivate der α,α'-Diketoadipinsäure.* Anläßlich einer Arbeit von Sutter (C. **1932**. II. 3697) wird die Darst. des Methyl- u. Äthylesters der α,α'-Diketoadipinsäure nach Bouveault u. Locquin (C. **1904**. II. 1378) aus den entsprechenden Estern der Acetyladipinsäure beschrieben. Das *α,α'-Diketoadipinsäuredimethylesterdiphenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_4N_4$, F. 130—131°, hatte schon Perkin (J. chem. Soc. London **65** [1894]. 950) auf anderem Wege erhalten. *α,α'-Diketoadipinsäurediäthylesterdiphenylhydrazon*, $C_{23}H_{26}O_4N_4$, F. 150°. Die Ester lassen sich nicht ohne Zers. dest. Freie *Säure*, F. 192°. (J. chem. Soc. London **1932**. 2958—59. Dez. London, Imperial Coll.) Bersin.

P. A. Levene und **Stanton A. Harris**, *Die Ribosephosphorsäure aus Xanthylsäure.* 2. Mitt. (1. vgl. C. **1932**. I. 3412.) In der 1. Mitt. war die Verschiedenheit der Ribosephosphorsäure aus Xanthyl- u. damit Guanylsäure von der aus Inosinsäure (5-Ribosephosphorsäure) bewiesen worden. Da Guanosin u. daher auch Xanthosin nach Levene u. Tipson (C. **1932**. II. 2824) Furanosidstruktur besitzen, bleibt für die entsprechende Ribosephosphorsäure nur Formel I u. II. Letztere wird bewiesen: Die methylierte Verb. sollte zuerst entphosphoryliert werden; nur das I entsprechende Prod. hätte bei der Oxydation eine opt.-akt. dimethylierte Trioxyglutarsäure liefern

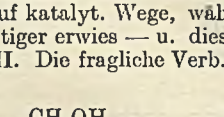
können. Doch erwies sich das fragliche Prod. als prakt. nicht entphosphorylierbar. Der Vers., die methylierte Ribosephosphorsäure zur entsprechenden methylierten u. phosphorylierten Trioxyglutarsäure aufzuoxydieren — auch hierbei hätte nur aus I eine opt.-akt. Verb. entstehen können —, verlief resultatlos. Es wurde zwar Oxalsäure erhalten — die aus II über Methyläthertartronsäure u. Methylätherglykolsäure entstehen dürfte —, doch ist der Beweis nicht schlüssig. Endlich wurde die Ribosephosphorsäure direkt zu Ribitolphosphorsäure reduziert — auf katalyt. Wege, während sich bei Hexose-3-phosphat Na-Amalgamhydrierung als günstiger erwies — u. diese opt.-inakt. befunden. Sie hat somit Formel IV, nicht Formel III. Die fragliche Verb. ist d-Ribose-3-phosphorsäure (II).



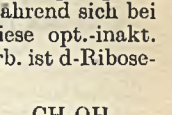
I



II



III



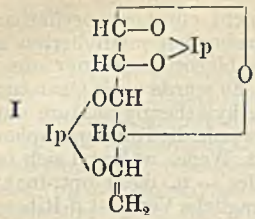
IV

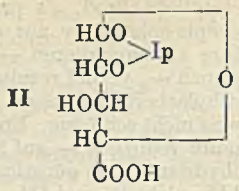
Versuche. *Dimethylphosphodimethyl-n-methylribosid*, $C_{10}H_{21}O_8P$. Aus ribosephosphorsaurem Ag mit HCl-haltigem A. $Kp._{0,1}$ 128—133°. $n_D^{22} = 1{,}4498$, $[\alpha]_D^{28} = -17{,}2°$. — *Ribitolphosphorsaures Barium*, $C_5H_{11}O_8PBa$. Aus Ba-Ribosephosphat in W. mit Platinoxyd u. Wasserstoff. Aus W. mit A. fällbar. Die Substanz drehte weder als solche, noch auf Boraxzusatz, während eine Bariumribosephosphatlsg. von $[\alpha]_D^{26} = -8{,}93°$ (in W.) ihre Drehung auf Zusatz von Boraxlsg. auf $[\alpha]_D^{26} = +40{,}81°$ veränderte. (J. biol. Chemistry **98**. 9—16. Okt. 1932. New York, Rockefeller Inst. for Medical Research.) Bergmann.

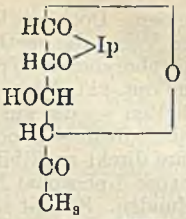
Alexander Robertson und **Roy B. Waters**, *Synthesen von Glucosiden.* IX. *Methylsalicylatvicianosid (? Violutosid).* (VIII. vgl. C. **1932**. I. 684.) Das früher hergestellte 2,3,4-Triacetyl-β-glucosid des Methylsalicylats liefert bei der Umsetzung mit Triacetylarabinosylbromid in Bzl. das *Hexaacetyl-β-vicianosid* des *Salicylsäuremethylesters*, farblose Prismen aus CH_3OH vom F. 158°, ll. in Aceton u. Chlf., $[\alpha]_{5461}^{21} = -42{,}94°$ (Aceton, $c = 0{,}6$). — Durch Verseifen mit absol. methylalkoh. NH_3 erhält man das *acetylfreie Biosid* vom F. 173° aus Aceton + Ä., Nadeln. $[\alpha]_{5461}^{21} = -39{,}72°$, $[\alpha]_{5790}^{21} = -36{,}21°$, (W., $c = 0{,}9$). Fast unl. in trockenem Aceton u. Essigester. Wird von Emulsin bei 37° gespalten. F. u. Drehung stimmen mit den Angaben von Piccard für *Violutosid* überein. (J. chem. Soc. London **1932**. 2770—71. Nov. London, School of Hyg. and Tropical Med.) Erlbach.

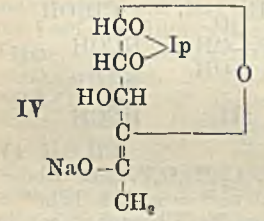
H. Ohle und **R. Deplanque**, *Synthese eines C_9-Zuckers durch Umlagerung des Diacetonglucoseens. Diacetonglucoseen* I (vgl. C. **1929**. II. 2661), dessen Konst. durch Ozonspaltung zu *Monoacetonxyluronsäure* II bewiesen wird, wird von verd. Säuren zu *Monoacetonisorhamnonose* III hydrolysiert, die sehr leicht zwischen den C-Atomen 4 u. 5 zerfällt unter Bldg. von Acetaldehyd, Essigsäure u. vermutlich niederen Zuckern. Mit wss. Alkalien entstehen hochmolekulare Säuren noch unbekannter Natur. Na in absol. Ä. bildet ein *Enolat* IV, das sich leicht verändert u. sich mit Isoamylnitrit zu Isoamylacetat u. wahrscheinlich V, dem Na-Salz einer *Hydroxamsäure*, umsetzt. Die Titration nach Willstätter-Schudel-Göbel zeigt 1,3 Mol Jodverbrauch unter Bldg. von Jodoform. — *Wasserfreie* Schwefelsäure in Aceton lagert das Diacetonglucoseen — neben Bldg. von III u. einem noch unerforschten Schwefelsäurehalbester zu einem Zucker mit 9 C-Atomen um, der *1,2-Isopropyliden-3,7-anhydro-7,7-dimethyl-d-gluptonose* VI (Gluptonose = 6-Desoxyglucoheptonose). Diese ist gegen $KMnO_4$ beständig, wird davon aber in Ggw. von NaOH in einer IV analogen Enolform heftig angegriffen. II entsteht hierbei nicht, nur CO_2, W. u. Essigsäure. Die Enolform reagiert auch mit Äthylnitrit unter Bldg. von *Äthylisovalerianat* (Rk.-Schema vgl. Original) sowie mit Jod nach Willstätter-Schudel, wobei ebenfalls mehr als 1 Mol Jod verbraucht wird. Die acetonfreie Gluptonoseverb. verbraucht dagegen nur die theoret. Menge Jod, was auf eine sofortige Umlagerung des gebildeten 4,5-Diketons hindeutet. — Als Zwischenprodd. im *Zuckerabbau* kommen die Onosen mit CO in 5 nicht in Frage, doch könnte über sie ein Weg von den Zuckern zu der Atomgruppierung $C{-}C(CH_3)_2$ führen.

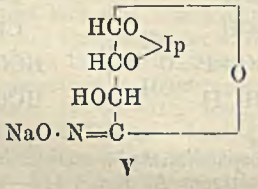
Versuche. *Diacetonglucoseen* I, $C_{12}H_{18}O_5$, wird durch Dest. von 6-Toluolsulfoisodiacetonglucose (C. **1928**. II. 644) mit der doppelten Menge Natronkalk bei 150—195°

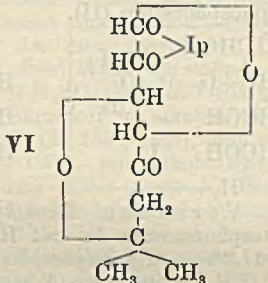












u. 0,15—0,25 mm als Sirup erhalten, der spontan krystallisiert. Ausbeute 70%. F. 36 bis 37°, $[\alpha]_D^{18} = +137°$ (Chlf., $c = 4{,}03$). Ll. in allen organ. Lösungsmm. — *Monoacetonisorhamnonose* III, $C_9H_{14}O_5$, aus I mit $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 bei 18°. Krystalle ll. in organ. Lösungsmm. mit Ausnahme von Bzn., F. 99—100°, $[\alpha]_D^{18} = -106{,}7°$ (Chlf., $c = 3{,}96$). *3-Acetylverb.* $C_{11}H_{16}O_6$. Nadeln aus Bzn. vom F. 65—66°, $[\alpha]_D^{18} = -76{,}3°$ (Chlf., $c = 4{,}22$). *3-Benzoylverb.* $C_{16}H_{18}O_6$. Nadeln aus Bzn., F. 96°, $[\alpha]_D^{18} = -71{,}4°$ (Chlf., $c = 3{,}6$). *3-Toluolsulfoverb.* $C_{16}H_{20}O_7S$. Nadeln aus Bzn., F. 71°, $[\alpha]_D^{18} = -99{,}65°$ (Chlf., $c = 3{,}99$). — *1,2-Monoaceton-3,7-anhydro-7,7-dimethyl-d-gluptonose* VI, $C_{12}H_{18}O_5$. Diacetonglucoseen wird bei —5° in Acetonlsg. (1 : 12) mit konz. H_2SO_4 (88 Gewichts-% von I) versetzt u. die Lsg. sofort neutralisiert. Man erhält 25% des angewandten I an Gluptonosederiv. Krystalle, ll. in Ä., Aceton, Chlf., Essigester, l. in A., CH_3OH, Bzl., wl. in W., flüchtig mit W. dämpfen. F. 116—117°, $[\alpha]_D^{18} = +99{,}4°$ (Chlf., $c = 4{,}06$). Reduziert Fehlingsche u. ammoniakal. Silberlsg., wird von h. Alkalien braun gefärbt, verbraucht nach Willstätter-Schudel 1,2 Mol Jod. *2,4-Dinitrophenylhydrazon* $C_{18}H_{22}O_8N_4$, F. 176°. — Die freie *Anhydrodimethylgluptonose* erhält man in wss.-alkoh. Lsg. durch Hydrolyse mit 0,4-n. H_2SO_4 bei 40°. $[\alpha]_D^{25} = +22{,}5°$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 12—18. 4/1. 1933. Berlin, Univ.) Erlbach.

K. Hess und **B. Rabinowitsch**, *Bemerkungen zu H. Staudingers 72. Mitt. über hochpolymere Verbindungen. Zur Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Celluloselösungen.* Vff. weisen nochmals darauf hin (vgl. C. **1932**. II. 2634), daß die Staudingersche Beziehung (vgl. C. **1932**. II. 3864) zwischen Mol.-Gew. u. Viscosität, die in verd. Lsgg. erprobt wurde, nicht auf Systeme extrapoliert werden darf, die wie *Celluloselsgg.* selbst bei Konz. von 0,5% keine verd. Lsgg. sind. Ferner betonen sie, daß die Temp.-Abhängigkeit bei den verschiedenen Acetylcellulosen nicht, wie Staudinger annimmt, gleich, sondern erheblich verschieden ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. **65**. 1856. 7/12. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) Dziengel.

Enrique v. Zappi und **Pedro Egea**, *Über die Zersetzung des Phenyljodidchlorids.* VI. Mitt. *Wirkung des Natriumäthylmercaptids auf das Phenyljodidchlorid.* (An. Asoc. quim. argent. **20**. 87—95. 1932. — C. **1932**. II. 2815.) Willstaedt.

Costin D. Nenitzescu und **Dimitrie A. Isacescu**, *Über den Mechanismus des Übergangs der Nitroderivate in Hydroxamsäuren.* IV. Mitt. *über Aci-Nitroverbindungen.* (III. Mitt. C. **1932**. II. 2043.) Die Einw. von HCl auf *Phenylacinitromethan* (I) oder dessen Na-Salz in absol. Ä. lieferte unter vorübergehender Blaufärbung (Nitrosoverb.) fast quantitativ *Benzhydroxamsäurechlorid*: $C_6H_5 \cdot CH = NO \cdot OH$ (I) + HCl ⟶ $[C_6H_5 \cdot CHCl \cdot NHO \cdot OH] \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHCl \cdot NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot CCl = NOH$. Acetyl- u. Benzoylchlorid reagieren mit I nach: I + $C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot CCl = NOH + C_6H_5 \cdot COOH$, während das Na-Salz von I sich anders umsetzt: $C_6H_5 \cdot CH = NO \cdot ONa + Cl \cdot COR \longrightarrow [C_6H_5 \cdot CH = NO \cdot OCOR] \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(OH) = NO \cdot COR$. Zur Aufklärung dieser Rkk. wurden die gemischten Anhydride II u. III aus *9-aci-Nitrofluoren-K* (IV) u. CH_3COCl sowie

C_6H_5COCl in absol. Ä. dargestellt. Beide geben bei der alkal. Verseifung IV. — Während die Acetylierung von IV mit Keten II gab, verlief die Rk. mit prim. Nitroverbb. nicht eindeutig; I gab, über das unbeständige *Acetylaciphenylnitromethan* die Acetylbenzhydroxamsäure von van Raalte (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **18** [1898]. 380). — Der aus IV u. $(CH_3)_2SO_4$ dargestellte unbeständige *Methyläther* V spaltet sich beim Erhitzen in *Fluorenonoxim* u. *Formaldehyd* (vgl. C. **1930**. II. 3283).

$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$>C=NO·R II R = OCOCH$_3$ III R = OCOC$_6$H$_5$ V R = OCH$_3$

Versuche. *Benzhydroxamsäurechlorid*, C_7H_6ONCl. F. 50—51°. — *Acetyl-9-acinitrofluoren*, $C_{15}H_{11}O_3N$ (II). F. 99—100° aus A. — *Benzoyl-9-acinitrofluoren*, $C_{20}H_{13}O_3N$ (III). F. 134—135° aus A. — *Acetylaciphenylnitromethan*, $C_9H_9O_3N$. F. ca. 98°. — *Aci-9-nitrofluorenmethyläther* (V), F. 84° (Zers.). (Bul. Soc. Chim. Romania **14**. 53—61. 1932. Bukarest, Organ.-chem. Lab. d. Univ.) Bersin.

H. H. Hodgson und **J. G. Crook**, *Die Nitrierung von p-Dimethylaminoacetanilid durch salpetrige Säure.* Das nach Hodgson u. Kershaw (C. **1930**. I. 3032) behandelte *p-Dimethylaminoacetanilid* (I) lieferte fast 100% *3-Nitro-p-dimethylaminoacetanilid*, $C_{10}H_{13}O_3N_3$, F. 132°, das auch aus 4-Chlor-3-nitroacetanilid u. $(CH_3)_2NH$ dargestellt wurde; *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{13}O_3N_3 \cdot HCl$, F. 180°; *Pikrat*, $C_{16}H_{16}O_{10}N_6$, F. 172°; *Chloropikrat*, $C_{16}H_{15}O_{10}N_5Cl$, F. 149°. Daneben waren Spuren einer *N-Nitrosoverb.* (F. 146°) entstanden. — Durch Nitrierung von I mit $HNO_3 + H_2SO_4$ bei 0° wurde *2-Nitro-p-dimethylaminoacetanilid*, F. 116°, erhalten; *Pikrat*, F. 185°; *Chloropikrat*, F. 184°. Die Hydrolyse lieferte *3-Nitro-4-aminodimethylanilin*, $C_8H_{11}O_2N_3$, F. 112°; *Pikrat*, $C_{14}H_{14}O_9N_6$, F. 205°; *Chloropikrat*, $C_{14}H_{13}O_9N_6Cl$, F. 204°. (J. chem. Soc. London **1932**. 2976—77. Dez. Huddersfield, Techn. Coll.) Bersin.

Jakob Meisenheimer und **Heinrich Denner**, *Versuche zur Spaltung substituierter Hydroxylamine in optisch aktive Isomere.* Um zu prüfen, ob die Stabilität der Konfiguration bei den Oximen, die sich von der Stabilität der tertiären Amine prinzipiell unterscheidet, durch die Anwesenheit des Hydroxyls bedingt ist, untersuchen Vff. einige Hydroxylaminderivv. auf ihre Spaltbarkeit. Eine solche wurde nicht gefunden. Methyläthyl- u. Methylbenzylhydroxylamin lieferten je ein Bromcamphersulfonat; von der Benzylverb. wurde auch ein krystallisiertes Tartrat erhalten. Da möglicherweise die genannten Hydroxylamine durch Übergang in die Aminoxydform racemisiert werden, wurde noch die N-Methyl-N-benzyloxysulfanilsäure untersucht, die zwar mit (+)-α-Phenyläthylamin ein gut krystallisiertes Salz gab, sich aber auch nicht spalten ließ. Zur Synthese wurde die N-Methyl-N-benzylsulfanilsäure mit Benzopersäure zum Aminoxyd oxydiert; dieses ließ beim Erwärmen das Benzyl vom N zum O wandern u. ergab das gesuchte O-substituierte Hydroxylaminderiv., dessen Konst. $[(CH_3) \cdot (C_6H_5CH_2O)N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H]$ daraus folgt, daß Erhitzen mit verd. HCl zur Abspaltung von Benzaldehyd führt. — N-Methylsulfanilsäure konnte nicht aus Sulfanilsäure mit Dimethylsulfat u. Alkali erhalten werden; es entstand nur die N-Dimethylverb. Sulfurierung des N-Methylanilins lieferte N-Methylmetanilsäure u. N-Methylsulfanilsäure — letztere muß durch fraktionierte Krystallisation des Ba-Salzes gereinigt werden; ihre Konst ergibt sich aus der Methylierung zu N-Dimethylsulfanilsäure.

Versuche. *N-Methyl-N-äthylhydroxylamin*, C_3H_9ON. Aus Methyläthylamin mit 6%ig. H_2O_2. $Kp._{12}$ 36—38°. *Pikrat*, $C_9H_{12}O_8N_4$, aus A.-Ä. mit PAe. F. 104—107°. *α-Brom-(+)-campher-β-sulfonat*, $C_{13}H_{24}O_5NBrS$, in Essigester dargestellt u. aus demselben Lösungsm. umkrystallisiert, F. 96—101°. $[M]_D = +314°$ (in W.). — *N-Methyl-N-benzylaminpikrat*, $C_{14}H_{14}O_7N_4$. Aus den Komponenten in Ä. Aus A. F. 113—116°. — *N-Methyl-N-benzylhydroxylamin*, $C_8H_{11}ON$. Aus dem Amin wie oben; in der Fraktion vom $Kp._{12}$ 110—130°. Aus PAe. F. 41—42°. *Saures(+)-Tartrat*, $C_{12}H_{17}O_7N$, aus den Komponenten in A., aus Propylalkohol F. 86—91°, $[M]_D = +47°$ (in W.); $= +23°$ (in HCl). — *α-Brom-(+)-campher-π-sulfonat*, $C_{17}H_{26}O_5NBrS$, aus den Komponenten in Essigester, aus W. F. 73—79° (mit 0,5 Mol. H_2O), lufttrocken $[M]_D = +273°$ (in W.). — *N-Dimethylsulfanilsäure*, $C_8H_{11}O_3NS$. Aus sulfanilsaurem Na, Dimethylsulfat u. Natronlauge erhält man das *Na-Salz*, das aus W. mit 6 Moll. H_2O krystallisiert u. an der Luft 2 H_2O verliert. Das *Ba-Salz* krystallisiert in Nadeln mit 3 H_2O; daraus mit H_2SO_4 die freie Säure (+ 1 H_2O), Zers.-Punkt 263° (bei langsamem Erhitzen). — Bei der Sulfurierung von Monomethylanilin nach Gnehm u. Scheutz (J. prakt. Chem. [2] **63** [1901]. 410) entsteht neben viel Methylmetanilsäure (Nadeln) auch N-Methylsulfanilsäure (Platten), nach der Reinigung durch Krystallisation des Ba-Salzes Zers.-Punkt

250° (1 H_2O). — *Methylbenzylsulfanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_3NS$. Aus N-methylsulfanilsaurem Ba u. Benzylchlorid in sd. W. als *Ba-Salz* (mit 3 H_2O). Aus viel W. (mit 1 H_2O) Zers.-Punkt 248—250°. *Na-Salz*, $C_{14}H_{14}O_3NSNa + 3\,H_2O$, farblose Plättchen. — *Oxyd der N-Methyl-N-benzylsulfanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_4NS$. Aus dem vorigen in wss. Essigsäure mit Benzopersäure. Aus 50%ig. Essigsäure Zers.-Punkt 218°. — *N-Methyl-N-benzyloxysulfanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_4NS$. Aus dem vorigen mit NaOH bei 100° als Na-Salz, $C_{14}H_{14}O_4NSNa + 0{,}5\,H_2O$, aus A. Blättchen. *Ag-Salz*, $C_{14}H_{14}O_4NSNa$, aus dem Na-Salz mit Ag-Nitrat, lichtempfindliche Krystalle. *Ba-Salz*, $C_{28}H_{28}O_8N_2S_2Ba + 1\,H_2O$, aus W. *rac. α-Phenyläthylaminsalz*, $C_{22}H_{26}O_4N_2S$, aus dem Ag-Salz mit dem Chlorhydrat der Base, aus W. Nadeln, F. 153—155°. (+)-*α-Phenyläthylaminsalz*, $C_{22}H_{26}O_4N_2S$, aus der Base u. dem Na-Salz in Salzsäure, aus W. oder Essigester F. 137—140°. $[M]_D = +18{,}4°$ (in A.). — *Oxyd der N-Methyl-N-benzylmetanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_4NS$. Darst. wie oben (Säure nach Gnehm u. Scheutz, l. c.). Aus W. mit 1 Mol. H_2O Zers.-Punkt 180—183°, aus A. lösungsmittelfrei, Zers.-Punkt 200°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **65**. 1799—1807. 7/12. 1932. Tübingen, Univ.) Bergmann.

Eugen Müller und **Eberhard Hory**, *Ultravioletabsorptionsspektren von Azoxybenzolen.* 3. Mitt. (2. Mitt. vgl. C. **1932**. II. 525.) Wie auch bei cis-trans-isomeren Äthylenen beobachtet worden ist, sind die Paare isomerer Azoxybenzole im Spektrum einander ähnlich, u. die trans-Formen absorbieren stärker als die cis-Formen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Äthylenen zeigen jedoch die iso-Formen eine Verschiebung von λ_{max} ins Rote. Zu diesen qualitativen Feststellungen fügen Vff. die quantitative Ausmessung der Spektren einiger Paare von isomeren Azoxyverbb. Alle iso-Formen zeigen das Azoband bei ca. 3600—3200 Å, ferner ein neues Maximum bei ca. 2400; bei der Hauptbande beträgt die Intensität bei $\lambda_{max.}$ für die iso-Form stets die Hälfte oder weniger als die Hälfte von der n. Form. Von Substituenten zeigen nur orthoständige eine ausgesprochene Wrkg., sie erniedrigen das $\lambda_{max.}$ der Hauptbande. — Bei den *struktur*isomeren Azoxyverbb. war bekanntlich festgestellt worden, daß zwar α- u. β-p-Bromazoxybenzol sowie α- u. β-p-Nitroazoxybenzol jeweils gleiche Absorptionskurven besitzen, nicht aber α- u. β-p-Nitro-p'-bromazoxybenzol u. die durch OH, OCH_3, OC_2H_5 u. NH_2 substituierten Verbb. Hier haben die α- im Gegensatz zu den β-Verbb. noch ein Band bei 2500 Å u. ein erheblich nach Rot verschobenes Spektrum. Sie ähneln also den iso-Verbb. der Vff., u. zwar in ganz überraschend starkem Ausmaße. (Z. physik. Chem. Abt. A. **162**. 281—85. 1932. Danzig, Techn. Hochsch.) Bergmann.

Donald H. Richardson und **Frederick W. Smith**, *Die Reduktion und Hydrolyse von o-, m- und p-Nitrophenetol.* Um den Einfluß von Substituenten auf die Reduzierbarkeit einer NO_2-Gruppe festzustellen, wurde, in Anlehnung an Bacon u. Richardson (C. **1932**. I. 2708) *m-*, *o-* u. *p-Nitrophenetol* durch Erhitzen (96 Stdn.) mit 1,6-n. alkoh. KOH (frei von CH_3CHO) reduziert. In der angeführten Reihenfolge wurden 92, 50 u. 10% an Red.-Prodd. (Azoxyphenetol + Phenetidin) erhalten. Bei KOH-Konzz. unterhalb von 1,4-n. tritt nur geringe Red. ein. Die elektrolyt. Red. in alkoh. Na-acetathaltiger Lsg. gab entsprechend 61, 41 u. 17% Red.-Prodd. — Bei der Hydrolyse ergibt sich eine umgekehrte Reihenfolge: Nach 96-std. Erhitzen auf 60° mit 1,4-n. alkoh. KOH wurden 24% *p-*, 12% *o-* u. 7% *m-Nitrophenol* erhalten. Beim Kochen mit 20%ig. HCl wurden nach 72 Stdn. 10% *p-*, 8% *o-* u. 6% *m-Nitrophenol* erhalten. (J. chem. Soc. London **1932**. 2955—58. Dez. London, Northern Polytechn.) Bersin.

Albert Saint-Maxen, *Über die Oxydation des Hydrochinons.* (J. Chim. physique **29**. 192—93. 1932. — C. **1930**. II. 2374.) Ostertag.

Eugen Bamann und **Josef Max Portmann**, *Darstellung der stereoisomeren Phenylmethoxyessigsäure durch Zerlegung der racemischen Säure.* Bei Anwendung von Chinin, Chinidin, Cinchonin u. Cinchonidin krystallisieren aus W. vor allem die Salze der (+)-Phenylmethoxyessigsäure, bei Anwendung von Morphin oder Strychnin die der (—)-Säure. Die Darst. der akt. Säuren erfolgt am besten mit Chinin bzw. Morphin in wss. Lsg., die sich nach einigen Verss. als die vorteilhafteste erwies: Aus 40 g Chinin (wasserfrei) u. 20,5 g Phenylmethoxyessigsäure in 1360 ccm W. von 70° erhielten Vff. 28,2 g Salz, daraus nach dreimaliger Umkrystallisation aus W. mit NH_3 die Säure von $[\alpha]_{Hg\ gelb}$ +169,9. — Ebenso geben 40 g Morphin u. 23,3 g Säure in 400 ccm W. ein Krystallisat, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus W. eine Säure mit $[\alpha]_{Hg\ gelb} = -169{,}8°$ lieferte. Es wird weiter die Rotationsdispersion für die Wellenlängen bestimmt; aus den Zahlen läßt sich für $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$ ± 166° entnehmen, was mit dem Wert von Mc Kenzie (J. chem. Soc. London **75** [1899]. 753) sehr gut übereinstimmt. Phenylmethoxyessigsäure wurde aus Phenylchloressigsäure, diese aus

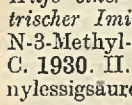
Mandelsäurenitril u. konz. HCl im Rohr (125°, 3 Stdn.) dargestellt. Möglich ist auch der Weg ausgehend vom α-Chlorbenzylcyanid, das nach Verss. der Vff. leicht aus Benzylcyanid u. Chlor bei starker Belichtung entsteht. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 513—19. Dez. 1932. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Bergmann.

Vincent du Vigneaud und **Curtis E. Meyer**, *Die Racemisierung von Aminosäuren in wässeriger Lösung mittels Essigsäureanhydrid.* Vff. untersuchen an anderen Objekten (Acetylderivv. von Methionin, Cystin, Glutaminsäure, Arginin, Tyrosin, Phenylalanin, Prolin) die kürzlich von du Vigneaud u. Sealock (C. **1932**. II. 2184) entdeckte Racemisierung des Na-Salzes von Acetyl-(—)-tryptophan in W. mit Acetanhydrid. Derselbe Effekt trat in allen Fällen außer beim Prolin auf. Bei Cystin trat geringe Zers. unter S-Abscheidung auf, ohne NaOH wurde Acetyl-(—)-cystin in W. durch Acetanhydrid weder racemisiert, noch zers., ebenso nicht durch Alkali allein. Die kinet. Verfolgung im Fall der Acetyl-(+)-glutaminsäure zeigte, daß in 15 Min. 50% des Materials racemisiert waren, dann wurde die Rk. langsamer; nach 8 Stdn. war sie zu Ende. Tryptophan racemisierte sich schneller. Formylderivv. racemisieren sich auch, aber langsamer (etwa halb so schnell bei gleichen Bedingungen). Das verschiedene Verh. der freien Säure u. des Na-Salzes läßt den Vorgang verschieden erscheinen von der von Bergmann u. Zervas (C. **1929**. I. 1106) beobachteten „katalyt." Racemisierung mit Acetanhydrid in Eg. (Vgl. für die Acetylierung von Tyrosin Behr u. Clarke, C. **1932**. I. 3424.) Da auf Zusatz von Acetanhydrid zur alkal. Na-Salzlsg. sofort saure Rk. eintritt, war zu erwarten, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit einer Mischung aus freier Acetylaminosäure u. 1 Mol. Na-Acetat ebensogroß ist wie die des Na-Salzes. Das ist in der Tat der Fall. Daß die Rk. nicht etwa durch Na-Ionen bewirkt wird, zeigen Vff. dadurch, daß NaCl, an Stelle von Na-Acetat zur freien Acetylaminosäure zugefügt, keine Racemisation bewirkt u. daß NaOH durch Py. ersetzt werden kann. Es handelt sich sichtlich um eine p_H-Frage: Bei Ggw. von 1 Mol. H_2SO_4 wurde im Natriumacetatvers. keine Racemisation beobachtet; Monoacetyl-(+)-arginin, das relativ schwach sauer ist, racemisiert sich auch ohne bas. Katalysator. — Unter geeigneten Bedingungen (weniger Acetanhydrid u. mehr Lauge) kann auch in alkal. Lsg. mit Acetanhydrid aus Tyrosin N-Acetyl-(—)-tyrosin hergestellt werden; der F. liegt höher (152—154°), als ihn Takenaka (C. **1923**. III. 171) angibt, die Drehung entspricht der von Behr u. Clarke (l. c.) beobachteten. Ähnlich haben Bergmann u. Zervas (l. c.) Diacetyl-(—)-tyrosin hergestellt. Im Gegensatz zu dem akt. Monoacetyl-(—)-tyrosin gibt das in n. Rk. erhaltene rac. Diacetyltyrosin negative Millonsche Rk. — Knoop u. Blanco (C. **1925**. II. 2174) erhielten bei der Verfütterung von rac. Acetylphenylalanin an Hunde im Urin ein linksdrehendes Acetylphenylalanin. Da Vff. zeigen können, daß die beobachtete Drehung fast ident. ist mit der von Acetyl-(+)-phenylalanin ($[\alpha]_D = 51°$), ergibt sich, daß der Organismus gerade die natürlich vorkommende Konfiguration ((—)-Phenylalanin) besonders leicht abbaut. — Das racemisierte Acetylmethionin war ident. mit dem synthet. rac. Acetylmethionin von Windus u. Marvel (C. **1930**. II. 1972).

Versuche. *Acetyl-(—)-methionin*, $C_7H_{13}O_3NS$. Aus (—)-Methionin (du Vigneaud u. Meyer, C. **1932**. II. 551) mit NaOH u. Acetanhydrid (genaue Bedingungen im Original). Aus W. F. 111—111,5°; $[\alpha]_D^{25} = -16{,}1°$. — *Acetyl-rac.-methionin*, $C_7H_{13}O_3NS$. Aus dem vorigen durch Racemisation oder aus synthet. Methionin. Aus wenig Essigester prismat. Nadeln, F. 114—115°. — *Formyl-rac.-phenylalanin* wurde aus Phenylalanin mit 85—90%ig. Ameisensäure u. Acetanhydrid dargestellt (F. 168—169°) u. mit Brucin nach Fischer u. Schoeller (Liebigs Ann. Chem. **357** [1907]. 1) zerlegt: Brucinsalz der Formyl-(+)-Verb. F. 149—150°, $[\alpha]_D^{26} = -35{,}3°$; der Formyl-(—)-Verb. F. 91—93°, $[\alpha]_D^{26} = -7{,}3°$; freie Formyl-(+)-Verb. F. 167°, $[\alpha]_D^{25} = -75{,}9°$. — *(+)-Phenylalanin* wurde aus seinem Formylderiv. durch Kochen mit n-HBr u. Zerlegen des Bromhydrats mit Ammoniak hergestellt. $[\alpha]_D^{26} = +33{,}5°$. — *Acetyl-(+)-phenylalanin*, mit NaOH u. Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temp. dargestellt, bildete rechtwinklige Tafeln, aus W. F. 172°, $[\alpha]_D^{26} = -51°$. — *Monoacetyl-rac.-arginin*, $C_8H_{16}O_3N_4 + 2\,H_2O$. Aus der (+)-Verb. (F. 269—270°; $[\alpha]_D^{26} = +7{,}72°$) in W. mit Acetanhydrid. Aus W. Tafeln, F. 108—110° (Bergmann u. Zervas, l. c.). — *N-Acetyl-(—)-tyrosin*, $C_{11}H_{13}O_4N$. Aus (—)-Tyrosin. Aus W. F. 152—154°, $[\alpha]_D^{26} = +47{,}5°$. — *Diacetyl-rac.-tyrosin*, $C_{13}H_{15}O_5N$. Darst. s. oben. Aus W. Drusen von Nadeln, F. 168—170°. — *Acetyl-(—)-prolin*, $C_7H_{11}O_3N$. Aus (—)-Prolin wie üblich. Aus W. zunächst mit 1 H_2O F. 81—82°, nach dem Trocknen F. 116—117°, ebenso aus A. u. Ä. (dreiseitige Prismen). $[\alpha]_D^{27} = -106{,}7°$. (J. biol.

Chemistry **98**. 295—308. Okt. 1932. Urbana, Univ. of Illinois, Lab. of Physiological Chemistry.) Bergmann.

Dorothy A. Hahn und **Anne Litzinger**, *Darstellung von Tyrosin-N-essigsäure mit Hilfe einer neuen allgemeinen Methode zur Gewinnung symmetrischer und asymmetrischer Iminosäuren.* Die Methode zur Darst. von Tyrosin-N-phenylessigsäure aus N-3-Methyl-5-tyrosylhydantoin-N-1-phenylessigsäure mit Baryt (Hahn u. Dyer, C. **1930**. II. 1989) ist allgemein anwendbar. Es konnte so auch β-Phenylalanin-N-phenylessigsäure u. β-Phenylalanin-N-essigsäure dargestellt werden, ferner Tyrosin-N-essigsäure (nebenst. Formel), die noch näher untersucht wird. Es gelang, sie in quantitativer Ausbeute zu erhalten. Dargestellt wurde das Säurechlorhydrat, ferner das Dimethylesterchlorhydrat. Wss. Alkali liefert die Monoalkalisalze, die in die entsprechenden Schwermetallsalze umgewandelt werden können; das Dikaliumsalz erhält man beim Behandeln der Lsg. in überschüssigem Alkali mit A.



Versuche. *Tyrosin-N-essigsäure*, $C_{11}H_{13}O_5N \cdot H_2O$. Aus N-3-Methyl-5-tyrosylhydantoin-N-1-essigsäure mit Barytwasser. Rosetten von Prismen, aus W. F. 228 bis 230°. Löslichkeit 0,0604 g in 10 ccm der gesätt. Lsg. bei 25°. *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{14}O_5NCl$, aus wss. Salzsäure Platten, F. 213°. *Dimethylesterchlorhydrat*, $C_{13}H_{18}O_5NCl$, aus der Säure in Methanol mit HCl-Gas, aus Methanol mit Ä. F. 163—165°. *Salze*: Mono-K-Salz $C_{11}H_{12}O_5NK \cdot 2\,H_2O$, Zers.-Punkt 250—255°. *Di-K-Salz*, $C_{11}H_{11}O_5NK_2 \cdot 1{,}5\,H_2O$, Zers.-Punkt 174—200°. Mono-Na-Salz $C_{11}H_{12}O_5NNa \cdot H_2O$, Zers.-Punkt 180 bis 186°. Ammonsalz $C_{11}H_{16}O_5N_2$, Zers.-Punkt 218,5—220°. Ag-Salz $C_{11}H_{12}O_5NAg \cdot H_2O$, Zers.-Punkt 148,5—149,5°. Bleisalz $C_{11}H_{11}O_5NPb \cdot H_2O$, Zers.-Punkt 260—262°. Bariumsalze, $C_{22}H_{24}O_{10}N_2Ba \cdot 3\,H_2O$, Zers.-Punkt 223—227°, u. $2\,[(C_{11}H_{11}O_5N \cdot Ba)] \cdot Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, Zers.-Punkt oberhalb 315°. Kupfersalz $C_{11}H_{11}O_5NCu \cdot 0{,}5\,H_2O$, Zers.-Punkt 241—242,5°. Cadmiumsalze, $C_{11}H_{11}O_5NCd \cdot 2\,H_2O$, Zers.-Punkt 205—208°, u. $[(C_{11}H_{12}O_5N)_2Cd \cdot 5\,H_2O] \cdot 4\,H_2O$, Zers.-Punkt oberhalb 315°. — *β-Phenylalanin-N-phenylessigsäure*, $C_{17}H_{17}O_4N \cdot H_2O$. Aus N-3-Methyl-5-benzylhydantoin-N-1-phenylessigsäure. Aus W. Nadelrosetten, F. 224—226° (Zers.). Löslichkeit 0,0024 g in 10 ccm gesätt. Lsg. bei 25°. — *β-Phenylalanin-N-essigsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$. Aus N-3-Methyl-5-benzylhydantoin-N-1-essigsäure. Aus W. Tafeln, F. 220—228° (Zers.). Löslichkeit 0,0154 g in 10 ccm Lsg. bei 25°. — Die Löslichkeit der Iminodiessigsäure ist 0,3975 g, die der Tyrosin-N-phenylessigsäure 0,0107. Die Beschreibung der neuen Hydantoinderivv. folgt später. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4663—67. Dez. 1932. South Hadley, Massachusetts, Mount Holyoke College.) Bergmann.

Venancio Deulofeu und **Jorge Mendive**, *Über Aminosäuren.* III. *Über das Piperonylalanin.* (II. vgl. C. **1932**. II. 2459.) Piperonylalanin (I), das wegen seiner Beziehungen zu manchen Alkaloiden interessant erscheint, läßt sich sowohl durch Kondensation von Piperonal mit Hippursäure u. übliche Weiterverarbeitung als auch durch Kondensation von Piperonal mit Hydantoin u. übliche Weiterverarbeitung herstellen. Statt Hydantoin ist auch Thiohydantoin verwendbar, das Kondensationsprod. wird dann mit $Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$ entschwefelt. Piperonylaldehyd läßt sich auch mit Diketopiperazin kondensieren. Durch Red. u. Hydrolyse entsteht ebenfalls I, doch liefert dies Verf. geringere Ausbeuten.

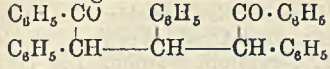
Versuche. *Benzoyl-N-piperonylalanin* (II), $C_{17}H_{15}O_5N$. Aus N-Piperonyl-N-benzoylaminoacrylsäure durch Red. mit Na-Amalgam. Aus Essigsäure oder W. umkrystallisieren. F. 181—182°. — *Piperonylalanin* (I), $C_{10}H_{11}O_4N$. Durch Kochen von II mit $Ba(OH)_2$, quantitatives Ausfällen des Ba mit H_2SO_4, Ausäthern der Benzoesäure u. Einengen der wss. Restlsg. im Vakuum. Aus verd. A. Umkrystallisieren. F. 262—264° (Sintern ab 240°). *Phenylisocyanatverb.*, $C_{17}H_{16}O_5N_2$. Nadeln. F. 192 bis 193°. — *Piperonalthiohydantoin* (III), $C_{11}H_8O_3N_2S$. Durch Erhitzen von 2-Thiohydantoin, Piperonylaldehyd, geschm. Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid während 30 Min. auf 105—110°. Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F. 288—290°. — *Piperonalhydantoin.* Durch Kochen von III mit Monochloressigsäure oder nach Wheeler u. Hoffmann (Amer. chem. Journ. **46** [1911]. 368) *Piperonylhydantoin*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$. Durch Red. einer Lsg. des Vorigen in NaOH mit Na-Amalgam. Aus W. umkrystallisieren. F. 182—183°. Kochen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. führt zu I. — *Bis-[piperonal]-diketopiperazin*, $C_{20}H_{14}O_6N_2$. Aus Piperonylaldehyd, Diketopiperazin, Na-Acetat u. Acetanhydrid. Gelbe Krystalle (aus Essigsäure), F. > 300°. — *Bis-[piperonyl]-diketopiperazin*, $C_{20}H_{18}O_6N_2$. Durch Red. des Vorigen mit Zn-Pulver u. Essigsäure. Aus verd. Essigsäure umkrystallisieren. Prismen. F. 251—252°. Erhitzen mit $Ba(OH)_2$-

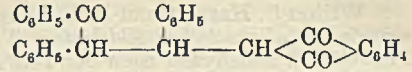
Lsg. im Autoklaven auf 115° liefert I. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **211**. 1—4. 10/9. 1932. Buenos-Aires, Medizin. Fak.) Willstaedt.

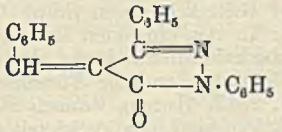
Wilton C. Harden und **E. Emmet Reid**, *Die Kondensation verschiedener Phenole mit einigen aliphatischen Aldehyden.* Vff. beschreiben eine Anzahl Verbb. I, die aus Phenolen u. Aldehyden nach der Baeyerschen Rk. dargestellt wurden. Die Verbb. wurden auf Löslichkeit in W. u. 25%ig. A. u. auf Giftigkeit gegen Staphylococcus aureus, Lupinenkeimlinge u. Goldfische untersucht. In den einzelnen Reihen nimmt die Löslichkeit in W. mit dem Mol.-Gew. von R ab, die keimtötende Wrkg. dagegen zu; dies stimmt mit den Befunden anderer Forscher (z. B. Klarmann, C. **1932**. II. 2045) überein, wonach die keimtötende Wrkg. eine Funktion der Lipoidlöslichkeit ist. Bei allen Verbb. ist die keimtötende Wrkg. eine Eig. der OH-Gruppe; Acetate u. Benzoate sind unwirksam. Im Vergleich zum Einfluß von R ist der der Gruppen X u. Y (= CH_3 oder OH) nur gering. — Darst. der Verbb. I aus den Aldehyden u. Phenolen in HCl-Lsg. Phenolderivv. (X u. Y = H): *4,4'-Dioxydiphenylmethan* (R = H), F. 158°. *Tetrabromderiv.* $C_{13}H_8O_2Br_4$, F. 226°. *2,4'-Dioxydiphenylmethan*, F. 115°. Tetrabromverb. F. 193°. *Äthylidendiphenol* (R = CH_3), aus Phenol u. Acetaldehyd, F. 122°. *Tetrabromverb.* $C_{14}H_{10}O_2Br_4$, F. 140°. *Propylidendiphenol* (R = C_2H_5), F. 129°. *Tetrabromverb.* $C_{15}H_{12}O_2Br_4$, F. 150°. *Butylidendiphenol* (R = C_3H_7), F. 137°. *Tetrabromverb.* $C_{16}H_{14}O_2Br_4$, F. 152°. *Amylidendiphenol* (R = C_4H_9), F. 120°. *Diacetat der Tetrabromverb.*, F. 168°. *Hexylidendiphenol* (R = C_5H_{11}), F. 110,5°. *Diacetat der Tetrabromverb.*, F. 124°. *Heptylidendiphenol* (R = C_6H_{13}), F. 120°. *Diacetat der Tetrabromverb.*, F. 111°. *Trichloräthylidendiphenol* (R = CCl_3), $C_{14}H_{11}O_2Cl_3$, aus Phenol u. Chloral, F. 199—200°. — o-Kresolderivv. (X = CH_3, Y = H): *R = H*, F. 127°. *Dibromverb.* $C_{15}H_{14}O_2Br_2$, F. 173,5°. *R = CH_3*, $C_{16}H_{18}O_2$, F. 100°. *Dibromverb.* $C_{16}H_{16}O_2Br_2$, F. 111°. *R = C_2H_5*, $C_{17}H_{20}O_2$, F. 94°. *Dibromverb.* $C_{17}H_{18}O_2Br_2$, F. 111°. *R = C_3H_7*, $C_{18}H_{22}O_2$, F. 135°. *Dibromverb.* $C_{18}H_{20}O_2Br_2$, F. 104°. *R = C_4H_9*, $C_{19}H_{24}O_2$, F. 97°. *Diacetat der Dibromverb.*, F. 150°. *R = C_5H_{11}*, $C_{20}H_{26}O_2$, F. 78°. *Diacetat der Dibromverb.*, F. 121°. *R = C_6H_{13}*, $C_{21}H_{28}O_2$, F. 85°. *Bisnitrobenzoat der Dibromverb.*, F. 215°. *R = CCl_3*, $C_{16}H_{15}O_2Cl_3$, F. 121—122°. — m-Kresolderivv. (X = H, Y = CH_3): *R = H*, F. 113°. *Tetrabromverb.* $C_{15}H_{12}O_2Br_4$, F. 185°. *R = CH_3*, F. 128°. *Dibromverb.*, F. 189°. *Tetrabromverb.* $C_{16}H_{14}O_2Br_4$, F. 207°. *R = C_2H_5*, F. 140°. *Tetrabromverb.* $C_{17}H_{16}O_2Br_4$, F. 121°. *Diacetat*, F. 81°. *R = C_3H_7*, F. 145°. *Tetrabromverb.* $C_{18}H_{18}O_2Br_4$, F. 142°. *R = C_4H_9*, F. 149°. *Diacetat der Tetrabromverb.*, F. 78°. *R = C_5H_{11}*, F. 152°. *Tetrabromverb.* $C_{20}H_{22}O_2Br_4$, F. 119°. *Diacetat*, F. 142°. *R = CCl_3*, $C_{16}H_{15}O_2Cl_3$, F. 162 bis 163°. — *Methylendiresorcin* (R u. X = H, Y = OH), F. 250°. Die übrigen Resorcinderivv. schm. nicht bis 300°. *Tetraacetat des Butylidendiresorcins*, F. 250°. — *Trichloräthylidendithymol* $C_{22}H_{27}O_2Cl_3$, F. 193,5°. — *Methylendisalicylsäure*, F. 239°. *Methylendipyrogallol*, F. 240°. *Methylendithymol*, F. 150°. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4325—34. Nov. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) Ostertag.

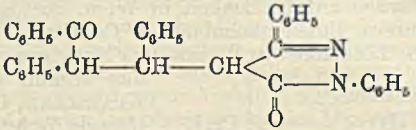
V. Ionescu und **O. G. Popescu**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Desoxybenzoins als einer Substanz mit reaktiver Methylengruppe.* Die beiden typ. Rkk. der Verbb. mit reaktivem Methylen (Kondensation mit Benzaldehyd; Addition an α,β-ungesätt. Carbonylverbb.) zeigt auch das Desoxybenzoin. Unter der Einw. von HCl-Gas gibt es Arylidendesoxybenzoine, bei Ggw. von Alkali reagieren diese weiter mit Desoxybenzoin u. geben Verbb. des Typus I. Der ionogene Charakter des H im Methylen ist aber sehr wenig ausgeprägt (vgl. C. **1932**. II. 2164); deshalb bewirkt Piperidin beim Desoxybenzoin keine Kondensation mit Aldehyden u. keine Addition an Mesityloxyd, Benzalacetessigester u. Benzalaceton, wohl aber an Benzalindandion-(1,3) unter Bldg. von *Benzaldesoxybenzoinindandion* (II) u. an *Benzalphenylmethylpyrazolon* (III) unter Bldg. von IV. Äthylat bewirkt Addition auch in den ersten drei Fällen: Es wurden isoliert Additionsprodd. mit Mesityloxyd, Benzalmalonester, Anisalmalonester, Piperonylidenmalonester, p-Dimethylamidobenzalmalonester, m-Nitrobenzalacetessigester, Benzalaceton, Anisalaceton, p-Methylbenzalindandion, Anisalindandion-(1,3), Anisalphenylmethylpyrazolon, Piperonylidenphenylmethylpyrazolon, p-Dimethylamidobenzalphenylmethylpyrazolon. Alle Arylidenmalonester reagieren etwa gleich leicht, ebenso alle Arylidenphenylmethylpyrazolone. Bei den Arylidenacetonen u. Arylidenindandionen sinkt die Reaktionsfähigkeit ganz allgemein u. auch hier von der Benzal- über die Anisal- u. Piperonal- bis zur p-Dimethylamidobenzalverb. Es konnte keine Rk. beobachtet werden mit dem Piperonyliden- u. p-Dimethylamidobenzalderiv. des Acetons

u. Indandions-(1,3). Dieser Abnahme der Reaktivität entspricht eine Intensivierung der Farbe von gelblich nach rot.

I 

II 

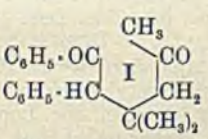
III 

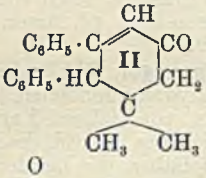
IV 

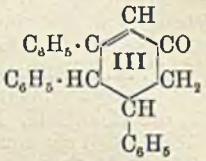
Versuche. *Benzaldesoxybenzoinindandion*, $C_{30}H_{22}O_3$ (II). Aus Benzalindandion-(1,3) u. Desoxybenzoin mit Piperidin. Cremegelbe Krystalle, F. 188—190°. — Ebenso wurde das Benzaldesoxybenzoinphenylmethylpyrazolon (IV) erhalten, aus A. F. 211—212° (Knövenagel, Ber. dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 2128). — *p-Dimethylamidobenzalmalonester*, $C_{16}H_{21}O_4N$. Aus den Komponenten mit Piperidin in sd. A. Aus wenig A. gelbgrüne Krystalle, F. 111—112°. — *m-Oxybenzalacetessigester*, $C_{13}H_{14}O_4$. Darst. analog, aber bei gewöhnlicher Temp. Aus Bzl. Nadeln, F. 138—140°. — 4,4-Dimethyl-5,6-diphenylhexandion-(2,6), $C_{20}H_{22}O_2$. Aus Desoxybenzoin u. Mesityloxyd. F. 193—195°. — *Benzaldesoxybenzoinmalonester*, $C_{28}H_{28}O_5$. Aus Benzalmalonester u. Desoxybenzoin. F. 129—130°. — *Anisaldesoxybenzoinmalonester*, $C_{29}H_{30}O_6$. Darst. analog F. 127—129°. — *Piperonylidendesoxybenzoinmalonester*, $C_{29}H_{28}O_7$. F. 112—114°. — *p-Dimethylamidobenzaldesoxybenzoinmalonester*, $C_{30}H_{33}O_5N$. F. 149—151°. — *m-Nitrobenzaldesoxybenzoinacetessigester*, $C_{27}H_{25}O_6N$. Aus Desoxybenzoin u. m-Nitrobenzalacetessigester. F. 167—169°. — *Benzaldesoxybenzoinaceton*, $C_{21}H_{22}O_2$. Aus Benzalaceton u. Desoxybenzoin. F. 209—211°. — *Anisaldesoxybenzoinaceton*, $C_{23}H_{24}O_3$. Analog. F. 195—196°. — *Benzaldesoxybenzoinindandion*, $C_{30}H_{22}O_3$ (II). Aus Benzalindandion u. Desoxybenzoin. F. 188—190°. — *p-Methylbenzaldesoxybenzoinindandion*, $C_{31}H_{24}O_3$. F. 151—153°. — *Anisaldesoxybenzoinindandion*, $C_{31}H_{24}O_4$. F. 144—146°. — *Anisaldesoxybenzoinphenylmethylpyrazolon*, $C_{32}H_{28}O_3N_2$. Aus Anisalphenylmethylpyrazolon u. Desoxybenzoin. F. 200—202°. — *Piperonylidendesoxybenzoinphenylmethylpyrazolon*, $C_{32}H_{26}O_4N_2$. F. 206—207°. — *p-Dimethylamidobenzalphenylmethylpyrazolon*, $C_{33}H_{31}O_2N_3$. F. 201—202°. — Über einige Nebenprodd. vgl. das folgende Referat. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1215—27. Okt. 1932. Cluj, Rumänien, Univ.) Bergmann.

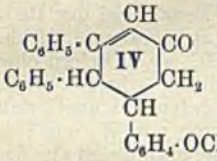
V. Ionescu und **O. G. Popescu**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Desoxybenzoins als einer Substanz mit reaktiver Methylengruppe.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Addition von Desoxybenzoin an α,β-ungesätt. Carbonylverbb. (vorst. Ref.) entstehen neben den n. Prodd. noch Nebenprodd.: aus dem Mesityloxydprod. (I) 1,6-Diphenyl-5,5-dimethylcyclohexen-(1)-on-(3) (II). Ebenso entsteht aus dem Benzalacetonprod. 1,5,6-Triphenylcyclohexen-(1)-on-(3) (III), aus dem Anisalacetonprod. 1,6-Diphenyl-5-p-anisylcyclohexen-(1)-on-(3) (IV). Bei der Kondensation von Desoxybenzoin mit p-Dimethylamidobenzalmalonester entsteht nebenher eine Verb. der Formel V. — Vff. haben das Benzaldesoxybenzoinindandion (VI) reduziert; das erhaltene Prod. hat die pinakonartige Formel VII, vor allem, weil es 2 Moll. W. abspaltet unter Bldg. der eigelben Verb. VIII; die Struktur von VII wurde noch durch Herst. eines Phenylhydrazons gestützt. — Die Additionsprodd. aus Desoxybenzoin u. α,β-ungesätt. Carbonylverbb. können wie alle Verbb. dieses Typs Verdrängungsrkk. erleiden. So liefert VI mit Indandion u. Piperidin Benzalbisbiindon (IX) u. Benzalbisindandion (X): Indandion kondensiert sich zu Biindon, u. dieses setzt sich mit VI zu XI u. Desoxybenzoin um. Aus XI verdrängt ein weiteres Mol. Biindon Indandion unter Bldg. von IX. X entsteht aus VI direkt mit Indandion. VI reagiert analog auch mit Dimethyldihydroresorcin: Letzteres verdrängt Desoxybenzoin u. Indandion u. liefert das Benzalbisdimedon; das gebildete Indandion kondensiert sich zu Biindon, das gleichfalls aus VI Desoxybenzoin verdrängt u. Benzalindandionbiindon (XI) liefert. Aus Benzalbisdimedon entsteht weiter das schon bekannte hydrierte Xanthenderiv. XII. Die das Desoxybenzoin verdrängenden Substanzen haben eine geringere Löslichkeit als ersteres: Desoxybenzoin 6,32 g in 100 ccm k. A., Indandion 1,16 g, Biindon 0,04 g. Die gebildeten Kondensationsprodd. haben gleichfalls geringere Löslichkeit als die Ausgangskörper: Benzaldesoxybenzoinindandion (VI) 0,20 g, Benzalbisindandion (X) 0,15 g, Benzalbisindandion (IX) 0,08 g, Benzalbiindonindandion (XI) 0,04 g, Benzal-

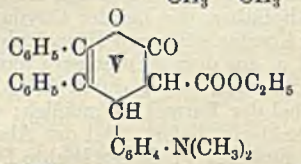
desoxybenzoinmalonester 0,52 g, Benzaldesoxybenzoinbiindon 0,16 g. Sind die beiden mit der Benzalgruppe verknüpften Maße verschieden, so wird der Rest verdrängt, dessen zugehörige Wasserstoffverb. leichter l. ist. So erhält man aus Benzaldesoxybenzoinmalonester mit Biindon Benzaldesoxybenzoinbiindon (XIII). — Die Spaltung der Verbb. vom Typus XIV unter dem Einfluß von konz. H_2SO_4 kann in zwei Richtungen erfolgen (Desoxybenzoin u. $R_2C{=}CH \cdot Ar$ oder Arylidendesoxybenzoin u. R_2CH_2); es bildet sich stets das schwerer l. Prod. u. die leichter l. Verb. mit reaktivem Methylen, so aus VI Benzalindandion (Löslichkeit 0,2 g, während die von Benzaldesoxybenzoin 1,2 g beträgt), während aus Benzaldesoxybenzoinmalonester Benzaldesoxybenzoin entsteht.

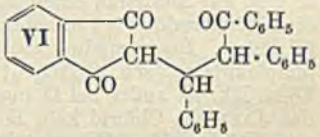


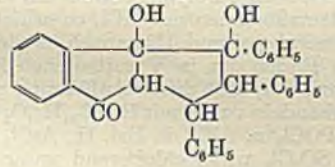


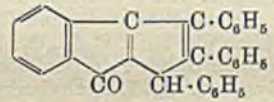


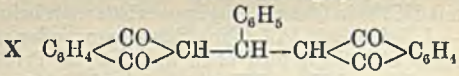


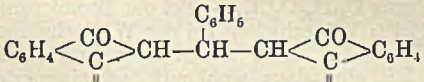


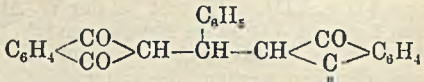


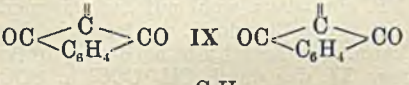


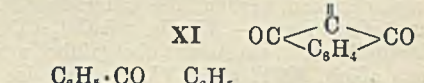


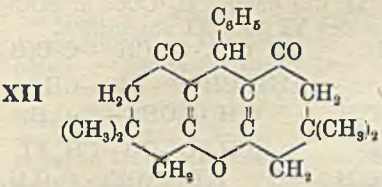


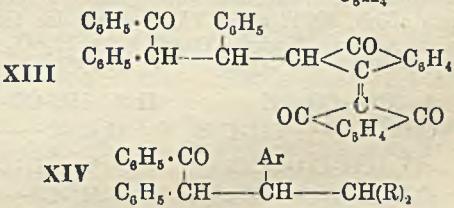










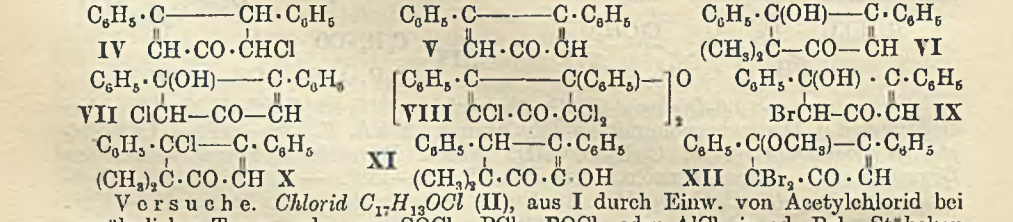


Versuche. *1,6-Diphenyl-5,5-dimethylcyclohexen-(1)-on-(3)*, $C_{20}H_{20}O$ (II). Aus Mesityloxyd u. Desoxybenzoin mit Na-Äthylat in A. Aus A. F. 128—131°. — *1,5,6-Triphenylcyclohexen-(1)-on-(3)*, $C_{24}H_{20}O$ (III). Neben Benzaldesoxybenzoinaceton aus Benzalaceton u. Desoxybenzoin. Aus Bzn. F. 139—140°. — *1,6-Diphenyl-5-anisylcyclohexen-(1)-on-(3)*, $C_{25}H_{22}O_2$ (IV). Analog mit Anisalaceton. Aus Bzn. F. 137—138°. — *δ-Lacton*, $C_{28}H_{27}O_4N$ (V). Aus p-Dimethylamidobenzalmalonester u. Desoxybenzoin neben dem n. Prod. Aus Benzin F. 164—166°. — *Dioxyverb.*, $C_{30}H_{24}O_3$ (VII). Aus VI in Eg. mit Zinkstaub. Aus Benzin F. 83°. *Phenylhydrazon*, $C_{36}H_{31}O_2N_2$, in Eg. dargestellt, aus Eg. F. 246—247°. — *Keton*, $C_{30}H_{20}O$ (VIII). Aus VII mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4. Eigelbe Krystalle aus Eg., F. 222°. — *Benzalbisindandion*, $C_{27}H_{16}O_4$ (X). Aus Benzaldesoxybenzoinindandion (VI) u. Indandion in A. neben Truxenchinon, Biindon u. Benzalbisbiindon (IX, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 256°). Aus A. hellgelbe Krystalle, F. 167—169°. — *Benzalindandionbiindon*, $C_{34}H_{20}O_5$ (XI). Aus Benzaldesoxybenzoinindandion u. Dimedon mit Piperidin in A. Aus A. F. 305°. — *Hydriertes Xanthen*, $C_{23}H_{20}O_3$ (XII). In den Mutterlaugen des vorigen. Aus A. F. 203°. — *Benzaldesoxybenzoinbiindon*, $C_{39}H_{26}O_4$ (XIII). Aus Benzaldesoxybenzoinmalonester u. Indandion

mit Piperidin in A., neben Biindon u. Ausgangsmaterial. Aus Eg. hellgelbe Krystalle, F. 186°. Alkoh. Lauge löst rotviolett. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1231—45. Okt. 1932. Cluj, Rumänien, Univ.) Bergmann.

Percy L. Julian und **Walter Passler**, *Die thermische Umlagerung gemischter Benzoine ineinander.* Im Anschluß an die Arbeiten von Luis (C. **1933**. I. 226) u. Buck u. Ide (C. **1933**. I. 226) teilen Vff. mit, daß Anisbenzoin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5$, durch einfaches Erhitzen über den F. zum Teil durch Hochvakuumdest. völlig in Benzanisoïn, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, umgewandelt wird. Ersteres schm., wie Asahina u. Terasaka (C. **1923**. III. 434) angeben, bei 89°. Das Präparat von Mc Kenzie, Luis, Tiffeneau u. Weill (C. **1929**. II. 1528) vom F. 101° dürfte ein Gemisch von Anisbenzoin u. Benzanisoïn gewesen sein. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4756. Dez. 1932. Washington, D. C., Howard Univ.) Bergmann.

C. F. H. Allen und **E. W. Spanagel**, *Die Reaktionen von Anhydroacetonbenzil mit einigen Halogenverbindungen.* Anhydroacetonbenzil (I) gibt mit Acetylchlorid u. mit $SOCl_2$ das Chlorid II. Durch Einw. von HCl auf I erhielt Japp (J. chem. Soc. London **51** [1887]. 420) ein von II verschiedenes Chlorid, dessen Konst. bisher unbekannt war. II gibt mit Methanol einen Methyläther, der bei der Oxydation Benzil, bei der Red. dieselben Prodd. wie I u. bei der Kondensation mit Benzaldehyd 2 stereoisomere Verbb. III liefert. Basen spalten aus II u. aus dem Jappschen Chlorid HCl ab u. liefern eine bimolekulare Verb. $C_{34}H_{24}O_2$, die auch aus I durch W.-Abspaltung erhalten wird. Diese Rk. ist außer bei II nur bei der Formel IV möglich; dem entspricht auch, daß das Jappsche Chlorid kein Benzalderiv. liefert. Bei der Abspaltung von W. aus I u. von HCl aus II u. IV entsteht zunächst V, dessen leichte Polymerisation sich aus der Struktur ergibt. Behandelt man I ohne Vorsichtsmaßnahmen mit HCl, so erhält man ausschließlich die Verb. $C_{34}H_{24}O_2$; HCl wirkt wasserabspaltend. Demnach entsteht IV wahrscheinlich durch Addition von HCl an den Enden des in V enthaltenen konjugierten Systems. *β,β*-Dimethylanhydroacetonbenzil (VI) gibt dieser Auffassung gemäß mit HCl kein Chlorid, dagegen erhält man beim Behandeln von II mit HCl $C_{34}H_{24}O_2$ u. IV. — I liefert mit PCl_3 ohne Lösungsm., oder mit $POCl_3$ u. $AlCl_3$ in Bzl. II; $AsCl_3$ wirkt nicht ein, S_2Cl_2 gibt ölige u. amorphe Prodd. SO_2Cl_2 wirkt chlorierend unter Bldg. von VII u. VIII. VIII gibt bei der W.-Abspaltung $C_{34}H_{22}O_2Cl_2$. — Bei der Bromierung von I erhielt Japp eine Monobromverb. (F. 172°); Vff. erhielten bei der Wiederholung dieses Vers. ebenfalls ein Monobromderiv., aber mit F. 198°. Dieser kann Formel IX zugeschrieben werden; die unterschiedlichen FF. sind dann wohl auf Stereoisomerie zurückzuführen. — VI gibt mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $SOCl_2$ das Chlorid X, das leicht in einen Methyläther u. ein Acetat übergeführt werden kann. Das Acetat gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH nicht VI, sondern das Isomere XI, das durch $CH_3 \cdot COCl$ u. $SOCl_2$ nicht verändert wird. Durch konz. H_2SO_4 wird weder VI noch XI angegriffen.



Versuche. *Chlorid* $C_{17}H_{13}OCl$ (II), aus I durch Einw. von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temp., oder von $SOCl_2$, PCl_3, $POCl_3$ oder $AlCl_3$ in sd. Bzl. Stäbchen aus Dibutyläther, F. 121°. Gibt im Licht, beim Erhitzen oder bei der Einw. von A. *Verb.* $C_{34}H_{24}O_2$, Würfel aus Bzl., F. 199—200° (Zers.). — *Isomeres Chlorid* $C_{17}H_{13}OCl$ (IV), Darst. aus I nach Japp; entsteht in geringer Menge aus II u. HCl in Ä. (neben $C_{34}H_{24}O_2$); F. 128°. Wird durch sd. Pyridin oder durch Ag-Acetat oder K-Acetat in A. oder Eg. nicht verändert; gibt mit alkoh. KOH die Verb. $C_{34}H_{20}O_2$. *2,4-Dinitrophenylhydrazon* $C_{23}H_{17}N_4Cl$, rote Nadeln aus Eg., F. 217°. — *Bromid* $C_{17}H_{13}OBr$ (wie IV; Br statt Cl), aus I u. HBr in Chlf. Prismen aus A., F. 113°. Reagiert nicht mit Acetaten, gibt mit alkoh. KOH $C_{34}H_{24}O_2$. — *Methyläther* $C_{18}H_{16}O_2$, aus II u. Methanol in Ggw. von Bleiacetat. Prismen aus Methanol, F. 126°. *Oxim* $C_{18}H_{17}O_2N$, Stäbchen aus Methanol, F. 173°. Der Methyläther liefert bei der Red. mit P u. J *1,2-Diphenylcyclopenten-(1)*-

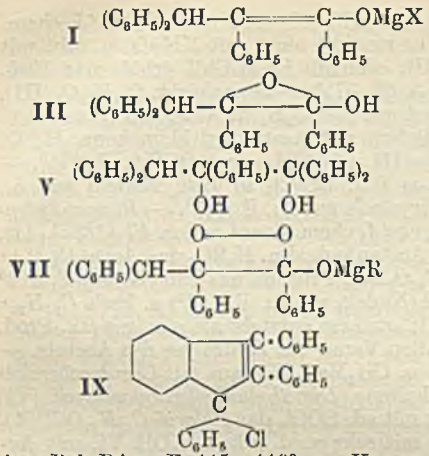
on-(4) (F. 110°), mit Sn u. HCl die *Verb.* $C_{31}H_{34}O_2$ (F. 187—188°), die Japp (J. chem. Soc. London **75** [1899]. 1017) aus I erhielt; er reagiert nicht mit $KMnO_4$ u. gibt mit CrO_3 in Eg. Benzil u. Benzoesäure. Mit NaOBr oder mit Br in Chlf. erhält man *Verb.* $C_{18}H_{14}O_2Br_2$ (wahrscheinlich XII), Nadeln aus A., F. 175°. — *Benzalverbb.* $C_{25}H_{20}O_2$ (III), aus dem Methyläther $C_{18}H_{16}O_2$ u. Benzaldehyd mit $NaOC_2H_5$ in A. F. 160° (aus A.) u. F. 124° (aus A. oder verd. Aceton). Beide liefern mit Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 das *Acetat des Benzalanhydroacetonbenzils* (wie III, $OCOCH_3$ statt OCH_3), F. 175°. — *Chloranhydroacetonbenzil* $C_{17}H_{12}O_2Cl$ (VII), aus I u. CO_2Cl_2 in Bzl. Nadeln aus A., F. 194°. Daneben *Verb.* $C_{31}H_{20}O_3Cl_6$ (VIII), Krystalle aus A., F. 129°. — *Bromanhydroacetonbenzil* $C_{17}H_{13}O_2Br$, aus I u. Br nach Japp (J. chem. Soc. London **47** [1885]. 11), Nadeln aus A., F. 198° (statt 172°). Gibt mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 das *Acetat* $C_{10}H_{15}\cdot O_3Br$ (Nadeln aus A., F. 148°) u. *Verb.* $C_{31}H_{22}O_2Br_2$, Prismen aus Butyläther, F. 212° (Zers.). Analog gibt VII das *Acetat* $C_{19}H_{15}O_3Cl$ (Nadeln aus A., F. 159°) u. *Verb.* $C_{31}H_{22}\cdot O_2Cl_2$, Prismen aus Butyläther, F. 217° (Zers.); letzteres entsteht als einziges Rk.-Prod. bei der Behandlung von VII mit Eg. u. bei allen Verss. zur Hydrolyse des Acetats. — *Methylisopropylcarbinol*, aus Isobutyraldehyd u. CH_3MgJ. Daraus mit Chromschwefelsäure *Methylisopropylketon*. Das hieraus erhaltene *Dimethylanhydroacetonbenzil* (VI) gibt mit Mineralsäuren grüne Lsgg.; es liefert mit sd. $SOCl_2$ das *Chlorid* $C_{19}H_{17}OCl$ (X), Nadeln aus Butyläther, F. 133°. Dieses gibt mit sehr verd. alkoh. KOH VI, mit Ag-Acetat in Methanol den *Methyläther* $C_{20}H_{20}O_2$ (Prismen aus verd. Methanol, F. 144°), in Eg. das *Acetat* (F. 137°), das bei der Hydrolyse das Keton XI liefert. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4338—47. 1932. Montreal [Kanada], Mc Gill Univ.) Ostertag.

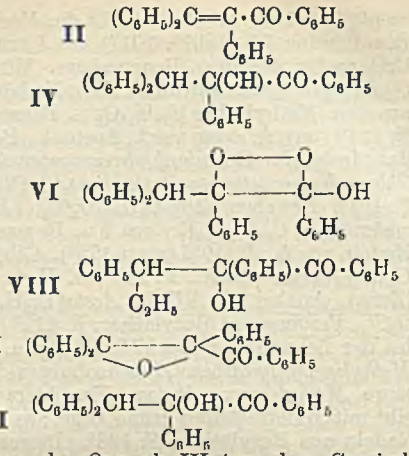
E. P. Kohler und **W. E. Mydans**, *Die Reaktion zwischen α,β-ungesättigten Ketonen und Organomagnesiumverbindungen. Die Struktur der Additionsprodukte.* Bei der Einw. Grignardscher Verbb. auf α,β-ungesätt. Ketone entstehen gewöhnlich Metallverbb., deren Hydrolyse gesätt. Ketone liefert. Ob die Metallverbb. Enolate sind oder —MgX an Kohlenstoff (in α-Stellung) gebunden enthalten, sollte durch Unters. der Frage entschieden werden, ob die mit Sauerstoff entstehenden Peroxyde die Formel:

$$\mathrm{R\cdot CH\cdot COR} \qquad \text{oder} \qquad \mathrm{R{-}CH{-}C(R)OMgX}$$
$$\mathrm{O{-}O{-}MgX} \qquad\qquad \mathrm{O{-}\!-\!O}$$

haben. Es wurde das aus Benzaldesoxybenzoin u. Phenyl-MgBr erhältliche Prod. I untersucht, das auch aus α-Brom-α,β,β-triphenylpropiophenon u. Äthyl-MgBr entsteht. Behandlung mit Sauerstoff u. anschließende Hydrolyse lieferte eine scharf schm. Doppelverb. der Verbb. II u. III. II war schon bekannt; für Formel III spricht folgendes: CrO_3 gibt Benzil u. Benzophenon, Methyl-MgJ 1 Mol. Methan, Erhitzen das von Kohler, Richtmyer u. Hester (C. **1931**. I. 1919) beschriebene Oxyketon V (F. 123°), das bei Ggw. von Alkalien in quantitativer Ausbeute entsteht. IV entsteht auch bei der Behandlung von III mit Phenyl-MgBr, die außerdem das Carbinol V (F. 184—186°) ergibt. — Setzt man zu der Lsg. aus Benzaldesoxybenzoin u. Phenyl-MgBr ein halbes Mol. von dem Peroxyd VI, so tritt folgendes ein: Das in der Lsg. enthaltene Enolat I setzt sich mit VI zu α,β,β-Triphenylpropiophenon u. dem Peroxyd VII um. Letzteres oxydiert hälftig 1 Mol. I (unter Abspaltung von bas. Mg-Bromid) zu II u. geht dabei selbst in III über. Benzaldesoxybenzoin u. Äthyl-MgBr lieferten gleichfalls ein Prod., das nach den analyt. Daten ein III entsprechendes Oxanol war, aber deshalb als Oxyketon VIII (entsprechend IV) angesprochen werden muß, weil es aus Benzil u. 1 Mol. $C_6H_5\cdot CHMgCl\cdot C_6H_5$ zugänglich war. — Alle Mischungen von II u. III — soweit sie nicht weniger als 10% von einer Komponente enthalten — schmelzen höher als II (154°) u. III (159°); das äquimol. Gemisch scharf bei 162°. Trennung durch Krystallisation gelang nicht, sondern nur auf chem. Wege. Mit Acetylchlorid werden beide Verbb. in 1,2,3-Triphenyl-1-chlorinden (X) übergeführt, mit CrO_3 wird an II ein Atom Sauerstoff addiert (Bldg. von X), während III in der oben angegebenen Weise oxydiert wird. Methylalkoh. KOH läßt das Keton II unangegriffen, hydrolysiert aber III zu XI, das weiter in Tetraphenyläthan u. Benzilsäure zerfällt. HBr greift umgekehrt nur das Keton II an u. verwandelt es in das IX entsprechende Bromderiv., während 1,2,3-Triphenylinden oder sein Dihydroderiv. bei der Behandlung mit Zink u. Eg. oder HJ aus II entsteht. Auch hierbei bleibt III unberührt.

Versuche. *Triphenylbenzoyläthylenoxyd*, $C_{27}H_{20}O_2$ (X). Aus dem Reaktionsprod. aus I, Sauerstoff u. Hydrolyse (Gemisch von II u. III) mit CrO_3 in Eg. Aus A. F. 157° (Japp u. Klingemann, J. chem. Soc. London **57** [1890]. 669). — *1,2,3-Triphenyl-1-chlorinden*, $C_{27}H_{19}Cl$ (IX). Aus dem Gemisch von II u. III mit sd. Acetylchlorid.

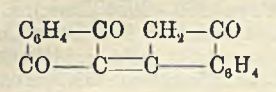


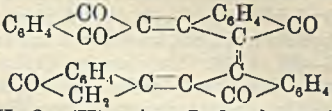


Aus Bzl.-PAe. F. 115—116°. — Kurzes Kochen des Oxanols III (aus dem Gemisch durch Stehen mit Eg.-HBr u. Abtrennen der IX entsprechenden Bromverb.) mit HJ gibt 1,2,3-Triphenylinden, F. 135°, langes bei Ggw. von P gibt *1,2,3-Triphenylhydrinden*, $C_{27}H_{22}$, F. 154° (Schlenk u. Bergmann, C. **1928**. I. 654) u. *1,1,2,3-Tetraphenylpropan*, $C_{27}H_{24}$, F. 121°. Letzteres wurde zum Vergleich folgendermaßen hergestellt: 1,1,2-Triphenyl-2-benzoyläthan wurde zuerst in Bzl.-A. mit Na-Amalgam zum *1,1,2,3-Tetraphenylpropanol-(3)*, $C_{27}H_{24}O$, aus Aceton Nadelbüschel mit 1 Mol. Aceton, F. 160 bis 161° reduziert, dann weiter mit Phosphor u. Jodwasserstoffsäure bei 160°. — Tetraphenylpropanon kann auch aus Tetraphenylpropenon (II) mit Zink u. Eg. hergestellt werden. — Die Reindarst. des Oxanols III kann auch so ausgeführt werden, daß man das Gemisch von II u. III mit Äthyl-MgBr behandelt. Nach dem Zers. scheidet die Ä.-Lsg. beim Einengen zuerst III ab, während das — ununtersuchte — Umsetzungsprod. von II in den Endlaugen verbleibt. — *α-Oxy-α,β-diphenylbutyrophenon*, $C_{23}H_{22}O_2$ (VIII). Aus Benzaldesoxybenzoin u. Äthyl-MgBr, dann O_2. Neben *α,β*-Diphenylbutyrophenon u. einer unaufgeklärten Chlorverb. (? D. Ref.). Aus Bzl. oder Ä. Nadeldrusen, F. 154°. Entsteht auch aus Benzil u. der Mg-Verb. des α-Chlorpropylbenzols. Phosphor u. HJ reduziert zu *α,β*-Diphenylbutyrophenon (F. 169°). *Acetylderiv. von* VIII, $C_{25}H_{24}O_3$, mit sd. Acetylchlorid erhalten, Prismen, F. 160—161°. *Methyläther*, $C_{24}H_{24}O_2$, aus der Chlorverb. (s. nachfolgend) mit Ag_2O in Methanol. Aus PAe. F. 81—82°. — *α-Chlor-α,β-diphenylbutyrophenon*, $C_{23}H_{21}OCl$. Aus dem vorigen mit HCl-Gas in A. Aus Methanol Prismen, F. 93—95°. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4667—78. Dez. 1932. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) Bergmann.

Waldemar M. Fischer und **Arved Cirulis**, *Über das Anhydrobisbindon und den Chemismus der Bildung des Tribenzoylenbenzols* (*Truxenchinons*). Auf welche Weise das Anhydrobisindandion (Bindon) (I) beim Kochen mit Schwefelsäure oder mit Alkohol u. Pyridin oder Piperidin in Truxenchinon übergeht, ist nicht klar. Stobbe u. Zschoch (C. **1927**. I. 1828) nehmen an, daß sich zuerst Indandion-(1,3) bildet, das sich trimerisiert, während Jonescu (C. **1932**. II. 2164 u. früher) einen ganz komplizierten Rk.-Verlauf angibt. — Bei der Darst. des Isobindons (Fischer u. Wanag, C. **1931**. II. 3206) wurde nun u. a. ein roter Stoff erhalten, der schon von Wislicenus u. Reitzenstein (Liebigs Ann. Chem. **277** [1893]. 372), Kostanecki u. Laczkowski (Ber. dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 2138) u. von Ephraim (Ber. dtsch. chem. Ges. **32** [1899]. 2089) beschrieben worden ist, u. sich leicht in Truxenchinon umwandeln läßt, am besten mit konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. Der fragliche Stoff hat die Formel $C_{36}H_{18}O_5$ u. wird als cis-Anhydrobisbindon (II) angesprochen. Das Vorhandensein der reakt. CH_2-Gruppe ergibt sich aus der Löslichkeit in verd. Alkoholatlsg. u. der Bldg. eines gelbbraunen Na-Enolats, aus dem die gelbe, relativ stabile Enolform erhalten werden kann; sie wandelt sich beim Kochen der Lsg. in Chlf. oder Eg. oder schon beim Warmwerden in die rote (tiefer farbige) Ketoform um. Das Vorliegen von 3 Doppelbindungen wird durch die Bldg. eines Hexabromids bewiesen, das beim Erhitzen oder Kochen mit Alkali das Brom wieder abspaltet. Truxenchinon entsteht leicht u. quantitativ beim Kochen mit A. u. etwas Py., Eg. u. Pyridin, Na-Äthylat, ferner beim Umkrystallisieren aus Py.

u. sogar beim Kochen mit A. allein. Dabei wird genau 1 Mol. Indandion abgespalten. Die Leichtigkeit dieser Rk. wird als Beweis für die cis-Struktur angeführt. Die Bldg. von Truxenchinon C_{27} aus I (C_{18}) erfolgt also so, daß zuerst II (C_{36}) entsteht u. dieses C_9 abspaltet.

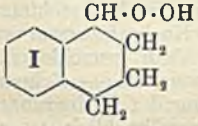




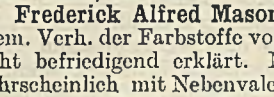
Versuche. *cis-Anhydrobisbindon*, $C_{36}H_{18}O_5$ (II). Aus I durch zweitägiges Stehen mit konz. H_2SO_4. Trennung von Bindon mit h. Eg., von Truxenchinon auf Grund der Löslichkeit des Na-Enolats von II. Aus Chlf. rote Nädelchen, F. 392° (korr. 408°). *Enolform*, $C_{36}H_{18}O_5$. Beim Ansäuern der Lsg. von II in 1—2%ig. Na-Methylatlsg. mit Essigsäure oder aus der Chlf.-Lsg. der Ketoform beim Eindunsten an der Luft. *Na-Salz*, $C_{36}H_{17}O_5Na$, gelbbraune Krystalle. *Hexabromid*, $C_{36}H_{18}O_5Br_6$, in Chlf.-Lsg. dargestellt, gelbes Prod., das schon beim Erhitzen Brom abspaltet, F. 382—385° (unscharf). (Ber. dtsch. chem. Ges. **65**. 1852—55. 7/12. 1932. Riga, Lettland. Univ.) Bergm.

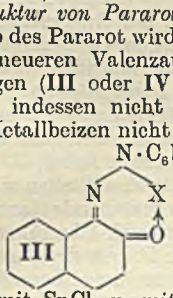
Francis Earl Ray, *Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyl-α-(β-naphthol)-aminomethan. Eine Berichtigung.* Die Nachprüfung der C. **1932**. I. 1370 beschriebenen Darst. von *β-Naphtholphenyldiazomethan*, $C_{17}H_{12}ON_2$ ergab, daß das entstehende Prod. ein N-Nitroderiv. einer heterocycl. Verb. ist. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4753. Dez. 1932.) Bersin.

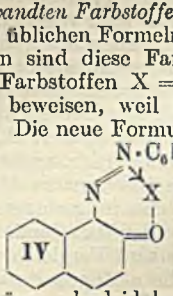
Max Hartmann und **Max Seiberth**, *Über ein Tetralinperoxyd.* Bei der Vakuumdest. größerer Mengen Tetralin wurden verschiedentlich explosionsartige Zerss. der Dest.-Rückstände beobachtet. Diese werden durch ein Peroxyd verursacht, das in krystallisiertem Zustand isoliert werden konnte. Vff. nahmen erst an, daß das Peroxyd aus im Tetralin enthaltenen Dihydronaphthalin durch O-Addition entsteht; diese Vermutung bestätigte sich aber nicht. 1,2- u. 1,4-Dihydronaphthalin nehmen zwar O auf, geben aber andere Prodd., während man aus Tetralin durch Einw. von O beliebige Mengen des Peroxyds erhalten kann. Das Peroxyd gibt bei der Red. mit Zn ausschließlich α-Tetralol u. ist demnach als I zu formulieren. Seine Bldg. wird durch Metalle oder Metallverbb. katalyt. beschleunigt. — *Verb.* $C_{10}H_{12}O_2$ (I), durch Dest. von Tetralin, das längere Zeit an der Luft gestanden hat, bei 2—3 mm u. 50—70°; zur Darst. größerer Mengen leitet man einen feinverteilten Luftstrom (bei gewöhnlicher Temp. oder bei 70—80°), zweckmäßig in Ggw. von Sn-Spänen, durch Tetralin u. friert aus, dest. im Vakuum oder extrahiert mit konz. NaOH. Krystalle, F. 53—54°, l. in verd. Alkalien. Macht aus KJ 1 Atom J frei, oxydiert Leukomethylenblau. Zers. sich oberhalb 100°, oft unter Feuererscheinung; wird auch durch konz. H_2SO_4 heftig zers. Gibt mit Zinkstaub u. 50%ig. Essigsäure *α-Tetralol* (Kp.$_{12}$ 132—133°; *Phenylcarbaminsäureester*, F. 121—122°), mit $FeSO_4$-Lsg. *α-Tetralon* (Kp.$_{12}$ 129°, *Oxim*, F. 103°), mit $NaHSO_3$-Lsg. ein weißes Na-Salz, das beim Ansäuern Dihydronaphthalin liefert. (Helv. chim. Acta **15**. 1390—92. 1932. Basel, Lab. d. Ges. f. chem. Ind.) Ostertag.



Frederick Alfred Mason, *Struktur von Pararot und verwandten Farbstoffen.* Das chem. Verh. der Farbstoffe vom Typ des Pararot wird durch die üblichen Formeln I u. II nicht befriedigend erklärt. Nach neueren Valenzauffassungen sind diese Farbstoffe wahrscheinlich mit Nebenvalenzringen (III oder IV; bei den Farbstoffen X = H) zu formulieren. Diese Auffassung ist indessen nicht leicht zu beweisen, weil *Pararot* (R = NO_2) u. *Sudan I* (R= OH) Metallbeizen nicht anfärben. Die neue Formulierung



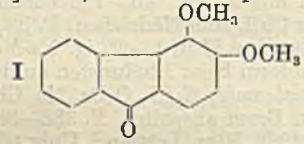


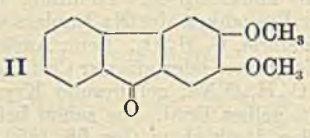


wurde aber durch die Umsetzung mit $SnCl_4$ u. mit Boressigsäureanhydrid bestätigt; Pararot u. Sudan I geben sofort die erwarteten Stannichloridverbb. (III oder IV, X = $SnCl_3$) u. Boracetate [X = $B(OCOCH_3)_2$]. — Entsprechende Formeln mit Nebenvalenzringen gelten wahrscheinlich auch für die beizenziehenden Oxyazofarbstoffe. — *Verb.* $C_{16}H_{11}ON_2Cl_3Sn$ (III oder IV, X = $SnCl_3$, R = OH), aus Sudan I u. $SnCl_4$ in sd.

Toluol. Tiefroter Nd., swl. in organ. Lösungsmm. *Verb.* $C_{20}H_{17}O_5N_2B$ [X = $B(OCO \cdot CH_3)_2$], aus Sudan I u. H_3BO_3 in Acetanhydrid. Tiefrote Nadeln, F. 204—206°, l. in Acetanhydrid, Bzl. u. konz. H_2SO_4 tief orange mit gelber Fluorescenz, gegen W. recht beständig. — Pararot (R = NO_2) gibt mit $SnCl_4$ einen swl. roten Nd., mit H_3BO_3 in Acetanhydrid *Verb.* $C_{20}H_{16}O_3N_3B$, tiefrote Nadeln, F. ca. 260—265° (Zers.), l. in Bzl., Acetanhydrid u. H_2SO_4 karminrot mit orangeroter Fluorescenz. (J. Soc. Dyers Colourists 48. 293—95. 1932. Manchester, Coll. of Techn.) Ostertag.

Benno Reichert, *Über eine Synthese von 2,3-Dimethoxyfluorenon.* Aus 2-Oxy-3′,4′-dimethoxybenzophenon haben Ullmann u. Denzler (Ber. dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 4336) durch W.-Abspaltung ein Fluorenon erhalten, das I oder II sein kann.





II wird als richtig erwiesen: 3,4-Dimethoxybenzophenon gibt bei der Nitrierung mit 65%ig. KNO_3 *6-Nitro-3,4-dimethoxybenzophenon* (III). Aus A. gelbliche Nadeln, F. 137°. Die 6-Stellung des NO_2 ergibt sich daraus, daß Ersatz durch COOH eine Säure gibt, die sich in 2,3-Dimethoxyanthrachinon überführen läßt. Katalyt. Hydrierung von III (in A., Platinoxyd) gibt — nach dem Aufnehmen mit HCl — das *Chlorhydrat des 6-Amino-3,4-dimethoxybenzophenons*, $C_{15}H_{16}O_3NCl$, aus A. Nadeln, F. 201° (Zers.), *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{19}O_4N$, aus A. Nadeln, F. 188°. Diazotierung u. Verkochung führt zu *2,3-Dimethoxyfluorenon* (II), $C_{15}H_{12}O_3$, aus A. gelbe Blättchen, F. 164°, in H_2SO_4 blaugrün l., das mit dem Prod. von Ullmann u. Denzler ident. war. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 551—53. Dez. 1932. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) Bergmann.

Karl Lauer, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit.* I. Mitt. *Die Sulfurierung des Anthrachinons.* Vf. hat den Vers. gemacht, die beiden bei der Sulfurierung von Anthrachinon beobachteten überraschenden Tatsachen, daß direkt nur β-Sulfosäuren entstehen u. daß die Weitersulfurierung der Monosulfosäuren nie im selben Kern angreift, durch Festlegung der reaktionskinet. Daten zu erklären. Die Feststellung von Iljinski, daß die Bldg. geringer Mengen von α-Mono- u. α,β-Disulfonsäure bei der Anthrachinonsulfurierung auf Quecksilberspuren zurückzuführen ist u. durch Kochsalzzusatz verhindert werden kann, wird bestätigt. Das etwas verschiedene Verh. verschiedener Anthrachinonpräparate wird gleichfalls auf — nicht mehr nachweisbare — Beimengungen von Hg zurückgeführt. Da auch bei starker Veränderung der Bedingungen das Verhältnis α- : β-Verb. beim selben Chinonpräparat stets dasselbe blieb, ist zu schließen, daß es sich bei der α- u. der β-Sulfurierung um prinzipiell voneinander unabhängige Rkk. handelt. Unter Bedingungen, unter denen Disulfurierung u. Oxydationsprozesse prakt. nicht merkbar sind, wurde die β-Sulfurierung verfolgt, indem das nicht umgesetzte Anthrachinon von Zeit zu Zeit bestimmt wurde. Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 130° ($9{,}6 \times 10^{-3}$; in Min.) u. 140° ($12{,}3 \times 10^{-3}$) ergab sich die Aktivierungswärme q zu 8220 cal, die Aktionskonstante α zu $2{,}61 \times 10^2$, aus den Werten bei 140 u. 150° ($18{,}5 \times 10^{-3}$) zu 14 220 cal bzw. $3{,}76 \times 10^5$. — Bei energischerer Einw. von konz. oder rauchender H_2SO_4 auf Anthrachinon entstehen ausschließlich die 2,6- u. 2,7-Disulfosäuren; die gelegentlich beobachteten 1,6- u. 1,7-Disulfosäuren bilden sich nur, wenn α-Monosulfosäure entstanden war. Eine direkte Best. der Bildungsgeschwindigkeit jeder der beiden Disulfosäuren war nicht möglich; jedoch konnte Vf. die Differenz der Aktivierungswärmen $q_7 - q_6$ nach der bekannten Scheffer'schen Formel $q_7 - q_6 = R\,T \ln K_6/K_7$ bestimmen (die allerdings nur gilt, wenn die zu vergleichenden Rkk. angenähert gleiches α haben — vgl. die folgende Arbeit). Es ergab sich die Differenz zu 414 cal; die beiden Stellen sind also gleichwertig; wie auch sonst nimmt das in geringerer Menge entstehende Isomere mit steigender Temp. zu. Die Analyse der Rk.-Gemische erfolgt durch Überführung in das Gemisch der Chloranthrachinone und Vergleich von dessen F. mit dem von Gemischen von bekannter Zus. — Auch die α-Monosulfurierung konnte in sauberer Rk. durchuntersucht werden, da sich zeigen ließ, daß die normalerweise mitentstehende β-Mono- u. α,β-Disulfosäure ihre Entstehung der ungenügenden Menge Quecksilber verdankt (zu geringe Löslichkeit des Quecksilbersulfats in Oleum). Bei Verwendung einer Säure von niedrigerem SO_3-Geh. konnte die Menge wirksamen Quecksilbers auf 5% vom Anthrachinon erhöht u. dadurch die Bldg. der β-Säure zurückgedrängt werden; außerdem verursacht das niedriger-

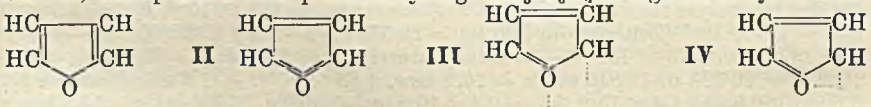
proz. Oleum keine Disulfurierung u. Oxydation. Aus den Konstanten $k_{130} = 1{,}11 \times 10^{-2}$, $k_{140} = 1{,}58 \times 10^{-2}$, $k_{150} = 2{,}40 \times 10^{-2}$ ergeben sich die q-Werte 11 750 u. 14 600 cal, die α-Werte $2{,}4 \times 10^4$ und $9{,}5 \times 10^5$. Die Geschwindigkeitskonstanten sind sicher die einer Stufenrk. u. daher nicht mit denen der β-Sulfurierung direkt vergleichbar. Die geschwindigkeitsbestimmende Stufe ist die Bldg. Hg-organ. Zwischenverbb., da das Quecksilber erst nach längerer Zeit wirksam wird. Es wird in Reihenverss. gezeigt, daß nur Mercurisulfat relativ rasch wirkt, Quecksilber u. Mercurosulfat nur langsam, u. zwar, wie der Sonderverbrauch an SO_3 zeigt, eben infolge zunächst verlaufender Umwandlung in die Mercuristufe. Die verschiedene Lösungsgeschwindigkeit ist jedenfalls unwesentlich, da bei Verss. mit Mercurisulfat, das längere Zeit vor dem Zusatz des Chinons mit Oleum behandelt worden war, dieselben Ergebnisse erhalten wurden. — Auch die α-Disulfurierung ließ sich durch Vermehrung der Hg-Menge bei Vergrößerung des Fl.-Vol. u. Benutzung schwächeren Oleums frei von Nebenrkk. untersuchen; durch allmähliches Anheizen u. Erniedrigung der Rk.-Temp. wurde auch die Oxydationsrk. unterbunden. Es entstanden die 1,5- u. die 1,8-Disulfosäure (bei 150, 170, 190°: 70,6; 69,3; 68,5% 1,5-Verb. u. 29,4; 30,7; 31,5% 1,8-Verb.). Die Differenz der Aktivierungswärmen $q_{1,8}$—$q_{1,5}$ ist im Mittel 726 cal, also bedeutend größer als in der Reihe der β-Disulfonsäuren. — Während die α-Sulfosäuren über die Stufe einer Hg-Verb. gebildet werden, ist bei der β-Sulfurierung SO_3 das wirksame Agens. (J. prakt. Chem. [N. F.] **135**. 164—81. 14/11. 1932. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) Bergmann.

Karl Lauer, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit.* II. Mitt. *Der Austausch der Sulfogruppe im Anthrachinon gegen Wasserstoff oder Chlor.* (I. vgl. vorst. Ref.) In der I. Mitt. war die Annahme gemacht worden, daß bei Rkk., bei denen mehrere Isomere nebeneinander entstehen, die Konkurrenzrkk. gleiche Aktionskonstante besitzen. Das ist in der Bzl.-Reihe von Scheffer (C. **1926**. II. 1817) gezeigt worden u. wird vom Vf. für die mit Schwefelsäure bei Ggw. von Quecksilber durchzuführende Hydrolyse der α-Sulfosäuren des Anthrachinons (Ersatz von SO_3 durch H) untersucht, eine Rk., die die Umkehrung der α-Sulfurierung des Anthrachinons darstellt u. deren Unters. infolgedessen auch Schlüsse auf letztere Rk. gestattet. — Bei Benutzung eines Überschusses an W. (50 Moll. pro Mol. abzuspaltende Schwefelsäure) konnte die Rk. als monomolekular betrachtet werden. Zur Hydrolyse wurde 85%ig. H_2SO_4 verwendet, die 1 Gew.-% Hg enthielt. Bei den Disulfosäuren wurde nur die eine — stets α-ständige — Sulfogruppe abgespalten; die Prodd. (Anthrachinon, 1- u. 2-Monosulfosäure) wurden in bekannter Weise isoliert u. bestimmt. Wie erwartet, sind die Rk.-Geschwindigkeiten in den einzelnen Stellungen des Mol. sehr verschieden, ebenso die Aktivierungswärmen, hingegen sind die Aktionskonstanten deutlich gleich. Bei den Isomerenpaaren (1,5—1,8 u. 1,6—1,7) zeigt sich, daß das bei der Hinrk. schneller sich umsetzende Isomere auch bei der Hydrolyse rascher reagiert. *1-Sulfosäure*: $k_{170} = 2{,}1 \times 10^{-3}$, $k_{180} = 4{,}3 \times 10^{-3}$, $k_{190} = 7{,}8 \times 10^{-3}$ (Zeit stets in Min.) $q = 28\,370$ (170—180°) u. 25500 (180—190°) cal, $\alpha = 13{,}0$ bzw. $0{,}78 \times 10^{10}$. — *1,5-Disulfosäure*: $k_{170} = 188$; $k_{180} = 36{,}3$; $k_{190} = 64{,}1 \times 10^{-3}$, $q = 26\,380$ u. 23 840 cal, $\alpha = 16{,}2$ bzw. $1{,}83 \times 10^{10}$. — *1,8-Disulfosäure*: $k_{170} = 0{,}6 \times 10^{-3}$, $k_{180} = 1{,}4 \times 10^{-3}$, $k_{190} = 2{,}4 \times 10^{-3}$, $q = 29\,480$ u. 26 300 cal, $\alpha = 19{,}3$ bzw. $0{,}58 \times 10^{10}$. — *1,6-Disulfosäure*: $k_{170} = 0{,}3 \times 10^{-3}$, $k_{180} = 0{,}6 \times 10^{-3}$, $k_{190} = 1{,}2 \times 10^{-3}$, $q = 30\,560$ u. 27 650 cal, $\alpha = 20{,}2$ bzw. $1{,}02 \times 10^{10}$. — *1,7-Disulfosäure*: $k_{170} = 1{,}1 \times 10^{-3}$, $k_{180} = 2{,}5 \times 10^{-3}$, $k_{190} = 4{,}6 \times 10^{-3}$, $q = 28\,580$ u. 25 900 cal, $\alpha = 12{,}8 \times 10^{10}$ bzw. $0{,}66 \times 10^{10}$. — Vf. hat weiter in entsprechender Weise die nach der Gleichung $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3H + Cl_2 \longrightarrow C_{14}H_7O_2Cl + HSO_3Cl$ verlaufende Rk. verfolgt, die auch die β-Sulfogruppen — allerdings langsamer — erfaßt; bei den Disulfosäuren wurde wieder nur die Rk. der ersten Sulfosäuregruppe untersucht. Die freie Säure wurde in sd. W. (bzw. sd. $CaCl_2$-Lsg.) eingetragen, das mit Chlor gesättigt war u. dauernd von Chlor durchströmt wurde. Unter diesen Umständen konnte die Rk. als monomol. betrachtet werden; die entstehende Chlorsulfonsäure wurde sofort zerstört. Auch hier wurde für alle α-Stellungen dieselbe Aktionskonstante gefunden — ebenso der gleiche Gang der Aktivierungswärmen wie bei obiger Rk. —, ebenso für alle β-Stellungen die gleiche, aber größere. Bei den Isomerenpaaren setzt sich wieder das bei der Sulfurierung in größerer Menge entstehende Isomere rascher um. — *1-Sulfosäure*: $k_{94} = 8{,}3 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 16{,}8 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 33{,}4 \times 10^{-3}$, $q = 19\,370$ bzw. 20 430 cal, $\alpha = 0{,}25$ bzw. $0{,}99 \times 10^{10}$. — *2-Sulfosäure*: $k_{94} = 3{,}0 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 7{,}8 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 16{,}0 \times 10^{-3}$, $q = 26\,035$ bzw. 21 160 cal, $\alpha = 801{,}00$ bzw. $1{,}2 \times 10^{10}$. — *1,5-Disulfosäure*: $k_{94} = 424{,}0 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 780{,}0 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 1430{,}0 \times 10^{-3}$, $q = 16\,800$ bzw. 17 560 cal, $\alpha = 0{,}38$ bzw. $1{,}0 \times 10^{10}$. — *1,8-Disulfosäure*: $k_{94} = 2{,}41 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 5{,}0 \times 10^{-3}$,

$k_{114} = 10{,}6 \times 10^{-3}$, $q = 20\,190$ bzw. 22 000 cal, $\alpha = 0{,}22$ bzw. $2{,}4 \times 10^{10}$. — *1,6-Disulfosäure*: $k_{94} = 0{,}47 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 1{,}0 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 2{,}2 \times 10^{-3}$, $q = 21\,150$ bzw. 22 905 cal, $\alpha = 0{,}16$ bzw. $1{,}7 \times 10^{10}$. — *1,7-Disulfosäure*: $k_{94} = 7{,}5 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 15{,}1 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 30{,}9 \times 10^{-3}$, $q = 19\,530$ bzw. 20 860 cal, $\alpha = 0{,}28$ bzw. $1{,}6 \times 10^{10}$. — *2,7-Disulfosäure*: $k_{94} = 0{,}06 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 0{,}2 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 0{,}4 \times 10^{-3}$, $q = 28\,840$ bzw. 23 590 cal, $\alpha = 620{,}00$ bzw. $0{,}7 \times 10^{10}$. — *2,6-Disulfosäure*: $k_{94} = 4{,}04 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 10{,}0 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 20{,}1 \times 10^{-3}$, $q = 25\,280$ bzw. 20 040 cal, $\alpha = 720{,}00$ bzw. $0{,}36 \times 10^{10}$. (J. prakt. Chem. [N. F.] **135**. 182—92. 14/11. 1932.) Berg.

Karl Lauer, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit.* III. Mitt. *Der Ersatz der Sulfogruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe.* (II. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die vorst. ref. Arbeit untersucht Vf. die Umsetzung der Anthrachinonsulfosäuren mit Ammoniak: $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3H + NH_3 \rightarrow C_{14}H_9O_2 \cdot NH_2 + H_2SO_3$. Dabei muß die gebildete schweflige Säure durch geeignete Kationen in Form unl. Salze unschädlich gemacht werden (pro Mol. Sulfosäure 1,5 Moll. Bariumchlorid u. 10 Moll. Ammonchlorid). Es wurde ein so großer NH_3-Überschuß (100 Moll., 20%ig. Ammoniak) verwendet, daß die untersuchte Rk. als monomol. betrachtet werden konnte; bei den Disulfosäuren wurde wieder nur die Substitution der ersten Sulfogruppe verfolgt. Die theoret. Ergebnisse stimmen mit denen der vorst. ref. Mitt. überein. — *1-Sulfosäure*: $k_{160} = 12{,}1 \times 10^{-4}$, $k_{180} = 31{,}3 \times 10^{-4}$, $k_{200} = 67{,}1 \times 10^{-4}$. Aktivierungswärme $q = 18\,610$ bzw. 16 340 cal, Aktionskonstante $\alpha = 0{,}027$ bzw. $0{,}002 \times 10^8$. — *2-Sulfosäure*: $k_{160} = 2{,}3 \times 10^{-4}$, $k_{180} = 9{,}4 \times 10^{-4}$, $k_{200} = 29{,}0 \times 10^{-4}$. $q = 27\,450$ bzw. 24 650 cal, $\alpha = 140{,}000$ bzw. $6{,}3 \times 10^8$. — *1,5-Disulfosäure*: $k_{160} = 45{,}5 \times 10^{-4}$. $k_{180} = 114{,}0 \times 10^{-4}$, $k_{200} = 238{,}0 \times 10^{-4}$. $q = 18\,000$ bzw. 15 820 cal, $\alpha = 0{,}049$ bzw. 0,004. — *1,8-Disulfosäure*: $k_{160} = 4{,}8 \times 10^{-4}$, $k_{180} = 12{,}4 \times 10^{-4}$, $k_{200} = 27{,}2 \times 10^{-4}$. $q = 19\,160$ bzw. 16 840 cal. $\alpha = 0{,}019$ bzw. $0{,}002 \times 10^8$. — *2,7-Disulfosäure*: $k_{160} = 0{,}2 \times 10^{-4}$, $k_{180} = 1{,}1 \times 10^{-4}$, $k_{200} = 3{,}9 \times 10^{-4}$. $q = 30\,110$ bzw. 26 390 cal, $\alpha = 330{,}000$ bzw. $5{,}3 \times 10^8$. — *2,6-Disulfosäure*: $k_{160} = 7{,}3 \times 10^{-4}$, $k_{180} = 27{,}6 \times 10^{-4}$, $k_{200} = 82{,}8 \times 10^{-4}$. $q = 26\,120$ bzw. 23 280 cal, $\alpha = 92{,}000$ bzw. $4{,}1 \times 10^8$. (J. prakt. Chem. [N. F.] **135**. 204—08. 6/12. 1932.) Bergmann.

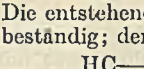
Henry Gilman und **Joseph B. Dickey**, *Konjugierte Systeme in Furantypen.* (Vgl. auch C. **1933**. I. 610.) Der Verlauf der Substitutionsrkk. im Furankern ist sehr schwer zu erklären; nicht alle Substitutionen verlaufen nach dem gleichen Mechanismus; es ist bekannt, daß man in vielen Fällen Zwischenprodd. isolieren kann, während in anderen nur Endprodd. oder Zwischenprodd. u. Endprodd. nebeneinander entstehen. Die Substitutionen beginnen wahrscheinlich mit einer 1,4-Addition an die C-Atome 2 u. 5. Bei Verss., andersartige Additionen, z. B. an Seitenketten, durch Addition von p-Toluolsulfinsäure, Thio-p-kresol oder p-Thiokresyl-MgJ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot MgJ$ an *Furfurol* oder



Benzoylfuran nachzuweisen, wurden die Ausgangsmaterialien größtenteils wiedergewonnen. Die angewandten Reagenzien sind an sich zum Nachweis von konjugierten Doppelbindungen in Seitenketten geeignet, denn *Furfurylidenacetophenon* reagiert mit Toluolsulfinsäure u. mit Thiokresol. Bei Vergleichen mit Verbb. der Benzolreihe ist allerdings Vorsicht geboten, denn im Gegensatz zu Benzalacetophenon läßt sich Furylidenacetophenon nicht mit $CCl_3 \cdot C_6H_4S \cdot MgJ$ umsetzen, u. *Furfurylacrylsäure* reagiert im Gegensatz zu Zimtsäure nicht mit Thio-p-kresol u. mit Toluolsulfinsäure. Das aus Furfurylidenacetophenon u. Thiokresol erhaltene Sulfid ließ sich nicht zum Sulfon oxydieren. — Die Bindungsverhältnisse im Furankern lassen sich vielleicht durch Oszillation zwischen Formeln, wie I u. II oder III u. IV wiedergeben. — *5-Bromfurfurol* wird bei der Einw. von Thio-p-kresol in Xylol vollständig zers.; das Thiokresol wird größtenteils wiedergewonnen. — *1-Benzoyl-2-furyl-2-p-tolylmercaptoäthan* $C_{20}H_{18}O_2S$, aus Furfurylidenacetophenon u. Thio-p-kresol mit Piperidin in Bzl. Gelbe Krystalle aus PAc. + Bzl., F. 78,5°. Läßt sich nicht zum Sulfon oxydieren. — *1-Benzoyl-2-furyl-2-p-toluolsulfonyläthan* $C_{20}H_{18}O_4S$, aus Furfurylidenacetophenon u. p-Toluolsulfinsäure in A. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 141°. (Iowa State Coll. J. Sci. **6**. 381—88. Juli 1932.) Ostertag.

Henry Gilman und **Robert R. Burtner**, *Die stabilisierende Wirkung kernständiger Nitrogruppen in Furantypen. 5-Nitro-2-furfurylchlorid und 5-Nitro-2-furfurylmethyl-*

äther. Bei der Nitrierung von *Furfurylchlorid* u. *Furfurylmethyläther* tritt NO_2 in 5. Die entstehenden Verbb. sind im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien ungewöhnlich beständig; der Nitrofurfurylmethyläther wird durch HJ weder am Furan-O, noch am



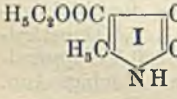
Äther-O erheblich angegriffen. — *5-Nitro-2-furfurylchlorid* $C_5H_4O_3NCl$ (I, X = Cl), aus Furfurylchlorid u. rauchender HNO_3 in Acetanhydrid bei — 25° oder aus 5-Nitro-2-furfurylalkohol (Gilman u. Wright, C. **1931**. II. 236) u. $SOCl_2$, erst bei 0, dann bei 60°. Gelbliches Öl, Kp.$_6$ 122—124°, Kp.$_7$ 125—129°, $D.^{20}_{20}$ 1,429, $n_D^{20} = 1{,}5688$. Wirkt blasenziehend. Gibt in absol. Ä. mit Ag-Acetat *5-Nitro-2-furfurylacetat*, F. 45°. — *5-Nitro-2-furfurylmethyläther* $C_6H_7O_4N_2$ (I, X = OCH_3), aus Furfurylmethyläther u. HNO_3 in Acetanhydrid bei — 25° oder aus Nitrofurfurylchlorid u. $NaOCH_3$ in Methanol. Gelbliches Öl, Kp.$_4$ 114—117°, $D.^{20}_{20}$ 1,283, $n_D^{20} = 1{,}5343$. — *5-Nitrofurfurylalkohol* gibt mit MnO_2 u. 50%ig. H_2SO_4 bei 40—45° *5-Nitrofurancarbonsäure* (F. 182°) u. *5-Nitrofurfurol.* (Iowa State Coll. J. Sci. **6**. 389—94. Juli 1932.) Ostertag.

A. Stern und **Gerhard Klebs**, *Calorimetrische Bestimmungen bei einfachen und mehrkernigen Pyrrolderivaten.* (Vgl. Rothemund u. Beyer, C. **1932**. I. 1345.) Der Zuwachs der *Verbrennungswärme* pro CH_2-Gruppe ist in α- u. β-Stellung gleich, ebenso für eine CH_2-Gruppe, die sich an der Methanbrücke zwischen zwei Pyrrolen oder Dipyrrylketonen befindet (im Mittel 155,8 kcal). Die *thermochem. Charakteristiken* verschiedener Gruppen werden berechnet u. tabelliert; für α- u. β-$CO_2 \cdot CH_3$, sowie α- u. β-$CO \cdot C_2H_5$ ist der Wert gleich. Eine genaue Diskussion aller Versuchsdaten ergibt, daß das Pyrrol in den verschiedenen Pyrrolderivv. energet. einen wenig verschiedenen Wert besitzt, nämlich 559,6 kcal. Im Pyrrolkern ist die Bildungswärme der C=C-Bindungen kaum von denen von zwei C—C-Bindungen verschieden; aber es ist bekannt, daß die C=C-Bindung keinen konstanten Wert besitzt. Die Verhältnisse im Pyrrol entsprechen denen im Bzl., Naphthalin u. Indol; das scheint auch für die Dipyrrylmethene zu gelten.

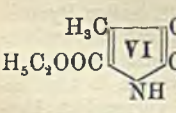
Bei einfachen u. mehrkernigen Pyrrolderivv. besitzt das Additivitätsgesetz weitgehend Gültigkeit, konstitutionelle Einflüsse haben geringen Einfluß, u. man kann die Verbrennungswärmen theoret. berechnen. — Die Beistst. werden in der Rothschen Mikrobombe bei ca. 15° u. 50 at O_2 ausgeführt, unter Umständen unter Zusatz von Paraffinöl. Molare Verbrennungswärmen bei konstantem Druck in kcal. 2,4-Dimethyl-5-carbomethoxypyrrol 1029,4, 2,4-Dimethyl-5-carbomethoxypyrrol-3-propionsäuremethylester 1509,4, 2,4-Dimethyl-3-propyl-5-carbäthoxypyrrol 1645,3, 2,2′,4,4′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxydipyrrylmethan 2414,4, 2,2′,4,4′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxydipyrrylmethan 2472,0, 2,2′,4,4′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxydipyrrylmethylmethan 2628,5, 2,4-Dimethyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol 1549,7, 2,4-Dimethyl-5-propioxyl-3-carbäthoxypyrrol 1549,3 (der Wert in Mitteilung I, C. **1932**. I. 1345 ist zu streichen), 4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-[α-oxäthyl]-pyrrol 1603,6, 1-Phenylpyrrol 1286,6, α-Phenylpyrrol 1283,0, 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbomethoxypyrrol 1184,9, 2,4-Dimethyl-5-carbomethoxypyrrol-3-acrylsäure 1288,2, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyoxypyrrol 1129,1, 2,2′,4,4′-Tetramethyl-3,3′-diäthyldipyrrylketon 2361,8, Dikryptopyrrylphoron 3614,9, 2,4-Dimethyl-3-carbomethoxypyrrol 1029,4, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol 1233,8, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol 1233,7, 2,4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxypyrrol 1436,4, 2,4-Dimethyl-3,5-dipropionylpyrrol 1922,2, 2,4-Dimethyl-3-carbomethoxy-5-carbonsäurepyrrol 1023,4, 4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-oxymethylpyrrol 1459,9, 2,4,5-Trimethyl-3-carbäthoxypyrrol 1338,1, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-glyoxylsäureäthylester 1564,0, Dipyrrylmethan 1220,3, Dipyrrylketon 1115,8, Indol 1021,1. Vff. geben auch die *Bildungswärmen* an. (Liebigs Ann. Chem. **500**. 91—108. 21/12. 1932. München, Techn. Hochsch., Organ.-chem. Inst.) W. A. Roth.

H. Fischer und **Max Neher**, *Synthesen α-substituierter Pyrrole.* Vff. haben Pyrrole mit Propionsäure- u. Methylmalonsäuregruppen in α-Stellung synthetisiert, weil solche Körper in erster Linie als Ausgangsmaterial für Chlorophyllporphyrine mit Essigsäurerest an der γ-Methingruppe in Frage kamen. Methylmalonsäurepyrrole boten besonderes Interesse, weil negative Substituenten am Ende der Kette vermutlich Porphyrinbldg. erleichtern. — Cyanvinylpyrrole aus β-Formylpyrrolen waren bekannt u. leicht zugänglich (C. **1924**. II. 2126). Ebenso leicht kondensieren nun α-Formylpyrrole mit Malodinitril bzw. Cyanessigester, mit Diäthylamin als Kondensationsmittel u. es entstehen mit ersterem Verbb. **I, II** u. **III**. Das **I** zugrundeliegende Formylpyrrol ist am reaktionsfähigsten. — Analog entstehen mit Cyanessigester aus ent-

sprechenden Formylpyrrolen die gelbgefärbten Pyrrole IV u. V. — Milde Verseifung der Dinitrile läßt nur eine Nitrilgruppe verseifen unter Bldg. von β-Cyan-β-carboxylvinylpyrrolen, stärkere Verseifung spaltet Doppelbindung unter Rückbldg. des Aldehydes. So wird aus II in wss.-alkoh. Lsg. Kryptopyrrolaldehyd erhalten, was mit früheren Beobachtungen (C. **1928**. I. 252. 1348) übereinstimmt. — Kondensation von α-Formylpyrrolen mit Nitromethan u. methylalkoh. KOH führt zur Bldg. von Nitrovinylpyrrolen (vgl. auch C. **1929**. I. 1348). So werden erhalten 2-Nitrovinyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (VII) über Nitrooxäthylstufe VI, indem zunächst das K-Salz des Pyrrylnitroäthylalkohol in der aci-Form $>CHOH\cdot CH{=}N{<}^{O}_{OH}$, daraus mit verd. HCl der relativ beständige Nitroäthylalkohol VI entsteht, während 50%ig. H_2SO_4 Nitrovinylpyrrol VII bildet. Verb. VII wird durch Al-Amalgam in relativ guter Ausbeute zum Oxim des Acetaldehydderiv. (VIII) reduziert. Beim *2 4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-β-nitrovinylpyrrol*, das auf gleichem Wege über den Aldehyd zu bisher unbekannten Oxy- u. Aminosäuren der Pyrrole bzw. Porphyrine führen konnte, gelingt Red. nur bei 24-std. Schütteln u. erhaltenes Oxim ist durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet, sodaß Isolierung des freien Aldehyds nicht gelingt; dagegen Isolierung des gut kryst. Acetonitrils IX. Verseifung mit methylalkoh. KOH führt zu X unter Erhaltung der β-ständigen Acetonitrilgruppe. — Es wird weiter Darst. des schon bekannten 4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäurepyrrol-2- acetonitril XI (Fischer u. Andersag, C. **1927**. II. 2606) verbessert durch Ausschütteln der Lsg. des bromierten Pyrrols in Ä. mit Cyankali. Verseifung in saurer Lsg. verseift hier nur Acetonitrilgruppe in β-Stellung unter Erhaltung der Carbäthoxygruppe, Verseifung in alkal. Medium nur Carbäthoxygruppe. Es werden weiter dargestellt auf gleichem Wege XII u. aus demselben bromierten Pyrrol durch Kondensation mit Na-Cyanessigester in Aceton bzw. Pyridin XIII u. aus entsprechenden Brommethylpyrrolen auch XIV, XV u. XVI. Der Tetraester XV führt durch Verseifung mit wss. KOH zur stabilen Tetrasäure, mildere Verseifung führt zu entsprechender Malonsäure unter Erhaltung der Kerncarbäthoxygruppen, die durch nachfolgende Decarboxylierung in XVII u. XVIII übergehen. XVII schon früher auf anderem Wege dargestellt (C. **1930**. II. 3579) führt nach Verseifung u. Decarboxylierung der α-ständigen Carbäthoxygruppe zu XIX. — Acetanhydrid bildet aus XVII gut krystallisierendes Lactam XX. — Einführung des Formylrestes in XIX ergibt über gut krystallisiertem Iminchlorhydrat den Aldehyd, der mit Opsopyrrol zu Methen XXI sich kondensiert. Mit 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-(carbonsäure)-pyrrol kuppelt XIX zu Methen XXII, indem der Formylrest des Aldehydes das Methinkohlenstoffatom liefert. XXI ist auch einfacher aus XIX mit HCOOH—HBr erhältlich. Analog wird aus 2,3-Propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol unter Absprengung der Carbäthoxygruppe, *Methen* XXIII, sowie dessen freie Säure durch Erwärmen der alkoh. Lsg. mit Pyridin erhalten. — Eine weitere α-Propionsäure wurde durch Kondensation von 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol mit Malonsäure, Red. der intermediär entstehenden Acrylsäure zur entsprechenden Methylmalonsäure u. Decarboxylierung der letzteren dargestellt. — Umsetzung von 2-Brommethyl-4-methyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol, sowie 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol mit Rhodankalium ergibt entsprechende Rhodankörper. — 2,4-Dimethyl-3,5-diacetylpyrrol, dessen

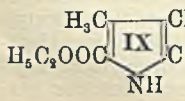


II wie I jedoch statt carbäthoxy = -äthyl.
III wie I jedoch statt carbäthoxy = -propionsäure.
IV wie II jedoch statt β-dicyanvinyl in 2- = -β-cyan-β-carbäthoxy.
V wie III jedoch statt β-dicyanvinyl in 2- = -β-cyan-β-carbäthoxy.

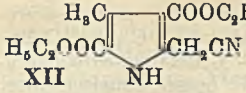


VII wie VI jedoch statt $CH{-}CH_2NO_2 = CH{=}C{<}^{H}_{NO_2}$

VIII wie VII jedoch statt $CH{=}C{<}^{H}_{NO_2} = CH_2{=}CH\cdot NOH$

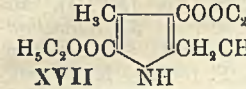


X wie IX statt $COOC_2H_5$ jedoch COOH
XI wie X statt CH_3 in β-Stellung CH_2CH_2COOH statt CH_3 in α-Stellung CH_2CN.



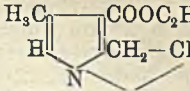
XII

XIII wie **XII** statt CH_2CN jedoch $CH_2 \cdot CH(CN)COOC_2H_5$
XIV wie **XII** statt $COOC_2H_5$ in -3- $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$
XV wie **XII** statt CH_2CN $CH_2CH(COOC_2H_5)_2$
XVI wie **XV** statt $COOC_2H_5$ in -3- $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$



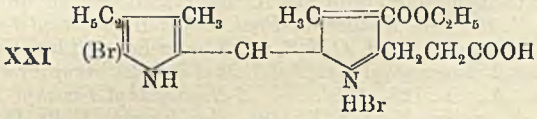
XVII

[CH_2CH_2COOH = **XVIII**]

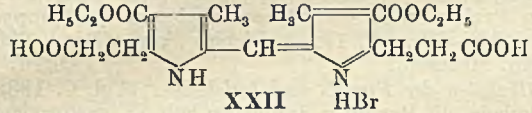


XX

XIX wie **XVII** statt $COOC_2H_5$ in α-Stellung jedoch H



XXI



XXII

XXIII wie **XXII** jedoch statt
4,4'-dicarbäthoxy
4,4'-dipropionsäure

Darst. gegenüber der früheren (Zanetti, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** [1893]. Ref. 598) erheblich verbessert wurde, gibt Brommethylkörper, der mit Pyridin stabile Molekülverb. liefert.

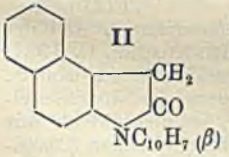
Versuche. *3,5-Dimethyl-4-carbäthoxy-2-(β-dicyanvinyl)-pyrrol*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$ (I), aus A. lange citronengelbe Nadeln, F. 170°. — *3,5-Dimethyl-4-äthyl-2-(β-dicyanvinyl)-pyrrol*, $C_{12}H_{13}N_3$ (II), aus A. orange gefärbte Nadeln, F. 191,5°. — *3,5-Dimethyl-4-propionsäure-2-(dicyanvinyl)-pyrrol*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$ (III), hellgelbe Nadeln, F. 235°. — *3,5-Dimethyl-4-propionsäure-2-(β-cyan-β-carboxylvinyl)-pyrrol*, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, aus A. gelber Körper, F. 199°. — *3,5-Dimethyl-4-äthyl-2-(β-cyan-β-carboxylvinyl)-pyrrol*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, fällt aus W. nach Absaugen des K-Salzes mit verd. HCl in gelben Nadeln aus, F. 191°; Verseifung des Dinitrils mit wss. KOH ergibt *Kryptopyrrolaldehyd*. — *Kondensat.-Prod. von 3,5-Dimethyl-4-äthyl-2-formylpyrrol mit Cyanessigester*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$ (IV). Aus A. citronengelbe Nadeln, F. 121°. — *Kondensat.-Prod. von 3,5-Dimethyl-4-propionsäure-2-formylpyrrol mit Cyanessigester*, $C_{15}H_{18}O_4N_2$ (V), aus A. orangegelbe Nadeln, F. 183°. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-(β-nitrovinyl)-pyrrol*, $C_{13}H_{16}O_6N_2$ (VII), aus A. gelber Körper. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-(β-nitro-α-oxäthyl)-pyrrol*, $C_{13}H_{18}O_7N_2$ (VI), aus A. farblose Nadeln F. 157°, l. in NaOH, beim Erkalten krystallisiert Na-Salz aus. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxypyrryl-2-acetaldoxim*, $C_{13}H_{18}O_5N_2$ (VIII), aus Eg., F. 183°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrryl-3-acetaldoxim*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$, aus A., F. 176°. — *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrryl-3-acetonitril*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (IX), aus A. lange Nadeln, F. 163°. — *2,4-Dimethyl-5-carbonsäurepyrryl-3-acetonitril*, $C_9H_{10}O_2N_2$ (X), aus A. schmale Spindeln, F. 178°. — *4-Methyl-5-carbäthoxypyrryl-2-essigsäure-3-propionsäure*, $C_{13}H_{17}O_6N$, aus **XI** durch Erhitzen mit konz. HCl in Eg., aus Eg. Zers. 215°. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxypyrryl-2-acetonitril*, $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (XII), aus Ameisensäure-W. oder Ameisensäure, F. 165°. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-(β-cyan-β-carbäthoxy)-äthylpyrrol*, $C_{17}H_{22}O_6N_2$ (XIII), aus A., F. 118°. — *4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäure-2-(β-cyan-β-carbäthoxy)-äthylpyrrol*, $C_{17}H_{22}O_6N_2$ (XIV), F. 178,5°. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-methylmalonesterpyrrol*, $C_{19}H_{27}O_8N$ (XV), aus A. seidenglänzende Nadeln, F. 95°. — *4-Methyl-3,5-dicarbonsäure-2-methylmalonsäurepyrrol*, $C_{11}H_{11}O_8N$, durch Verseifung von XV mit 30%ig. wss. KOH. — *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-methylmalonsäurepyrrol*, $C_{15}H_{19}O_8N$, aus XV durch Verseifen mit 20%ig. methylalkoh. KOH; aus A. Zers. 179°; *4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-propionsäurepyrrol* (XXII), aus XV durch Decarboxylierung bei 180 bis 210°, aus A., F. 209°. — *2-Propionsäure-3-carbäthoxy-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol*, $C_{12}H_{15}O_6N$, aus A., F. 203°; durch Decarboxylierung vorgenannten Körpers, aus A.-W. wetzsteinförmige Krystalle, F. 150°; *Äthylester*, F. 60°; *Anhydrid*, $C_{11}H_{13}O_3N$ (XX), F. 110°. — *2-Propionsäure-3-carbäthoxy-4-methyl-5-formylpyrrol*, $C_{12}H_{15}O_5N$, aus XIX durch Einführung der Formylgruppe, aus h. W., F. 165°; *Oxim*, $C_{12}H_{16}O_5N_2$, aus A., F. 196°. — *3,3'-Dimethyl-4 4'-dicarbäthoxy-5,5'-dipropionsäurepyrromethenbromhydrat*, $C_{23}H_{29}O_8N_2Br$ (XXII), aus Ameisensäure glänzende, gelbe Blättchen, F. 219°. — *3,3'-Dimethyl-4'-äthyl-4-carbäthoxy-5-propionsäurepyrromethenbromhydrat*, $C_{18}H_{25}O_4N_2Br$, rote Prismen aus Eg., F. 184°; Bromierung in Eg. ergibt in 5'-Brom $C_{19}H_{24}O_4N_2Br_2$

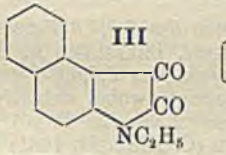
aus Eg. rote Blättchen, Dunkelfärbung 210°. — *4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäure-2-methylmalonesterpyrrol*, $C_{19}H_{27}O_8N$, aus Eg., F. 111°; *Pyridinverb.*, $C_{12}H_{16}O_4NBr \cdot C_5H_5N$, aus A., F. 197°, ll. in W., wl. in organ. Solventien. — *4-Methyl-5-carbäthoxy-3-propionsäure-2-methylmalonsäurepyrrol*, $C_{15}H_{19}O_8N$, aus A.-W. besser Ameisensäure, F. 184°. — *2,3-Propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{14}H_{19}O_6N$ (XVIII), aus vorherigem Pyrrol durch Decarboxylierung, aus A.-W., F. 190°. — *3,3'-Dimethyl-4,5,4',5'-tetrapropionsäurepyrromethenbromhydrat*, $C_{23}H_{29}O_8N_2Br$ (XXIII), aus Ameisensäure rote Nadeln, F. 229°; freie Base mit Pyridin in alkoh. Lsg., F. 180°. — *Kondensat.-Prod. von 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol mit Malonsäure*, aus A., Zers. 222°; Red. u. Decarboxylierung ergibt aus A. umkrystallisiert entsprechende *Propionsäure*, $C_{13}H_{19}O_4N$, F. 169°. — *Kondensat.-Prod. von 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol mit K-Rhodanid*, $C_{13}H_{16}O_4N_2S$, aus A. oder Eg. verfilzte Nadeln, F. 171°. — *Kondensat.-Prod. von 2-Brommethyl-4-methyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol mit K-Rhodanid*, $C_{12}H_{16}O_2N_2S$, aus A., F. 127—128°. — *2-Brommethyl-4-methyl-3,5-diacetylpyrrol*, $C_{10}H_{12}O_2NBr$, aus A., weißer Körper, F. 149°; *Pyridinverb.*, $C_{10}H_{12}O_2NBr \cdot C_5H_5N$, aus Pyridin, F. 286°, ll. in W., wl. in Pyridin u. A. — *2-Brommethyl-4-methyl-3-propyl-5-formylpyrrol*, $C_{10}H_{14}ONBr$, aus Chlf.-PAe., F. 175°. (Liebigs Ann. Chem. **496**. 1—26. 13/6. 1932. München, Techn. Hochsch.) Orth.

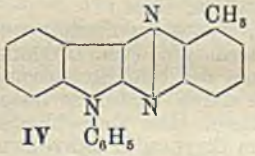
Q. Mingoia, *Synthesen von Alkoholen der Pyrrol- und Indolreihe.* (Vgl. C. **1932**. II. 2056.) Zur Darst. primärer Alkohole mit Pyrrol- u. Indolkern läßt Vf. gasförmigen Formaldehyd u. Trioxymethylen auf Indolylmagnesium- u. 2-Methylindolylmagnesiumsowie auf Pyrrylmagnesiumverbb. einwirken. — *Indolyl-(3)-carbinol*, C_9H_9ON, aus Indolylmagnesiumbromid (vgl. Oddo, Gazz. chim. ital. **39** [1909]. I. 654) u. *Trioxymethylen* in wasserfreiem Ä. Gelbliche Krystalle, F. 158°. Bleibt unverändert beim Kochen mit 10%ig. Alkalien; liefert eine braune *Ag-Verb.* u. mit *Benzoldiazoniumchlorid* ein dunkelrotes Kupplungsprod. — *Diacetylderiv.* $C_{13}H_{13}O_3N$, hellkastanienbraunes, mkr., krystallin. Pulver, F. 95°. Durch Oxydation des Alkohols mit $KMnO_4$ entsteht *Indolcarbonsäure-(3)*, F. 213°. — *Bis-[indolyl-(3)-methyl]-äther*, $C_{18}H_{16}ON_2$, entsteht ebenfalls bei der Einw. von Trioxymethylen auf Indolylmagnesiumbromid. Schmilzt nicht, sondern verbrennt mit rußender Flamme. Beide Verbb. entstehen auch bei der Einw. von *gasförmigem Formaldehyd* auf Indolylmagnesiumbromid. — *2-Methylindolyl-(3)-carbinol*, $C_{10}H_{11}ON$, aus *2-Methylindolylmagnesiumbromid* u. *Trioxymethylen* in wasserfreiem Ä. oder mit gasförmigem Formaldehyd. Hellgelbe Krystalle, F. 205—206°. *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{15}O_3N$, F. 140—142°. — *2-Methylindolcarbonsäure-(3)*, durch Oxydation des Alkohols mit $KMnO_4$, F. 174°. — *Bis-[2-methylindolyl-(3)-methyl]-äther*, $C_{20}H_{20}ON_2$, entsteht auch bei der Herst. des oben beschriebenen Alkohols Dunkelviolettes Pulver, schmilzt nicht, sondern verbrennt mit rußender Flamme. — Bei der Einw. von gasförmigem Formaldehyd auf *Pyrrylmagnesiumbromid* entsteht nicht der primäre Alkohol, sondern der *Diäther eines Bis-[oxymethyl]-pyrrols*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$ (I oder II). Schmilzt nicht. (Gazz. chim. ital. **62**. 844—54. August 1932. Pavia, Univ.) Fiedler.

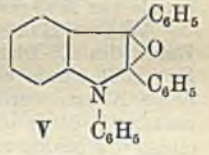
R. Stollé, *Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen und Isatinen.* (Nach Verss. von **H. Hecht** und **W. Becker**.) In Fortsetzung der früheren Unterss. (vgl. C. **1930**. II. 3761) werden weitere Kondensationsprodd. der Oxindole mit Aldehyden beschrieben. *Äthyl-1-oxindol* (I) aus Chloracetanilid durch Schmelzen mit $AlCl_3$. Daraus mit Benzaldehyd in KOH-haltigem A. *Benzalbis-(äthyl-1-oxindol)*, $C_{27}H_{26}O_2N_2$, F. 194°. — *Anisalbis-(äthyl-1-oxindol)*, $C_{28}H_{28}O_3N_2$. Aus Anisaldehyd u. I, F. unscharf 170°. — Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit I (Mol.-Verhältnis 1 : 1) gab $C_{19}H_{20}ON_2$, F. 154° (bei einem anderen Vers. F. 134°). — *p-Dimethylaminobenzalbis-(äthyl-1-oxindol)*, $C_{29}H_{31}O_2N_3$, wie das vorige (1 : 3); F. 220°, vorher Erweichen u. Rotfärbung. Daneben *Dimethylaminobenzaläthyl-1-oxindol* vom F. 154°. — *Benzolazo-3-phenyl-1-oxindol* bzw. *Phenyl-1-isatinphenylhydrazon-3*, $C_{20}H_{15}ON_3$. Aus Phenyl-1-oxindol u. Benzoldiazoniumchlorid bzw. aus Phenyl-1-isatin u. Phenylhydrazin, F. 147°. Lsg. in konz. H_2SO_4 leuchtend rot. — *Oxymethylen-3-phenyl-1-oxindol*, $C_{15}H_{11}O_2N$. Aus Phenyl-1-oxindol u. Ameisensäureäthylester in Ggw. von Na. Rotfärbung 180°, F. 194°. Alkoh. Lsg. färbt sich mit fuchsinschwefliger Säure rot. — *Anisal-3-phenyl-1-oxindol*, $C_{22}H_{17}O_2N$. Aus gleichmolekularen Mengen Phenyl-1-ox-

indol u. Anisaldehyd, F. 139°. — *Benzyliden-3,3'-bis-[phenyl-1-oxindol]*, $C_{35}H_{26}O_2N_2$. Aus Phenyloxindol u. Benzaldehyd in KOH-haltigem A. F. unter Rotfärbung 220°. Beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in die alkoh. Lsg. der Komponenten entsteht das citronengelbe Phenylbenzyliden-3-oxindol. — *Anisal-3,3'-bis-[phenyl-1-oxindol]*, $C_{36}H_{27}O_3N_2$. Aus Phenyl-1-oxindol u. Anisaldehyd (2:1); F. 213°, Gelbfärbung bei ca. 206°. — *p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-1-oxindol*, $C_{23}H_{20}ON_2$. Aus Phenyl-1-oxindol u. p-Dimethylaminobenzaldehyd (1:1) u. Piperidin, F. 176°. Unter etwas anderen Bedingungen entstand ein Kondensationsprod. derselben Zus. vom F. 186°; Misch-F. unter 176°. — *p-Dimethylaminobenzyl-3-phenyl-1-oxindol*, $C_{23}H_{22}ON_2$ (im Original $C_{27}H_{24}ON_2$. Ref.), durch Red. des vorigen in Eg. mit Zn-Staub, F. 112°. — *p-Dimethylaminobenzal-3,3'-bis-[phenyl-1-oxindol]*, $C_{37}H_{27}O_2N_3$. Aus Phenyl-1-oxindol u. p-Dimethylaminobenzaldehyd (3:1); Orangefärbung 185°, F. 221°. Spaltet sich oberhalb 200° anscheinend in Dimethylaminobenzalphenyl-1-oxindol u. Phenyl-1-oxindol. — *p-Diäthylamino-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol*, $C_{25}H_{23}ON_2Cl$. Aus Phenyl-1-oxindol u. o-Chlor-p-diäthylaminobenzaldehyd (Kp.$_{30}$ 246—247°). F. 170°. — *Di-[phenyl-1-oxindolyl)-3,3'-phenyl-1-oxindol*, $C_{42}H_{28}O_3N_3$. Aus Phenyl-1-isatin u. Phenyl-1-oxindol (1:2); F. 290° unter Dunkelrotfärbung u. Gasentw. Entsteht auch in geringer Menge neben Diphenylisoindigotin aus Nitrosodimethylanilin u. Phenyl-1-oxindol in Ggw. von $NaOC_2H_5$ u. in größerer Menge durch Eintropfen von Nitrosodimethylanilin in die alkal. gemachte alkoh. Oxindollsg. (Nebenprod. Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-indigotin, F. 172°, vgl. C. **1930**. II. 3408). — *Chloracetyl-β-naphthylanilid*, , $C_{18}H_{14}ONCl$. Aus β-Naphthylanilin u. Chloracetylchlorid, F. 67°. Läßt sich durch $AlCl_3$-Schmelze nicht in das entsprechende Oxindol überführen. — *Chloracetyldi-β-naphthylamin*, $C_{22}H_{16}ONCl$. Analog aus Di-β-naphthylamin, F. 122°. Gibt mit $AlCl_3$ in CS_2 *β-Naphthyl-1-benzo-4,5-oxindol* (II), Pulver, F. unter Rotfärbung ca. 203°. Konst.-Beweis durch Überführung in β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin beim Erwärmen mit Nitrosodimethylanilin in Eg. Neben dem obigen wurde ein Prod. vom F. 268° erhalten, ident. mit der aus Di-β-naphthylaminoxalsäurechlorid erhaltenen Verb. (vgl. C. **1930**. II. 3408). — *Äthyl-1-benzo-4,5-isatin* (III), $C_{14}H_{11}O_2N$. Aus Äthyl-β-naphthylamin u. Oxalylchlorid, F. 173°. Daneben *Oxaldi-(äthyl-β-naphthylamid)*, $C_{26}H_{24}O_2N_2$, F. 252°. — *Phenyl-1-isatinsemicarbazon-3*, $C_{15}H_{12}O_2N_4$, aus Phenyl-1-isatin u. Semicarbazidhydrochlorid, F. ca. 217° (Zers.). — *Methyl-1-phenyl-9-indophenazin* (IV), $C_{21}H_{15}N_3$. Aus Phenyl-1-isatin u. o-Toluylendiaminhydrochlorid, F. 204°. Farbrkk. in Lsgg. von konz. Säuren. — *Phenyl-1-oxo-2-bis-(p-dimethylanilino-3,3)-indolin*, $C_{30}H_{29}ON_3$. Aus Phenyl-1-isatin mit Dimethylanilin u. $ZnCl_2$, F. 192°. — Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-1-isatin wurde das *Anhydrid des Phenyl-1-diphenyl-2,3-dioxy-2,3-indolins* (V), $C_{26}H_{19}ON$, erhalten; F. 161°. Daneben ein Prod. vom F. 238°. — *Phenyl-1-indol*, $C_{14}H_{11}N$. Durch Zinkstaubdest. von Phenyl-1-oxindol (aus Chloracetyldiphenylamin u. $AlCl_3$); Kp.$_{20}$ 190°. Zeigt die im Schrifttum angegebenen Eigg. Rotviolettfärbung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl. Rotfärbung mit HNO_3 u. $NaNO_2$. (J. prakt. Chem. N. F. **135**. 345—60. 30/12. 1932. Heidelberg, Chem. Labor. d. Univ.) Hellriegel.









Lydia Monti und **G. Verona**, *Über einige Chinolinderivate*. II. Mitt. (I. vgl. C. **1932**. I. 2587.) Vff. lassen *N-Oxymethylbenzamid* mit *Oxychinolinen* reagieren, wobei *Oxychinolylmethylbenzoylamine* entstehen, die beim Verseifen die Base ergeben. Ungewiß bleibt die Verknüpfungsstelle der Gruppe $—CH_2NH_2$ mit dem Chinolinkern. Beim *8-Oxychinolin* könnte es die Stellung 7 oder 5 sein, beim *6-Oxychinolin* die Stellung 5 oder 7 u. beim *6-Methoxy-2-oxy-4-methylchinolin* 5 oder 7 oder auch die Stellung 3. Die Verseifung der Benzoylderivv. erfolgt in saurem Medium u. liefert die entsprechenden Amine. Die Verseifung in Alkali verläuft anders u. ganz anomal; es findet NH_3- u. Formaldehydentw. statt u. beim 6-Oxychinolinderiv. entsteht *Bis-[6-oxychinolyl]-methan*. Beim 8-Oxychinolinderiv. dagegen wird eine grüne, kolloidale Substanz erhalten, die ganz ähnlich der ist, die beim Erhitzen von *Bis-[8-oxychinolyl]-methan* (nach Schüller, J. prakt. Chem. **88** [1913]. 180, aus *8-Oxychinolin* u. *Formaldehyd*

in Ggw. von konz. H_2SO_4) mit NaOH entsteht. Nach der Methode von Schüller (l. c.) entsteht jedoch aus *6-Oxychinolin* nicht *Bis-[6-oxychinolyl]-methan*, sondern der *Methylenäther des 6-Oxy-x-oxymethylchinolins*. — *8-Oxy-x-aminomethylchinolin*. Das *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{10}ON_2 \cdot 2\,HCl$, entsteht aus dem *Benzoylderiv.* (vgl. Einhorn, Liebigs Ann. Chem. **343** [1905]. 251) vom F. 186° durch mehrstdg. Kochen mit konz. HCl unter Rückfluß. Gelbes, krystallin. Pulver. *Pikrat*, schwefelgelb, F. 195° (Zers.). *6-Oxy-x-benzoylaminomethylchinolin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, durch Einw. von *6-Oxychinolin* auf *N-Oxymethylbenzamid* in eisgekühlter konz. H_2SO_4. Das Gemisch bleibt 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überlassen u. wird dann mit eiskaltem W. zers. Schwärzt sich bei 220°, F. 231—232°. — *6-Oxy-x-aminomethylchinolin*. Das *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{10}ON_2 \cdot 2\,HCl$, entsteht beim Verseifen der vorigen Verb. mit konz. HCl. Die Base konnte nicht isoliert werden, weil sie sich in Alkali rasch zers. *Pikrat*, goldgelb, F. 185 bis 187° (Zers.). — *Bis-[6-oxychinolyl]-methan*, durch Verseifen der obigen Benzoylverb. oder des Hydrochlorids der Base mit 40%ig. KOH. Schmilzt nicht bis 300°. Die Verb. entsteht auch durch Einw. von *Formaldehyd* auf *6-Oxychinolin* in alkal. Lsg. — *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot 2\,HCl$, gelbliche Nadeln. *Diacetylderiv.*, $C_{23}H_{18}O_4N_2$, F. 203—204°. — *Methylenäther des 6-Oxy-x-oxymethylchinolins*, $C_{11}H_9O_2N$, durch Einw. von 40%ig. Formaldehyd auf *6-Oxychinolin* in verd. H_2SO_4 unter Kühlung. F. 119°. Gibt mit verd. H_2SO_4 violett fluorescierende Lsgg. Liefert ein *Hydrochlorid* u. ein gelbes *Pikrat*, F. 216°. — *6-Methoxy-2-oxy-4-methyl-x-benzoylaminomethylchinolin*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$, durch Einw. von *N-Oxymethylbenzamid* auf *6-Methoxy-2-oxy-4-methylchinolin* (vgl. C. **1932**. I. 2587) in konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Rosa Krystalle, F. 280—282°. Verhält sich bei der Verseifung in saurer u. alkal. Lsg. analog den Kondensationsprodd. der anderen Oxychinoline. (Gazz. chim. ital. **62**. 878—86. August 1932. Rom, Hochschule für Malariologie u. Univ.) Fiedler.

Wilson Baker, *Ein neues Stereoisomeres des 2,3,5,6-Tetrachlordioxans*. Bei der Darst. des 2,3-Dichlordioxans (vgl. Böeseken, Tellegen u. Henriquez, C. **1931**. II. 1862) wurde eines der fünf Stereoisomeren des *2,3,5,6-Tetrachlordioxans* isoliert. Seine Konst. wurde durch Hydrolyse festgelegt, wobei sich *Glyoxal* (p-Nitrophenylosazon, F. 310°) bildete. Das Tetrachlorderiv., aus Lg. F. 101°, ist nicht ident. mit einem der beiden von Butler u. Cretcher (C. **1932**. II. 1631) beschriebenen 2,3,5,6-Tetrachlordioxane vom F. 59—60° bzw. 143—144°, sondern als ein drittes Stereoisomeres anzusehen. (J. chem. Soc. London **1932**. 2666—67.) Hellriegel.

Marston Taylor Bogert und **David Davidson**, *Oxydationsfarberscheinungen beim 5,6-Diaminouracil*. Während ortho-Diamine mit Oxydationsmitteln Diaminophenazine bilden, p-Diamine Chinonanile vom Typ der Bandrowski-Base, reagieren m-Diamine nicht bzw. erst bei Ggw. von ortho- oder para-Diaminen, was sich in intensiven Farberscheinungen äußerst. 5,6-Diaminouracil gibt dementsprechend mit H_2O_2 bei Ggw. von m-Phenylendiamin eine purpurrote, von m-Aminophenol eine rosa, von Resorcin eine lachsfarbene Rk. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4754. Dez. 1932. Columbia Univ. New York.) Bergmann.

Fritz Spaenhauer, *Krystallographische Untersuchungen am Hydrocinchonindihydrobromid*, $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2\,HBr$. Die von Emde (C. **1932**. II. 65) neu dargestellte Substanz aus der Gruppe der Chinaalkaloide wurde krystallograph. untersucht: Rhomb.-bisphenoid., nicht pyroelektr. Opt. zweiachsig-positiv. $n_\alpha = 1{,}601$, $n_\beta = 1{,}632$, $n_\gamma = 1{,}733$. Es scheint Isomorphie mit dem von Traube (1898) gemessenen *Cinchonindihydrobromid*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2\,HBr$ zu bestehen. (Z. Kristallograph., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 113—16. Juli 1932. Basel, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.) Skaliks.

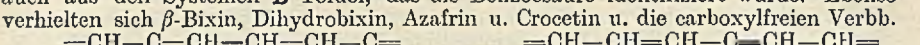
Hermann Leuchs und **Helmut Schulte-Overberg**, *Weitere Versuche über die Bromcyanspaltung des Brucins und erste über die des Dihydrobrucins*. (*Über Strychnosalkaloide*. 69. Mitt.). (68. vgl. C. **1932**. II. 1305.) Vff. erhielten übereinstimmend mit Mosler (C. **1910**. I. 1887) aus *Brucin* u. *Bromcyan* in Bzl. ein *quartäres Salz*, $C_{47}H_{52}O_8N_5Br$; aus den Nebenprodd. wurde ein opt.-akt. *neutraler Körper*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot CNBr$ isoliert. Vff. halten diesen Körper, aus dem mit Silbersalz *Brucin* zurückerhalten wurde, für ein *bromiertes Cyanamid*. Der Körper enthält die C:C-Bindung des *Brucins*, die gegen $KMnO_4$ in Aceton unbeständig ist. Dabei entstehen neutrale oder saure Prodd., aus denen eine *Säure* $C_{24}H_{26}O_7N_3Br$ isoliert wurde. Diese *Säure* entsteht durch Oxydation des *Restes* $O \cdot CH_2 \cdot CH : C \cdot CH_2 \cdot Br\,|\,(NCN<$ zu dem der *Ketosäure* $—O \cdot CH_2 \cdot CO_2H\,|\,OC \cdot CH_2 \cdot Br \cdot\,|\,(NC)N<$. Durch Kochen mit Methanol konnten aus dem Rk.-

Prod. aus *Brucin* u. BrCN noch *Brucinhydrobromid* u. eine neutrale, bei 0° gegen $KMnO_4$ in Aceton einigermaßen beständige Verb. $C_{25}H_{29}O_5N_3$ mit 3 OCH_3-Gruppen, entstanden aus einem oder mehreren dem beschriebenen isomeren *Bromalkylcyanamiden* durch Austausch von Br gegen OCH_3, erhalten werden. *Dihydrobrucin* lieferte mit BrCN ausschließlich die schon von Wieland u. Gumlich (C. **1932**. II. 67) beschriebene Verb. $C_{23}H_{28}O_4N_2 \cdot BrCN$, die beim Erhitzen mit *Pyridin* das *quartäre Salz* $C_{24}H_{28}O_4N_3 \cdot Br \cdot C_5H_5N$ mit der Gruppierung $CH_2—PyrBr(NC—)N<R$. Die analoge Behandlung mit *Dimethylanilin* führte unter BrCN-Abspaltung u. Rückbldg. des *Dihydrobrucins*, das mit dem aus BrCN u. Dimethylsulfat gebildeten CH_3Br reagierte, zum *Brommethylat des Dihydrobrucins*. Daneben entstand ein *neutrales Prod.* $C_{32}H_{38}O_4N_4$, entweder durch Umwandlung des erwarteten *quartären Salzes* oder durch Ersatz von Br durch den Methylanilinrest. Die analoge Rk. mit *Monomethylanilin* lieferte neben 50% *Dihydrobrucinhydrobromid* 20% *neutrales Prod.* $C_{31}H_{36}O_4N_4$, entstanden durch Austausch des *Monomethylanilinrestes* gegen Br. Die Prodd., die mit *Mono-* u. *Dimethylanilin* entstanden, sind einander sehr ähnlich, ihre Identität ist nicht ganz ausgeschlossen. — Die Verss. zeigen, daß BrCN mit *Brucin* u. *Dihydrobrucin* unter Ringspaltung reagiert. Bei Abspaltung von BrCN bilden die entstandenen Prodd. den Ring zurück, u. zwar ohne daß *Zwischenprodd.* des Typs $CH_2 \cdot R : N(CN)Br$ gefaßt werden können. „Allo"-Formen (siehe Mosler, l. c.) werden nicht gebildet.

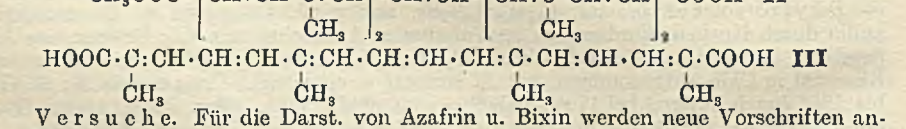
Versuche. *Cyanamid*, $C_{24}H_{26}O_4N_3Br$, aus *Brucin* u. BrCN in h. Bzl., Aufnehmen des Rückstandes in Aceton u. Aufkochen des Prod. daraus mit Methanol; $[\alpha] = +76{,}4°/d$; liefert beim Kochen mit Pyridin *Brucinhydrobromid*, $C_{23}H_{27}O_4N_2Br$, $[\alpha]_D^{21} = —29{,}9°/d$; *Methyläther*, $C_{25}H_{29}O_5N_3Br$, aus dem Acetonrest von vorst. Cyanamid durch Auskochen mit Methanol, Eindampfen u. Ausziehen mit Bzl. Nach Entfernung des *Brucinhydrobromids* ($[\alpha] = —27{,}9°/d$) mittels W. wird der Rückstand aus Methanol umgel.; Prismen, F. gegen 80°, Zers. gegen 90°, nach Umfällen aus Aceton u. Bzl. mittels Ä. u. W. F. 98—100°, $[\alpha]_D^{21} = —89°/d$ (Bzl.), —88°/*d* (Eg.); oder aus vorst. Cyanamid durch Kochen mit Methanol, Zerlegen mit Bzl. u. W. u. Umkrystallisieren mit Methanol, Prismen, F. 80°, Zers. 90—95°. $[\alpha]_D^{25} = —84{,}5°/d$ (Eg.). — *Säure*, $C_{24}H_{26}O_7N_3Br$, aus dem vorst. Cyanamid durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in Aceton bei 0°, später bei 20°. MnO_2-Schlamm wird mit Chlf.-SO_2 behandelt, u. aus der Chlf.-Lsg. mittels n-$KHCO_3$ die Säure (oder Säuren?) isoliert. Nach Ausziehen mit Essigester wird eingeengt u. mit W. versetzt, Nadeln, $[\alpha]_D^{21} = +86{,}2°/d$, +87,5°/*d* (Eg.). — *Cyanamid*, $C_{24}H_{28}O_4N_3Br$, aus Dihydrobrucin u. Bromcyan in Bzl. durch Eindampfen im Vakuum u. Aufnehmen in Aceton; Tafeln u. Prismen, die aus Aceton umgel. wurden. F. 240—242° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +58{,}2°/d$ (Chlf.). — *Quartäres Pyridinsalz*, $C_{29}H_{33}O_4N_4Br$, aus vorst. Cyanamid u. Pyridin; gelbe Prismen aus viel Aceton, $[\alpha]_D^{21} = +39{,}2°/d$ (H_2O). Kein F. — *Brommethylat des Dihydrobrucins*, $C_{24}H_{31}O_4N_2Br$, aus vorst. Cyanamid u. Dimethylanilin durch Kochen unter CO_2. Krystalle aus W., $[\alpha]_D^{20} = +31{,}6°/d$ (H_2O). — *Neutrales Prod.*, $C_{32}H_{38}O_4N_4$, aus dem Filtrat von vorst. Verb. durch Eindampfen im Vakuum, Auskochen mit W. u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus A., Prismen, F. 168—170° (nach Sintern); $[\alpha]_D^{20} = +41{,}7°/d$ (Chlf.). — *Dihydrobrucinhydrobromid*, $C_{23}H_{29}O_4N_2Br$, aus vorst. Cyanamid u. Monomethylanilin durch Kochen, Eindampfen im Vakuum u. Aufkochen mit W.; Prismen aus A., $[\alpha]_D^{20} = +29{,}6°/d$. — *Neutrales Prod.*, $C_{31}H_{36}O_4N_4$; der in W. unl. Anteil von vorst. Rk. wird in Chlf. aufgenommen, mit A. versetzt u. eingeengt. Prismen aus A., F. 178 bis 180° (nach Sintern bei 170°), $[\alpha]_D^{20} = +40{,}8°/d$ (Chlf.). (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 79—84. 4/1. 1933. Berlin, Univ.) A. Hoffmann.

H. Dieterle und **K. Schaffnit**, *Über Solanthren, ein neues Nebenalkaloid aus Kartoffelkeimen.* (Vorl. Mitt.) In den Mutterlaugen von Solanidin ($C_{26}H_{41}ON$, F. 218°) fanden Vff. ein neues Alkaloid, *Solanthren*, feine Nadeln vom F. 172° u. der Formel $C_{26}H_{41}N$. Es ist nicht ident. mit dem Solanizin, das Heiduschka u. Sieger (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **255** [1917]. 19) aus Solanidin erhalten haben. Bei der katalyt. Hydrierung entsteht *Dihydrosolanthren*, feine Nadeln, $C_{26}H_{43}N$, vom F. 163°. Es gelang nicht, Solanidin in Solanthren überzuführen. Der Stickstoff im Solanthren ist tertiär, Methylimid ist nicht vorhanden. Solanthren bewirkt am Katzenauge keine mydriatische oder myotische Veränderung. Aus 40 kg frischer Kartoffelkeime wurden 0,2 g Solanthren erhalten. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 550—51. Dez. 1932. Frankfurt a. M. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) Bergmann.

Richard Kuhn und **Alfred Winterstein**, *Thermischer Abbau der Carotinfarbstoffe. Über konjugierte Doppelbindungen.* XXV. (XXIV. vgl. C. **1932**. I. 3050.) Bei der therm. Zers. von Bixin (I) entsteht nicht nur m-Xylol aus der Gruppierung **A**, sondern auch aus den Systemen **B** Toluol, das als Benzoesäure identifiziert wurde. Ebenso verhielten sich β-Bixin, Dihydrobixin, Azafrin u. Crocetin u. die carboxylfreien Verbb.



Carotin, Lysopin u. Zeaxanthin (bzgl. des Capsanthins s. Zechmeister u. Cholnoky, C. **1930**. I. 2256). Die Ausbeuten waren: aus Azafrin 80% Toluol (20% Xylol), aus Bixin 20 (80), Crocetin 75 (25), Lycopin 25 (75), Carotin 20 (80), Zeaxanthin 70 (30). p-Xylol bzw. Terephthalsäure wurden nie gefunden, so daß keine 1,4-ständigen Methylgruppen vorkommen. Aus der Bldg. von m-Xylol ergibt sich, daß auch im β-Carotin u. Zeaxanthin 1,5-ständige Methyle vorkommen. Entsprechend der genet. Verknüpfung von Lycopin u. β-Norbixin (vgl. nachst. Ref.) ist das Verhältnis Toluol: m-Xylol für beide Carotinoide etwa das gleiche. — Bixin u. Azafrin lieferten in geringer Menge auch m-Toluylsäure. Dieser Befund läßt auf das Vork. der Gruppierungen $\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot COOH$ oder $\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot COOH$ schließen, so daß die Azafrinformel von Kuhn, Winterstein u. Roth (C. **1931**. I. 1767) nicht richtig sein kann. Die Bixinformel I läßt m-Toluylsäureester u. p-Toluylsäure erwarten, es entstand aber neben ersterem nur m-Toluylsäure, u. Äthylbixin gab ausschließlich m-Toluylsäureester. Danach muß die relative Stellung von freiem u. verestertem Carboxyl zum nächsten Methyl im Bixin gleich sein, wie auch beim oxydativen Abbau die Tatsache (Kuhn u. Winterstein, C. **1932**. I. 3049), daß immer nur die der linken Hälfte von I entsprechenden Spaltstücke gefaßt werden, auf symm. Bau hinweist. Vom Bixin werden beim therm. Abbau 19 C-Atome gefaßt: 9 durch den Ringschluß zu m-Toluylsäureester zwischen C_1 u. C_6, 8 (C_{13} bis C_{18}) durch Bldg. der m-Toluylsäure, mindestens 2 weitere (an C_7 oder C_{12}) durch m-Xylolbldg. Ob das Mittelstück C_7 bis C_{12} als o-Xylol bzw. (nach der Oxydation) als Phthalsäure auftritt, konnte nicht eindeutig entschieden werden. Die unsymm. Verteilung der Methyle war früher durch die Behauptung von van Hasselt (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **30** [1911]. 1) gestützt worden, daß die Carboxylgruppen ungleichwertig sind. Das könnte an sich auch bedingt sein durch die unsymm. Lagerung einer cis-konfigurierten Doppelbindung im Mol. (Kuhn u. Winterstein, l. c.). Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten durch Prüfung der Frage, ob Bixin u. Isobixin mit Jod dieselbe trans-Verb. β-Bixin geben, scheiterte an dem Mißlingen der Darst. von Isobixin nach van Hasselt. Die symm. Formel II für das Bixin ist inzwischen von Karrer u. Mitarbeitern (C. **1933**. I. 615) bewiesen worden, ebenso Formel III für Crocetin. Crocetindimethylester gibt ihr entsprechend keine Toluylsäure beim Abbau, wohl aber den *Dimethylester* $C_{16}H_{22}O_4$ einer *Tetramethyloctatetraendicarbonsäure* vom F. 135° neben etwas unverändertem Crocetindimethylester, an dem zum ersten Male Flüchtigkeit eines Carotinoids beobachtet worden ist.



Versuche. Für die Darst. von Azafrin u. Bixin werden neue Vorschriften angegeben. *Azafrinmethylester*, $C_{20}H_{42}O_4$, mit Diazomethan dargestellt, F. 193°. Therm. Zers. gab m-Toluylsäureester. — Aus Zeaxanthin wurde neben Toluol u. m-Xylol ein KW-stoff vom F. 103—103,5° erhalten; die angegebenen analyt. Daten entsprechen der Formel $C_{11}H_{12}$ oder $C_{13}H_{14}$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **65**. 1873—80. 7/12. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.) Bergmann.

Richard Kuhn und **Christoph Grundmann**, *Die Konstitution des Lycopins.* Die Formel I für das Lycopin $C_{40}H_{56}$ ist bisher nicht sicher begründet; für sie spricht, daß bei der Oxydation (1,6 Mol.) Aceton entsteht, u. daß sie aus zwei symm. verknüpften Phytolresten aufzubauen ist. Von Kuhn u. Grundmann (C. **1932**. II. 72) war gezeigt worden, daß die CrO_3-Oxydation (3 Atome Sauerstoff) zum Methylheptenon u. dem tiefroten, 11-fach ungesätt. Aldehyd Lycopinal $C_{32}H_{42}O$ führt. Es wird nachträglich gezeigt, daß das Lycopinaloxim die n. Eigg. hat, also nicht etwa ein Isoxazolin ist: es

liefert mit Methyl-MgJ glatt 1 Mol. Methan. Bei der weiteren Oxydation des Lycopinals mit der 2 Atomen O entsprechenden Menge Chromsäure wird nun nochmals Methylheptenon abgespalten. Außerdem bildet sich ein farbiges Spaltprod. mit 24 C-Atomen, aus dem der Dialdehyd $C_{24}H_{28}O_2$ herausgearbeitet wurde. Er liefert beim Ozonabbau kein Aceton, ließ sich aber nicht zur entsprechenden Dicarbonsäure oxydieren, weil alle Oxydationsmittel Sprengung der C-C-Doppelbindungen bewirkten, was damit zusammenhängen dürfte, daß der Dialdehyd nicht autoxydabel ist. Die Umwandlung des Aldehyds in die entsprechende Dicarbonsäure gelang durch Behandlung des Dioxims mit Acetanhydrid unter Stickstoff u. Verseifung des gebildeten Dinitrils. Die erhaltene Säure ist ident. mit β-Norbixin. Der Aldehyd ist also β-Bixindialdehyd (II). Da durch die Synthese des Perhydrobixins (Karrer u. Mitarbeiter, C. **1933**. I. 615) die Formel des β-Norbixins (III) sichergestellt ist, erweist sich das Lycopin als 2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyldotriakontatridekaen — (2,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,30). — Ob das Lycopin wirklich aus 2 Moll. Phytol entsteht, erscheint mehr als fraglich: Die Bilanz der Farbstoffbldg. an reifenden Physaliskelchen u. reifenden Tomaten zeigt, daß viel mehr Carotinoid gebildet wird, als der im Chlorophyll gebundenen Phytolmenge entspricht. Möglicherweise bildet die Pflanze vom hypothet. Protophytol (IV) aus durch Hydrierung Phytol, durch Dimerisierung u. Dehydrierung Carotinoide. — Ob das Lycopin dem β-Norbixin (III) auch stereochem. entspricht oder wie Bixin cis-ständige Doppelbindungen enthält, lassen die Verss. nicht erkennen. Ein dem Isocarotin entsprechendes Isolycopin ist bisher nicht bekannt. Unter den Entstehungsbedingungen des Isocarotins wurde aus Lycopin Bldg. eines neuen Farbstoffs beobachtet, der die langwelligsten Carotinoidbanden 535 u. 499 mμ besitzt. — Die Verss. bilden eine Stütze der Ansicht von Kuhn u. Winterstein (C. **1932**. I. 3049; vgl. Kuhn u. Brockmann, C. **1932**. II. 71), daß die Carotinoidcarbonsäuren aus den Carotinoid-KW-stoffen durch enzymat. Oxydation entstehen. Vielleicht ist auch die eigenartige natürliche Paarung des Crocetins mit Gentiobiose dahin zu verstehen, daß die Paarung vor der oxydativen Carboxylbldg. an einem enol. (phenol.) OH erfolgt ist.

I $(CH_3)_2\cdot C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}$
$(CH_3)_2\cdot C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){=}$

$=CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH$
$=CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot \overset{\|}{C}H$

II $OCH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH$
$OHC\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot \overset{\|}{C}H$

III $HOOC\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH$
$HOOC\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot \overset{\|}{C}H$

IV $HO\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$

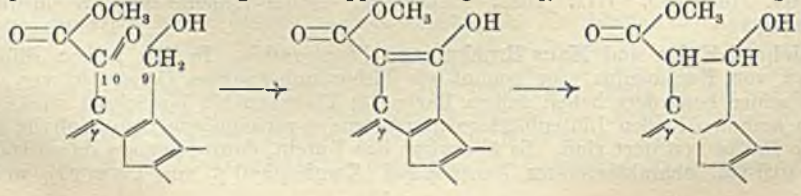
Versuche. Es wird ein verbessertes Verf. zur Gewinnung von Lycopin aus Tomatenmark angegeben. Grüne (halbreife; vollreife) Tomaten enthalten in 100 g (frischer Früchte) 0,11 (0,84; 7,85) mg Lycopin, 0,16 (0,43; 0,73) mg Carotin, 0,02 (0,03; 0,06) mg Xanthophylle u. 0,00 (0,02; 0,10) mg Xanthophyllester. Der Chlorophyllgeh. der grünen Früchte liegt unter 3,0 mg in 100 g. Die Xanthophylle sind vorwiegend Zeaxanthin u. Lutein, das Carotin ist β-Carotin. — *Bixindialdehyd*, $C_{24}H_{28}O_2$ (II). Aus Lycopinal in Bzl.-Eg. mit wss. $^1/_{10}$-n. CrO_3 (2 Atome Sauerstoff), oder aus Lycopin mit 5 Atomen O_2, neben Methylheptenon, Aceton, Formaldehyd. Aus reinem Py. blauviolett glänzende Prismen, F. 220° (im Vakuum). Geht beim Verteilen zwischen Benzin u. 90%ig. Methanol in die untere Schicht. Absorption: CS_2 539,5; 502,0; 467,5 mμ. Py. 534 5; 494,0; (459) mμ. Chlf. 529,0; 490,5; (456) mμ. Benzin 502,0; 468,0; 437,5 mμ. *Dioxim*, $C_{24}H_{30}O_2N_2$, in Chlf. mit Hydroxylamin in Py. dargestellt, Nädelchen, Zers. zwischen 250 u. 300° unter Dunkelfärbung u. starkem Sintern. Spektrum in Py.: 517, 482, 452 mμ. Überführung in β-Norbixin wie oben: Dimethylester, aus Py. blauglänzende, in der Durchsicht granatrote Nadeln vom F. 206—207°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **65**. 1880—89. 7/12. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.) Bergmann.

Richard Kuhn und **Hans Brockmann**, *Flavoxanthin*. In den gelben Blütenblättern von Ranunculus acer kommt ein bisher unbekanntes Carotinoid vor, das wegen seiner besonders hellen gelben Farbe als Flavoxanthin bezeichnet wird. Im ganzen kommen in den Blütenblättern mindestens 4 verschiedene Xanthophylle vor, die zur Hälfte verestert sind. Es überwiegt das Lutein, dann folgt ein durch starke blaue HCl-Rk. charakterisiertes Xanthophyll (Xanthophyll β von Twett?), weiter

Taraxanthin, mit etwas Violaxanthin verunreinigt, endlich Flavoxanthin. Die Reinigung geschah durch Verteilen zwischen Bzn. u. W.-haltigem Methanol — soweit nötig, nach dem Verseifen —, die Trennung durch chromatograph. Analyse an $CaCO_3$ aus Bzn.-Lsg. Oben bildet sich eine breite, grünstichig gelbe Zone von „Xanthophyll β" aus; in ihren unteren Teilen findet sich das Taraxanthin. Dann folgt die schmale citronengelbe Zone des Flavoxanthins, schließlich die goldgelbe des Luteins. Durch wiederholte Adsorption u. Krystallisation aus Methanol wurden aus 1 kg trockenen Blüten 110 mg rohes, 40 mg reines Flavoxanthin erhalten: bei raschem Abkühlen gelbe Prismen mit bläulichem Oberflächenglanz, bei langsamer Krystallisation lachsrote, mit Krystallmethanol (bis zu 25% OCH_3), der im Hochvakuum bei 100° entweicht. F. 184°; $[\alpha]_{Cd}^{20} = 190°$ (in Bzl.), Formel $C_{40}H_{50}O_2$. Alle drei O-Atome gehören Hydroxylgruppen an; bei der Hydrierung werden 11 Moll. H_2 aufgenommen. Flavoxanthin steht also zwischen den Xanthophyllen $C_{40}H_{56}O_2$ (Lutein, Zeaxanthin) u. $C_{40}H_{56}O_4$ (Violaxanthin, Taraxanthin), was auch im Adsorptionsverh. u. der Verteilung zwischen Bzn. u. 70%ig. Methylalkohol zum Ausdruck kommt: letzterer nimmt Lutein nicht, Flavoxanthin wenig (1:9), Violaxanthin stärker (1:6) auf. Die extrem kurzwellige Lage der Absorptionsbanden läßt Vff. vermuten, daß nicht alle Doppelbindungen konjugiert sind. Die Banden liegen an derselben Stelle wie bei Crocetin (9 konjugierte Doppelbindungen). Im Sichtbaren sind nur zwei (in CS_2 3) Banden vorhanden, zwei weitere liegen an der Grenze des Sichtbaren, bzw. im Ultraviolett: CS_2 478, 447,5, 420. Bzl. 458,5, 430. Chlf. 458, 429,5. Bzn. 450, 422. Hexan 449, 422. Äthylalkohol 448, 421. Methanol 447, 420. — Konz. H_2SO_4 u. schm. Trichloressigsäure löst Flavoxanthin rein blau; die Eg.-Lsg. wird mit wenig konz. HCl smaragdgrün, dann auf Zusatz von W. olivfarben. HCOOH löst grasgrün, ebenso äth. Pikrinsäure. Die mit $SbCl_3$ in Chlf. entstehende blaue Lsg. zeigt neben Endabsorption eine Bande bei 548 mμ. Die Ä.-Lsg. wird beim Unterschichten mit 20%ig. HCl schwach, mit 25%ig. HCl stark blau; doch verblaßt die Farbe schnell über Violett. — Flavoxanthin ist ziemlich selten; Vff. haben es noch im Frühlingskreuzkraut (Senecio vernalis) aufgefunden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 192—98. 6/12. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forschung.) Bergmann.

Richard Kuhn und **Edgar Lederer**, *Über Taraxanthin.* Das Vork. von Taraxanthin (Kuhn u. Lederer, C. **1931**. II. 2019) schien bisher auf die Familie der Compositen beschränkt zu sein. Zu ihnen gehört auch Leontodon autumnalis, in dessen Blütenblättern die Xanthophylle aus 60% Lutein u. 40% Taraxanthin bestehen, wie Vff. festgestellt haben. — Vff. haben aber Taraxanthin auch in den Blüten von Impatiens noli me tangere (Balsaminacee) aufgefunden, aus denen es besonders leicht rein zu gewinnen ist, da die chromatograph. Analyse hier fortfallen kann. F. 181—183°; $[\alpha]_{Cd}^{22} = +200°$; Bandenschwerpunkte bei 501, 468, 439 mμ (CS_2). Vff. vermuten, daß einige der bisher als Violaxanthin bezeichneten Präparate teilweise Taraxanthin sind, da gewöhnlich der positive Ausfall der blauen HCl-Rk. ausschließlich als Argument herangezogen wurde, der natürlich kein Beweis gegen das Vorhandensein von Taraxanthin ist. Eindeutige Entscheidung ist erst an krystall. Präparaten möglich. — Vff. halten im Gegensatz zu Karrer u. Notthoft (C. **1933**. I. 233) an der von ihnen vorgeschlagenen Nomenklatur (Kuhn, Winterstein u. Lederer, C. **1931**. II. 251) fest. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 188—91. 6/12. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forschung.) Bergmann.

Arthur Stoll und **Erwin Wiedemann**, *Überführung von Chlorophyll b in Chlorophyll a.* Daß, wie in der letzten Mitt. (C. **1933**. I. 237) formuliert, der Porphinkern von Chlorophyll a u. b gleich u. ein Unterschied nur in bezug auf die Atomgruppierungen bei C_9 u. C_{10} vorhanden ist, beweisen Vff. durch die Überführung von Chlorophyll b in a: Phäophorbid b oder Phäophytin b gehen mit ätherhaltiger Salzsäure in „Anhydrophäophorbid b" über, das wegen der spektralen Ähnlichkeit mit den Oximen von Phäophorbid b u. Rhodin g eine Doppelbindung an C_{10} besitzt, u. zwar wegen der



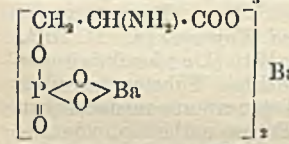
Fähigkeit zur Bldg. eines Benzoylderiv., nicht aber eines Oxims, eine solche von C_{10} nach C_9 (W.-Austritt). Red. z. B. mit $TiCl_3$ gibt Phäophorbid a (gelbe Phase, Abbau zu Chlorin e u. Protophäoporphyrin a). Das Rk.-Schema siehe vorhergehende Seite. Anhydrophäophorbid b ($C_{35}H_{37}O_5N_4Cl \pm H_2$) gibt mit Pd u. H_2 einheitliches Hydrophäophorbid a, das sich zu Hydrochlorin e verseifen läßt. Hydrierung zur Leukoverb. u. nachträgliche Dehydrierung oder aber Abbau mit Eg.-HJ gibt Protophäoporphyrin a. Da sich Chlorophyll b in Phäophorbid b verwandeln läßt u. umgekehrt aus Phäophorbid a durch Einführung von Mg (Chlorophyllid a) u. enzymat. Veresterung mit Phytol Chlorophyll a erhalten werden kann, ist der Kreis geschlossen. Die nahe Verwandtschaft der beiden Chlorophyllkomponenten läßt den Schluß zu, daß ihre Funktion im Assimilationsprozeß gleichartig ist. (Naturwiss. **20**. 889. 2/12. 1932. Basel, Wiss. Lab. d. Chem. Fabr. vorm. Sandoz.) Bergmann.

C. J. Watson, *Über Stercobilin, Kopromesobiliviolin und Kopronigrin.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1932**. I. 1252.) Vf. beschreibt Trennung des in der I. Mitt. (l. c.) beschriebenen Stercobilinchlorhydrates von begleitenden, mesobiliviolinähnlichen Substanzen, über krystallisiertes Porphyrin u. unregelmäßig vorkommende Substanzen aus menschlicher Faeces. — Stercobilinchlorhydrat zu 40—70 mg pro 500 g Faeces enthalten, von begleitender, mesobiliviolinähnlicher Substanz, *Koprobiliviolin* genannt, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chlf. befreit. Betreffs Stellung des Stercobilins zu Mesobilirubinogen wird Red. zu Leukoverb. versucht, die zu keinen krystallisierten Prodd. führt. — Oxydation mit Chromsäure-Eg. ergibt wahrscheinlich Hämatinsäure. Jedenfalls besteht Beziehung zwischen Stercobilin u. Bilirubin. Farbstärke des Stercobilins wird bestimmt. Daß Pyrrolfarbstoff vorliegt, beweisen Red.-Prodd. mit Ehrlichscher Rk. Vf. hält Stercobilin u. Urobilinogen für verschieden, gleiches gilt für Stercobilin u. Harnurobilin. — *Kopromesobiliviolin*, ebenfalls zu 40—70 mg pro 500 g Faeces enthalten, ist dem aus Mesobilirubinogen (C. **1924**. II. 1206) gewonnenen Mesobiliviolin sehr ähnlich, aber nicht damit ident. Ähnlichkeit auch in Absorptionsstreifen bei 600 u. 500 mμ. Streifen des Mesobiliviolin bei 560 mμ besitzt die aus Faeces isolierte Substanz nicht. Beide geben mit alkoh. Zn-Acetatlsg. intensiv grüne Fluorescenz. Kopromesobiliviolin, F. 164—172°, Sinterung 117°. Steht auch zu Stercobilin in Beziehung u. läßt sich durch Eisenchlorid-HCl quantitativ in dieses zurückverwandeln. Gibt blauviolette Cu-Verb. mit zwei Streifen 640 mμ u. 500 mμ. — *Kopronigrin* zu 60—100 mg pro 500 g Faeces enthalten, zeigt keine Fluorescenz. Mit Zn-Acetat fällt quantitativ Zn-Verb. aus. Nach Amalgamred. Ehrlichsche Rk., verwaschene Absorption ab 500 mμ. HJ-Red. spaltet in bas. u. saure Fraktion, letztere mit Ehrlichscher Rk. Amalgamred. liefert zuweilen farblose Krystalle ohne diese Rk. — Aus der Faeces eines Falles mit perniziöser Anämie wird Deuteroporphyrinester isoliert, für dessen Entstehen aber auch die Lebertherapie des Patienten verantwortlich sein kann.

Versuche. Trennung des Stercobilinchlorhydrates von Kopromesobiliviolin durch Chlf.-Umkrystallisation. *Stercobilinchlorhydrat*, $C_{33}H_{45}O_8N_4Cl$, Absorption 496,1; *Kopromesobiliviolin*, Absorption in Essigester oder Essigester-Chlf., zwei Streifen I. 602,1, II. 489,1; alkoh. Zn-Acetatlsg. I. 633,6, II. 581,8, III. 488,0. Oxydation liefert in saurer Fraktion bei 120° sublimierende Krystalle. Parallele Auslöschung der prismat. Krystalle wie bei Hämatinsäure. Die saure Fraktion der HJ-Red. des Stercobilins gibt mit Chlf. extrahiert u. von Ehrlichscher Rk. gebendem Pyrrol durch Kupplung mit Diazobenzolsulfosäure befreit, aus Chlf.-PAe. Krystalle vom Habitus der Bilirubinsäure. Nach der Chlf.-Extraktion der mit Eg. angesäuerten Bicarbonatlsg. des Stercobilinchlorhydrates (CO_2!) gibt die Mutterlauge folgendes Spektrum: I. 533,0, II. 480,5; *Freies Stercobilin*, $C_{33}H_{44}O_8N_4$, aus dem Chlorhydrat mit $^1/_{10}$-n. NaOH, lange Prismen. Absorptionskoeff. der alkal. ammoniakal. Zn-Acetatlsg. A = 0,00005439; Rückverwandlung des Kopromesobiliviolins in Stercobilinchlorhydrat mit gesätt. $FeCl_3$-Lsg. in 25%ig. HCl_3, Aufarbeitung über Chlf.-PAe.; *Cu-Verb. des Kopromesobiliviolins*, $C_{33}H_{40}O_8N_4Cu_2$, aus CH_3OH kleine Stäbchen, F. 182—190°. — Das aus erstem Chlf.-Extrakt bei der Darst. des Stercobilins nach Abstumpfen mit HCl erhaltene *Kopronigrin* wird über verd. NaOH/Eg. gereinigt, aus h. CH_3OH-Lsg. fällt mit Zn-Acetat *Zn-Verb.*, $C_{42}H_{50}O_{14}N_3Zn_2$; *Freie Base des Kopronigrins*, $C_{42}H_{52}O_{14}N_3$, aus Zn-Salz + 10%ig. HCl, aus h. CH_3OH umkrystallisiert kein scharfer F. — 2 Krystallphotographien. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **208**. 101—19. 1932. München, Techn. Hochsch.) Orth.

Fritz E. Lipmann und **P. A. Levene**, *Serinphosphorsäure als Produkt der Vitellinsäurehydrolyse.* Vff. untersuchen die Struktur der P u. N enthaltenden Vitellinsäure,

die in mehr qualitativer Weise vor allem von Posternak u. Posternak (C. **1928**. I. 211) studiert worden ist; das Präparat wurde nach Levene u. Alsberg (J. biol. Chemistry **2** [1906]. 127) dargestellt; nur wurde es zur Reinigung aus W. mit Salzsäure umgefällt. Der hohe Stickstoffgeh. von 17% deutet auf einen großen Anteil — nach der Phosphorwolframsäuremethode roh zu 40% des Gesamt-N bestimmt — von bas. Aminosäuren im Peptidrest. Es können nur 70% des Stickstoffs in Form von Aminogruppen vorliegen, u. es müssen zwei Aminosäurereste auf einen Phosphorsäurerest kommen. Bei der Dephosphorylierung mit $^1/_4$-n. Alkali wird das Polypeptid prakt. nicht verändert. Es enthält wie der Peptidanteil der Vitellinsäure 17% N u. gibt bei der sauren Hydrolyse 18% Ammoniak; davon stammt nicht mehr als ein Viertel aus Amid-N. Die hohe NH_3-Menge ist ein Anzeichen dafür, daß im Mol. der Vitellinsäure



reichlich Serin vorkommt (dessen OH durch Phosphorsäure verestert ist). In der Tat gelang es den Vff., aus der mit 2-n. HCl erhaltenen Hydrolysenfl. ein Bariumsalz zu erhalten, dessen Analyse der nebenst. Formel eines Serinderiv. entsprach. Reinigung durch Auflösen in 2-n. HCl, Neutralisieren, Filtrieren, Barytalkalischmachen u. Fällen mit A. bis zu einer A.-Konz von 50%, bei der Wiederholung 25% in der Fl. Das Salz $C_6H_{10}N_2O_{12}P_2Ba_3$ zeigte in 10%ig. HCl die Drehung $[\alpha]_D^{25} = +8{,}2°$, ber. auf die Säure $+17{,}3°$. Nebenher entstand als in 50%ig. A. l. Anteil das Salz $C_3H_6O_6NPBa$ (zweibas. Salz der Serinphosphorsäure) (J. biol. Chemistry **98**. 109—14. Okt. 1932. New York, Rockefeller Inst. for Medical Research.) Bergmann.

Charles Dorée, Methods of cellulose chemistry. New York: Van Nostrand 1933. (488 S.) 8°. $ 7.—.

[russ.] **Boris Alexejewitsch Pawlow**, Kurzes Lehrbuch der organ. Chemie. 2. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (267 S.) Rbl. 4.—.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Die Literatur bis 1. Jan. 1910 umfassend. Hrsg. von d. **Deutschen Chem. Gesellschaft.** Bd. 16. Berlin: J. Springer 1933. gr. 8°.

16. Isocyclische Reihe. Azoverbindgn., Diazoverbindgn., Azoxyverbindgn., Nitramine, Nitrosohydroxylamine, Triazane, Triazene, Hydroxytriazene . . . C-Phosphor, C-Arsen, C-Antimon . . . Verbindgn.; metallorgan. Verbindgn. (System-Nr. 2085 bis 2358.) (XXII, 1040 S.) Lw. M. 212.—.

E. Biochemie.

F. Gowland Hopkins, *Atomphysik und Lebenskräfte.* (Nature, London **130**. 869—71. 10/12. 1932.) L. Engel.

René Wurmser, *Die biologische Bedeutung der Oxyreduktionspotentiale.* Übersichtsreferat. (Biol. Rev. biol. Proc. Cambridge philos. Soc. **7**. 350—81. Okt. 1932.) Opp.

Marian Irwin, *Kann Eiweiß als Träger für die Penetration wirken?* Nach 24 Stdn. Aufenthalt in Kresylblau-Lsgg. bei $p_H = 9$ u. 5,5 (Temp. 10°) hat Gelatine (mit dest. W. gewaschen, geschmolzen u. colorimetr. geprüft) bei $p_H = 9$ mehr Farbstoff aufgenommen als bei $p_H = 5{,}5$. (Höhere Konz. negativ geladener Proteinionen bei $p_H = 9{,}9$, die befähigt sind, mit den Farbstoffkationen sich zu verbinden.) Die bei $p_H = 9$ gefärbte Gelatine kommt in Pufferlsgg. u. nach 12 Stdn. wird die Farbstoffkonz. der Pufferlsgg. colorimetr. festgestellt. Bei $p_H = 5{,}5$ ist mehr Farbstoff aus der Gelatine ausgetreten als bei $p_H = 9$. Ursache: Abnahme der negativ geladenen Proteinionen bei $p_H = 5{,}5$. Folgerungen für die Aufnahmefähigkeit von Farbstoffen in lebende Zellen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 342.) Oppenheimer.

Biochemisches Handlexikon. Hrsg. von **Emil Abderhalden.** Bd. 14. ⟨Erg. Bd. 7.⟩ Berlin: J. Springer 1933. gr. 8°.

14. ⟨Erg. Bd. 7.⟩ Proteine, Pyrollderivate, Tierische Farbstoffe u. synthet. Porphyrine. Gallenfarbstoffe. Sterine. Nucleinsäuren, Nucleotide, Nucleoside. Bearb. von **Lawrence W. Bass** u. a. (963 S.) M. 123.—; Lw. M. 126.—.

E_1. Enzymchemie.

Bengt Andersson, *Über Hexosediphosphatdehydrogenase und Carboxylase in Pflanzensamen.* Vf. zeigt, daß die Phosphatextrakte verschiedener Samen (*Phalaris canariensis, Sorghum cernuum, Avena sativa, Hordeum vulgare, Allium schoenoprasum*) auf Zusatz von *Co-Zymase* Methylenblau bei Ggw. von Hexosediphosphat entfärben.

Der von Thunberg (Lunds Universitets Arsskrift N. F. Avd. 2 Bd. 27 [1931]) vermutete Nichtgeh. an Hexosephosphatdehydrogenase ist also nur auf die Abwesenheit von Co-Zymase zurückzuführen. Einen entsprechenden Befund hatten bei *Corchorus capsularis* Euler u. Nilsson (C. **1931**. I. 3131) gemacht. Das gesteigerte Vermögen zur Methylenblaured. (Zymophosphat als Donator) während der Keimung ist auf eine Vermehrung der Co-Zymase zurückzuführen, wie Vf. in Verss. an *Weizensamen* zeigt. — Erbsenmehl enthält neben Carboxylase einen dialysierbaren, relativ thermostabilen Aktivator für diese, der durch *Co-Carboxylase* aus Hefe vertreten werden kann u. selbst die Ätiozymase zu aktivieren vermag. Vf. zeigt weiter, daß die Carboxylase des Erbsenmehles ebenso wie diejenige der Hefe (Auhagen, C. **1932**. I. 2192) zu ihrer Wirksamkeit der Ggw. von Mg bedarf. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **210**. 15—29. 1932. Stockholm, Univ.) Willstaedt.

K. Myrbäck, H. v. Euler und **H. Hellström**, *Weitere Untersuchungen über die Hefen-Co-Zymase.* Die Co-Zymase ist, wie Vff. an ihren reinsten Präpp. wiederholt festgestellt haben, mit der *Muskeladenylsäure* nicht ident. Sicherlich steht sie ihr jedoch chem. ziemlich nahe, wie auch aus neuen Analysendaten hervorgeht, die die Vff. über Co-Zymasepräparate von ACo 100 000—160 000 mitteilen. Auch bei den reinsten Präparaten gelang es aber noch nicht, krystallisierte Derivv. herzustellen. Bei der *Desaminierung* mit HNO_2 entsteht eine Säure, deren krystallisiertes Ba-Salz in der Zus. u. den Eigg. mit dem *inosinsauren Ba* übereinstimmt. — Vff. haben das *ultraviolette Absorptionsspektrum* der Co-Zymase mit dem der *Muskeladenylsäure*, der *Hefeadenylsäure*, des *adenosintriphosphorsauren Ca*, des *Adenosins*, des *Guanosins* u. des *inosinsauren Ba* verglichen. Alle Derivv. des Adenins zeigen ein Absorptionsmaximum bei 2580—2500 Å; ist die 6-Stellung des Purinkerns mit Hydroxyl oder Sauerstoff besetzt, so liegt das Maximum bei 2500 Å. — Ein gegenüber Glycerophosphat hochwirksames Präparat von Nierenphosphatase war gegen Co-Zymase völlig ohne Wrkg. (Hefeautolysensaft bewirkt dagegen schnelle Inaktivierung, wie schon Harden festgestellt hat.) — Eine Ursache für die Hitzeinaktivierung der Co-Zymase ist noch nicht bekannt. Vff. zeigen, daß das Mol.-Gew. (mit der Diffusionsmethode bestimmt) sich bei der Hitzeinaktivierung nicht ändert u. bestätigen ihren früheren Befund, daß während der Inaktivierung eine Abnahme der negativen Drehung erfolgt. Sie beobachten weiter, daß hitzeinaktivierte Präparate zur Neutralisation auf p_H 9,5 mehr Alkali verbrauchen als akt. Präparate, daß aber beide, akt. u. inaktivierte Präparate, weniger Alkali verbrauchen als Muskeladenylsäure. Zur vollständigen Neutralisation (p_H = 12) verbrauchen akt. u. inaktivierte Präparate 2 Äquivalente Alkali. Aus diesen Befunden schließen Vff., daß bei der Hitzeinaktivierung keine neuen sauren Gruppen freigesetzt werden, sondern nur die Konstanten der vorhandenen Gruppen verändert werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **212**. 7—25. 11/10. 1932. Stockholm, Univ.) Willstaedt.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

K. Scharrer und **W. Schropp**, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung steigender Jodmengen in Form von Jodid-, Jodat- und Perjodation sowie elementarem Jod auf die Keimung und die erste Jugendentwicklung verschiedener Kulturpflanzen.* XXV. Mitt. *zur Kenntnis des Jods als biogenes Element.* (XXIV. vgl. C. **1932**. II. 2980.) Die Verss. sollten über folgende Fragen Aufklärung bringen: 1. Welchen Einfluß haben steigende J-Mengen in Form elementaren Jods (wss. Lsg.), sowie als Jodid, Jodat u. Perjodat auf die Keimung von Getreidepflanzen. 2. Welche Wrkg. haben J u. Jodverbb. auf das weitere Wachstum der Pflanzen. 3. Wie wird das Erntegewicht beeinflußt u. 4. Verändert Joddüngung die Rk. des Bodens? Die Verss. wurden mit K- u. Na-J-Verbb. ausgeführt. Ergebnisse: Hohe Jodgaben wirken ungünstig auf die Keimung. J_2 wirkt am schlechtesten, es folgt Jodat, während Perjodat die geringsten Schädigungen ergab. KJ wirkte schädlicher als NaJ. Am empfindlichsten war Hafer, es folgte Sommergerste, Weizen, Wintergerste, Roggen. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim weiteren Wachstum der Pflanzen. Hinsichtlich der schädlichen Wrkg. sehr hoher Jodgaben wurde folgendes beobachtet: $KJ > NaJ > J_2 > KJO_3 > NaJO_3 > KJO_4 > NaJO_4$. Das Erntegewicht wurde durch Höchstgaben in Form von KJ, NaJ, J_2, KJO_3, KJO_4 bei sämtlichen Pflanzen vermindert, in Form von $NaJO_3$ bei Weizen, Gerste u. Hafer, in Form von $NaJO_4$ nur bei Hafer. Bei geringeren KJ-Gaben waren die Ernteerträge meist gleich der Grunddüngung. Die Bodenrk. wurde durch KJ, KJO_3 u. KJO_4 nicht merklich verändert. (Biochem. Z. **239**. 74—93. Weihenstephan.) Schönfeld.

Julius Schwaibold und **Bernhard Harder**, *Die Bestimmung des Jods in biochemischen Materialien.* XXVI. Mitt. *zur Kenntnis des Jods als biogenes Element.* (XXV. vgl. vorst. Ref.) Zu der früher (vgl. Schwaibold, C. **1929**. I. 1133) beschriebenen Methode zur Verbrennung von organ. Material in einem geschlossenen System mit O_2 ohne sonstige Reagenzien wird eine Neukonstruktion des Verbrennungsofens angegeben, welche sich besonders für größere Mengen schwer verbrennbaren Materials (wie Lebertran) eignet. Die Methode gestattet, noch den absol. geringen Jodgeh. von beispielsweise Lebertran, von der durch die Verbrennung erhaltenen Fl. ausgehend, durch Titration zu bestimmen. Die *Jodbest.* erfolgt durch Überführung in Jodsäure mittels Chlorwasser (vgl. Schwaibold, C. **1929**. II. 2349). (Biochem. Z. **240**. 441 bis 453. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) Schönfeld.

Hermann Emde, *Biosynthese und Pharmakognosie.* XI. Mitt. (X. vgl. C. **1932**. II. 2973.) Vortrag. Am Beispiel des *Arbutins* (Hydrochinonglucosid) werden Möglichkeiten für die Biosynthese von Alkaloiden aufgezeigt. Der Hydrochinonteil des Arbutins dürfte aus *Chinasäure* entstanden sein, wie aus pharmakognost. u. chem. Tatsachen geschlossen wird. Die Chinasäure kann man sich als Prod. gekoppelter Rkk. aus Hexosen entstanden denken, wobei die Chinaalkaloide die anderen Endprodd. sein dürften. (Apoth.-Ztg. **47**. 1418—21. 1433—36. 16/11. 1932. Königsberg Pr., Univ.) Erlbach.

Frank Knowles und **J. E. Watkin**, *Die Menge und Verteilung einiger Phosphor- und Stickstoffverbindungen im Weizen während des Wachstums.* Best. des Gesamt-P_2O_5, Phytin-P_2O_5, Lipin-P_2O_5, sowie von Gesamt-N, Protein-N u. proteinfreien N-Verbb. in kurzen Zeitabständen. Aus graph. Darstst. ergibt sich der parallele Verlauf der Kurven für Phytin-P_2O_5 u. Protein-N. Von den P_2O_5-Verbb. enthielt die Ähre zur Zeit der Reife 75% Phytin, 80% Lipin u. alle anorgan. P_2O_5-Verbb. Protein u. proteinfreie N-Verbb. waren zu 80% in der reifen Ähre vorhanden. (J. agric. Sci. **22**. 755—66. Okt. 1932. Chelmsford, East Anglian Institute of Agriculture.) W. Schultze.

John Vargas Eyre, *Bemerkungen über die Ölentwicklung im Samen einer wachsenden Pflanze.* Die Unters. der Ölbldg. u. der Veränderungen im Charakter des Öls in Flachssamen (Linum usitatissimum u. L. cribrosum) während ihrer Entw. u. des Reifens zeigte, daß die sauren Bestandteile sich zuerst bilden. Ob das Glycerin gleichzeitig entsteht u. sich erst später mit der Säure verbindet, oder sich überhaupt erst später bildet, konnte nicht entschieden werden. Die Ölbldg. selbst vollzieht sich im Laufe von etwa 14 Tagen, die Veränderungen in der Natur des Öls setzen sich jedoch noch nach der maximalen Ölbldg. fort, wobei sich der ungesätt. Charakter des Öls steigert. (Biochemical J. **25**. 1902—08. 1931.) Klever.

H. v. Euler, **D. Burström**, **H. Hellström** und **B. v. Köhler**, *Entwicklungschemische Studien an Chlorophyllmutanten der Gerste.* Vff. hatten in einer früheren Unters. (C. **1932**. II. 2668) zum erstenmal stoffliche Unterschiede zwischen verschiedenen Sippen chlorophylldefekter Gerstenmutanten nachgewiesen. Die bei manchen Sippen beobachtete Absorption der A.-Extrakte bei 287 u. 270 mμ muß einem *Indolderiv.* zukommen. Tryptophan kommt aber nicht in Betracht, da dessen Konz. in allen Mutanten gleich war. Vff. untersuchen nun die Ultravioletta bsorption der A.-Extrakte auch anderer Chlorophyllmutanten der Gerste, nämlich *Xantha 3* und *Virescens* 6 (Nilsson-Ehle). Bei diesen geht das Verhältnis Chlorophyllgeh. defekt : Chlorophyllgeh. n. nicht parallel mit dem gleichen Verhältnis der Gehh. an im Ultraviolett absorbierenden Substanzen, sondern ist wesentlich geringer. — An den Keimblättern von Mutanten wurden *Tryptophan-* u. *Tyrosin*bestst. ausgeführt. Vff. haben neue Verss. über den Mg-Geh. chlorophylldefekter u. chlorophyllnormaler Keimblätter angestellt, u. zwar mit Hilfe der colorimetr. Methode von Hahn (C. **1930**. I. 1184). Es konnten bei diesen Verss. jedoch zum Unterschied von früheren Messungen (Euler u. Runehjelm, C. **1930**. II. 1384) keine Unterschiede im Mg-Geh. festgestellt werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **212**. 53—60. 11/10. 1932. Stockholm, Univ.) Willst.

M. Braecke, *Untersuchungen über die Veränderungen der Pflanzenfarben im Verlauf ihres Trocknens. Über das Vorkommen eines durch Emulsin spaltbaren Heterosids in Bergenia cordifolia (Haw.) A. B.* Etiolierte Blätter von *Bergenia cordifolia* (Haw.) A. B. sind entweder schokoladebraun u. schwärzen sich dann oder sind blaßgelb u. nehmen, wenn die Zellen abgestorben sind, eine schwärzlich dunkelviolette Färbung an. Um diese Erscheinung aufzuklären, wurden gestielte Blätter untersucht, die Saccharose u. eine beträchtliche Menge eines oder mehrerer durch Emulsin hydrolysierbarer heterosid. Körper enthielten. Die Aglucone sind durch Ä. ausschüttelbar. Der für die Violettfärbung verantwortliche Körper besteht aus dem Aglucon (goldgelbe Krystalle), das

sich bei β-Glucosidasespaltung des Nd. bildet, den bas. Bleiacetat aus dem A.-Extrakt fällt. Durch Oxydation (schon durch Luftsauerstoff) werden die Krystalle grünschillernd violett (violet-mordoré). Auch die von Adventivwurzeln befreiten rhizomartigen Hauptwurzeln (tiges rhizomateuzes) enthalten dasselbe heterosid. Prinzip in kleinerer Menge. (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 1228—41. 1931. Brüssel, Univ.) Harms.

Kurt Meyer, *Über den Einfluß der Monojodessigsäure auf die bakterielle Milchsäurebildung.* (Vgl. Lundsgaard, C. **1930**. II. 579 u. Hinsberg u. Holland, C. **1932**. II. 2198.) *Monojodessigsäure* (MJE.) hemmt die *bakterielle Milchsäurebldg.* aus *Glucose* in Mengen, die weit unter der abtötenden Dosis liegen u. keine allgemein schädigende Wrkg. auf die Bakterien ausüben, wie daraus folgt, daß auch die Säurebldg. sich vermehrender, also in voller Lebenstätigkeit befindender Bakterien gehemmt wird. Die Hemmungswrkg. ist also gegenüber der bakteriellen Milchsäurebldg. ähnlich elektiv wie gegenüber der Milchsäurebldg. des arbeitenden Muskels. Die Hemmungswrkg. ist für die MJE. spezif., da andere Gifte, wie Formaldehyd u. Phenol, die Milchsäurebldg. nur in Dosen, die der abtötenden Konz. naheliegen, hemmen. Durch die elektive Hemmungswrkg. der MJE. auf den isolierten Stoffwechselvorgang des Zuckerabbaues dürfte sich die Tatsache erklären, daß bei ihr die Spanne zwischen entwicklungshemmender u. abtötender Konz. weit größer ist als bei Formaldehyd u. Phenol. (Biochem. Z. **256**. 105—14. 7/12. 1932. Berlin, Bakteriolog. Abt. d. Rudolf-Virchow-Krankenh.) Kobel.

Heinrich Wieland und **Robert Sonderhoff**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* 32. *Die enzymatische Oxydation von Essigsäure durch Hefe.* (31. vgl. C. **1932**. II. 998.) Mit einer von oxydierbaren Zellbestandteilen befreiten Hefesuspension kann Essigsäure (bzw. Na-Acetat in gepufferter Lsg.) rasch zu CO_2 u. H_2O abgebaut werden. Unterbricht man vor dem Ende, so ist der Hauptteil des angegriffenen Acetats auch schon verbrannt; außerdem aber können Bernsteinsäure (5% der umgesetzten Essigsäure) u. Citronensäure (10%) gefaßt werden. Bei völligem Verbrauch des Acetats verschwindet auch die Bernsteinsäure wieder. Zur Isolierung der Citronensäure wurden auch Verss. mit Ba-Acetat durchgeführt, die den gleichen Verlauf nahmen — nur daß das Bariumion etwas hemmt. Isolierung der Citronensäure als Bleisalz, Identifizierung auch als Chininsalz (aus W. Nadeln, F. 194°). Äthylalkohol tritt als Reaktionsprod. nicht auf. — Die Oxydation der Essigsäure hängt mehr von der Substratkonz. ab als die des A.; doch besitzt auch sie noch außerordentlich große Affinität zur aktiven Enzymoberfläche; eine $^m/_{128}$-Lsg. reagiert noch $^3/_4$ so schnell wie eine $^m/_4$-Acetatlsg. Die Oxydation beschleunigt sich selbst, d. h. Zwischenprodd. werden schneller oxydiert als Essigsäure selbst. — Zur eingehenderen Erforschung der Rk. haben Vff. festgestellt, welcher O_2-Verbrauch u. welche CO_2-Bldg. der jeweils umgesetzten Essigsäure entsprechen. O_2 sowie CO_2 verhalten sich zu Essigsäure bei vollständiger Oxydation wie 2 : 1, $CO_2 : O_2$ ist stets 1. Aus letzterer Tatsache folgt, daß die Essigsäure nur direkt — ohne Zwischenstufen — zu CO_2 u. H_2O abgebaut wird. Die Ergebnisse dieser Gasstoffwechselverss. bestätigen also das Resultat der präperativen Unters. Berücksichtigt man Eigenatmung der Hefe, so wird $CO_2 : O_2$ etwas kleiner. Daß $O_2 : CH_3COOH$ zu 1,7—1,8 (statt genau 2) gefunden wurde, erklärt sich eben aus dem Auftreten von Bernsteinsäure u. Citronensäure. — Es ist natürlich unwahrscheinlich, daß die Methylgruppe direkt oxydiert wird; Glykolsäure u. Oxalsäure kommen als Zwischenprodd. nicht in Frage, da sie vom enzymat. System der Hefe bei Ggw. von O_2 nicht angegriffen werden. Gegen die Annahme, daß Bernsteinsäure das Zwischenprod. ist, scheint zu sprechen, daß sie langsamer umgesetzt wird als Essigsäure ($^1/_3$ so schnell). (Auch bei ihr besteht kaum Konzentrationsabhängigkeit, also Selbststeigerung der Rk.-Geschwindigkeit, in der ersten Zeit verläuft die O_2-Aufnahme nach der nullten Ordnung.) Vff. nehmen an, daß die Bernsteinsäure, die an der Enzymoberfläche entsteht, einen angeregten Zustand darstellt (sie besitzt die Aktivierungswärme ihrer Entstehung, die dem n. chem. Mol. fehlt). Bekanntlich tritt bei der Alkoholdehydrierung zu Essigsäure der Acetaldehyd, der normalerweise nur etwa gleichschnell oxydiert wird wie A., bei unvollständiger Rk. nur in geringer Menge auf. Hier wie dort verläuft die Rk. über angeregte Zwischenprod.-Moll., die sich nur zum kleinen Teil zum n. Mol. der Bernsteinsäure bzw. des Acetalaldehyds inaktivieren. Essigsäure wird also über Bernsteinsäure abgebaut, wie schon Thunberg angenommen hat. Der weitere Weg geht über Fumarsäure, Apfelsäure, Oxalessigsäure, Brenztraubensäure u. wieder Essigsäure. — Fumar- u. Apfelsäure konnten bisher bei der unvollständigen Oxydation der Essigsäure nicht nachgewiesen werden, obwohl sie von O_2 u. Hefe erheblich langsamer als Essigsäure umgesetzt werden. Hingegen

gelang es, bei der enzymat. Oxydation von Milchsäure u. Brenztraubensäure Essigsäure u. (ersterenfalls auch) Bernsteinsäure zu erhalten (wird noch publiziert). Der Sauerstoff läßt sich bei der Dehydrierung von Essigsäure, Bernsteinsäure oder Apfelsäure mit Hefe nicht durch Methylenblau ersetzen. Da bei Ggw. des letzteren Bernsteinsäure durch Muskel glatt dehydriert wird, ist anzunehmen, daß dem Hefeenzym die Affinität zum MB fehlt. — Bzgl. der Bldg. der Citronensäure vermuten Vff., daß die Oxalessigsäure des obigen Schemas sich mit Essigsäure aldolartig kondensiert. In der Tat entsteht aus Bernsteinsäure durch Hefe keine Citronensäure. Die an sich langsame Hefeoxydation der Citronensäure kommt nur allmählich in Gang. Es konnte gezeigt werden, daß ihr eine enzymat. Abspaltung des tertiär gebundenen Carboxyls vorausgeht, bei der die Selbststeigerung der Geschwindigkeit bemerkenswert ist. Das wahrscheinliche Reaktionsprod. β-Oxyglutarsäure wird wohl sofort zu Acetondicarbonsäure dehydriert werden, so daß auch von der Citronensäure aus, die ja in der Natur weit verbreitet ist, ein Zugang zur Gruppe der Acetonkörper vorhanden ist. — Mit den neuen Befunden erscheint der Kohlehydratstoffwechsel der Hefe analog dem länger bekannten der Schimmel- u. Schleimpilze. Vff. nehmen an, daß der Synthese von Bernsteinsäure u. Citronensäure aus Kohlehydraten ein enzymat. Zuckerzerfall in A. + CO_2 oder aber in Milchsäure vorangeht. Letztere kann ja (s. oben) von Hefe in Essigsäure verwandelt werden. (Liebigs Ann. Chem. **499**. 213—28. 30/11. 1932. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) Bergmann.

[russ.] **Nikolaj Nikolajewitsch Iwanow**, Methoden der Physiologie u. Biochemie der Pflanzen. 2. Aufl. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (240 S.) Rbl. 5.—.

E_4. Tierchemie.

A. H. Wiebe, E. G. Gross und **D. Slaughter**, *Arsengehalt des breitmäuligen, schwarzen Seebarschs (Micropterus Salmoides Lacepede).* Eine Konstanz der Beziehungen zwischen As_2O_3-Geh. des W. u. der darin gehaltenen Fische ist nicht feststellbar. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 275—76. State Univ. of Iowa, Dep. of Pharmacol.) Opp.

Y. Khouvine, *Röntgenuntersuchung des Chitins von Aspergillus niger, von Psalliota campestris und von Armillaria mellea.* Röntgendiagramme der genannten Substanzen wurden mit einem Diagramm tier. Chitins (Krebsschalen) verglichen. Sie erwiesen sich als völlig ident., ebenso wie die chem. Zus. in allen 4 Fällen gleich war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 396—97. 1/8. 1932.) Skaliks.

Hans Schmalfuß und **Guido Fischer**, *Stoffe der Zahnmarkfäule (Gangrän).* I. (Nach Verss. von **Wilhelm Möring**.) In den Markresten markfauler Zähne (Gangrän) wurden *Indol*körper gefunden. In lebensstarken gesunden Zähnen fehlte Indolstoff im Zahnmark, der nur bei geschlossener Zahnmarkfäule gefunden wurde. Ursprünglich vorhandene freie oder gebundene flüchtige Base fehlte in gesunden Zähnen, war aber nachweisbar in markfaulen Zähnen. Inhalte von Fäulniskanälen können stark bas. sein. Bei frischeitriger Entzündung im Zahnfach u. Zahnmark waren die Inhalte der Wurzelkanäle oft sauer, bei Dauerentzündungen dagegen bas. Zur Prüfung auf Indol wird Fließpapier mit 0,01 ccm 1%ig. alkoh. Vanillinlsg. benetzt. 0,01 ccm rauch. HCl aufgebracht u. die feuchte Stelle mit dem Fäulnisstoff bestrichen (Hellrot—Kirschrot in Ggw. von Indol). Zur Prüfung auf freie Base wird ein Stückchen rotes Lackmuspapier mit 1 Tropfen W. auf ein Uhrglas geheftet u. getrennt davon 1 Tropfen Nessler-Lsg. aufgetragen. Das Uhrglas dient als Deckel für ein zweites, mit 1 Tropfen W. (Blindvers.) bzw. Markresten versehenes Uhrglas. Bei Ggw. flüchtiger Base trübt sich die Nessler-Lsg. u. bläut sich das Lackmuspapier. Zur Freimachung der gebundenen Base verwendet man $Mg(OH)_2$ bei Zimmertemp. Das Lackmuspapier u. die Nessler-Lsg. erfassen noch $5 \cdot 10^{-7}$ NH_3 in 0,01 ccm Lsg. (Zahnärztl. Rdsch. **41**. Nr. 28. 6 Seiten. 1932. Hamburg, Univ. Sep.) Schönfeld.

Heinrich Waelsch, *Zur Kenntnis der natürlichen Melanine.* Vf. untersucht das Chorioideapigment u. Fuscin aus Rinderaugen, ferner das Pigment zweier maligner Melanome von Menschen (aus der Leber mit primärem Sitz des Tumors im Auge). In der bisherigen Literatur (vgl. das Original) war die Reinigung gewöhnlich durch Auflösen in Alkali u. Fällen mit Säure durchgeführt worden. Doch sind die Lsgg. natürlich kolloid. Immerhin gibt die Alkalibehandlung eine grobe Trennung, da es in Alkali oder Ammoniak l. Präparate gibt — aus Metastasen primärer Hauttumoren — u. andererseits unl. Melanine — aus primären Augentumoren. — Auf der anderen Seite kann der Schwefelgeh. mit Alkali behandelter Melanine wesentlich von dem der

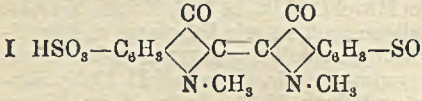
nativen Prodd. verschieden sein; ferner können sich wie in der Alkalischmelze Umwandlungen in der Richtung auf die ll. Melaninsäuren vollziehen. — Vf. hat eine schonendere Untersuchungsmethode ausgearbeitet. Nach Entfernung des Blutfarbstoffes wurden die Organe mit Pepsin-HCl verdaut, wobei allerdings die Möglichkeit gegeben ist, daß ein Fe-haltiger Komplex oder komplexgebundenes Fe abgespalten wird. Weiterhin wurde die Methode der Flotation angewandt (vgl. HEIDELBERGER, J. biol. Chemistry **53** [1922]. 34), die die Beobachtung benutzt, daß bei der Ausbildung einer Grenzfläche Toluol-W. das Pigment allein zu Boden sinkt. Nach dieser Behandlung enthält es einen unverdaulichen Eiweißrest, der nach der Entfernung von Fett durch langdauernde, salzsaure Hydrolyse abgetrennt werden könnte. Die Melanine hatten alle verschiedene Zus.; im Pferdeauge kommen mindestens 7 mg Chorioideamelanin u. 0,34 mg Fuscin vor. Das aus dem Pigment mit Salzsäure abgespaltene Eiweiß ist in auffallender Weise charakterisiert durch hohen Amid- u. Nichtamin-Stickstoff u. niedrige Monoaminsäurefraktion; außerdem enthält es viel Sauerstoff. An sich ist es trypt. nicht verdaubar, wohl aber nach der Einw. von Brom in Eg. Spuren Eisen wurden nur im Chorioideamelanin gefunden. Hingegen enthalten alle Melanine Schwefel, u. zwar reichert er sich mit Ausnahme des eben genannten Pigments bei der Hydrolyse in der „Farbgruppe" an. Die beiden Sarkommelanine hatten gleich zusammengesetzte Farbgruppen (C 56,55 u. 56,65; H 4,87 u. 4,69; N 7,78 u. 7,73; S 4,78 u. 4,83; O 26,02 u. 26,10); verschieden davon war die Zus. des Chorioideamelanins (C 58,93; H 4,54; S 8,97; N 8,1; O 26,46) u. des Fuscins (C 55,21; H 4,99; S 5,32; N 8,8; O 26,58). Vf. vermutet, daß das Mol. des Melanins aus einem farblosen Eiweiß durch partielle Umbildung zu einer Farbgruppe entsteht. Dabei sind vielleicht die cycl. Komplexe des Eiweiß (Tyrosin!) beteiligt, u. das „Resteiweiß" wäre der bei diesem Mechanismus nicht verwendbare Anteil von Aminosäuren. Möglicherweise hat hierbei der überraschend hohe S-Geh. prinzipielle Bedeutung. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 35—57. 28/11. 1932. Prag, Medizin.-chem. Inst. d. Deutschen Univ.) BERGMANN.

M. Henze, *Über das Vanadiumchromogen des Ascidienblutes.* Unter Mitarbeit von **R. Stöhr** und **R. Müller**. Die frühere Feststellung (HENZE, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **86** [1913]. 340 u. früher), daß im Blut der Ascidien, speziell Phallusia mamillata, Blutkörperchen vorhanden sind, die eine in stark saurem Milieu gelöste Vanadiumverb. enthalten, ergänzen Vff. durch eine vollständige Analyse des Vd-Komplexes bzw. des blauschwarzen Endoxydationsprod.; im Mittel C 38,96, H 4,63, N 7,46, V 10,16. Überraschend ist, daß der N-Geh. nur etwa halb so groß ist wie bei einem n. Eiweißkörper. Die Stickstoffverteilung im Chromogen wurde nach WINTERSTEINER bestimmt. (C. **1928**. II. 259): Humin-N I 5,20% des Gesamtstickstoffs, Humin-N II 13,59, Ammoniak-N 13,57, N in der Phosphorwolframsäurefällung 25,41, Amino-N im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung 11,35, Nichtaminostickstoff darin 30,77%. Der Humin-N ist sehr hoch; möglicherweise begünstigt das Vanadin Oxydationen u. Zerss. bei der Hydrolyse. Vielleicht ist aber auch das Chromogen reich an Pyrrolkörpern (hoher Nichtamino-N in dem Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung!), wofür auch die Fichtenspanrk. des Chromogens spricht. Tyrosin ist nicht vorhanden. — Das genuine Chromogen („braune Lsg.") enthält sicher Vanadin auf einer niederen Oxydationsstufe, das sich um so leichter *irreversibel* oxydiert, je mehr der Säuregeh. des Milieus vermindert wird. Die „braune Lsg." reduziert Ferrisalze, Permanganat, Chromat, ebenso Methylenblau oder Indigo. Das ist, wie Vff. zeigen, eine Eig. der zweiwertigen Stufe des Vanadins, das dabei dreiwertig wird. Also ist auch im untersuchten Chromogen das Vanadin zweiwertig; bei der Titration mit Indigo oder Methylenblau wird nur die dreiwertige Stufe erreicht; erst beim Stehen der austitrierten Lsg. tritt allmählich die Endoxydation ein. — Das Vanadiumchromogen ist sicher kein Analogon des Hämoglobins oder Hämocyanins, sondern hat nur die Eigg. eines starken Reduktionssystems; ein H-Donator im üblichen Sinne kann es nicht sein, weil das Reduktionspotential, das zur Wiederherst. der zweiwertigen Stufe nötig wäre, biolog. unmöglich ist. Außerdem hat die Natur durch das saure Medium die optimalen Bedingungen für eine Stabilität der zweiwertigen Stufe geschaffen. Vff. stellen die Annahme zur Diskussion, daß das Vanadiumchromogen — evtl. unter Ausnutzung von Lichtenergie — wie die Chloroplasten die Umwandlung von Kohlensäure zu Kohlehydrat bewirkt, das bei den Ascidien bekanntlich als einzigen Tieren in Form von Cellulose (Tunicin) auftritt. Als Argument hierfür wird angeführt, daß bei Phallusia im Gegensatz zur Norm der CO_2-Geh. des Blutes bedeutend unter dem des umgebenden W. liegt; es

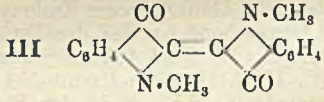
muß also CO_2 vom Blut oder Organismus verbraucht werden. Gaswechselverss. sprechen vielleicht auch dafür, doch sind die Resultate noch unsicher. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 125—35. 6/12. 1932. Innsbruck, Medizin.-chem. Inst. d. Univ., u. Neapel, Zoolog. Station.) Bergmann.

William James Griffiths, *Die Isolierung eines Pigments mit direkter van den Bergh-Reaktion aus Galle.* Von Griffiths u. Kaye (C. **1933**. I. 628) war gezeigt worden, daß für die „indirekte" (d. h. in Ggw. von A. positive) van den Berghsche Rk. (mit Diazobenzol-p-sulfosäure) im Blutserum bei Gelbsucht das Bilirubin verantwortlich ist, während der Träger der „direkten" (schon in wss. Lsg. positiven) Rk. noch unbekannt ist; weder die Annahme, daß es ein intramolekular umgelagertes Bilirubin ist, noch die, daß es ein Salz oder Deriv. des letzteren darstellt, erscheint begründet. Aus getrockneter Galle aus menschlichen Gallenblasen konnte Vf. nach Entfernung des Bilirubins durch Extraktion mit Chlf. das direkt reagierende Pigment isolieren, indem das in Chlf. unl. Prod. in schwachem Alkali gel. u. mit Aceton ausgefällt wurde. Das Pigment blieb am Nd. adsorbiert u. konnte nach dem Trocknen mit 80%ig. Aceton eluiert werden. Der Acetonrückstand konnte in W. gel. u. mit Säuren ausgefällt werden. Das Pigment ist ein amorphes, grünliches Pulver, das sich in A. zu einer grüngelben, bald dunkel werdenden Fl. löst. Die Löslichkeit in A. war nicht immer vollständig, ebenso war die Löslichkeit in Chlf. manchmal gering, manchmal beträchtlich. Der in A. l. Teil des Präparats ist in Chlf. unl.; auf dem Wege über die alkoh. Lsg. ist also eine gewisse Reinigung möglich. Das Pigment enthält keinen Phosphor, gibt bei der Zinkstaubdest. Pyrrol u. verliert seine Befähigung zu direkter van den Bergh-Rk. beim Stehen an Luft u. Licht. An drei Präparaten (F. 145—150°, 142—150°, 145—150°) wurde die Formel zu $C_{32}H_{50}O_{11}N_2$ gefunden. Das einzige Pigment mit nur 2 N-Atomen, das bisher bekannt ist, ist die Bilirubinsäure von Fischer u. Röse (Ber. dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 1579). Das Pigment wird Cholebilirubin genannt. (Biochemical J. **26**. 1155—63. 1932. London, Medical Univ., St. Thomas's Hospital.) Bergmann.

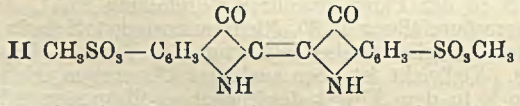
G. Rastelli, *Über die Konstitution von Indigogrün.* Das von Benedicenti aus Menschenharn isolierte Indigogrün ist, im Gegensatz zu Indigoblau, in den gebräuchlichsten organ. Lösungsmm. l. Zur Best. der Konstitution wurde Indigotin mit Dimethylsulfat methyliert. Rk.-Prod. mit Chlf. ausziehen, aus letzterem verblieb eine tiefblaue Verb., l. in den üblichen organ. Solventien, wl. in PAe. u. W. Die neue Verb. enthielt 14,42% Schwefel u. entspricht den Formeln I oder II, wahrscheinlich jedoch



I



III



II

II, da sie keinen Säurecharakter hat. Auf keinen Fall ist das erhaltene Methylierungsprod. des Indigotins ident. mit dem Indigogrün. Zur Aufklärung der Konst. führte jedoch das Verh. des gewöhnlichen Indigos, der in Ggw. von KOH in Amylalkohol suspendiert wurde. Bei vorsichtigem Erwärmen bildet sich eine klare Lsg. von smaragdgrüner Farbe, die der des Indigogrüns ähnlich ist. Schütteln mit W. oder Zusatz eines Methylierungsmittels liefert wieder das Ausgangsprod. Es handelt sich bei dieser Erscheinung um die Anwandlung des in Amylalkohol unl. Indigos in ein sehr wenig stabiles, grünes, nicht methyliertes u. l. Prod. Da somit die grüne Färbung nicht durch eine Alkylierung am N allein bedingt sein muß, so kommt für das Indigogrün (=N—N-Dimethylindigotin) nur eine Strukturverschiedenheit in Frage u. zwar eine Stereoisomerie. Vf. gibt dem Indigogrün die Formel III, welche allen chem. u. physikal. Eigg. gerecht wird. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **40**. 482—86. 1931. Genua.) Grim.

E_6. Tierphysiologie.

Walter Büngeler, *Über energetische Grundlagen endokriner Wirkungen.* Es wird hervorgehoben, daß die Problemstellung u. die Methodik zur Frage „der energet. Grundlagen hormonaler Wachstumserscheinungen" zuerst von Büngeler u. Erhardt (vgl. C. **1931**. I. 2692) bearbeitet worden sind, so daß die Ergebnisse von Reiss, Druckrey u. Fischl (vgl. C. **1932**. I. 2598) nur als Bestätigung dieser bereits früher

vorliegenden Resultate betrachtet werden können. (Endokrinologie **11**. 429—33. Dez. 1932. Frankfurt a. M., Univ., Senckenberg. Pathol. Inst.) Wadehn.

L. Riccitelli, *Über das Bestehen einer hormonalen Funktion der Prostata.* (Zusammenfassung der Ergebnisse klin. u. experimenteller Forschungen.) Es werden die Ergebnisse von Unterss. über die Einw. von Prostataextrakt auf Kaulquappen (Beschleunigung der Metamorphose), Kaninchen (Kachexie, Haarausfall), Kücken (Umwandlung des Gefieders), Pflanzen (frühere Keimung, Verlangsamung des Wachstums) kurz wiedergegeben, aus denen ebenso wie aus dem Ausfall der Enzymrk. beim Manne die inkretorische Tätigkeit der Prostata hervorgeht. (Endokrinologie **12**. 23—24. Jan. 1933. Perugia, Univ., Inst. f. spezielle Pathol.) Wadehn.

Willard M. Allen, *Zur Physiologie des Corpus luteum.* VIII. *Über den Gegensatz von Östrin und Corpus luteum in bezug auf ihre Wirkungen auf das reife Kaninchen.* (Vgl. C. **1930**. II. 2793.) Die Injektion von 3 Kaninchenheiten Progestin bleibt auf den Uterus des kastrierten Kaninchens ohne Einw., wenn zugleich 675 Ratteneinheiten Östrin injiziert werden. Die prägravide Umwandlung tritt in diesem Fall also nicht ein. — Werden während der ersten 5 Tage nach der Kopulation im ganzen 1000 Einheiten Östrin gespritzt, so wird die prägravide Umwandlung der Uterusschleimhaut verhindert, es entwickeln sich aber anscheinend n. Gelbkörper im Ovar. Wird dieselbe Dosis vom 5. bis 10. Tag nach der Kopulation injiziert, so kommt es zu ausgedehnten nekrot. Erscheinungen im Endometrium, zur Abartung der sich entwickelnden Plazenten u. zum Tod der Föten. Die Corpus luteum-Körper waren histolog. normal. (Amer. J. Physiol. **100**. 650—63. 1932. Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Anatomy.) Wadehn.

Francis A. Ford und **Selma C. Mueller**, *Untersuchung über das östruserregende Hormon im zirkulierenden Blut der normalen Frau.* Die Ergebnisse mit dem von R. T. Frank vorgeschlagenen Test waren wenig befriedigend; sie haben auch diagnost. u. prognost. nur zweifelhaften Wert. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. **24**. 329—33. Sept. 1932. Mayo Clinic; Section on Therapeutic Radiol.) Wadehn.

George Van S. Smith und **O. Watkins Smith**, *Die Östrinausscheidung bei der Frau.* Frauen mit verschiedenen Störungen im Menstruationszyklus erhielten 200—300 Ratteneinheiten *Progynon* peroral. Die Östrinausscheidung im Harn wurde untersucht. Es konnte nur dann im Harn Östrin nachgewiesen werden, wenn der Organismus dem Einfluß des Gelbkörpers unterstand. Es ist möglich, durch Feststellung der Östrinausscheidung im Harn, sich ein Bild über die Funktion des Gelbkörpers zu machen. Bei kompletter Amenorrhoe findet überhaupt keine Östrinausscheidung statt, da im Ovar ein Gelbkörper nicht gebildet wird. (Amer. J. Physiol. **100**. 553—58. 1932. Brookline, Free Hosp. for Women, Fearing Res. Labor.) Wadehn.

Bernhard Zondek, *Über die Ausscheidung von Prolan im Harn alter Frauen.* Entgegen den Befunden von Oesterreicher (vgl. C. **1932**. II. 3265) war im Harn von alten Frauen (50—95 Jahre) nur in 15% der untersuchten Fälle Prolan nachzuweisen. (Klin. Wschr. **11**. 1839. 29/10. 1932. Berlin-Spandau. Städt. Krankenh., Geburtshilfl. Gynäkol. Abt.) Wadehn.

Casimir Funk und **Peter Zefirow**, *Die Darstellung von gonadotropen Hormonen aus normalem Harn und aus Schwangerenharn.* Zum Harn wird pro l. 30 g in A. gel. Benzoesäure in kleinen Anteilen unter Schütteln gegeben; am nächsten Tag wird der Nd. abgetrennt, mit A. u. Ä. gewaschen u. wiederholt mit W. ausgezogen. Die entstehende Hormonlsg. wird in nicht näher beschriebenen Weise durch Fraktionierung mit A. verschiedener Konz. gereinigt; schließlich wird unter vermindertem Druck vorsichtig eingeengt. Die reinste Fraktion wurde beim Eindampfen aus einer A.-Lsg. von 40% A. gewonnen, bei mikroskop. Betrachtung erschien sie semikrystallin. 40 γ in 5 Tagen verabfolgt, verursacht bei jungen Ratten eine Gewichtssteigerung der Samenblasen um das 3 fache, der Uteri um das Doppelte. Die Ausbeute betrug 3 mg pro l Schwangerenharn. — Der gonadotrope Wirkstoff ist ein farbloses Pulver, das seine Aktivität fast unverändert über 1 Jahr lang behält. Es ist teilweise l. in 40% ig. A. u. prakt. unl. in 60% A.; es ist nicht durch Pikrinsäure fällbar. Im mit $CHCl_3$ konservierten Harn hält sich das Hormon jahrelang. — Diese Fällung mit Benzoesäure läßt sich auch sehr gut bei der Schwangerschaftsdiagnose verwenden u. zur Feststellung von gonadotropem Hormon im Harn n. Personen. — Gemeinsame Injektion des gonadotropen Hormons + Andronin (männliches Hormon) hatte bei Kapaunen geringeren Effekt als Injektion von Andronin allein. (Biochemical J. **26**. 619—21. 1932. Rueil Malmaison, Casa Biochemica.) Wadehn.

Artur Lejwa, *Über die Darstellung von Keimdrüsenreifungshormon aus Schwangerenharn in krystallisierter Form.* I. Der Schwangerenharn wird mit Essigsäure angesäuert, filtriert u. auf 1 l mit 40 g Ammonsulfat versetzt. Der entstehende Nd. wird in W. aufgenommen, das Filtrat mit Essigsäure auf p_H = 3,5—4 gebracht u. mit Permutit 2 Stdn. geschüttelt. Der Permutit wird abgetrennt, gewaschen u. mit 0,125%ig. Ammoniak eluiert, wobei das Hormon in Lsg. geht. Die wss. Hormonlsg. wird dann in nicht näher beschriebener Weise mit A. verschiedener Konz. fraktioniert gefällt. „Um weitere Begleitstoffe von der wirksamen Substanz abzutrennen, wird das Filtrat mit Aceton versetzt. Der gebildete weiße Nd. wird in 50%ig. A. gel. u. dann durch Aceton wieder gefällt. Zur Gewinnung des Hormons in krystallisierter Form wird das Filtrat mit Essigester extrahiert u. aus wss. alkoh. Lsg. bei 0° krystallisiert." Das Krystallisat erzeugt, in einer Menge von 0,001 mg in die infantile Maus injiziert, Reifung u. Luteinisierung der Follikel in den Ovarien. Da bereits 1 γ viele Follikel luteinisiert, so liegt — nach der Zondekschen Definition der Einheit — 1 Einheit erheblich unter 1 γ Krystallisat. (Biochem. Z. **256**. 236—38. 7/12. 1932. Warschau, Staatl. Hygien. Inst., Biochem. Abt.) Wadehn.

R. Yorke Herren und **H. O. Haterius**, *Über den Mechanismus der Einwirkung bestimmter Ovarhormone auf das Zentralnervensystem.* Im Östrus ist der Achillesreflex zeitlich verändert. Durch Durchschneidung des Sympathikus in verschiedener Höhe u. durch Beobachtung des nun eintretenden Reflexes wird festgestellt, daß wahrscheinlich die Wrkg. der Ovarialhormone auf die höheren Zentren nicht direkt, sondern unter Vermittlung der sympath. Verbb. zustande kommt. (Amer. J. Physiol. **100**. 533—36. 1932. State Univ. of Iowa, Psychopathic Hosp. u. New York Univ., Washington Square Coll.) Wadehn.

Samuel R. M. Reynolds, *Über die Wirkung der ovarstimulierenden Substanz aus Schwangerenharn auf die Motilität des Uterus beim nicht anästhetisierten Kaninchen.* Zwei bis fünf Stdn. vor der Ovulation sinkt die Motilität des Uterus beim Kaninchen bis zur völligen Bewegungslosigkeit. Es gelingt durch Injektion von ovarstimulierendem Hormon (Parke, Davis) in einer Dosis, die eine Ovulation noch nicht erzwingt, sondern nur die Vergrößerung der Follikel bewirkt, die Motilität des Uterus zu vermindern. Größere Dosen, die Ovulation erzeugen, führen zur völligen Ruhestellung des Uterus. Mit ähnlichen Dosen gelingt es auch bei kastrierten Kaninchen, deren Uterus durch Theelin in Motilität versetzt wurde, den Uterus zum Stillstand zu bringen. Jedoch scheint das Ovar den Hormoneffekt zu unterstützen. (Amer. J. Physiol. **100**. 545—52. 1932. Baltimore, Carnegie Inst. of Washington, Dep. of Embryology.) Wadehn.

Bruce Webster, *Über die Therapie mit Follikelhormon bei Ovarialinsuffizienz und in der Menopause.* Günstige Erfahrungen mit der Behandlung von Amenorrhoe u. Beschwerden der Menopause mit Follikelhormon. Das Hormon wurde in Form von Vaginalpessaren zugeführt. (Amer. J. med. Sci. **184**. 822—30. Dez. 1932. New York, Cornell Univ. Med. Coll.) Wadehn.

M. Reiss, R. Pick und **K. A. Winter**, *Unterschiede in der Wirkung des Hypophysenvorderlappen-Sexualhormons aus Drüse und Harn.* Die Injektion großer Dosen von aus Schwangerenharn gewonnenem Vorderlappensexualhormon (7 Tage täglich 50 M.E.) hatte auf das Kammwachstum junger weißer Leghornhähne keine Einw. Dagegen brachte die Einspritzung einer Emulsion von 200 mg frischer Prähypophyse bereits eine fehlerfreie Steigerung des Kammwachstums innerhalb von 6 Tagen u. die Injektion von täglich 500 mg Prähypophyse einen sehr kräftigen Effekt (Steigerungen um 40 bis 90%). Auf Grund dieser Befunde ist die Identität der beiden aus Harn u. aus Prähypophyse gewonnenen Wirkstoffe unwahrscheinlich. Die Hoden der mit Prähypophyse behandelten Hähne waren zum Teil auf das 10-fache der Kontrollen gewachsen; in allen Hodenkanälchen fand sich bei der histolog. Unters. regste Spermiogenese, die Zwischenzellen waren nur in äußerst geringer Zahl vorhanden. Harnhormon gab diese Effekte nicht. (Endokrinologie **12**. 18—22. Jan. 1933. Prag, Deutsche Univ., Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie.) Wadehn.

Walter J. Siebert und **Eric W. Thurston**, *Über die Wirkung von Kombinationen von Kaliumjodid mit Säureextrakten der Prähypophyse, mit Armours Vorderlappenpräparat und mit Schilddrüsensubstanz auf den Grundumsatz von Meerschweinchen.* Säureextrakte aus der Rinderprähypophyse bewirken beim Meerschweinchen eine deutliche Steigerung des Stoffwechsels, erhebliche Gewichtsabnahme u. histolog. Veränderungen in der Schilddrüse. Wird mit dem Säureextrakt auch KJ gegeben, so werden die Steigerung des Stoffwechsels u. der Gewichtsverlust weitgehend unter-

bunden. — Schilddrüsensubstanz u. Armours Vorderlappenpräparat verursachen ebenfalls eine Steigerung des Stoffwechsels u. Gewichtsabnahme beim Meerschweinchen; die Kombination mit KJ führt hierbei aber zu keiner Verminderung, sondern — besonders bei Armours Vorderlappenpräparat — zu einer Verstärkung der Wrkg. — Zwischen der Wrkg. auf den Grundumsatz von Säureextrakt u. KJ u. den histolog. Veränderungen in der Schilddrüse bestehen enge Beziehungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **46**. 293—301. Nov. 1932. St. Louis, Washington Univ. School of Med., Dep. of Pathol.) Wad.

S. W. Britton und **H. Silvette**, *Über die anscheinend überragend wichtige Funktion der Nebenniere.* Unter Mitarbeit von **C. W. Dawson**. (Vgl. C. **1932**. II. 3265.) Die experimentellen Grundlagen für die Ansicht, daß die Nebennierenrinde eine äußerst wichtige Rolle im Kohlehydratstoffwechsel spielt, werden ausführlich mitgeteilt. Die schweren Störungen des Kohlehydratstoffwechsels treten nach Zerstörung des Nebennieren*markes* nicht ein. (Amer. J. Physiol. **100**. 701—13. 1932. Univ. of Virginia, Med. School., Physiol. Lab.) Wadehn.

Theodore Koppanyi und **Arno B. Luckhardt**, *Untersuchungen über die hämodynamische Wirkung von subcutan injiziertem Adrenalin.* II. *Experimenteller Beweis der über die Adrenalinwirkung gegebenen Interpretationen.* Adrenalin wird nach subcutaner Injektion wegen der lokalen Vasokonstriktion nur langsam resorbiert. Wird durch Massage der Injektionsstelle die Resorption beschleunigt, so steigt der Blutdruck rasch u. kurz an. Ephedrin wird spontan aus dem subcutanen Gewebe resorbiert, der Blutdruckanstieg ist langsam u. anhaltend. Nach kurz wiederholten intravenösen Adrenalininjektionen u. nach Splanchnicusreizung vermindert sich der Adrenalineffekt immer mehr, Ä. vermindert die pressor. Wrkg. des Adrenalins u. zwar zum Teil durch Depression der sympath. Endungen im Splanchnicusgebiet. Ephedrin hat zuerst eine verstärkende, dann eine hemmende Wrkg. gegen Adrenalin u. Pituitrin. Eine große Dose Ephedrin verhindert die pressor. Wrkg. einer folgenden Adrenalininjektion oder verkehrt sie in eine blutdrucksenkende Wrkg. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **40**. 344—56. 1931.) Wadehn.

Perry C. Baird jr. und **Fuller Albright**, *Über die Behandlung von Addisonscher Krankheit mit Cortin (Hartmann). Bericht über vier Fälle.* Cortin erwies sich von höchstem Wert in Fällen von Addisonscher Krankheit, die in moribunder Verfassung zur Behandlung kamen; klin. Besserung wurde weiter erreicht durch das Verschwinden von Übelkeit u. Erbrechen, Wiederherst. des Appetits, Erhöhung der Muskelkraft. Der Einfluß der Cortinbehandlung auf eine große Reihe von Substanzen in Blut u. Harn, auf den Grundstoffwechsel u. den elektrokardiograph. Befund wurde laufend untersucht, ohne daß irgendeine der ermittelten Zahlenreihen ein gutes Bild von den im Laufe der Behandlung eintretenden Veränderungen des Krankheitsbildes erbrachten. (Arch. internal Med. **50**. 394—408. Sept. 1932. Boston; Massachusetts General Hosp.) Wadehn.

K. Mizutani, *Über den Einfluß der Cyankalivergiftung auf die Gewebsatmung, insbesondere über den Einfluß verschiedener Hormone auf die Cyankaliwirkung.* I. Mitt. *Über den Einfluß des Insulins, der Schilddrüsensubstanz und des Adrenalins auf die Cyankaliwirkung.* Die subcutane Injektion von KCN-Lsg. (täglich 0,8 mg pro 100 g Körpergewicht, 10 Tage lang) vermehrt bei der Ratte den O_2-Verbrauch im Herzmuskel, vermindert den O_2-Verbrauch in Leber, Niere, Skelettmuskel, Schilddrüse u. Milz. Bei der gleichzeitigen Injektion von Insulin wird die Störung der Gewebsatmung gehemmt, durch Injektion von Schilddrüsenextrakt oder Adrenalin zusammen mit der KCN-Lsg. wird die Störung verstärkt, ausgenommen bei der Leber unter der Schilddrüseneinw. (Folia endocrinol. japon. **8**. 35—36. 20/10. 1932. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) Wadehn.

K. Mizutani, *Über den Einfluß der Cyankalivergiftung auf die Gewebsatmung, insbesondere über den Einfluß verschiedener Hormone auf die Cyankaliwirkung.* II Mitt. *Über den Einfluß der Geschlechtsdrüsen auf die Cyankaliwirkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Injektion von Hodenextrakt zugleich mit der KCN-Lsg. verstärkt die durch die KCN-Verabfolgung verursachte Störung in allen Organen. Injektion von Extrakt aus interstitiellem Gewebe beeinflußt bei weiblichen Ratten die KCN-Störung in Niere u. Milz nicht, verstärkt sie aber in den anderen Organen; Injektion von Corpus luteum-Extrakt hemmt die KCN-Störung in allen Organen. (Folia endocrinol. japon. **8**. 36—37. 20/10. 1932. Kyoto, Univ. I. med. Klin.) Wadehn.

M. Mitani, *Über die durch Einverleibung von Darmeiweißfäulnisprodukten erzeugte Lipämie und den Einfluß verschiedener Hormone darauf.* I. Mitt. *Über den Einfluß*

der Schilddrüse. Nach Gaben von Tyramin, Indol, Phenol, Na-Benzoat u. Histamin steigt der Fett- u. Lipoidgeh. u. besonders der Cholesteringeh. des Blutes. Wird auch Schilddrüsenpulver gegeben, so wird die Vermehrung der Fette u. Lipoide gehemmt. Beim schilddrüsenlosen Tier bewirkt die Verabfolgung der genannten pharmakolog. Wirkstoffe eine Vermehrung der Gesamtfettsäure, aber keine Lipoidvermehrung. (Folia endocrinol. japon. **8**. 47—48. 20/12. 1932. Kyoto, Univ. I. med. Klin.) Wadehn.

M. Mitani, *Über die durch Einverleibung von Darmeiweißfäulnisprodukten erzeugte Lipämie und den Einfluß verschiedener Hormone darauf.* II. Mitt. *Über den Einfluß des Adrenalins.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von 1,5—1,2 ccm einer 0,1%ig. Adrenalinlsg. ist beim Kaninchen nach $1^1/_2$ Stdn. Fett- u. Lipoidgeh. des Blutes vermehrt, nach 6 Stdn. vermindert. Die durch Tyramin verursachte Lipämie wird durch einmalige Adrenalininjektion verstärkt. — Wird Adrenalin mehrere Tage hintereinander gespritzt, so vermindern sich Fett- u. Lipoidgeh. des Blutes; fortgesetzte Adrenalininjektionen hemmen die Lipämie nach Tyramin u. Indol. (Folia endocrinol. japon. **8**. 48—49. 20/12. 1932. Kyoto, Univ. I. med. Klin.) Wadehn.

N. Nakatsugawa, *Über die Einflüsse der verschiedenen Hormone auf die Wasserstoffionenkonzentration des Blutplasma.* I. Mitt. *Über den Einfluß der Schilddrüse und des Insulins.* Schilddrüsenfütterung (0,1 g Schilddrüsenpulver pro Tag u. Kaninchen) führt zu einer Abnahme des p_H im Blut, die mit der Fütterung von Tag zu Tag beschleunigt wird (Acidose); Thyreoidektomie führt zu leichtem Anstieg des p_H im Blut (Alkalose). Einmalige Insulininjektion bewirkte 2 Stdn. nach der Injektion eine Abnahme des p_H (acidot. Phase); nach 6 Stdn. ist der Normalwert wieder erreicht, es folgt eine mehr oder weniger ausgesprochen alkalot. Phase. Wird mit dem Insulin auch Traubenzucker intravenös gegeben (1 g Glucose auf 1 klin. Einheit), so fällt die acidot. Phase fort, im weiteren Verlauf erscheint dann aber die alkalot. Phase. Bei Injektion größerer Dosen Insulin (5 klin. Einheiten) kommt es rasch zu starker Acidose. Wiederholte Insulininjektionen ($^1/_3$ klin. Einheit pro kg, 1—2 Wochen lang) hatten eine Zunahme des p_H-Wertes zur Folge. (Folia endocrinol. japon. **8**. 39—40. 20/10. 1932. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) Wadehn.

Gaudenz Monsch, *Das Aschebild der normalen und der kropfigen Schilddrüse, zugleich ein Beitrag zur Deutung von Aschebildern.* (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **90**. 479—96. 1/12. 1932. Basel, Univ., Pathol. Anat. Anstalt.) Wadehn.

Gustaf Myhrman, *Untersuchungen über den Einfluß des Thyroxins auf die Oxydation in den Geweben.* (Acta med. scand. **79**. 323—30. 30/12. 1932. Stockholm, Serafimerlazarettet, I. Med. Klin. — C. **1933**. I. 627.) Wadehn.

Willard Owen Thompson, **Lawrence L. McLellan**, **Phebe K. Thompson** und **Lois F. N. Dickie**, *Über die Ausnutzung von Thyroxin und von getrockneter Schilddrüse beim Menschen. Die Beziehung zwischen dem Jod in der getrockneten Schilddrüse und im Thyroxin.* Bei zwei Personen mit Myxödem wurden die Menge Thyroxin u. die Menge Schilddrüsenpulver bestimmt, die bei täglicher Gabe notwendig waren, um den Grundumsatz zur Norm zu steigern. Um diese Grundumsatzsteigerung zu erreichen, waren 0,3—0,35 mg Thyroxin Squibb oder 1,25—1,5 grain Schilddrüsenpulver Wilson erforderlich. Der J-Betrag ist in beiden Fällen prakt. der gleiche. Dieser auffällige Befund wird dahin erklärt, daß das gesamte J der getrockneten Schilddrüse in einer Bindung sich befindet, die es physiolog. dem Thyroxin äquivalent macht. — Bei mangelnder Schilddrüsensekretion ist der Anstieg des Stoffwechsels nach Thyroxin annähernd der verabfolgten Dosis entsprechend. Die einmalige intravenöse Injektion von 10 mg Thyroxin ruft bei Myxödem dieselbe Anzahl von Pluskalorien hervor, wie dieselbe Dosis, wenn sie täglich in 0,3 mg Anteilen gespritzt wird. — Die im Körper außerhalb der Schilddrüse sich befindende Menge Thyroxin dürfte etwa 10 mg Thyroxin Squibb physiolog. entsprechen. (J. clin. Invest. **12**. 235—46. Jan. 1933. Chicago. Rush Med. Coll., Dep. of Med. and the Presbyterian Coll.) Wadehn.

O. Zimmermann, *Über den Einfluß des Dijodtyrosins auf Hyperthyreosen.* Es wird über sehr gute Erfolge mit peroralen Gaben von Dijodtyrosin bei Hyperthyreosen berichtet. Der Grundumsatz sinkt innerhalb 2—3 Wochen um 30—70%. Es pflegt dann eine erneute Steigerung des Umsatzes trotz des anhaltenden guten Allgemeinbefindens einzutreten; nach Einschiebung einer Ruhepause, in der das Präparat nicht gegeben wird, wirkt die erneute Verabfolgung des Dijodtyrosins wieder senkend auf den Grundumsatz. Ausgezeichnete Vorbereitung für die Operation wird erzielt. Der Effekt ist keine J-Wrkg.; Dijodtyrosin wirkt viel stärker als Lugolsche Lsg. (Med. Klinik **29**. 82—85. 13/1. 1933. Wien, Univ. II. Med. Klin.) Wadehn.

Georg Peritz, *Über das Nebenschilddrüsenhormon und über die Frage seines Vorkommens in anderen Organen.* Nach der Injektion von Nebenschilddrüsenextrakt kommt es beim Hunde erst zu einer Senkung des Ca, dann zu einer Steigerung des Ca im Serum u. gelegentlich nochmals zu einer Senkung. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß im Nebenschilddrüsenextrakt eine Ca-steigernde u. Ca-senkende Substanz nebeneinander vorkommen. Es gelang in nicht angegebener Weise beide Faktoren voneinander zu trennen. Die Fraktion, die den Ca-Spiegel senkt, gibt die Paulysche Diazork. Mit Histamin ist aber dieser Wirkstoff nicht ident., im Gegenteil, er hebt die Wrkg. des Histamins auf den Darm auf, so daß ein Antagonismus zum Histamin besteht. Der Ca-steigernde Faktor kann durch mehrfaches Umfällen ganz vom Ca-senkenden Wirkstoff befreit werden u. bildet einen kolloiden Körper; er gibt die Paulysche Rk. nicht. — In der Plazenta kommen beide den Ca-Geh. beeinflussende Wirkstoffe vor. Der aus der Plazenta gewonnene Ca-steigernde Faktor wirkt in gleicher Weise gefäßerweiternd wie das Ca-steigernde Nebenschilddrüsenhormon, er wirkt wie dieses stark hyperäm. auf die inneren Organe u. setzt beim Menschen die Gefäßspannung herab. Er hat biolog. u. klin. die gleichen Eigg. wie das aus der Nebenschilddrüse gewonnene Hormon. In allen übrigen Organen ließen sich Ca-steigernde Substanzen nicht auffinden. (Dtsch. med. Wschr. **58**. 1354—56. 1932. Berlin.) Wadehn.

F. A. Mc Junkin, W. R. Tweedy und **H. C. Breuhaus**, *Über das Nebenschilddrüsenhormon; seine regulatorische Wirkung auf die Nebenschilddrüsen und sein toxischer Effekt auf das Gewebe bei der Ratte.* Die Injektion von Nebenschilddrüsenhormon verhindert das Auftreten von Mitosen in der Nebenschilddrüse; diese Hemmung wird bereits durch Hormondosen erreicht, die auf den Ca-Spiegel noch keinen Einfluß haben. Es gelang, Nebenschilddrüsenhormon reversibel zu inaktivieren; derartiges inaktiviertes Hormon ist auf das Ca im Serum ohne Einw., hemmt aber die Mitosenbldg. — Die durch hohe Hormongaben im Gewebe gesetzten Schädigungen (Nekrosen) sind primär, d. h. sie sind nicht die Folge von Gefäßstörungen. Die direkte Injektion von Nebenschilddrüsenhormon in Organe, z. B. die Niere, führt zu Nekrosen, die denen gleichen, die nach Einführung des Hormons in den Blutstrom eintreten. Derartige Nekrosen treten auch nach intraperitonealer Injektion von Ca-Glukonat auf. Metastat. Verkalkungen sind bei der Ratte nach Parathormon nicht zu beobachten. (Arch. Pathology **14**. 649—59. Nov. 1932. Chicago, Loyola Univ. School of Med., Depp. of Pathol. and Biochem.) Wad.

Heinz Küstner und **Walther Eissner**, *Über den Einfluß von ultraviolettem Licht auf die physiologische Wirksamkeit des Insulins.* Die am Kaninchen angestellten Verss. gaben kein einheitliches Bild. In manchen Fällen erzeugte *bestrahlte Insulin*lsg. nach 24 Stdn. noch die gleiche mäßige Erniedrigung des Blutzuckers, wie unmittelbar nach der Bestrahlung, in anderen hatte sich die Wrkg. nach 24 Stdn. fast verdoppelt. (Klin. Wschr. **11**. 1668—69. 1/10. 1932. Leipzig, Univ.-Frauenklinik.) Frank.

Ernest L. Scott und **Louis B. Dotti**, *Insulindosierung und Blutzuckerschwankungen.* Im Zusammenhang mit der Verfolgung von Blutzuckerschwankungen nach kleinen Insulingaben wird eine Reihe von Erfahrungen über die Auswertung von Insulin am Kaninchen ausführlich mitgeteilt. Innerhalb einer erheblichen Dosisbreite ($^1/_{16}$ Einheit pro kg Körpergewicht bis $^1/_2$ Einheit pro kg) ist 30 Minuten nach der Injektion die relative Blutzuckersenkung proportional dem Logarithmus der verabfolgten Insulindosis. Die Ernährungsart war auf diese relative Blutzuckersenkung ohne Einfluß; ebenso wird bei der vorgeschlagenen Auswertungsweise der Einfluß des Körpergewichtes, der bei der Best. der absoluten Blutzuckersenkung erheblich ist, ausgeschaltet. Die Insulinauswertung erfolgte am selben Tier nur einmal in der Woche. (Arch. internal Med. **50**. 511—37. Okt. 1932. Columbia Univ. Dep. of Physiol.) Wad.

T. Fukui, *Über den Einfluß des Insulins und der Schilddrüse auf den Milchsäuregehalt des Blutes nach Injektion von Natrium lacticum.* Erhalten Kaninchen außer dem Na-Lactat noch Insulin oder Insulin + Traubenzucker injiziert, so ist der Anstieg der Milchsäure im Blut geringer als mit Na-Lactat allein. Die Fütterung mit Schilddrüsensubstanz erhöht den Anstieg der Milchsäure nach Na-Lactat. Die Injektion von Insulin hemmt auch in diesem Fall den Anstieg der Milchsäure. (Folia endocrinol. japon. **8**. 50. 20/12. 1932. Kyoto, Univ. I. med. Klin.) Wadehn.

Roger S. Morris, Leon Schiff, John H. Foulger, Murray L. Rich und **James E. Sherman**, *Untersuchungen über das blutbildende Hormon (Addisin) bei der perniziösen Anämie.* Wird im Vakuum stark eingeengter Magensaft von Schwein oder Mensch Personen intramuskulär injiziert, die an perniziöser Anämie leiden, so bessert sich

das Blutbild in auffallender Weise. Es kommt zu einer starken Vermehrung der Reticulocyten, zur Reifung der roten Blutzellen; die Zahl der Blutplättchen u. Leukocyten kehrt zur Norm zurück. Besonders bemerkenswert ist, daß diese Besserung nach einer einzigen Injektion (4 ccm aus 3 l Magensaft vom Schwein) über viele Wochen anhält. Die Art der Herst. des Injektionspräparates ist nicht näher beschrieben. Der für den therapeut. Effekt verantwortliche Wirkstoff ist das *Addisin*. Er ist dialysabel durch Kollodium u. wird durch Kochen zerstört; er ist widerstandsfähig gegenüber chem. Behandlung, die Enzyme zerstört. — Addisin ist im Magensaft von gesunden Menschen vorhanden, ebenso bei Carnivoren u. Herbivoren, es fehlt bei Perniziösen; Addisin wird als das Hormon angesprochen, das den n. Blutzustand aufrecht erhält. (Brit. med. J. **1932**. II. 1050—51. 10/12. Cincinnati, Univ. of Cincinnati, Dep. of Int. Med. u. Cincinnati General Hosp., Med. Clin.) Wadehn.

K. Felix und **A. v. Putzer-Reybegg**, *Isolierung einer neuen, auf den Kreislauf wirkenden Substanz aus Organextrakten.* (Vgl. Lange, C. **1932**. I. 1802.) Aus der Argininfraktion des Gekrösecextraktes ließ sich der neue Wirkstoff ($C_4H_{12}N_6$) als gut krystallisiertes Flavianat isolieren; das *Flavianat* (F. 226—227°, Zers. 230°, unkorr.) hat die Summenformel $C_4H_{12}N_6(C_{10}H_6N_2SO_6)_2$; 2,5 γ senkten bei Katze u. Kaninchen den Blutdruck sehr deutlich; *Pikrat* (F. 196—197°) u. *Chloraurat* (F. 204°) krystallisierten ebenfalls gut. — Der neue Wirkstoff gibt negative Diazork., dagegen positive Sakoguchi-Rk. (Klin. Wschr. **11**. 1838—39. 29/10. 1932. München, Univ., Labor. II. Med. Klin.) Wadehn.

Fritz Kögl, *Auxin, ein pflanzlicher Wuchsstoff.* Übersicht. (Umschau Wiss. Techn. **36**. 785—88. 1/10. 1932.) Wadehn.

Kenneth V. Thimann und **James Bonner**, *Untersuchungen über das Wuchshormon der Pflanze.* II. *Der Eintritt der Wachstumssubstanz in die Pflanze.* (I. vgl. C. **1932**. I. 2341.) Werden die den Wuchsstoff enthaltenden Agarblöcke mehrfach zum Testvers. an Haferkoleoptilen benutzt, so werden die erhaltenen Neigungswinkel bei den folgenden Verss. langsam aber gesetzmäßig kleiner. Die erhaltenen Werte werden mathemat. diskutiert. Es geht stets derselbe Bruchteil des im Agarblock vorhandenen Wuchsstoffes in die Koleoptile über. Unter der Annahme, daß der Betrag des Wuchsstoffes, der in die Pflanze eintritt, proportional der Konz. im Agar ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Prozesses errechnet. Diese Konstante ist unabhängig sowohl von der Konz. des Wuchsstoffes als auch von der Größe des verwendeten Agarblockes. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **18**. 692—701. Dez. 1932. California, Inst. of Technology, William G. Kerckhoff Labor.) Wadehn.

Fritz Ewer, *Untersuchungen über den Bromgehalt des menschlichen Blutes.* Der *Br*-Geh. des Blutes schwankt um 1 mg-% u. wird, auch bei *Jodid*-Medikation oder verstärkter *NaCl*-Zufuhr, zäh festgehalten. Nach intravenöser *Thyroxin*-Injektion steigt der J-Spiegel steil an u. kehrt nach 48 Stdn. zur Norm zurück. Cl steigt ebenfalls, Br jedoch fällt ab, jedoch nicht unter die unterste Grenze der Norm (0,7 mg-%). Eine vermehrte Ausscheidung von Br mit dem Harn konnte nicht beobachtet werden. (Z. klin. Med. **122**. 244—52. 4/10. 1932. Berlin, Krankenh. am Urban, 1. inn. Abt.) Opp.

Herman C. Mosenthal, *Beziehung zwischen Zucker und Cholesterin im Blut.* Die durch Zufuhr von Dextrose per os verursachte Zunahme des Blutzuckers geht mit Änderungen in der Konz. des *Cholesterins* im Blutplasma einher, das abnehmen, gleichbleiben oder zunehmen kann. Für manche dieser Veränderungen mögen vielleicht osmot. Einflüsse die Ursache sein. (Arch. internal Med. **50**. 684—89. Nov. 1932.) Fk.

Auguste Lumière und **S. Sonnery**, *Magnesiumthiosulfat und die Blutgerinnung.* Mg-Thiosulfat (I.) hindert in 3% Lsg. die Blutgerinnung in vitro ebenso wie eine 2%-Lsg. von Na-Citrat (II.). Von II. ist bekannt, daß in vivo der Effekt umgekehrt ist: Die Blutgerinnung in vivo wird durch II. erhöht. Vff. finden als Beitrag zu diesem ungeklärten Phänomen der Umkehrung der Wrkg., daß I. analog II. wirkt. Mg-Citrat ist nicht wirksamer als II., wie als Analogie vermutet wurde. Da Na-Thiosulfat sehr viel unwirksamer ist, kann weder ein bestimmtes Anion noch Kation für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **111**. 391—92. 28/10. 1932.) Reuter.

Paul Linde, *Der Übergang des Äthylalkohols in den Parotisspeichel beim Menschen.* (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **167**. 285—91. 12/9. 1932. Stockholm, Karol. Inst., Pharmakolog. Abt.) Oppenheimer.

Hermann Steinitz, *Über die stickstoffhaltigen Bestandteile des reinen Magensaftes.* I. *Ammoniak im Magensaft.* Als Quelle des Magensaft-NH_3 (2—9 mg-% in der Norm)

ist der Blut*harnstoff* anzusprechen. (Arch. Verdauungskrankh. **52**. 31—37. Juli 1932. Berlin, Hufeland Hosp.) Oppenheimer.

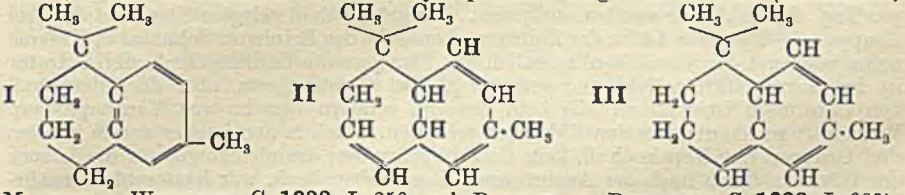
I. Newton Kugelmass, *Die Ernährung für vorzügliches Wachstum.* Eingehende Ausführungen über den Bedarf des wachsenden menschlichen Organismus an gesamter Energie, an Eiweiß, Kohlehydraten, Fett, Mineralstoffen u. Vitaminen. (Arch. Pediatrics **49**. 713—29. Nov. 1932. New York.) Schwaibold.

Harold D. Lynch, *Trockenmilchpulver mit Citronensäurezusatz bei der Ernährung des Kindes.* Aus entsprechenden Ernährungsverss. an Kindern ergab sich, daß Zusatz von Citronensäure zu Trockenmilchpulver keinerlei Einfluß auf dessen Verwertung bewirkt im Gegensatz zu dem günstigen Einfluß des Zusatzes von 2 bzw. 4 g zu 1 l frischer Vollmilch. Vf. nimmt an, daß der Trockenvorgang die Milch in einer Weise günstig beeinflußt, daß die Wrkg. der Citronensäure nicht mehr in Erscheinung treten kann. (Arch. Pediatrics **49**. 763—68. Nov. 1932. Evansville, Ind.) Schwaibold.

Alan Brown und **Frederick F. Tisdall**, *Über die Rolle der Mineralstoffe und Vitamine beim Wachstum und bei der Widerstandsfähigkeit gegen Infektionen.* (Vgl. C. **1931**. II. 2631.) Kurzer Bericht über Unterss. an Ratten u. Meerschweinchen zur Feststellung der Folgen mangelhafter Zufuhr von Calcium bzw. Phosphor bzw. Eisen bzw. der Vitamine A, B, C u. D hinsichtlich Wachstum u. Widerstandsfähigkeit gegenüber Infektionen, wobei im allgemeinen in allen Fällen das Wachstum vermindert wurde u. bei Mangel an Vitamin B oder D im besonderen die Widerstandsfähigkeit gegen Infektion vermindert war. Es wird berichtet, daß bestrahltes Ergosterin in Brot verarbeitet wird, um besonders in den Wintermonaten gewisse Bevölkerungskreise mit Vitamin D zu versorgen. Es wird eine Spezialcerealienmischung angegeben: Weizenmehl 53%, Hafermehl 18%, Weizenkeimlinge 15%, Knochenmehl 2%, Trockenhefe 1%, Alfalfa 1%. Mit diesem Gemisch wurde bei Kindern wesentlich günstigeres Wachstum bewirkt als mit einem im wesentlichen aus den Getreidemehlen bestehenden Gemisch, wegen dessen Armut an Mineralstoffen u. a. (Brit. med. J. **1933**. I. 55—57. 14/1. Toronto, Univ. Dep. Paed.) Schwaibold.

Bernard B. Badanes, *Fette und fettlösliche Vitamine als diätetische Faktoren bei der vorbeugenden Zahnheilkunde.* Ausführungen über die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Ernährung u. Gesundheitszustand unter besonderer Berücksichtigung der Wrkgg. von Vitamin A u. D auf Knochen u. Zähne. (Dental Cosmos **74**. 980—85. Okt. 1932. New York.) Schwaibold.

Marston Taylor Bogert, *Die Struktur des Vitamins A und die Synthese von Ionenen.* Die Feststellung, daß Vitamin A über die Zwischenstufen eines Naphthalinderiv., dann des Ionens zu 1,6-Dimethylnaphthalin umgewandelt wird (Heilbron,



Morton u. Webster, C. **1933**. I. 250; vgl. Ruzicka u. Rudolph, C. **1928**. I. 689), hat Vf. zu einer Unters. der Struktur des Ionens veranlaßt, für das bisher die Formeln I, II u. III vorgeschlagen worden sind. Es gelingt, durch folgende Synthese Formel I zu beweisen: m-Methylzimtester wurde zu γ-(m-Tolyl)-propylalkohol reduziert. Die Mg-Verb. des entsprechenden Bromids wurde mit Aceton umgesetzt u. das entstehende Carbinol mit H_2SO_4 zu Ionen cyclisiert. (Science **76**. 475—76. 18/11. 1932. Columbia, Univ.) Bergmann.

Richard Kuhn und **Hans Brockmann**, *Hydrierungs- und Oxydationsprodukte der Carotine als Vorstufen des A-Vitamins.* α- u. β-Carotin besitzen bekanntlich in etwa gleichen Mengen (5 γ pro Tag u. Ratte) Vitamin-A-Wrkg. Von konstitutiv veränderten Carotinen sind bisher nur die mit Al-Amalgam entstehenden öligen, uneinheitlichen Dihydroderivv. untersucht worden. Sie wirken gleichfalls, u. es war angenommen worden, daß die Bldg. von A-Vitamin aus Carotin solche Hydrierungsstufen durchläuft, weshalb auch noch stärker hydrierte Präparate in bezug auf Farbe u. Farbrkk. mit Vitamin A aus Leberölen verglichen worden sind (Karrer, Euler u. Hellström, C. **1931**. II. 869). Die Nachprüfung führte jedoch zu dem Schluß, daß die relativ geringe u. schwankende Wirksamkeit (100 γ) von Dihydrocarotinpräparaten mit einer

zunächst verlaufenden Dehydrierung zusammenhängt. Nach Fütterung mit Dihydrocarotin enthält nämlich die Leber Carotin in Mengen, die den möglichen Carotingeh. der verfütterten Präparate 10-fach übersteigen. Dem entspricht die Beobachtung von Kuhn u. Drumm (C. **1932**. II. 3415), daß Dihydropolyene mit Luftsauerstoff glatt zu den entsprechenden Polyenen dehydriert werden können. — Von den gut krystallisierten Oxydationsprodd. des Carotins zeigt β-Oxycarotin $C_{40}H_{58}O_3$ noch in Mengen von 5 γ pro Tag u. Ratte A-Wrkg., β-Carotinon $C_{40}H_{56}O_4$ hingegen nicht einmal in Dosen von 30 γ. Nur β-Oxycarotin enthält einen unversehrten Ionenring, der noch zur A-Bldg. ausgenutzt werden kann. In der Tat konnte nach Fütterung von β-Oxycarotin in den Leberölen die Blaufärbung mit $SbCl_3$ u. das Spektrum der blauen Vitaminverb. (620 mμ) nachgewiesen werden. β-Oxycarotin ist also das dritte Provitamin; eine Rückverwandlung in Carotin erscheint unmöglich. — Aus Benzin wird *β-Oxycarotin* an Al_2O_3 als scharfe gelbe Zone adsorbiert; 1% β-Carotin ist bereits als erste Zone unterhalb der gelben erkennbar. Bei der Oxydation mit CrO_3 in Bzl.-Eg. wurden gelbe Nädelchen vom F. 190—191° erhalten, die bei der Verteilung zwischen Benzin u. 90%ig. Methanol in ersterem blieben u. nach Löslichkeit u. Adsorption dem β-Oxycarotin glichen, aber höher schmolzen u. in Bzn. Banden bei 473, 443, 419 mμ zeigten. — Weiteroxydation von β-Carotin (8 Atome Sauerstoff) gab hellgelbe Nadeln, F. 142° (aus 70%ig. A.), Banden bei 462 u. 436 mμ, die bei der Verteilungsprobe fast ganz in 90%ig. Methanol gehen. — Das verwendete *α-Dihydrocarotin* wurde aus α-Carotin von $[\alpha]_{Cd}^{20} = 365°$ (Bzl.) mit Al-Amalgam in A. hergestellt; $[\alpha]_{Cd}^{20} = +140°$ (Bzl.). Mit $SbCl_3$ in Chlf. gab es blaue Lsgg., Banden bei 587 mμ u. 650 mμ (letztere wenig scharf). — Die Grundkost war für die physiol. Verss. etwas anders als bisher. 20 Teile Casein (mit Methanol extrahiert, 24 Stdn. auf 170° erhitzt), 15 Teile Dextrin, 35 Teile Reisstärke, 15 Teile durchlüftetes (8 Stdn., 150°) Arachisöl, 10 Teile Marmite, 5 Teile Salzmischung nach Mc Collum u. Simmonds (J. biol. Chemistry **33** [1918]. 55.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 1—7. 28/11. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung.) Bergmann.

Ebba Virgin und **Erika Klussmann**, *Über die Carotinoide der Hühnereidotter nach carotinoidfreier Fütterung.* Nach einer Übersicht über die Literatur beschreiben Vff. Verss., die an die Beobachtung von Euler u. Kluszmann (C. **1932**. II. 2674) anknüpfen, daß die Wachstumswrkg. des Hühnereidotters sich nicht auf den Geh. an Carotin u. Vitamin A allein zurückführen läßt. Es wurden drei Gruppen von Hennen untersucht: a) nur mit Grundkost (gekochte, carotinoidfreie Kartoffeln; hartes Brot, gehärtetes Arachisfett, gekochter Kabeljau, Vigantol, Reiskörner, Schneckenschalen). b) Grundkost + 0,1 ccm Tran (1,2 C. L. O.) pro Tag. c) Grundkost + 0,11 mg Carotin pro Tag. Die Eidotter wurden analysiert. Die größte Zahl gelegter Eier fand sich bei Gruppe a. — Die gelbe Farbe der Eidotter, ebenso die der Beinhaut, Schnäbel u. Kämme nahm während der Verss. kontinuierlich ab. Der gesamte Carotinoidgeh. der Eidotter ist bei carotinoidfreier Nahrung geringer als bei Carotinzusatz, aber der Überschuß von Carotinoid ist letzterenfalls kein Carotin, sondern besteht aus Xanthophyllen. Vitamin A wurde nicht in den Eidottern gefunden. Auch in den Lebern wurde in allen drei Gruppen nur Xanthophyll, kein Carotin gefunden; das gleiche gilt für die Lebern der Küchlein frisch nach der Ausbrütung. Der Farbstoffgeh. war letzterenfalls natürlich geringer als bei Küchlein aus n. Eiern. Der Vogelorganismus scheint also imstande zu sein, Xanthophyll in ein Provitamin A oder wahrscheinlicher ein vom Carotinvitamin verschiedenes Wachstumsvitamin überzuführen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 16—20. 28/11. 1932. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.) Bergmann.

Arthur Polak und **J. A. Stokvis**, *Untersuchungen über die prophylaktische Dosis von Vitamin A in Form von Carotin.* Die an Ratten durchgeführten Fütterungsverss. ergaben, daß eine tägliche Dosis von 0,5—1 γ Carotin, prophylakt. mit A-freiem Futter verabreicht, sowohl Xerophthalmie verhindert als auch n. Wachstum gewährleistet.— (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **17**. 299—306. Aug. 1932. Amsterdam, Univ. Labor. physiol. Chem.) Schwaibold.

E. E. Seidmon und **Lloyd Arnold**, *Über den Einfluß von Vitamin A- und B-Mangel auf das intestinale Säurebasengleichgewicht und die Bakterienflora.* Unterss. an einer großen Anzahl von Ratten. Die p_H-Messungen in den verschiedensten Teilen des Verdauungsextraktes ergaben für die Vitamin A- u. B-Mangeltiere durchwegs etwas höhere Zahlen. Bei diesen Tieren war auch die Bakterienflora durchwegs in merklich größerer Menge vorhanden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 488—90. 1932. Illinois, Univ. Coll. Med.) Schwaibold.

E. Seidmon und **Lloyd Arnold**, *Über den Einfluß von Vitamin A-Mangel auf die intestinale Permeabilität für Bakterien.* Ratten wurden 9 u. 10 Wochen A-frei ernährt (daneben ebenso viele Kontrolltiere), sodann wurden nach 24 Stdn. Fasten 3 Billionen *B. typhi murii* mit Magensonde gegeben u. die Tiere nach $^1/_2$ bzw. 1 Stde. getötet. Die Unters. verschiedener Organe (Niere, Milz, Leber, Lunge) ergab, daß von den A-Mangeltieren eine wesentlich größere Anzahl Infektionen zeigte als die von den Kontrolltieren. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 393—94. 1932. Illinois, Univ. Coll. Med.) Schwaibold.

C. A. Elvehjem, **O. L. Kline**, **J. A. Keenan** und **E. B. Hart**, *Eine Untersuchung über die Hitzebeständigkeit der vom Küken benötigten Vitamin B-Faktoren.* Die entsprechenden Fütterungsverss. an Küken ergaben, daß Vitamin B_1 in Hefe oder natürlichem Futter durch Erhitzen in feuchtem Zustande während 24 Stdn. bei 100° weitgehend zerstört wird. In trockenem Zustande tritt unter diesen Umständen keine Zerstörung ein. Bei feuchtem Zustand wird die Zerstörung durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonz. vermindert. Die Zerstörung von Vitamin B_2 in trockenem Zustand ist abhängig von der Dauer des Erhitzens: nach 24 Stdn. ist kein Verlust vorhanden, nach 72 Stdn. ein solcher der Hälfte u. nach 144 Stdn. ein solcher der ganzen wirksamen Substanz. In der gleichen Zeit (144 Stdn.) verliert Bäckerhefe, die 25 mal soviel Vitamin B_2 enthält wie natürliche Nahrung, die Hälfte ihrer Wirksamkeit. Küken bedürfen offenbar weder des Faktors B_3 noch eines anderen, der durch Erhitzen auf 100° oder darunter während 24 Stdn. zerstört wird. (J. biol. Chemistry **99**. 309—19. Dez. 1932.) Schwaibold.

Robert C. Grauer, *Über die Erzeugung von Ostitis fibrosa durch Überdosierung von Vitamin D.* Mit hohen Dosen — bis 15 mg täglich — von bestrahltem Ergosterin konnte bei Meerschweinchen Ostitis fibrosa cystica hervorgerufen werden. Die patholog. Erscheinungen am Organismus u. die aufgetretenen Veränderungen an den Knochen werden beschrieben. Daß nicht die bei anderen Tieren sich einstellende tox. Hypercalcämie auftritt, wird auf die Fähigkeit des Meerschweinchens zurückgeführt, Calcium in entsprechendem Maße auszuscheiden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 466—67. 1932. Pittsburgh, Allegheny Gen. Hosp.) Schwaibold.

E. Lesné und **Robert Clément**, *Über den antirachitischen Faktor in konservierten Eiern.* Auf Grund von Fütterungsverss. an weißen Ratten wird festgestellt, daß Eier durch Lagerung während 8 Monaten in Kalkwasser oder Silicatlsgg. nicht wesentlich an diesem Faktor verlieren, auch nicht durch Hartkochen ($^1/_4$ Ei täglich genügte zum Schutz). Auch im Handel erhältliche Eipulver waren noch entsprechend D-haltig (2% des Futters). Es wird betont, daß der D-Geh. des Eies nicht hoch ist u. für eine therapeut. Behandlung nicht ausreicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **107**. 1533—34.) Schwaibold.

Walter C. Russell, **M. W. Taylor** und **D. E. Wilcox**, *Das Schicksal des antirachitischen Faktors beim Küken. II. Die Wirksamkeit des Faktors bei oraler und intraperitonealer Verabreichung.* (I. vgl. C. **1932**. I. 1116.) In Verss. an Küken wurde mit beiden Formen der Verabreichung von Lebertran bzw. bestrahltem Ergosterin der gleiche %-Geh. an Knochenasche gefunden. Das Körpergewicht der Tiere, die Injektionen erhielten, war aber beträchtlich geringer. Bei Fehlen von äußeren Erscheinungen (Beinschwäche) in beiden Fällen war doch der %-Geh. der Asche der Tiere, die Lebertran erhielten, merklich höher als bei den Tieren, die bestrahltes Ergosterin erhielten. Auch das Körpergewicht war bei ersteren wesentlich höher. Hinsichtlich der Werte des Serumcalciums wurden keine derartigen Unterschiede gefunden. Der anorgan. Phosphor des Blutserums war bei oraler Zufuhr (in Pillenform) höher als bei Injektion oder Zufuhr mit dem Futter, wobei die Werte in den beiden letzten Fällen als n. anzusehen sind. (J. biol. Chemistry **99**. 109—18. Dez. 1932. New Brunswick, Agric. Exp. Stat.) Schwaibold.

Francis F. Heyroth und **John R. Loofbourow**, *Ultravioletteabsorption und chemische Konstitution des Vitamins B_1.* Die Feststellung von Bowden u. Snow (C. **1932**. II. 2673), daß Vitamin B_1 durch ein Absorptionsmaximum von 2600 Å ausgezeichnet sei, war durch die verwendete, rein physikal. Methodik angesichts der Unreinheit der Präparate nicht sicher gestützt (vgl. Morton u. Heilbron, C. **1932**. II. 2674). Vff. haben für eine Reihe von Vitamin-B_1-Präparationen nebeneinander die absorptionsspektroskop. u. biolog. Eigg. geprüft. Die inaktivsten Konzentrate zeigten starke Absorption um 2600, sicher infolge der Ggw. von Pyrimidin- oder Purinderivv. ohne Vitaminwirksamkeit. Nach deren Entfernung zeigte sich gute Parallelität zwischen

der Wirksamkeit u. der Absorption bei 2600 Å: Wenn für das Windausscbe Präparat beide Größen gleich 100 gesetzt werden, so sind die Wirksamkeit u. Absorption für 4 untersuchte Konzentrate durch folgende Zahlenpaare charakterisiert: 26,7; 29,8 — 24,0; 32,8 — 6,7; 7,0 — 4,8; 14,4. Daraus wird geschlossen, daß das Band bei 2600 Å tatsächlich dem Vitamin B_1 zukommt. Die Absorption gleicht der der Pyrimidinderivv. oder der Verbb. vom Ergothioneintypus (vgl. Heyroth u. Loofbourow, C. **1932**. I. 191). So ist der molekulare Extinktionskoeff. des Windausschen Präparats bei 2600 Å 8225 nach dessen empir. Formel bzw. nach der Formel von van Veen (C. **1931**. II. 1876 u. früher) 8925, der des Uracils bei derselben Wellenlänge 9500. — In einer Nachschrift betonen **Borden** u. **Snor** die Sicherheit ihrer Schlüsse aus der Beobachtung, daß die physiolog. Wirksamkeit von Vitamin B durch monochromat. Bestrahlung mit der Quecksilberlinie 2537 zerstört wird. (Nature, London **130**. 773. 19/11. 1932. Cincinnati, Ohio, Univ., Basic Science Research Lab.) Bergmann.

H. G. K. Westenbrink, *Ist die Gewebsatmung bei Beriberi erniedrigt?* (Eine kritische Übersicht mit statistischer Bearbeitung des publizierten Zahlenmaterials.) Das Ergebnis dieser Studie ist, daß von den 15 Unterss., die der Gewebsatmung verschiedener Organe von n. u. Beriberitieren gewidmet sind (colorimetr. u. manometr.), nur 2 einen Unterschied nachweisen, der auch bei statist. Bearbeitung der Ergebnisse sich als reell erweist. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **17**. 239—56. Aug. 1932. Amsterdam, Univ., Labor. physiol. Chem.) Schwaibold.

E. G. Cox, E. L. Hirst und **R. J. W. Reynolds**, *Hexuronsäure als antiskorbutisches Vitamin.* Die Hexuronsäure von Szent-Györgyi nimmt in wss. (neutraler oder saurer) Lsg. 2 Atome Jod auf u. gibt 2 Moll. HJ ab. Die Rk. spielt sich an einer Doppelbindung ab, u. das Prod. kann zu Hexuronsäure reduziert werden, nämlich wenn man die wss. Lsg. in Ggw. von HJ eindampft. Die biolog. Wrkg. der Säure dürfte durch dieses Oxydoreduktionsverh. bedingt sein, das an Glutathion erinnert. — Das mit Jod erhaltene Prod. kann mit Na-Hypojodit weiter oxydiert werden; es wird die 1 Atom O entsprechende Menge verbraucht; 2 neue COOH-Gruppen werden gebildet, u. 1 Mol. Oxalsäure entsteht. Saures Permanganat führt zu schneller Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, zu langsamer von 2 weiteren, wobei CO_2 entwickelt wird, u. sich eine Trioxybuttersäure (wohl d-Threonsäure) bildet, die als akt. Amid der Formel $CH_2OCH_3 \cdot CHOCH_3 \cdot CHOCH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ isoliert wurde. Erhitzen mit HCl führt Hexuronsäure quantitativ in Furfurol über. Danach besitzt Hexuronsäure, die, wie die Analyse ihrer Salze zeigt, eine einbas. Säure $C_5H_7O_4COOH$, nicht das Lacton einer Säure $C_5H_9O_5 \cdot COOH$ ist, die Formel: $HOOC \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$. Dementsprechend gibt sie ein Diphenylhydrazon u. Di-p-bromphenylhydrazon, sowie ein krystallin. Kondensationsprod. mit o-Toluylendiamin. $FeCl_3$ gibt mit dem Na- u. Ca-Salz eine intensive, mit der freien Säure eine vergängliche Violettfärbung. Nitroprussidnatrium färbt das Na-Salz tiefblau, dann grün u. rot. Hexuronsäure u. ihre Salze zeigen ein kräftiges Band mit dem Schwerpunkt bei 265 mμ. — Die Hexuronsäure gibt ein Triacetyl- u. ein Trimethylderiv., offenbar infolge Enolisierung des $CO\text{-}CH_2$-Systems; beide entfärben neutrales Permanganat. Bei 175° wird CO_2 abgespalten, ohne daß Verfärbung oder Schmelzen eintritt (letzteres bei schnellem Erhitzen bei 192°). Die Säure zeigt in W. $[\alpha]_{5780} = +24°$, das Na-Salz +105° in W., +135° in $^1/_{10}$-n. Alkali (Keto —> Enol), eine Lsg., die gegen Luftsauerstoff stabil ist. Ein Lacton existiert nicht, die Lsgg. zeigen keine Mutarotation. Der allmähliche schwache Anstieg von +24 bis +31° dürfte auf die Bldg. von Alkalisalz mit dem Alkali des Glases zurückzuführen sein. Die angegebene Formel entspricht auch dem krystallograph. u. röntgenograph. Befund. — Der absorptionsspektrometr. ermittelte Geh. von decitriertem Citronensaft an Hexuronsäure entspricht der antiskorbut. Wirksamkeit, wie sie an isolierter Hexuronsäure bestimmt wurde. (Nature, London **130**. 888. 10/12. 1932. Edgbaston, Birmingham, Univ.) Bergmann.

Johannes Brüggemann, *Entmethylierung des Narkotins und Vitamins C.* Das Vitamin C soll nach Rygh bekanntlich partiell entmethyliertes Narcotin sein, u. zwar sollen die beiden Methylgruppen der Mekoninkomponente abgespalten sein. Diese Angaben konnten nicht bestätigt werden. In 11 Verss. wurden nach der Methode von Matthiessen, Foster u. Wright (Ann. Supp. 7 [1870]. 63) entmethylierte Narcotinpräparate (verschieden lange Erhitzungsdauer; Arbeiten teils bei Ggw. von Luft, teils unter N_2) hergestellt, die sämtlich amorph waren u. auch nach den Angaben von Rygh nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Die Methoxylwerte schwankten zwischen den für Dimethylnornarcotinhydrochlorid u. den für Nornarcotinhydrochlorid be-

rechneten Zahlen. Auch der F. u. die Farbe der einzelnen Präparate ist recht verschieden. In keinem Falle wurde antiskorbut. Wrkg. festgestellt (Dosen von 50, 100, 200, 500 γ; 1 u. 2 mg pro Tag); bei allen Versuchstieren (Meerschweinchen) trat bei folgender Grundkost: Hafer 49 Teile, Weizenkleie 20, Gerstenmehl 20, Fischmehl 10, Kochsalz 1, Calciumcarbonat 0,1, in autoklavierter Milch — Skorbut ein. Bei einer täglichen Zulage von 2 ccm decitriertem Citronensaft hingegen blieben die klin. Symptome des Skorbuts aus. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **211**. 231—40. 22/9. 1932. Leipzig, Tierphysiolog. Inst. d. Univ.) Bergmann.

R. C. Wats und **C. M. E. Eyles**, *Über einige Quellen des Vitamin C in Indien. II. Gekeimte Samen, Tomaten, Mangofrüchte und Bananen.* (I. vgl. C. **1932**. I. 1262.) Verss. an Meerschweinchen mit dem früher benutzten Grundfutter. Die antiskorbut. Wirksamkeit scheint nicht von dem Grad der Keimung abzuhängen. Mung (*Phaseolus mung*) zeigte den besten antiskorbut. Wert (3 g täglich) neben der besten Keimkraft. Rote u. grüne Bananen waren 2 bzw. 3 mal weniger wirksam als gelbe Bananen, von denen 5 g täglich zur Verhütung von Skorbut ausreichten. Von Tomatensaft waren 5 ccm täglich nötig, also mehr als von engl. oder amerikan. Von Mangofrüchten waren 10 g Substanz täglich nötig. Als für menschlichen C-Bedarf ausreichende Mengen werden angegeben: Mung 30 g, Erbsen mehr als 50 g, Tomatensaft 50 ccm, rote Bananen 100 g, grüne Bananen mehr als 150 g, Mango 100 g. (Indian J. med. Res. **20**. 89—106. 1932. Burma, Maymyo. District Labor.) Schwaibold.

Otto Fürth und **Eduard Herbert Majer**, *Über die Kohlehydratspeicherung in der Leber speckgefütterter Ratten. Zugleich ein Beitrag zum Probleme der Rohfaserverwertung.* Der Glykogengeh. der Leber von Ratten, die mit Speck mit u. ohne Zusatz von Kohlehydraten (Rohfaser, reine Cellulose, Hydratopektin) u. den Na-Salzen organ. Säuren (Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Valeriansäure) gefüttert worden waren, die als Gärungsprodd. bei der Rohfaserverdauung im Darm in Betracht kommen, wurde nach angegebener Methode bestimmt. Bei Speckfütterung kommt es meist nicht zu Glykogenanhäufung, bei mäßiger Zufuhr (bis 21 Cal. pro 100 g Körpergewicht) unterhalb 1,4%, erst bei hohen Werten bis zur doppelten Menge. Das Glykogenbildungsvermögen von Rübenschnitzeln, die durch Dialyse von Zucker u. anderen Extraktivstoffen befreit worden waren, wurde einwandfrei festgestellt (Glykogenwerte von 3,0—3,6%). Eine Speicherung von Glykogen auf Grund der Zufuhr von chem. reiner Cellulose konnte nicht nachgewiesen werden. Pektinstoffe können zum Zuckeraufbau im Organismus der Ratte offenbar nur unter besonderen Bedingungen (Darmflora) verwertet werden. Das Glykogenbildungsvermögen der Gärungsmilchsäure erscheint sichergestellt, dagegen ergab sich kein Hinweis, daß Essigsäure, Buttersäure Bernsteinsäure u. Valeriansäure für einen Kohlehydrataufbau im Organismus dienen können. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **230**. 475—88. 16/8. 1932. Wien, Univ., Med.-Chem. Inst.) Schwaibold.

Otto Fürth und **Eduard Herbert Majer**, *Beobachtungen über die Phlorrhizinglykosurie beim Schweine. Zugleich ein Beitrag zum Probleme der Rohfaserverwertung.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an einem Ferkel von 10 kg, bei täglich 0,3 kg Gewichtszunahme. Kohlehydratfreies Grundfutter: Pferdefleisch, gebraten, Blutmehl u. Schmalz. Als Assimilationsgrenze für Traubenzucker ergab sich 2—3 g pro kg Körpergewicht, also höher als beim Menschen u. auch bei anderen Vers.-Tieren. Auch wurden große Phlorrhizingaben per os ohne Wrkg. vertragen. Es kam auch nur etwa die Hälfte des zugeführten Traubenzuckers oder Stärke als „Extrazucker" im Harn zum Vorschein. Bei Verfütterung von zuckerfreien Rübenschnitzeln war das Ergebnis bezüglich der Zuckerbldg. im Organismus positiv, bei Verfütterung von Rohfaser u. Cellulose negativ, bei Pektin inkonstant. Es wird angenommen, daß, wenn das Schwein Rohfaser verwertet, dies eher auf dem Wege etwa einer Fettsynthese aus Gärungsprodd. als auf dem Wege einer Zuckerbldg. erfolgt. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **230**. 489—98. 16/8. 1932.) Schwaibold.

Samuel Judd Lewis, *Die Assimilation von Aluminium durch den menschlichen Organismus.* Mittels des Quarzspektrographen ohne Reagenzien wurde gezeigt, daß n, Blut u. Milch gewöhnlich kein Al oder nur sehr kleine Spuren (0—0,3 Teil/Million) enthalten. Nach Einnahme Al-haltiger Speisen treten meßbare Mengen (bis zu 4,5 Teilen im Blut, bis zu 0,9 Teilen in Milch verschiedener Tiere) auf. (Biochemical J. **25**. 2162 bis 2167. London W. C. 1.) Groszfeld.

Arthur G. Mulder, **Irwin E. Phillips** und **Maurice B. Visscher**, *Die Ausscheidung anorganischen Phosphors mit dem Harn bei Hunger, mit besonderer Berücksichtigung*

des Effektes körperlicher Arbeit. (J. biol. Chemistry **98**. 269—79. Okt. 1932. Chicago, Univ. of Ill., Dep. of Physiol.) Oppenheimer.

C. A. Elvehjem und **W. C. Sherman**, *Die Rolle des Kupfers im Eisenstoffwechsel.* (Vgl. C. **1932**. II. 1801.) (J. biol. Chemistry **98**. 309—19. Okt. 1932. Madison, Univ. Wisconsin, Dep. of agricult. Chem.) Oppenheimer.

Karl Marbe, *Über die vermeintliche Leistungssteigerung durch Recresal und Natrium bicarbonicum.* (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **167**. 404—12. 12/9. 1932. Würzburg, Univ., Psycholog. Inst.) Oppenheimer.

Paul W. Smith und **Maurice B. Visscher**, *Untersuchungen über die Kinetik der Milchsäurebildung in Muskeln unter dem Einfluß der Jodessigsäure.* Vorgebildete oder zugesetzte Milchsäure verschwindet in der anaeroben Erholungsphase jodessigsäurevergifteter Muskeln nicht. Schwache Jodessigsäurekonzz. hemmen nur z. T. die Milchsäurebldg. bei Muskelreizung. Jodessigsäure vermindert die Reizbarkeit der Muskeln, aber die Hemmung der Lactatbldg. ist nicht die Folge der mangelnden Reizbarkeit; denn bei der *Chlf.*-Starre vergifteter Muskeln wird der bei unvergifteten Muskeln gefundene hohe Milchsäuregeh. nicht beobachtet. Im Muskelbrei steht die Hemmung der Lactatbldg. in direkter Abhängigkeit von der Konz. der Jodessigsäure. (Amer. J. Physiol. **102**. 448—59. 1/11. 1932. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Physiol.) Oppenheimer.

A. Buschke und **I. Vasarhely**, *Die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die experimentell erzeugte Thalliumalopecie bei Ratten.* Eine Anzahl von mit *Tl* behandelten Tieren wurde täglich mit der Quarzlampe bestrahlt, bei diesen nahm die Kahlheit später ihren Anfang als bei den unbestrahlten Tieren. Bei der bestrahlten Gruppe stellte sich schneller ein neuer Haarwuchs ein u. machte das Körperwachstum bessere Fortschritte, als bei den unbestrahlten Tieren. Es scheint, daß das Quarzlicht auch bei anderen Erscheinungen der chron. *Tl-Vergiftung* eine Gegenwrkg. auszuüben imstande ist, durch *Vigantol* konnte die chron. Tl-Wrkg. in keiner Weise beeinflußt werden. (Klin. Wschr. **11**. 1678—79. 1/10. 1932. Berlin, Rudolf Virchow-Krankenh.) Fk.

H. E. Shih und **T. S. Jung**, *Thrombocytopenische Purpura haemorrhagica experimentell durch Thorium hervorgerufen.* Verss. mit *„Thorotrast"*. Bei zu hohen Dosen (intravenös bei Kaninchen) tritt die Neigung, Thrombocytenabfall zu verursachen, hervor. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 243—45. Peiping, China, Univ., Med. Coll., Dep. of Surg.) Oppenheimer.

H. E. Himwich, **G. S. Goldman** und **M. Y. Krosnick**, *Studien über die subcutane Resorption.* Von einer 50%ig. Lsg. sind nach 45 Min. resorbiert: *Dioxyaceton* 59,3%, *Glucose* 48%, *Galaktose* 39,2%, *Fructose* 37%. Von der 2,5%ig. *Glucose*-Lsg. sind nach 1 Stde. 62% von der 5%ig. Lsg. 53,9% resorbiert. (Amer. J. Physiol. **102**. 365—69. 1/11. 1932. New Haven, Yale School of Med., Dep. of Physiol.) Opp.

D. E. Gregg, *Über die calorigene Wirkung des Lecithins.* Per os gegeben, hat Lecithin eine erheblich kleinere spezif.-dynam. Wrkg. als die iso-calor. Menge Neutralfett u. bei intravenöser Injektion bleibt bei Lecithindosen bis zu 1 g pro kg (Hund) jeder calor. Effekt aus. Diese Ergebnisse geben daher der Auffassung, daß das Lecithin in dem intermediären Stoffwechsel der Fette eine Rolle spielt oder daß es ein bevorzugtes Material bei der Oxydation ist, keine Stütze. (Amer. J. Physiol. **100**. 597. 1932. Cleveland, Western Reserve Med. School; Dep. of Physiol.) Wadehn.

Floyd J. Brinley, *Die Wirkung von Coffein auf die Melanophoren von Fundulus.* (Vgl. C. **1932**. II. 3437.) Die Melanophoren von Fundulus sind spezialisierte glatte Muskelzellen, die sympath. aber nicht parasympath. innerviert werden. Sie bilden daher ein gutes Material für Unterss. über Coffein. Coffein ($^1/_{100}$—$^1/_{1000}$ mol., in Seewasser gel.) verursachte Expansion bei kontrahierten Melanophoren; eine Kontraktion expandierter Zellen findet anscheinend nicht statt. Melanophoren, deren nervöse Verbb. durchschnitten waren, reagierten nicht mit Coffein. Es folgt, daß Coffein einen ausgesprochen depressiven Effekt auf das die Melanophoren vorsorgende sympath. Nervensystem hat, aber keine Wrkg. auf die abgeartete glatte Muskelzelle ausübt. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **46**. 325—33. Nov. 1932. Woods Hole; Mass., Marine Biol. Lab.) Wad.

Ludwig Aschoff, *Über die verschiedenen Auswirkungen des Bilirubins I und Bilirubins II auf den übrigen Organismus.* Inhalt eines Vortrages. (Med. Klinik **28**. 1553 bis 1554. 4/11. 1932. Freiburg i. B., Univ.) Frank.

G. H. A. Clowes und **Anna K. Keltch**, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Anästhesierungsvermögen einer Reihe von allgemeinen und lokal wirkenden Anästheticis und Hypnoticis.* An Larven von Arenicola wird der narkot. Grenzwert im

Milieu mit p_H = 7,0, 8,0 u. 9,0 festgelegt, u. zwar von *Isopropylalkohol, Propylalkohol, Allylalkohol, Isoamylalkohol, Chlf., Chloreton, Cocain, Procain* (*Novokain*), *Neothesin, Butyn, Isoamyläthyl-, Diäthylcarbinyläthyl-, n-Amyläthyl-* u. *Propylmethylcarbinyläthylbarbitursäure.* (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 312—13. Woods Hole, Mass., Marine Biol. Lab.) Oppenheimer.

Wilhelm Baetzner, *Über eine neue intravenöse Narkose mit Evipannatrium.* Intravenöse Applikation von *Evipan-Natrium* (I. G. Farben) narkotisiert schnell, tief u. läßt ohne die üblichen Begleit- u. Nacherscheinungen erwachen. Ein wesentlicher Vorteil besteht darin, daß der Kranke ohne Rücksicht auf vorangegangene Nahrungsaufnahme sofort operationsfähig gemacht werden kann. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 48—50. 13/1. 1933. Berlin-Grunewald, Martin-Luther-Krankenh.) Frank.

C. Holtermann, *Klinische Erfahrungen mit der intravenösen Evipannatrium-(E.-Na)-Narkose in der Gynäkologie und Geburtshilfe.* Vf. empfiehlt auf Grund seiner klin. Erfahrung die *Evipannarkose* bei allen geburtshilflichen u. gynäkolog. Eingriffen. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 50—52. 13/1. 1933. Köln, Univ.-Frauenklinik.) Frank.

S. Katzenelbogen, *Calciumgehalt des Gehirns und die Calciumverteilung in den verschiedenen Gebieten bei der Diallylbarbitursäurenarkose.* (Vgl. C. **1932**. II. 87.) Der Gesamt-Ca-Geh. des Gehirns n. u. narkotisierter Tiere ist annähernd derselbe. Die hypothalam. Region hat einen höheren Ca-Geh. im Vergleich mit anderen Regionen, aber sowohl bei den Kontrollen als auch bei den behandelten Tieren. (Arch. Neurol. Psychiatry **28**. 405—12. Aug. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Hosp., Dep. of intern. Med.) Oppenheimer.

W. Heyde, *Über Prominal- und Luminalwirkung bei schweren epileptischen Erkrankungen.* Die krampflindernde Wrkg. des *Prominals* kam bei klin. Verss. des Vf. der des *Luminals* mindestens gleich, im typ. Allgemeinbefinden der Kranken zeigten sich nach Prominal ganz erheblich weniger Störungen. (Klin. Wschr. **11**. 1874—75. 5/11. 1932. Würzburg, Univ.) Frank.

G. L. Rasmussen, *Avertin als ein Narkosemittel für operativ-experimentelle Eingriffe am Zentralnervensystem der Katze.* (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 283—84. Univ. of Minnesota, Dep. of Anat.) Oppenheimer.

G. Braams, *Wirkung des Coramins und Cardiazols auf die Avertinnarkose des Kaninchens.* Bei der *Avertin*narkose am Kaninchen ließ sich die Atmung durch *Coramin* in den meisten Fällen verbessern, ohne daß eine Narkosekürzung beobachtet wurde. *Cardiazol* kürzt die Dauer der Narkose ab, seine Einw. auf die Atmung ist aber bei der Avertinnarkose unsicher. (Klin. Wschr. **12**. 69—70. 14/1. 1932. Kiel, Univ.) Frank.

Erich Hesse, **Erich Baumgart** und **Hertha Dickmann**, *Zur Wirkungssteigerung der Schlafmittel durch Analgetica.* Vff. verfütterten unwirksame Schlafmittelmengen mit schmerzlindernden Stoffen an Mäuse u. beobachteten, ob ein Schlafzustand auftritt. Sie fanden eine Reihe wirksamer Kombinationen, wie: Phenazetin + Veronal, Treupeltabletten + Bromural bzw. Veronal, Veramon + Chloralhydrat. Aber erst Verss. am Krankenbett können über die Brauchbarkeit derartiger Kombinationen eine definitive Entscheidung geben. (Klin. Wschr. **11**. 1665—68. 1/10. 1932. Breslau, Univ.) Frank.

Edith Klemperer, *Zwei beachtenswerte Präparate* (*Alcabrol und Dicabrol*) *als Hypnolikum, Sedativum und Analgetikum. Alcabrol* u. *Dicabrol*, Verbb. von Br, Valeriana u. Ca, bewährten sich sowohl als Schlafmittel, wie auch als Beruhigungsmittel ohne unerwünschte Nebenerscheinungen. (Med. Klinik **28**. 1751—52. 9/12. 1932. Wien, Univ.) Frank.

O. D. Jarvis, *Weitere Untersuchungen über die Behandlung der chronischen, gutartigen, tertiären Malaria mit Plasmochin und Chinin.* (Indian. J. med. Res. **20**. 627—31. Okt. 1932. Kasauli, Malaria Treatment Centre.) Oppenheimer.

Henry Lenzen Schmitz, *Untersuchungen über die Wirkung von Diuretica.* I. *Die Wirkung des Euphyllin und Salyrgan auf die Glomerulusfiltration und Tubulusresorption.* Die Glomerulusfiltration wird durch Euphyllin verstärkt, während die Rückresorption wenig beeinflußt erscheint. Das Hg-diuretikum vermindert die Rückresorption. Erörterungen über die Folgerichtigkeit klin. Anwendung von Purinderivv. einerseits, Salyrgan oder Novasurol andererseits. (J. clin. Invest. **11**. 1075—97. Nov. 1932. Chicago, Univ., Dep. of Med. Lasker Founat. Med. Res.) Oppenheimer.

G. Wagner, *Germanin bei Dermatitis herpetiformis Duhring.* Mit *Germanin* wurde bei einem langwierigen Falle von Dermatitis herpetiformis ein schlagartig auftretender

günstiger Erfolg erzielt. (Münch. med. Wschr. **79**. 1963. 2/12. 1932, Hermannstadt, Siebenbürgen.) Frank.

M. Krutsch, *Zur Partagonbehandlung der weiblichen Gonorrhöe. Partagonstäbchen* leisteten bei Behandlung weiblicher Gonorrhöe nach wie vor gute Dienste. (Med. Klinik **28**. 1680—81. 25/11. 1932. Berlin.) Frank.

Paul D. Lamson und **Charlotte B. Ward**, *Die anthelmintischen Eigenschaften einiger Alkylkresole.* (Vgl. C. **1932**. I. 2735.) *4-n-Hexyl-m-kresol* tötet in vitro Ascariden ab u. treibt die Würmer bei Hunden auch aus. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 340—41. Vanderbilt, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) Oppenheimer.

C. Levaditi, J.-G. Mezger und **R. Schoen**, *Untersuchung über die vorbeugende Wirkung des Stovarsol (Acetyloxyaminophenylarsinsäure) bei der experimentellen Syphilis.* (Bull. Acad. Méd. [3] **108** (96). 1605—28. 20/12. 1932. Paris, Inst. Pasteur.) Opp.

Fritz Lasch, *Klinische Untersuchungen über die Wirkung eines neuen, peroral den Zuckerstoffwechsel beeinflussenden Mittels „Anticoman".* *Anticoman* enthält als wirksamen Bestandteil diweinsaures Dekamethylendiguanidin. Es gelang mit diesem Mittel in vielen Fällen leichter u. mittelschwerer Diabetes Glykosurie u. Blutzucker günstig zu beeinflussen. Das Präparat ist kein Ersatz für Insulin bei schweren Fällen. (Med. Klinik **28**. 1743—45. 9/12. 1932. Wien, Städt. Versorgungshospital.) Frank.

P. Grippain, *Zur Germaninbehandlung des Pemphigus vegetans.* Ein Fall von Pemphigus chronicus, der sogenannten Vegetansform, wurde durch *Germanin* zur Heilung geführt. (Münch. med. Wschr. **79**. 2118. 30/12. 1932. Altona, Städt. Krankenh.) Frank.

Frederic Wertham, *Das Zentralnervensystem bei der akuten Phosphorvergiftung.* (Arch. Neurol. Psychiatry **28**. 320—30. Aug. 1932. Dtsch. Forsch.-Inst. f. Psych.) Opp.

Nuck und **Jaffe**, *Sonderfälle von Vergiftungsmöglichkeiten durch Arsenwasserstoff.* Ausführlicher Bericht über Vergiftungsfälle durch beim Befeuchten von Zinnkrätze mit W. entstandenen AsH_3 in einem Zinnwerk. 14 Personen erkrankten, von denen 7 starben. Anführung weiterer Vergiftungen gewerblicher Art durch AsH_3 aus der Literatur. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **3**. 496—508. 3/8. 1932. Hannover, Gewerbeaufsichtsbezirk.) Frank.

St. Litzner und **F. Weyrauch**, *Untersuchungen über den Bleigehalt des Blutes und Harns, seine Beziehungen zum Auftreten klinischer Krankheitserscheinungen sowie seine diagnostische Bedeutung.* Krankhafte Veränderungen im Organismus können erst nach einer bestimmten Konz. des *Pb im Blut* auftreten, 0,01—0,03 mg-% haben keinerlei objektive Veränderungen ergeben. Bei abgelaufenen *Pb-Erkrankungen* braucht ein Pb-Spiegel im Blut von 0,01 bis 0,02 mg nicht gegen einen Zusammenhang mit der früheren Pb-Vergiftung zu sprechen. Von 0,06 mg-% Pb an zeigen sich offensichtliche Häufungen objektiver Erkrankungen; Vf. möchte diesen Geh. als den krit. Grenzwert ansehen. Von 0,07 mg-% an zeigen sich fast ausschließlich Fälle klin. mehr oder weniger ausgeprägter Pb-Schädigungen. Die schwersten Fälle von Pb-Vergiftungen brauchen jedoch nicht immer auch die höchsten Pb-Werte des Blutes aufzuweisen, in den meisten Fällen mit ausgesprochenen Symptomen bewegte sich der Pb-Geh. des Blutes zwischen 0,07 u. 0,01 mg-%. Pb-Vergiftung ohne erhöhten Pb-Geh. des Blutes wurde nie beobachtet. Zwischen Blut-Bleispiegel, Bleisaum u. Bleikolorit bestehen bestimmte Beziehungen, erst von 0,06 mg-% Pb des Blutes an konnten Vf. einwandfreien Bleisaum u. voll ausgeprägtes Bleikolorit feststellen. Der Pb-Geh. des Harnes ist erheblichen Schwankungen unterworfen, zwischen Pb-Geh. des Blutes u. dem des Harns bestehen keine engen Beziehungen. Der dem krit. Blutbleispiegel von 0,06 mg-% entsprechende Wert im Urin beträgt etwa 0,01 mg pro die, aber selbst bei einwandfreier Pb-Vergiftung wurden Pb-Mengen im Harne gefunden, die nicht größer waren als bei vollkommen Pb-Gesunden. Eine einmalige Urinunters. hat demnach keinen diagnost. Wert. In Fällen, wo die Pb-Krankheit schon kürzere oder längere Zeit zurückliegt, gibt der chem. Nachweis Rechenschaft darüber, wie weit noch ein gefährliches Pb-Depot im Körper zurückgeblieben ist. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**. 74—106. 8/10. 1932. Halle, Univ.) Frank.

Emanuel Kost, *Das Blutbild der Bleivergiftung.* An Hand von Unterss. von 35 Pb-Kranken werden die hämatolog. Veränderungen bei *Pb-Vergiftung* festgestellt u. ihre diagnost. Bedeutung gewürdigt. Keiner einzelnen Blutveränderung kommt eine für die Pb-Intoxikation pathognomon. Bedeutung zu, nur ihre Gesamtheit ermöglicht in vielen Fällen die Diagnose der Pb-Vergiftung. Ausgesprochene Erkrankungen pflegen meist mit nachweisbaren Veränderungen der Blutzellen einherzugehen. Zur Sicherung der

Diagnose empfiehlt Vf. die chem. u. spektroskop. Unters. der Faeces u. des Urins auf Urobilin, Urobilinogen u. Hämathoporphyrin. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**. 42—73. 8/10. 1932. Berlin-Neukölln, Städt. Krankenh.) Frank.

Helene Freifeld, *Veränderungen des Nervensystems bei Bleivergiftung. Entstehung der Bleikolik.* Es wird über die Unters.-Ergebnisse der Leiche eines an *Pb-Vergiftung* verstorbenen 26-jährigen Schmelzers berichtet. Das patholog.-anatom. Bild deutet nicht auf eine spezif. Schädigung einzelner Ganglienzellen, sondern auf Kreislaufstörungen. Die Pb-Kolik wird bedingt durch Pb-Resorption seitens der Lymphbahnen über die geschädigte Dickdarmschleimhaut. Die Folge sind Lymphgefäßentzündungen u. Lymphgefäßerweiterung. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. **287**. 549—54. 17/12. 1932. Moskau, Obuchsches Inst.) Frank.

Wahle, *Vergiftungen durch Cadmium.* Zusammenstellung des in der Literatur vorhandenen Materials über Giftigkeit des *Cd* u. über *Cd-Vergiftungen*. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **19**. (N. F. 9) 223—26. Okt.-Nov. 1932. Osnabrück.) Frank.

Ernst W. Baader, *Manganvergiftungen in Elementefabriken.* Vf. konnte 2 Fälle ausgesprochener *Mn-Vergiftung* bei Arbeitern aus 2 verschiedenen Fabriken, die Trockenelemente herstellten, beobachten. Zu dieser Fabrikation wird in umfangreichem Maße *Braunstein* verwendet. Beim Wiegen, Mischen, Einschütten in die Mischtrommel u. Entleeren derselben entsteht viel Braunsteinstaub, der von den Arbeitern eingeatmet wird. Der eine Patient zeigte typ. extrapyramidalen Symptomenkomplex, der andere bot das typ. Bild eines striären Syndroms. Es erscheint berechtigt, bei Bewertung der Gesundheitsverhältnisse von Braunsteinmischern in Elementefabriken in Zukunft auch auf Pneumonien zu achten. Die Ausscheidungen von Mn im Stuhl u. Harn sind vorläufig noch diagnost. vorsichtig zu bewerten. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**. 101—16. 8/10. 1932. Berlin-Lichtenberg, Kaiserin Auguste-Viktoria-Krankenh.) Frank.

Edmund Hoke und **Rudolf Wächter**, *Akute Vergiftung mit Kaliumpermanganat.* Vergiftungsvers. eines 17jährigen Mannes, der zunächst das *Hg* eines Zimmerthermometers u. sofort darauf etwa 23 g $KMnO_4$ zu sich nahm. Schwere Krankheitserscheinungen. Ausgang in Heilung. (Med. Klinik **28**. 1558. 4/11. 1932. Komotau [Böhmen], Bezirkskrankenhaus.) Frank.

Esther M. Killick, *Wirkungen wiederholter Kohlenmonoxydzufuhr. Toleranzerscheinungen bei Mensch und Tier.* (Iron Coal Trades Rev. **125**. 964. 23/12. 1932.) Opp.

C. J. Mijnlieff, *Ist bei Kohlenoxydvergiftungen und verwandten Zuständen nur Sauerstoff oder Sauerstoff und Kohlensäure anzuwenden?* Nur in besonderen Fällen von Asphyxie verdient Einatmung von O_2 mit 5% CO_2 den Vorzug, wenn nämlich die Reizbarkeit des Atemzentrums bei erhaltener Herzkraft bedeutend geschädigt ist. Gleichgültig dabei ist, ob diese Beschädigung durch CO, Narkose oder Morphium bedingt ist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **76**. 5745—59. 17/12. 1932. Amsterdam.) Gd.

H. Engel, *Über die Anwendung der Bestrahlung mit ultravioletten Licht zur Behandlung der Kohlenoxydvergiftung.* Die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht kann die üblichen Heilverff. bei CO-Vergiftungen (O_2-Inhalationen mit oder ohne Beigabe von CO_2) nicht ersetzen. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **19** (N. F. 9). 242—45. Dez. 1932. Berlin.) Frank.

Ernst W. Baader, *An Hirntumor erinnernde Vergiftungserscheinungen durch Schwefelkohlenstoff.* Es wird über 3 gewerbliche *CS_2-Vergiftungen* berichtet, die wegen der damit verbundenen starken Kopfschmerzen u. des tagelangen schweren Erbrechens zunächst als Hirntumoren diagnostiziert wurden. In einem Falle trat Erblindung ein. (Med. Klinik **28**. 1740—41. 9/12. 1932. Berlin, Kaiserin-Auguste-Viktoria-Krankenhaus.) Frank.

Eugen Lederer, *Chronische Benzolvergiftung unter Morbus Gaucher-ähnlichem Bilde?* Erkrankung u. Todesfall eines 31-jährigen Bahnarbeiters, der mit *Rostschutz-Anstrichfarben*, die als wesentlichen Bestandteil Bzl. enthielten, arbeitete. Eine echte, typ. Morbus Gaucher lag kaum vor, vielleicht dieser ähnliche Veränderungen. Tierexperimentelle Unterss. an Katzen u. Hunden über die chron. Bzl.-Wrkg. durch Inhalation von Bzl. gaben kein einwandfreies Ergebnis. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **3**. 535—48. 3/8. 1932. München, Bayer. Inst. f. Arbeitsmed.) Frank.

Joseph Dieckhoff, *Ein Fall von chronischer Benzolvergiftung durch Verschlucken.* Klin. Bericht über Erkrankung eines 30-jährigen Mannes, der beim Abhebern von *Bzl.* aus einem Vorratsgefäß häufig durch Ansaugen geringe Mengen Bzl. in den Mund bekommen u. verschluckt hatte. Schwere Erkrankung, verbunden mit Zahnfleisch-

blutungen, führte zum Tode. Es konnten hochgradige Leukopenie u. Anämie, charakterist. für Bzl.-Vergiftung festgestellt werden. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **3**. 549—54. 3/8. 1932. Köln, Univ.) Frank.

N. S. Wedroff, *Zur Frage der Sensibilisierung der Haut: Die Sensibilisierung für Dinitrochlorbenzol unter Gewerbebedingungen.* Unter Gewerbebedingungen ist die Entw. einer spezif., monovalenten allgemeinen Sensibilisierung möglich. *Dinitrochlorbenzol* vermag eine verstärkte Hautentzündung bei einer sehr großen Mehrzahl der Menschen hervorzurufen, es ist demnach ein starkes Allergen. Beim Auftreten von Hautaffektionen durch Dinitrochlorbenzol entwickelt sich bei allen Kranken eine gesteigerte spezif. Empfindlichkeit, die lange Zeit bestehen bleibt. Sie entsteht als Folge früherer, durch Einw. dieses Stoffes durchgemachter Hautaffektionen. Die erhöhte Rk.-Fähigkeit gegen Dinitrochlorbenzol bei Hautaffektionen wird hervorgerufen durch diese Substanz in Staub- u. Dampfform, zu ihrer Feststellung kann die Tropfenmethodik benutzt werden. Eine lokale Hautreizung kann schon nach einer einmaligen Applikation mit Eintrocknen von 1 Tropfen A., der 11000000 Chlornitrobenzol enthält, innerhalb 12—24 Stdn. entwickelt werden. Das Ausbleiben einer Rk. auf Lsgg. von 1 : 100 spricht mit Bestimmtheit gegen den Zusammenhang einer Hautaffektion mit Dinitrochlorbenzol. Personen mit hoher Empfindlichkeit gegen diesen Körper, 1 : 100000 bis 1 : 1000000, dürfen im Dinitrochlorbenzolbetrieb nicht weiter beschäftigt werden. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **3**. 509—22. 3/8. 1932. Moskau, Obuch's Inst. f. Gewerbekrankheiten.) Frank.

M. Kartagener und **F. Ramel**, *Tödliche, medizinale Trypaflavinvergiftung.* Todesfall eines 43jährigen Mannes nach intravenöser Injektion von 2 Mal je 8 ccm einer 8%ig. *Trypaflavin*lsg. Das klin. Bild der Trypaflavinvergiftung war das einer nekrotisierenden Nephrose. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. **3**. 285—86. Dez. 1932. Zürich, Univ.) Frank.

A. Esser und **A. Kühn**, *Tödliche, medizinale Dioninvergiftung.* Bei einem $2^1/_2$jährigen Kinde wurden an Stelle von 0,2 g *Anästhesin* 0,2 g *Dionin* als Zäpfchen eingeführt. Dionin konnte sowohl in den übriggebliebenen Zäpfchen, als auch in den Organteilen nachgewiesen werden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. **3**. 293—96. Dez. 1932. Bonn, Univ.) Frank.

Carl Riebeling, *Medizinale Skopolamin-Atropinvergiftung.* Klin. Bericht über eine *Skopolamin-Atropin-Bittermandelwasser*vergiftung bei einer älteren Frau. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. **3**. 299—302. Dez. 1932. Hamburg-Friedrichshag, Staatskrankenanstalt.) Frank.

Erich Leschke, *Cocainvergiftung* (*Selbstmord*). Selbstbericht über die Erscheinungen einer Cocainvergiftung einer Krankenschwester (2 g oral). Der Tod trat etwa nach 1 Stde. ein. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. **3**. 303—04. Dez. 1932. Berlin.) Frank.

A. Hertz, *Akute Nicotinvergiftung mit besonderem Herzbefunde bei einem Gärtner.* Vergiftungserscheinungen eines 29jährigen Gärtners beim Verstäuben einer etwa 20%ig. *Nicotinlsg.* zwecks Bekämpfung der Buchenwollaus. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. **3**. 305—06. Dez. 1932. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenh.) Fk.

A. Ibrus-Määr, *Tödlicher Vergiftungsfall durch Oleum Chenopodii.* Vergiftung eines 3jährigen Kindes, dem als Mittel gegen Spulwürmer *Ol. Chenopodii* eingegeben worden war. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **20**. 158—60. 21/12. 1932. Tartu [Estland], Univ.) Frank.

F. Engelmann, *Interruptin, Aretus* (*Provocol*) *und Antigravid als Abortiva.* Hinweis auf die großen Gefahren, die mit dieser Art von Schwangerschaftsunterbrechung verbunden sind. Nach Straub u. Borst handelt es sich bei den Todesfällen hauptsächlich um Blutschädigungen durch resorbierte Salze, weniger um Fettembolien. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen Abt. A. **3**. 205—06. Aug. 1932. Dortmund, Städt. Frauenklinik.) Frank.

Wilhelm Stoeltzner, *Die Ursache der Haffkrankheit.* Auf Grund von Tierverss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die in dem Fichtenholz, welches die Königsberger Zellstoffabriken verarbeiten, enthaltenen Harzsäuren die Ursachen der *Haffkrankheit* sind. Die Krankheitserscheinungen der Haffaale u. die von Katzen nach Zufuhr von Harzsäuren gleichen vollkommen denen der Haffkrankheit. (Dtsch. med. Wschr. **58**. 1929—32. 2/12. 1932. Königsberg i. Pr., Univ.-Kinderklinik.) Frank.

F. Eichholtz, *Ursache der Haffkrankheit.* Mit Haffzander gefütterte Katzen gingen unter den typ. Erscheinungen der *Haffkrankheit* zugrunde. Die Fische er-

schienen vollkommen gesund, der Geschmack war sowohl roh, wie gekocht völlig n. In manchen Fängen sind nach Schätzung des Vfs. 10—30% der Fische giftig. Empfindlich für dieses Gift ist besonders die Katze, die Ratte ist fast völlig unempfindlich, die Empfindlichkeit des Menschen steht in der Mitte. Da mit gekochtem Zander bei völlig n. Katzen die typ. Erscheinungen der Haffkrankheit erzeugt werden können, kann keine Infektion, sondern nur eine Vergiftung vorliegen. Die Natur des Giftes konnte nicht näher festgestellt werden. Vf. unterscheidet zwischen der natürlichen Haffkrankheit u. der durch Harzsäurenzufuhr verursachten Pseudohaffkrankheit. Nach chron. Fischgenuß entsteht beim Menschen Haffkrankheit, nach chron. Zufuhr von Harzseifen wurden beim Menschen keine Vergiftungssymptome beobachtet. (Dtsch. med. Wschr. **58**. 1932—34. 2/12. 1932. Königsberg, Univ.) Frank.

Kaiserling, *Die histologische Untersuchung haffkranker Katzen.* Es besteht eine weitgehende Übereinstimmung der anatom. Veränderungen unter den einzelnen haffkranken Katzen, sowie dieser mit denen des Menschen. Der Fiktion „Haffkrankheit" dürfte nach den Unters.-Ergebnissen des Vfs. eine wohlcharakterisierte anatom. Wirklichkeit gegeben sein. (Dtsch. med. Wschr. **58**. 1934—35. 2/12. 1932. Königsberg.) Fk.

Bürgers, Bachmann und **Hettche**, *Experimentelle Untersuchungen über die Ursache der Haffkrankheit.* Bei *haffkranken Katzen* u. *Menschen* konnten Harzsäuren bis jetzt mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Harzsaure Salze, in größeren Mengen Menschen längere Zeit per os gegeben, riefen keine Krankheitssymptome hervor, die Harzsäuren waren im Urin leicht nachweisbar. In alkoh. Fischextrakten von Fischen aus dem Frischen Haff konnten Vff. bis jetzt den Nachweis von Harzsäure nicht führen, es wurde aber auch nicht geklärt, was aus den harzsauren Salzen im Fischkörper wird. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 53—54. 13/1. 1933. Königsberg, Hygien. Inst.) Frank.

Martin Schieblich, Futtermischungen für den Nachweis von Vitaminen im Tierversuch und biologische Vitamin-Einheiten. Berlin: Junk 1932. (S. 281—291.) gr. 8°. nn. M. 1.50. Aus: Tabulae biologicae periodicae. Bd. 2.

William Hale White, Materia medica, pharmacy, pharmacology and therapeutics. 21st ed., rev. by **A. H. Douthwaite**. London: Churchill 1932. (557 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Zdeněk F. Klan, *Histochemische Untersuchung der Alkaloide und ihres Gehaltes in einzelnen Organen von Hyoscyamus niger L. im Laufe der Vegetationsdauer und in verschiedenen Entwicklungsstadien.* Der Geh. der verschiedenen Pflanzenorgane an Hyoscyamin u. Skopolamin wird für die verschiedenen Entwicklungsstadien sehr ausführlich untersucht. Atropin, Tropin u. Skopolin kommen in den Organen von Hyoscyamus niger L. nur selten u. in geringer Menge vor. Literaturverzeichnis. (Časopis československ. Lékárnictva **12**. 168—76. 194—203. 225—36. 246—53. 1932.) Mautner.

H. Will, *Drogenuntersuchungsergebnisse 1931.* (Apoth.-Ztg. **47**. 828—30. 13/7. 1932. Berlin. Hageda.) P. H. Schultz.

Štěpán Dubský, *Die Zubereitung der Drogen für die Extraktion zur Herstellung von Tinkturen.* Verschiedene Tinkturen (gentianae, valerianae, saporianae u. stramonii) wurden einerseits nach der Ph. A. VIII. u. andererseits durch 24-std. Macerieren der Droge mit W. u. nachträgliches Zugeben von A. zum Macerat, hergestellt. Beim zweiten Verf. wurde der abgepreßte Rückstand mit W. gewaschen u. — (die Konz. des A. war dieselbe, wie sie vom Ph. A. VIII. vorgeschrieben wird) — die Tinktur auf das ursprüngliche A.-Gewicht aufgefüllt. Es zeigte sich, daß die Quellung der Droge vor der eigentlichen Extraktion mit A. einen größeren Extraktgeh. in der Tinktur gibt; ebenso ist der Geh. an Alkaloid u. an Bitterstoffen bei der Tinct. gentianae bei dieser Arbeitsweise größer. (Časopis československ. Lékárnictva **12**. 189—93. 15/8. 1932.) Mautner.

István Temesváry, *Untersuchung der Tinkturen der Pharmacopoe Hungarica III in filtriertem ultravioletten Lichte.* Es wurden 30 vom A.-Geh. befreite u. mit Bleiacetat gereinigte Tinkturen im Sonnen- u. im ultravioletten Lichte im sauren sowie im alkal. Zustande untersucht. Ergebnisse in Tabellen im Original. — Tinct. absinthii, Belladonnae, Cannabis, Digitalis u. Lobeliae wurden als chlorophyllhaltig gefunden. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője **8**. 444—56. 1/12. 1932. Budapest, Univ.) Sailer.

A. Kofler und **R. Fischer**, *Untersuchungen über die Molekülverbindung im Veramon.* Die Mol.-Verb. aus Veronal u. Pyramidon krystallisiert monoklin. Winkel

der Achsenebene gegen die Längsrichtung 47°, opt. Charakter negativ, Achsenwinkel sehr klein. F. 116—117°; beim Schmelzen findet Zers. statt, wobei ein Teil des Veronals auskrystallisiert; dies löst sich erst bei etwa 140° im geschmolzenen Pyramidon. Letzteres krystallisiert aus Lsgg. triklin, beim Sublimieren wahrscheinlich monoklin (rechteckige Blättchen). Die Verwendung von Veramon dürfte keinen Vorzug haben vor der eines Gemisches aus 28,5% Veronal u. 71,5% Pyramidon. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 441—49. Nov. 1932. Innsbruck, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) Bergmann.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Abführ-Rotaletten* (Richard Schramm, Dresden-N.): rot gefärbte Dragees mit pflanzlichen Extrakten. — *Abszessin-Blutreinigungs-Tabletten* (Chima S.-A. St. Gallen): „Wismutsulfid 0,4, Albuminproteinat 0,03, Phenole 0,02, Glucose 0,4, Cacao 0,1, Aromatica 0,05". Antiphlogisticum u. Specificum bei Staphylo- u. Streptokokken-Infektionen. — *Airodyn* (Chupha G. m. b. H., Chem.-pharm. Labor., Nürnberg-W.): Acid. acetylosalicyl., Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon, Lactylphenetidin, Acetyl-p-phenetidin, Coffein. Analgeticum. — *Amag-Fichtengeist* (Chem. Fabr. Albert Mendel A.-G., Berlin-Tempelhof): alkoh. Lsg. von Latschenkiefernöl, Menthol u. aromat. Stoffen. Zu schmerzlindernden Einreibungen. — *Dr. Richters Antiasthmaticum* (Heimfried-Labor. d. Schlosz-Apotheke, Hannover): Räuchermittel, das u. a. feingeschnittene Stechäpfelblätter enthält. — *Argala-Asthmapulver* (vgl. C. **1932**. II. 3576): neue Zus.: Herb. Lobelia plv. gr., Fol. Stramonii plv. gr., KNO_3. — *Arsenosol-Bad* (Novopin-Fabrik, Pharmacosma G. m. b. H., Berlin-Johannisthal) ist den bekanntesten natürlichen As-Bädern nachgebildet. Gegen Anämien, Hautkrankheiten usw. — *Arteriosal* (Apoth. Max Wagners chem. Fabr., Leipzig O 5): Tabletten aus „Chlorophyll-Composition Wagner", gemahlenen Brennesselblättern, Kakao, Milchzucker. „Verjüngungsmittel", insbesondere zur Heilung der Arteriosklerose. — *Betula-Osmosat* (Dr. Scheermesser, Dessau): gegen harnsaure Diathese, vgl. Osmosate. — *Biox-Hautcreme* (Max Elb A.-G., Dresden): „Isocholesterinemulsion". Hautcreme in Blechschachteln u. Tuben. — *Bononerv Pulver* (Adler-Apotheke, Augsburg, Dr. A. Camerer): abgeteilte Pulver aus Phenyldimethylpyrazolon, Veramon, „Midolor" Acid. citric., Coffein. Analgeticum, Antirheumaticum usw. — *Calciumbromatyl* (Dr. Beyrich u. Co., G. m. b. H., Neugreußnig b. Döbeln i. Sa.): Lsg. von 10% $CaBr_2$ in Sirup. Gegen Krampfbereitschaft der Kinder, nervöse Erregungszustände. — *Calciumchloratyl* (Herst. ders.): Lsg. von 10% $CaCl_2$ in Sirup. Bei allgemeinen nervösen Erregungszuständen, Purpura, Nesselsucht usw. — *Camphopin* (Novopin-Fabrik Pharmacosma G. m. b. H., Berlin-Johannisthal): Einreibung aus Chlf., Kaliseife, Salicylsäure, Senf- u. Rosmarinöl. — *Chamomilla-Osmosat*: gegen Spasmen u. Neurosen. Näheres vgl. Osmosate. —*Claudemor-Salbe* (vgl. C. **1932**. II. 3916): hier für Claudemor. An Stelle von Äthyl. aminobenzoic. wird auch Äthyl. aminobenzoic. + Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol genannt. Abfüllung in Tuben mit aufgeschraubter Kanüle. — *Compligon zur Sero-Diagnose* (Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin N 65) dient zur Serodiagnose der Gonorrhoe. Vgl. Compligon (C. **1933**. I. 811). — *Condurango-Osmosat*: Ersatz für Decoct. Condurango. Näheres: Osmosate. — *Contralgin-Pasta* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen a. Rh.): 2% Pantocain sowie das Desinficiens Solbrol (C. **1926**. II. 2203) in fettfreier, leicht resorbierbarer Salbengrundlage von guter Haftfestigkeit auf Schleimhäuten. Zur Anästhesierung u. Desinfektion von Schleimhautpartien vor Injektionen, Aufpassen von Kronenringen usw. — *Dmelcos* (Soc. Parisienne d'Expansion Chimique „Specia" Paris, für Deutschland Th. Traulsen, Hamburg): 1 ccm enthält 225 Mill. Ducrey-Bazillen u. etwas Phenol. Ampullen von 1, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$ u. 3 ccm. Gegen weichen Schanker u. seine Komplikationen. — *Doba-Fichtennadelbad* (Gebr. Dollfus, chem.-pharm. Fabr., Chemnitz): 80 g Fichtennadelextrakt u. „kalksalzlösender, schäumender Körper" zur Resorptionsförderung. — *Doba-Fichtennadel*-Schwefelbad (Herst. ders.) enthält außerdem noch kolloidale S-Verbb. — *Doba-Kohlensäure-Bad* (Herst. ders.): Säureträger ist ein saures Sulfat. Außerdem Geh. an Schaumkörper. — *Doba-Sauerstoff-Bad* (Herst. ders.): Perborat, Katalysator u. Schaumkörper. — *Domal-Stuhlzäpfchen* (Bombastus-Werke, Freital-Zaucherode b. Dresden): Extr. Flor. Salv. off., Adeps Lanae, Vaselinum, $B(OH)_3$, Aqua Rosae, Bals. peruv., Ol. Cacao. — *Eldoron Marke „Berka"* (Priv. Berg-Apotheke, Fabr. pharm. Präpp., Königsberg i. Pr.): Salbe mit Bi-Salzen, ZnO, Hamamelisextrakt, Anästhesin u. Menthol in Tuben mit aufschraubbarem Ansatzrohr. Hämorrhoidalsalbe. — *Exdolan* (Dr. C. V. Stroevers Königin-Luise-Apotheke, Berlin W 57) enthält jetzt an Stelle von Diäthylbarbitur-

säure Coffein. — *Faex-Osmosat*: gegen Furunkulose. Näheres: Osmosate. — *Gastrodenin* (Hch. Reckeweg, Herford): Mischung von Decocten, Infusen u. Extrakten aus Taraxacum off., Achillea Millefol., Salvia off., Sanicula europaea, Arnica montana, Cardamom, Artemisia Absinthium, Humulus Lupulus, Erythraea centaur. Bei Ulcus duodeni u. ventriculi. — *Habormenth* (Labor. Dr. Lindner, Karlsruhe): Schnupfensalbe aus $B(OH)_3$, Menthol, Paraffin, Lanolin u. Aromaticis. Mit u. ohne Suprarenin u. Novocain. — *Hagetussin* (Hageda A.-G., Handelsges. deutscher Apotheker, Berlin NW 21): Extr. Droserae, Extr. Thymi, Extr. Primulae, Extr. Castan. vesc., Kal. sulfoguajacolic. in Zuckersaft. — *Heimfried-Asthma-Dragees* (Heimfried-Labor. d. Schlosz-Apotheke, Hannover): Ca- u. Br-Verbb., Ephetonin, SiO_2-haltige Drogenextrakte. Krampflösendes u. schleimabsonderndes Mittel bei Asthma. — *Heimfried-Stoffwechsel-Dragees* (Herst. ders.): Extr. Rhei comp., Extr. Cascarae, Sapo comp. Abführmittel. — *Hepatrat-Körner*: Nachtrag zu C. **1933**. I. 811): 100 g entsprechen 1 kg Frischleber. — *Hepaventrat-Körner* (Nordmark-Werke G. m. b. H., Hamburg 27): 100 g entsprechen 500 g Frischleber u. 500 g frischer Magenschleimhaut. Gegen perniciöse u. sekundäre Anämien, achyl. Chloranämie usw. — *Josicol* (Fabr. chem.-pharm. Präpp. Apoth. Paul Bolder, Köln a. Rh.): 2 g KJ in 3%ig. kolloidaler SiO_2-Lsg. mit anorgan. Serum-Schutzkolloid. Bei Arteriosklerose, Kropf, Gicht usw. — *Juvenal* (Derupharma G. m. b. H., Hamburg 21): Natr. nuclein. 0,01; Lecith. cerebr. 0,09; Calc. glycerophosph. 0,05; Extr. Guaranae 0,15. Obduc. Cacaon. (Tabletten). Bei Neurasthenie, leichter Ermüdbarkeit usw. — *Lacpinol-Tabletten* (Wolo G. m. b. H., Freudenstadt (Schwarzwald): 21 bzw. 35 g schwere Tabletten mit hohem Geh. an Coniferenölen. Fluoresceinhaltig. — *Merz Allium* (Merz u. Co., Chem. Fabr., Frankfurt a. M.): „Sirup. Allii sativ. comp." (enthält neben Knoblauch noch Extrakte von Viscum album, Equisetum arvense u. Crataegus. Vorbeugungsmittel gegen Arterienverkalkung, sowie gegen Darmkatarrh, Rheuma usw. — *Millefolium Osmosat* (Dr. Scheermesser, Dessau): gegen Gallen- u. Leberleiden. Näheres: Osmosate. — *Mucotrat-Körner* (vgl. C. **1933**. I. 811): Nachtrag: 100 g entsprechen 1 kg frischer Magenschleimhaut. Das Präparat ist eingestellt auf seine proteolyt. Fähigkeit. — *Okanimal* für Tiere (Hormo-Pharma G. m. b. H., Berlin S 14): 20 g schwere Tabletten in 4 Sorten: Salztabletten für Tiere; Salztabletten für Stiere; Zuckertabletten für Stuten, Zuckertabletten für Hengste. Wirksame Bestandteile: Ovarium- bzw. Testes-Substanz, Hypophysenvorderlappen- u. Gehirnsubstanz, Extr. Yohimbe, Extr. Colae u. Extr. Gentianae, außerdem Zucker bzw. NaCl. Gegen Anaphrodisie, Sterilität der Kühe u. Stuten, Impotenz usw. — *Okatona* (Herst. ders.): Tabletten u. Zäpfchen. Zus.: Epiphyse, Lupulin, Monobromcampher, Belladonna (*D* 6), Phenylallylmalonylharnstoff. Gegen Ejaculatio praecox u. Pollutionen. — *Omnasulf* (Dr. R. u. Dr. O. Weil, chem.-pharm. Fabr., Frankfurt a. M.): hochdisperses kolloidales S-Präparat. 1 Ampulle zu 2 ccm = 1 mg reiner S. Zur S-Reiztherapie unter Vermeidung von Fieberrkk. bei Arthritiden, Neurititiden, sept. Prozessen usw. — *Osmosate* (Dr. Scheermessers Löwen-Apotheke, Dessau): nach elektro-osmot. Verf. ohne Anwendung von Wärme hergestellte konz. Pflanzensäfte. Unbegrenzt haltbar. Als Ersatz der Decocte u. Infuse. Flaschen von 20 g. Handelsformen als Einzelstichworte. — *Pankrevital* (Pharm. Präpp. Apoth. Franz Konizek, Oberhausen i. Rhld.): Natr. phosph., Calc. glycerinophosph., Calc. lactic., Na_2SO_4, Pankreon, Magn. phosph.; in homöopath. Verd.: Syzygium Jamb., Uran. nitr., Phaseolum, Taraxacum, Natr.-choleinic. Pulver. Bei leichtem u. mittelschwerem Diabetes. — *Paratropin* (Dr. Ernst Silten, Berlin NW. 6): Kombination aus Atropin, Papaverin u. Calciumbenzylphthalat. Gegen Spasmen des Magen-Darmkanals des Urogenitaltraktes u. der Bronchien. — *Pastin-Magentee* (Löwen-Apotheke, Annaberg i. Erzgeb.): Teemischung aus Pastinac. vulg. bulg. u. Species aromat. gegen Blähungen u. Magenkatarrh. — *Petroselinum-Osmosat*: zur Verstärkung der Diurese. Näheres: Osmosate. — *Phosvitanon* (Chem.-Pharm. A.-G., Bad Homburg, Werk Frankfurt a. M.): Extr. Chin. standard. 12,5; Extr. Sem. Colae recent. standard. 25; Extr. Strychni standard. 0,015; Cu-, Fe-, Mn-Salze 0,06; Br-Mg-Salz 0,1; bittere Drogenauszüge q. s., Traubenzuckerphosphorsäure-Verb. 7. Tonicum. — *Plantagin-Zeltchen Bad Reichenhall* („Asthmosana" Rudolf M. Mayer, Bad Reichenhall): Extr. Plantag. u. Codein. phosph. Bei bronchialem Krampfhusten u. Hustenreiz. — *Radium-Emanosan* (Hormo-Pharma G. m. b. H., Berlin S. 14): neuer Name für *Livrosin*. 0,8 g schwere Tabletten aus Natr. phosph., Na_2SO_4, Na_2CO_3, Calc. glycerophosph., Magn. glycerophosph., Silic. colloid., NaCl, Perkolat aus Herba Equiset., Herb. Galeops., Fucus vesic., Drosera

u. Ra-Lsg. (600 MACHE-Einheiten auf 100 Tabletten). Zur Bekämpfung der Adernverkalkung. — *Rhecombetten* (GODA A.-G., Breslau 23): Extr. Rhei 0,1; Aloin 0,016; Strychn. nitr. 0,0005; Ipecacuanha 0,004; Extr. Belladonn. 0,005; Phenolphthalein 0,03 je rotviolett gefärbtes Dragee. Bei aton. u. spast. Obstipation. — *Rheum* (CHEM. LABOR. Dr. ADOLF EBEL, Wiesbaden): Ol. Abictis p.; Ol. Rosm., Ol. Eucalypt., Ol. Terebinth., Origan. cret., Liqu. Ammon., Spir. camphor. Einreibemittel. — *Rotanervin-Tabletten* (RICHARD SCHRAMM, Dresden-N), früher *Rotapurin*: Coffein, Acid. acetylosalicyl., Phenacetin. Analgeticum. — *Secale-Osmosat*: Uterostypticum. Näheres: Osmosate. — *Sedocalcium* (NOVOPIN-FABRIK PHARMACOSMA G. M. B. H., Berlin-Johannisthal): Vereinigung äquimolekularer Mengen $CaBr_2$ u. Calc. lactic. Gegen nervöse Schlafstörungen. — *Sedocalcium comp.* (Herst. ders.): Sedocalcium + Monobromcampher. In der Gonorrhoebeh. zur Vermeidung schmerzhafter Erektionen, Hypererotismus usw. — *Sekretin-Nordmark* (NORDMARK-WERKE G. M. B. H., Hamburg 21): trübe schwärzliche Fl., die ein durch Säurehydrolyse aus Chenopodiaceen u. Urticaceen gewonnenes Sekretin enthält. Zur Anregung der Magensaftsekretion bei Achylia gastrica, gastrogenen Diarrhöen usw. — *Sinechlor* (CHEM. FABR. ALBERT MENDEL A.-G. Berlin-Tempelhof): Cl-freies diätet. Speisesalz. — *Taraxacum-Osmosat*: Zur Blutreinigung. Näheres: Osmosate. — *Thymo-Serpyll-Osmosat*: gegen Husten, Katarrhe usw. Näheres: Osmosate. — *Trachaesin* (BERG-APOTHEKE, Königsberg i. Pr.): Tabletten aus Anästhesin, Pyrazolon, Borax, Menthol, Vanillin gegen Hals- u. Blasenerkrankungen. — *Turipol* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.): terpen- u. pinenhaltiges Paraffinölpräparat. Klare rötliche Fl. gegen Katarrhe des Hals-, Nasen- u. Rachenraums. — *Tussarex-Bonbons* u. *Tussarex-Hustensaft* (APOTH. AM BAYER. PLATZ, Berlin W. 30) enthalten NH_4Br, Extr. Castan. vesc. dialys., Ol. Eucalypt. — *Viscalin-Knoblauchsaft* (Dr. CHR. BRUNNENGRÄBERS UNIVERSITÄTS-APOTH., ERNST WEBER, Rostock): konz. Knoblauchextr., konz. Mistelauszug, pflanzliche SiO_2, Corrigentien. Gegen Arterienverkalkung. — *Viscum Osmosat*: gegen Hypertonie u. Arteriosklerose. Näheres: Osmosate. — *Zäpfchen „Neunzehn"* nach Prof. Dr. H. MUCH. (BALLOWITZ u. Co., Berlin-Pankow): je Stück 0,2 g Extr. Fel. suis „Much", Gegen Verstopfung. — *Zellogen* (CHEM. FABR. ALBERT MENDEL A.-G., Berlin-Tempelhof): pflanzliches Abführmittel. — *Zetta-Gall* (PHARM. FABR. ALFRED ZWINTSCHER, Heidelberg): „Rhiz. Curc. long. 50,0; Herb. Cent., Herb. Hyperic., Aloe, Fol. et Rad. Tarax., Rhiz. Gram., Rad. Eryng. ana ad 100,0. Tabletten von 0,4 g gegen Gallen- u. Leberleiden. — *Zinkoderm-Puder* (NOVOPIN-FABRIK, PHARMACOSMA-G. M. B. H., Berlin-Johannisthal): parfümierter Körperpuder aus Talcum, Mg-Stearat, Menthol, $B(OH)_3$. (Apoth.-Ztg. **47**. Nr. 92. Neue Arzneimittel etc. Lfg. 3. Heft 11. 47—74. 16/11. 1932.) HARMS.

H. Selter und **H. Fetzer**, *Die wässerige schweflige Säure als Desinfektionsmittel.* SO_2 aus $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$ nach KLEIN (vgl. nachst. Ref.) zeigte bedeutende baktericide Wrkg. auf Bakterien u. Sporen. Die Lsgg. sind zur Desinfektion von Wundflächen sehr geeignet u. vielleicht auch für innere Desinfektion verwendbar. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. **124**. 369—76. 1932. Bonn, Univ.) GD.

W. Klein, *Bestimmung der ganz freien SO_2 in Lösungen und die Abhängigkeit der baktericiden Wirkung von dem Anteil der ganz freien Säure.* Die Best. erfolgt durch Schütteln der Lsg. mit Luft u. Messung der dabei nach dem HENRYschen Gesetz an die Gasphase abgegebenen SO_2 mit Jodlsg. Der Verteilungskoeff. für gleiche Voll. wurde zu 0,013 gefunden. Einzelheiten des Vers. im Original. Die Desinfektionswrkg. von SO_2-Lsgg. beruht allein auf Geh. an freier SO_2. Bei Umsetzung von $Na_2S_2O_3$ mit $NaHSO_4$ (wie bei dem Präparat *Reinosal*) wird S in feinster Verteilung abgeschieden u. infolge der starken Pufferwrkg. Reizung der Schleimhäute bei der Anwendung vermieden. Bericht über verschiedene Desinfektionsverss. mit Reinosal auch bei intravenöser Zufuhr. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. **124**. 377—83. 1932. Bonn-Poppelsdorf, Landw. Hochschule.) GROSZFELD.

Jan Bečka, Brünn, *Isolierung des Pankreashormons (Insulin).* Die frische Pankreas wird mit sauer reagierenden Schwermetallsalzen oder Metallsalzen unter Zusatz von Säure derart vermischt, daß das p_H unter 4 beträgt. Z. B. wird die Pankreasdrüse mit 10% $FeCl_3$ vermahlen u. hierauf mit 95%ig. A. extrahiert. Das Filtrat, p_H = ca. 3, wird mit Na_2CO_3 auf $p_H = 5$ gebracht; das dabei ausgeschiedene $Fe(OH)_3$ wird abfiltriert u. ausgewaschen u. das Insulin mit üblichen Lösungsmm. extrahiert. (**Tschechosl. P. 36 921** vom 4/8. 1926, ausg. 25/7. 1931.) SCHÖNFELD.

Florence Mary Burke, übert. von: **Charles Brown**, Melbourne, *Mittel zur Behandlung von Verdauungsstörungen.* Das Mittel besteht aus je 1 Teil Aloe, Kamillen, Rhabarber, Enzianwurzel, Anis, Löwenzahnwurzel, Lakritze u. W. (**Austr. P. 3458/1931** vom 11/8. 1931, ausg. 18/8. 1932.) Schütz.

Angelo C. Antonucci, Philadelphia, *Wachsmasse für Zahnabdrücke.* Die M. besteht aus über 45% *Schellack*, 30% *Füllmittel*, z. B. *Talkum*, etwa 2,5% eines *mehrwertigen A.*, z. B. *Glycerin*, u. einer geeigneten Menge eines *Farbstoffes*; der Rest besteht aus einem *Fettsäure-Harzsäuregemisch.* (**A. P. 1 889 622** vom 1/3. 1932, ausg. 29/11. 1932.) Schütz.

Jean Ripert, Frankreich, *Raumdesinfektion.* Gemische eines leicht oxydierbaren Metalles, wie Fe, Zn, Ni o. dgl., eines in Ggw. von Feuchtigkeit oxydierenden Stoffes, z. B. eines Alkali- oder Erdalkalisulfats, -borats oder -chlorats, eines CH_2O entbindenden Stoffes, vorzugsweise Trioxymethylen u. gegebenenfalls eines äth. Öles werden mit, wenn erforderlich, schwach angesäuertem W. übergossen. Die festen Persalze können durch schwach angesäuerte Lsgg. von H_2O_2 ersetzt werden. Es entwickelt sich feuchter CH_2O. (**F. P. 736 300** vom 21/8. 1931, ausg. 22/11. 1932.) Kühling.

Abbott Laboratories, North Chicago, übert. von: **Roger Adams**, Urbana, Illinois, V. St. A., *Baktericide Mittel.* Zur Abtötung bzw. Hemmung des Wachstums säurefester Bakterien, beispielsweise der die Leprakrankheit verursachenden Keime, werden Verbb. der allgemeinen Formel $\frac{R}{R_1}$>CH·COOZ, in der R u. R_1 gesätt. oder ungesätt. aliphat. KW-stoffreste u. Z ein Wasserstoffatom, ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom oder einen KW-stoffrest bedeuten u. die Carboxylgruppe möglichst in der Mitte einer aus 10—21, vorzugsweise 15—18 C-Atomen gebildeten Kette sich befindet, vorgeschlagen. Solche Carbonsäuren oder Carbonsäurederivv. können aus Estern mit akt. Methylengruppen, wie Malonsäureestern u. Acetessigester, durch aufeinanderfolgende Einführungen von KW-stoffresten u. gegebenenfalls darauffolgende Behandlung mit Alkali bzw. Abspaltung einer Carboxylgruppe erhalten werden. Ein Beispiel für Verbb. obiger Art ist *Di-(n-heptyl)-essigsäureäthylester.* (**A. P. 1 873 732** vom 28/12. 1928, ausg. 23/12. 1932.) R. Herbst.

David Preswick Barr, Necessary drugs and the knowledge, essential to their use. St. Luis 1932. (124 S.) 8°. pap. $ 2.—.

A. Masotti e C. Silvestrini, Farmacia Galenica. Vol. 4. 5. Bologna: L. Cappelli 1931. (350 S.) 16°. L. 12.—.

G. Analyse. Laboratorium.

W. Eißner, *Eine neue Makro-Mikrobürette.* Die Vorr. besteht aus einer in 3 ccm eingeteilten Makrobürette, die an den Marken 3, 6, 9 usw. ccm den gleichen inneren Durchmesser besitzt, wie die mit ihr verbundene Mikrobürette, die 3 ccm faßt u. in 0,01 ccm eingeteilt ist. Man titriert aus der Makrobürette genau bis zum Umschlagspunkt, drückt dann aus der gefüllten Mikrobürette Titrierfl. in die Makrobürette bis zur nächstniedrigen Marke. Die wirklich verbrauchte Menge ergibt sich dann aus der Summe der Markenablesung u. der abgelesenen Menge der Mikrobürette. Die Anordnung kann auch für wesentlich genauere Ablesungen ausgeführt werden. (Z. analyt. Chem. **91**. 172—73. 1932. Leipzig, Univ.-Frauenklinik.) Eckstein.

R. B. Dustman, *Eine modifizierte Mikrobürette.* Eine kurze Bürette steht mit einem als Kugelrohr ausgebildeten Teil in Verb., aus dem die Titrierfl., wenn notwendig, in die Bürette nachgefüllt werden kann. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 345 bis 346. 1932. Morgantown, West Virginia Univ.) Schönfeld.

Alfred Rieche, *Neuere Erfahrungen über die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Mikro-Siedemethode.* Es wird ein neues Modell beschrieben, welches die Anwendung eines Heizbades gestattet zur Hintanhaltung von Überhitzung. Zur Ergänzung der Arbeitsvorschrift werden genaue Angaben gemacht. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 129—32. 1932. Erlangen, Univ., Chem. Lab.) Zacherl.

Albert Dietz, *Eine verbesserte Methode zum Einbringen der Substanz in die Viktor Meyer-Verdampfungskammer.* Bei dem Dampfdichtebest.-App. nach Viktor Meyer wird das Ende der Innenröhre durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr geführt wird. An das untere Ende dieses Glasrohres wird ein auf beiden Seiten zugeschmolzenes Röhrchen mit der Substanz mittels Gummischlauch befestigt.

Durch einen Glasstab, der mittels Gummischlauch dicht, aber beweglich in das Glasrohr eingesetzt ist, kann dann das Glasröhrchen zu gegebener Zeit zertrümmert werden. (J. chem. Educat. **9**. 2096—98. Dez. 1932. Toledo, Ohio, Univ.) Lorenz.

U. S. Bureau of Standards, *Chromnickellegierungen für Gewichte.* Gewichte aus *Nichrom* (80% Ni, 20% Cr) u. einer Fe-Cr-Legierung (60% Ni, 15% Cr, 25% Fe), meist ohne Höhlung unter dem Schraubenknopf, werden 2 Jahre hindurch untersucht, mit W. gekocht, auf 100° in Luft erhitzt u. konz. HCl-Dämpfen ausgesetzt. Gewichte aus einem Stück sind bis auf $1:10^6$—10^7 konstant. Die Gewichte mit Schraubenknopf änderten sich um 2—3 auf 10^5. Für Präzisionsgewichtssätze höchster Art ist die Stabilität nicht genügend, wohl aber für gewöhnliche Präzisionssätze; für Handelseichgewichte mit kleinen Einschränkungen. (J. Franklin Inst. **214**. 594—95. Nov. 1932.) W. A. Roth.

Jaroslav Chloupek und **Vladislav Z. Daneš**, *Eine universelle automatische Filtrationsvorrichtung für das Laboratorium.* Zwei nach bekannten Prinzipien gebaute App. werden geprüft. (Chem. Obzor **7**. 237—40. 30. Nov. 1932. Prag, Čech. Techn. Hochsch.) Mautner.

Edmund Grünsteidl, *Über den Einfluß von Filtrierpapier auf Chlorwasserstoffsäure.* Zufolge eingehender Verss. erscheint die Annahme, daß Filterpapier auf HCl oxydierend wirkt, nicht richtig. Die von früheren Autoren als beweisend angenommene Zers. von KJ muß auf die Einw. von HCl im Verein mit Licht u. Luft zurückgeführt werden. (Mikrochmie **12** (N. F. 6). 174—86. Aug. 1932. Wien, Hochsch. f. Welthandel.) Zacherl.

A. Schleede und **M. Wellmann**, *Notiz über die Herstellung eines Lindemannglases für Capillaren zwecks Aufnahme von luftempfindlichen Substanzen mit langwelliger Röntgenstrahlung.* Die von der Technik bezogenen fertigen Capillaren erwiesen sich als ungeeignet, sie wurden von der Luftfeuchtigkeit angegriffen u. entglasten beim Erwärmen. Vff. haben ein Glas mit besseren Eigg. hergestellt: 4,3 Gewichtsteile Li_2CO_3, 1,4 $BeCO_3$ u. 18,5 H_3BO_3 wurden gemischt, fein gepulvert u. über einem Gebläse im Pt-Tiegel geschmolzen. Porzellantiegel wurden vermieden. Es wurde so hoch u. so lange erhitzt, bis alle CO_2 ausgetrieben u. die Schmelze homogen u. klar war. Dann wurde die Temp. so weit erniedrigt, daß die Schmelze gerade noch zähfl. war. Hierauf erfolgte die Herst. der Capillaren, die kurz beschrieben ist. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.) **83**. 148—49. Juli 1932.) Skaliks.

Burrows Moore, *Eine verbesserte Leitfähigkeitszelle.* Es wird eine Zelle für Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolyten beschrieben. Die Elektroden haben die Form starrer Zylinder oder Stäbe: Metalle sind auf isolierende Träger aufgeschmolzen oder galvan. abgeschieden. Die Zelle ändert sich während des Gebrauches nicht u. braucht nur selten kalibriert zu werden. (J. sci. Instruments **9**. 389—90. Dez. 1932. The Thermal Syndicate.) Skaliks.

A. Okáč, *Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroelektroanalyse.* Ammoniakal. u. sonstige Lsgg. während der Elektrolyse zu erwärmen, erscheint unzweckmäßig. Um die Fl. dennoch in Bewegung zu halten u. dadurch die Abscheidung zu beschleunigen, wird mittels Kipp oder Gasometer ein indifferentes Gas durchgedrückt. Entsprechende Vorr. werden beschrieben. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 205—10. Sept. 1932. Brünn, Masaryk-Univ.) Zacherl.

Erich Tiede, *Bemerkung zu den Veröffentlichungen von Max Haitinger (Wien) über „Ein lichtstarkes Fluorescenzmikroskop".* Hinweis auf die Veröffentlichung von Tiede u. Goldschmidt (C. **1929**. I. 2512), in der eine lumineszenzanalyt. Anordnung für lichtschwache Präparate beschrieben ist, die auf demselben Prinzip wie die Lampe von Haitinger (C. **1931**. II. 1321) beruht, u. auf das diesbezügliche D. R. P. 478 646. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 269. 1932. Berlin.) Kutzelnigg.

Max Haitinger, *Erwiderung auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Erich Tiede.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vorteile der Konstruktion des Vf. gegenüber der von Tiede (z. B. längere Brenndauer) werden betont. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 270—71. 1932. Wien.) Kutzelnigg.

J. Wouda, *Eine Apparatur zur schnellen Ausmessung von Mikrophotogrammen.* Ein auf einem Schlitten beweglicher Zeiger gleitet auf der Schwärzungskurve eines auf einer Trommel gespannten Photogramms. Die Bewegung des Zeigers wird elektr. in die Drehung eines Spiegels übertragen, der eine Lichtlinie auf die Schwärzungs-

intensitätskurve einwirft. Dadurch ist die direkte Ablesung der Intensität ermöglicht. (Z. Physik **79**. 511—15. 3/12. 1932. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) Boris Rosen.

B. Lange, *Über ein neues lichtelektrisches Colorimeter.* Es wird ein Colorimeter mit zwei Halbleiterphotozellen in Kompensationsschaltung beschrieben (zu beziehen durch: Vereinigte Fabriken f. Labor.-Bedarf, Berlin N 65, Scharnhorststr. 22) u. seine Anwendung an einigen Beispielen erläutert. (Chem. Fabrik **5**. 457—59. 30/11. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Silicatforsch.) Skaliks.

J. Heyrovsky, *Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse.* Vf. führt die polarograph. Methode, die auf der automat. Registrierung streng reproduzierbarer Stromspannungskurven beruht, welche die Vorgänge bei der Elektrolyse mit einer langsam tropfenden Hg-Kathode u. großer Hg-Anode wiedergeben, in die Mikrochemie ein, da die Methode für die Unters. äußerst verd. Lsgg. (bis 10^{-6} n.) besonders geeignet ist, nur sehr kleine Voll. (0,1 ccm) erfordert u. die Lsgg. durch die Elektrolyse unverändert bleiben. Die dazu erforderliche Apparatur wird in ihren Einzelheiten beschrieben, die Auswertung der Polarogramme u. die Ausführung der Beststs. werden besprochen. Angewandt werden kann die Methode für die Best. a) der meisten der bei gewöhnlichen Analysen vorkommenden Kationen (außer $Hg^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Ta^{V}), schwer trennbar sind $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$-, $Rb^{\cdot}$-, $Cs^{\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$-Ionen, sowie $Li^{\cdot}$- u. $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen; b) reduzierbarer Anionen, wie z. B. PbO_2'', ZnO_2'', SnO_2'' usw.; c) reduzierbarer neutraler Moleküle, wie z. B. SO_2; d) sehr geringer Beimengungen in chem. u. pharmazeut. reinsten Präparaten, in Nahrungsmitteln usw. Es wird eine tabellar. Übersicht über die Abscheidungspotentiale sehr vieler anorgan. u. organ. Stoffe gegeben, dgl. ein Literaturverzeichnis von 1923—1931. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 25—64. 1932. Prag, Physikal.-Chem. Inst. d. Karls-Univ.) Woeckel.

K. Šandera, *Anwendung der Konduktometrie in der technischen Chemie.* Übersicht mit Literaturangaben. (Chem. Obzor **7**. 173—75. 31. Aug. 1932.) Mautner.

M. Verain, *Ein neues Potentiometer.* Beschreibung u. Abbildung eines neuen Potentiometers. Einzelheiten vgl. Original, 600 p_H-Messungen an Blut ergaben Übereinstimmung bis auf 0,03 p_H. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **106**. 821 bis 822. 1931.) Bach.

C. Naegeli und **A. Tyabji**, *Potentiometrische Ausmessung einiger Borax-Natronlauge- und sek. Natriumphosphat-Natronlaugepuffergemische.* Die $H^{\cdot}$-Aktivitäten von Puffermischungen aus 0,15-mol. sek. Natriumphosphat u. 0,1-mol. Natronlauge, sowie aus 0,05-mol. Borax u. 0,1-mol. Natronlauge werden bei 18° gemessen u. tabelliert. Sie umfassen das p_H-Gebiet von 10—12,4. (Helv. chim. Acta **15**. 751—58. 1/7. 1932. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) J. Lange.

C. Naegeli und **A. Tyabji**, *Trübungsindicatoren.* II. (Vgl. C. **1926**. I. 2723.) Vff. geben einen ausführlichen Überblick über das gesamte Problem u. besprechen die seit 1926 erschienene Literatur. Die Unterscheidung zwischen kolloiden Elektrolyten u. kolloiden Nichtelektrolyten wird präzisiert. Wie eingehend erörtert wird, kommen wahrscheinlich nur erstere als Trübungsindicatoren in Frage. Der Einfluß der Indicatorkonz. wird besprochen. Ein wichtiges Anwendungsgebiet sind unter anderem die Kolloidrkk. des Serums u. der Rückenmarkfl. in der medizin. Chemie. — Als Indicatoren werden 8 verschiedene *Isonitrosoacetylaminoazobenzolkohlenwasserstoffe* benutzt. Darst. u. Konst. vgl. C. **1932**. II. 204. Die Umschlagspunkte u. Intervalle werden in Borax-HCl- bzw. Borax-NaOH- oder Phosphat-NaOH-Puffern gemessen (vgl. vorst. Ref.). Wegen der zahlreichen theoret. u. experimentellen Einzelheiten vgl. Original. (Helv. chim. Acta **15**. 758—92. 1/7. 1932. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) J. Lange.

O. Tomiček und **B. Sucharda**, *„Chloramin" als Reagens in der Maßanalyse.* (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**. 285—99. Juli/Aug. 1932. — C. **1932**. I. 1123.) Mautner.

H. Bongards, *Über den Einfluß der Belüftung auf die Angaben des feuchten Thermometers.* Diskussion der Vorgänge am *Psychrometer* an Hand der Literatur u. eigener Arbeiten. (Z. Instrumentenkunde **52**. 498—505. 542—48. Dez. 1932. Berlin-Steglitz.) Skaliks.

G. S. Callendar, *Die Reduktion von Platinwiderstandsthermometern auf die internationale Temperaturskala.* Der erste, nicht kurz wiederzugebende Teil enthält Umrechnungsformeln; im zweiten wird die Reproduzierbarkeit der Messungen diskutiert, an Hand von Beispielen (*Kp.* von *Benzophenon* mit zwei verschiedenen Pt-Thermometern: bei 760° 305,81—305,83°). Zwei unabhängige Beobachter können zwischen

200 u. 500° um 0,02° verschieden messen, zwischen 550 u. 600° um 0,05°; das stimmt mit der Erfahrung überein. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **14**. 729—42. Nov. 1932.) W. A. R.

Erich Einecke, *Ein Probierröhrchen zur Entwicklung und zum qualitativen Nachweis von Gasen und Dämpfen.* (Z. analyt. Chem. **91**. 14—15. 1932. Kiel, Univ.) Eckstein.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Castiglioni, *Volumetrische Bestimmung von freiem Schwefel.* Verf. beruht auf der Tatsache, daß sich beim Kochen des Aceton-S-Auszuges mit überschüssigem KCN aus dem S quantitativ KCNS bildet, das in Abänderung des Verf. von Schulek (C. **1925**. I. 2324) direkt mit $AgNO_3$-Lsg. u. $Fe(NO_3)_3$ als Indicator titriert werden kann. Die Titration der KCNS-Lsg. muß unter ständigem Umrühren bis zum gänzlichen Verschwinden der Rotfärbung erfolgen. (Z. analyt. Chem. **91**. 32—33. 1932. Turin, Kgl. Handelshochschule.) Eckstein.

Ph. Photiadis, *Beiträge zur Bestimmung der SO_4-Ionen.* Krit. Unterss. der volumetr. Best. der SO_4-Ionen durch Fällung mit überschüssigem $BaCl_2$, Ausfällen des in Lsg. bleibenden Ba mit überschüssiger Chromatlsg. u. jodometr. Ermittlung des CrO_4''-Überschusses. Als zweckmäßigste Arbeitsvorschrift gibt Vf. an: Die Sulfatlsg., die höchstens 0,12 g SO_4'' enthalten darf, wird im 200-ccm-Meßkolben auf 100 ccm verd., bis zum Geh. an 1 ccm freier HCl angesäuert, tropfenweise u. unter Umrühren mit 25 ccm 0,1-n. $BaCl_2$-Lsg. versetzt, 5 Min. gekocht, nach dem Erkalten u. Zugabe von 5 g Na-Acetat auf 150 ccm verd. u. tropfenweise mit 25 ccm 0,1-n. $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt. Auffüllen u. durch trockenes Filter filtrieren. 100 ccm des Filtrats werden dann in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen mit 15 ccm konz. HCl u. 2 g jodatfreiem KJ versetzt, nach 10 Min. mit 300 ccm W. verd. u. mit 0,1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert. Die Menge der SO_4-Ionen ergibt sich aus der Formel $[a - (b - c \cdot 0{,}666)] \cdot 0{,}0048$, wobei a = ccm $BaCl_2$-Lsg., b = ccm $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lsg., c = ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. mal 2, u. 0,666 = Proportionalitätsfaktor zwischen $Na_2S_2O_3$- u. $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lsg. Ca u. PO_4''' stören nicht, Fe muß vorher entfernt werden, ebenso natürlich alle Substanzen, die J aus KJ in Freiheit setzen. Die Methode ist auch zur Best. sehr kleiner SO_4-Mengen, wie in Wassern, anwendbar. Hierfür besondere Arbeitsvorschrift. (Z. analyt. Chem. **91**. 173—80. 1932. Athen, Univ.) Eckstein.

J. A. Atanasiu und **A. J. Velculescu**, *Die potentiometrische Bestimmung der Sulfate durch indirekte Titration mit Benzidin.* Verf. beruht auf der Abscheidung des Sulfats durch überschüssige, eingestellte Benzidinlsg. u. Rücktitration des überschüssigen Benzidins im Filtrat durch KNO_2-Lsg. Arbeitsvorschrift: 30—50 ccm der SO_4''-Lsg. werden aus einer Bürette mit 0,1-mol. Benzidinlsg., die 3% HCl enthält, bis zur sicheren völligen Ausfällung des Benzidinsulfats versetzt. Der Nd. wird abfiltriert, mit k. W. ausgewaschen, das Filtrat mit 10 ccm HCl versetzt, auf 100 ccm verd. u. mit 0,1-mol. KNO_2-Lsg. potentiometr. bei 60°, wie früher beschrieben (C. **1932**. II. 2084) titriert. Die Bürettenablesung ist bis auf 0,05 ccm genau vorzunehmen. (Z. analyt. Chem. **90**. 337—40. 1932. Bukarest, Univ.) Eckstein.

V. Hovorka, *Studie über die gravimetrische Bestimmung von Selen in Se^{IV}-Verbindungen mittels Hydrazin und seiner Salze.* Der Einfluß verschiedener organ. u. anorgan. Säuren auf die Red. von H_2SeO_3, Sedimentation des Se u. Bldg. von H_2Se wird untersucht. Die Red.-Geschwindigkeit u. Sedimentation wird durch die anorgan. Säuren günstig beeinflußt; da aber auch die Bldg. von H_2Se bei den Mineralsäuren am stärksten ist, wird die Verwendung der Citronensäure empfohlen. Die mit dieser erzielten Werte entsprechen den mit SO_2 als Reduktionsmittel ermittelten am ehesten. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**. 300—18. Juli/Aug. 1932. Prag, Inst. f. anal. Ch. der čech. T. H.) Mautner.

Theodor Bersin, *Die Fällung der Tellursäure als Hexamminchromsalz.* Die $Te(OH)_6$ gibt nur mit koordinativ stark gesätt. Kationen, wie den Komplexverbb. des Co oder Cr, schwerlösliche Salze. Vf. benutzt zur quantitativen Best. des Te das *Hexamminchromnitrat*, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, das in w. 40%ig. Lsg. aus 80° h. ammoniakal. Na-Telluratlsg. das Te als $[Cr(NH_3)_6]_2(H_4TeO_6)_3$ ausfällt. Kochen ist zu vermeiden. Cl', NO_3' u. SO_4'' stören nicht, dagegen liefern P_2O_7'''', SiF_6'', $Fe(CN)_6''''$, $Co(CN)_6'''$, $Cr(CN)_6''$ ebenfalls Fällungen. (Z. analyt. Chem. **91**. 170—71. 1932. Marburg [Lahn], Univ.) Eckstein.

Alfons Schloemer, *Mikrohalogenbestimmung ohne Verbrennung, durch Fällung aus organischen Lösungsmitteln anwendbar bei Substanzen, die das Halogen in leicht ionisierbarer Form enthalten.* Vf. führt bei Substanzen, die das Halogen locker gebunden oder

in leicht abspaltbarer Form enthalten, Mikrohalogenbestst. ohne Verbrennung durch, die sich z. B. bei Dihydrodichlorabietinsäure oder Monohydromonochlorabietinsäure folgendermaßen gestalten: Das Wägeschiffchen mit der Substanz (3—8 mg) wird mit 20 ccm eines Lösungsm. (Essigester, Eg., Aceton, A. oder CH_3OH) abgespült, die Lsg. mit 1 ccm HNO_3 u. alkoh. $AgNO_3$ (3 mal so viel als theoret. nötig) versetzt. Nach 15 Minuten langem Stehen erhitzt man 30 Minuten bis fast zum Sieden des Lösungsm., läßt den Nd. absitzen, saugt die überstehende Fl. ab u. wäscht mit dem Lösungsm. nach. Anschließend wird mit A. u. abwechselnd mit A. u. HNO_3-haltigem W. ausgewaschen, bis der Nd. quantitativ auf das Filter gebracht ist. Zum Filtrieren benutzt man die Filtriervorr. mit dem Halogenfilterröhrchen u. zum Trocknen den Regenerierungsblock nach Pregl. Ist das Hydrohalogenid in W. oder HNO_3 l., so kann man in wss. Lsg. arbeiten (Bülow u. Deiglmayr, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 1797, Hernler (C. **1930**. I. 1187). Säurechloride werden in W. gel., mit Na_2CO_3 neutralisiert u. in HNO_3-saurer Lsg. mit $AgNO_3$ gefällt (Meyer, Monatsh. Chemie **22** [1901]. 109. 415). Halogene in Seitenketten lassen sich auch aus organ. Lösungsmm. oft mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. fällen. Die angeführten Kontrollanalysen, die mit einem Verbrennungsrohr nach A. Soltys, das statt Perlen eine Hartglasspirale enthält, ausgeführt wurden, erweisen die Genauigkeit der Methode. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 114—16. 1932. Aachen, Organ. Lab. d. T. H.) Woeckel.

M. B. Stschigol, *Zur Bestimmung des Chlors nach Volhard.* Vf. empfiehlt, zu der zu titrierenden Chloridlsg. 5—10 ccm Bzl., Toluol oder Xylol zuzusetzen, u. ihr einen Überschuß von 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. u. HNO_3 zuzugeben. Das Gemisch wird durchgeschüttelt, wobei das AgCl gerinnt u. sich an der Grenze beider Fll. ausscheidet. Der Überschuß des $AgNO_3$ wird mit 0,1-n. NH_4CNS-Lsg. in Ggw. von 1 ccm $Fe(NH_4)(SO_4)_2$-Lsg. bis zur hellrosa Färbung zurücktitriert. Abfiltrieren des AgCl-Nd. ergibt infolge Adsorption des Ag durch AgCl zu hohe Cl-Werte. Ä. eignet sich an Stelle von Bzl. weniger, weil die Oberflächenspannung an der Grenze der Fll. Ä.-W. niedriger ist, als die von Bzl.-W., u. dadurch ihre gegenseitige Löslichkeit größer wird; hierdurch wiederum wird die Adsorbierbarkeit des AgCl an der Grenze Ä.-W. vermindert, u. die in die W.-Phase übergehenden AgCl-Teilchen reagieren mit den CNS-Ionen. (Z. analyt. Chem. **91**. 182—85. 1932. Kiew, Forsch.-Lab. d. Allukrain. Apotheken-Verw.) Eckstein.

Bölge Troberg, *Die potentiometrische Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat mit Kupferchlorür.* Vf. bespricht die in Anlehnung an die Arbeit von Müller u. Tänzler (C. **1932**. II. 2494) ausgeführten Verss. zur potentiometr. Titration von NaOCl u. $KClO_3$ in derselben Lsg. mit Cu_2Cl_2. 20 ccm einer elektrolysierten konz. KCl-Lsg. werden mit 20 ccm W. verd., nach Zusatz von etwa 1 g Na_2CO_3 mit einer ungefähr 0,1-n. Cu_2Cl_2-Lsg. bei 18° titriert, darauf nach Zugabe von 10 ccm H_2SO_4 1 : 1 u. 1 mg TlCl bei 80° zu Ende titriert. Der Zusatz von TlCl beschleunigt die Potentialeinstellung. Noch zweckmäßiger ist es, zur ClO_3'-Best. einen Überschuß an Cu_2Cl_2-Lsg. zuzugeben, u. diesen mit $K_2Cr_2O_7$ bei 80° zurückzutitrieren. (Z. analyt. Chem. **91**. 161—65. 1932. Dresden, Techn. Hochsch.) Eckstein.

Géza Csegezy, *Neueres Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Jod.* Das mit verd. HNO_2 freigemachte Jod wird aus der Lsg. mit CCl_4 ausgeschüttelt u. in Ggw. von verd. HCl durch Chlorwasser zu Jodsäure oxydiert. Nach Zugabe von W. wird das überschüssige Cl_2 u. CCl_4 durch Kochen vertrieben. Die abgekühlte Lsg. wird mit H_3PO_4 angesäuert u. in Ggw. von $KHCO_3$ u. wenig KJ nach kurzem Stehenlassen mit 0,005-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert (Indicator Stärkelsg.). Mit diesem Verf. kann man in 100 g Lsg. noch 0,05 mg Jod genau bestimmen. (Magyarg gógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **8**. 457—64. 1/12. 1932. Budapest, Univ.) Sailer.

W. Lepper, *Eine neue Form des Destillationsaufsatzes für die Stickstoffbestimmung.* Beschreibung eines einfachen Dest.-Aufsatzes, der ohne Kühler u. Kühlung der Vorlage u. unter Vermeidung des Zurücksteigens der Säure eine quantitative Best. des NH_3 ermöglicht. (Z. analyt. Chem. **91**. 15—16. 1932. Augustenberg i. Baden, Staatl. Landwirtschaftl. Vers.-Anst.) Eckstein.

K. Steinhäuser und **J. Stadler**, *Phosphorbestimmung im Aluminium.* Gegen die Anwendung von H_2SO_4 oder Sulfaten bei der P-Best. in Al, wie sie von den Vff. u. a. besonders zum Vertreiben der HF empfohlen wurde (vgl. C. **1931**. I. 489), waren Bedenken laut geworden. Vff. stellen fest, daß die Vorschrift in der ursprünglichen Form bestehen bleiben kann, wenn möglichst wenig H_2SO_4 verwandt, vorsichtig erhitzt u. nach dem Erhitzen u. Aufnehmen mit W. etwa 1 Stde. zum Sieden erhitzt wird. In Ggw. von HF genügt ein kurzes Erhitzen der Pt-Schale auf Dunkelrotglut, um P-Ver-

luste zu vermeiden. Schon 5 Min. langes Erhitzen auf 500°, auch nach Zusatz von NaOH, gibt zu niedrige P-Werte. (Z. analyt. Chem. **91**. 165—70. 1932. Töging, Ver. Alum. Werke, A.-G.) Eckstein.

Wolfgang Ehrenberg, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Aluminiumoxyd in Aluminiumlegierungen.* Die bisher üblichen Verff. der Al_2O_3-Best. in Al, die auf der Verflüchtigung der Metalle im Gasstrom beruhen (vgl. Jander u. Baur, C. **1927**. II. 142. **1928**. II. 924, u. Löwenstein, C. **1931**. II. 2712) liefern in Übereinstimmung mit F. L. Hahn (C. **1930**. I. 3700) ungenaue Ergebnisse. Vf. empfiehlt ein *nasses* Verf., das auf der Trennung der Metalle vom Al_2O_3 u. Si durch konz. $CuCl_2$-Lsg. beruht. Große Sorgfalt ist auf die genaue Durchschnittsprobenahme zu verwenden. Ausführliche Arbeitsvorschrift. (Z. analyt. Chem. **91**. 1—5. 1932. München.) Eckstein.

Gr. Balanescu und **Maria D. Motzoc**, *Die Bestimmung des Aluminiums neben Phosphorsäure mit o-Oxychinolin.* Vff. empfehlen als Verbesserung der früher von Berg (C. **1928**. I. 946) angegebenen Methode folgende Arbeitsvorschrift: Die Al u. PO_4''' enthaltende Lsg. wird vorsichtig mit n. NaOH versetzt, bis der $AlPO_4$-Nd. sich eben löst. Dann verd. man auf 100 ccm, erwärmt auf 50°, fällt mit alkoh. o-Oxychinolinlsg., kocht kurz auf u. filtriert. Nach Auswaschen des Nd. mit h. W. u. Lösen in 4-n. HCl wird nach Berg bromometr. titriert. Das Verf. ist auch in Abwesenheit von PO_4''' zur Al-Best. geeignet. (Z. analyt. Chem. **91**. 188—91. 1932. Bukarest, Univ.) Eckstein.

Rudolf Lang und **Josef Zwefina**, *Volumetrische Bestimmung von Cer mit arseniger Säure.* Das Verf. beruht auf der katalyt. Red. des Ce(4)salzes durch $MnSO_4$; das entstehende Mn(3)salz unterliegt dann bei Ggw. von Spuren J seinerseits der jodkatalyt. Red. durch As_2O_3. Die Oxydation von Ce(3)salz mit Persulfat erfolgt rasch bei Anwendung von $NiSO_4$ als Katalysator (Lang, C. **1927**. I. 2579); die Titration erfolgt dann in schwefelsaurer Lsg. nach Zusatz von HCl, einer Spur KJO_3, $MnSO_4$ u. überschüssiger 0,1-n. As_2O_3-Lsg. mit 0,1-n. $KMnO_4$-Lsg. Auch die potentiometr. Best. läßt sich mit diesem Verf. nach der Kompensationsmethode oder nach der des entgegengeschalteten Umschlagspotentials genau ausführen. Die Pt-Indicatorelektrode darf hierbei erst nach Zerfall der Ni-Salze in die Rk.-Lsg. getaucht werden. Die Oxydation des Ce(3) in salpetersaurer Lsg. ist unvollständig, ebenso die mit Hilfe des Ag-Salz-Persulfatverf. nach Willard u. Jung (C. **1928**. II. 86). (Z. analyt. Chem. **91**. 5—12. 1932. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) Eckstein.

A. Okáč, *Über die mikroelektrische Eisenbestimmung.* Beschreibung einer Ausführungsform, Kritik der Ergebnisse u. Vergleich mit anderen Methoden. Literatur. (Chem. Listy Vědu Prümysl **26**. 595—97. 25/11. 1932. Brünn, Inst. f. anal. Ch. der Masaryk-Univ.) Mautner.

Aug. von Hedenström und **Ernst Kunau**, *Studien über die Rhodaneisenreaktion.* Die Intensität der Rotfärbung des undissoziierten Fe(3)-rhodanids, gemessen in der äth. Lsg., wird durch starke wss. Verdünnung infolge Hydrolyse beeinträchtigt. Schwermetallsalze, vor allem Sulfate, Borate, Arsenate, Phosphate, sowie HF, Fluoride, Ag-, Hg-Salze, Oxalsäure u. alle Alkaliverbb. der organ. Säuren stören die Färbung am stärksten. In salzsaurer $Fe(CNS)_3$-Lsg. stören Pyrophosphat, Oxalsäure, $Hg^{..}$, HF, F' u. $CuSO_4$. Die störende Wrkg. der Alkali- u. Erdalkalisalze steigt vom NaCl über KCl, NH_4Cl, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$ bis zum $CaCl_2$. (Z. analyt. Chem. **91**. 17—25. 1932. Riga, Herder-Inst.) Eckstein.

Olga Michajlowa, **Sophie Pevsner** und **Natalie Archipowa**, *Die Anwendung mikrochemischer Methoden bei quantitativer Bestimmung des Rheniums in einer Menge von 1 mg nach vorheriger Trennung von Molybdän.* Nach Geilmann u. Weibke (C. **1931**. II. 1605 u. 3126) läßt sich Mo vom Re durch Fällung mit *8-Oxychinolin* trennen, Re wird im schwach sauren Filtrat durch *Nitron* bestimmt. Vff. geben eine wenig abgeänderte mikrochem. Arbeitsvorschrift an unter Verwendung von Mikrobecher u. Mikrosaugstäbchen als Filtriervorr., die gestattet, Re in Mengen von 1 mg in 1 ccm Lsg. zu erfassen. Sie ist sowohl für empir. Lsgg., als auch zur Analyse von Mo-Glanz verwendbar. (Z. analyt. Chem. **91**. 25—28. 1932. Moskau, Inst. f. Volkswirtschaft.) Eckst.

J. E. Orlow, *Quantitative Trennung von Manganat und Permanganat.* In einer früheren Arbeit (C. **1932**. II. 3276) war mitgeteilt worden, daß zur Entfernung von CO_3'' aus MnO_4'- u. MnO_4''-Mischungen kein $BaCl_2$, sondern nur $CaCl_2$ verwandt werden darf, da sich wl. $BaMnO_4$ bildet. Vf. stellt fest, daß die Fällung von $BaMnO_4$ in Ggw. von MnO_4' quantitativ ist. Durch Zentrifugieren wird das $BaMnO_4$ u. event. vorhandenes $BaCO_3$ vom MnO_4' getrennt, dieses jodometr. bestimmt u. das MnO_4'' aus der Differenz

zwischen der gesamten oxydativen Fähigkeit u. der des MnO_4' ermittelt. (Z. analyt. Chem. **91**. 186—87. 1932. Moskau, Chem.-Pharm. Forschungsinst.) Eckstein.

P. Nuka, *Zur Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims.* Vf. zeigt an Hand zahlreicher Verss., daß die Löslichkeit des Ni-Dimethylglyoxim-Nd. in h., A.-haltigem W. die Ni-Best. wesentlich beeinflussen kann. Die Filtration u. das Auswaschen des Nd. darf demnach nur in abgekühlter Lsg. u. mit k. W. erfolgen. Die Fällung des Ni mit krystallin. Dimethylglyoxim — zur Ausschaltung des Nd. lösenden A. — ergibt ebenfalls gute Werte. Ein Überschuß des Fällungsmittels stört hierbei nicht. (Z. analyt. Chem. **91**. 29—32. 1932. Riga, Univ.) Eckstein.

Organische Substanzen.

Ernest Kahane, *Zersetzung größerer Mengen organischer Substanz mittels Perchlorsäure.* (Bull. Soc. Chim. biol. **14**. 294—304. 1932. — C. **1932**. I. 1272.) Schönfeld.

Douglas F. Hayman, *Methode zur Analyse von extrem hygroskopischen Stoffen.* Mikro-Dumas-Methode. Eine Glasstöpselwägeflasche nach Pregl (10 × 40 mm) wurde auf eine Länge von 15 mm abgeschnitten, schnell gefüllt, 20 Minuten im Exsiccator evakuiert u. gewogen. Die Substanz wurde dann schnell in einer Schüttelflasche mit trockenem CuO-Pulver vermischt. Die in den Exsiccator gelangende Luft wurde über Mg-Perchlorattrihydrat geleitet. Es konnten so konstante N-Werte erhalten werden (untersucht an Cholinchlorid). — C-H-Best. Die luftgetrocknete Substanz, entsprechend der Zus. $R \cdot 3\,H_2O$ (die nach Trocknen stets noch wenigstens 1 H_2O zurückzuhalten schien) wurde im Pt-Schiffchen gewogen, in ein Verbrennungsrohr gebracht, dann wurden die Absorptionsrohre angeschlossen. Hierauf wurde getrockneter N_2 während $1^1/_2$ Stdn. über das auf 100—105° erhitzte Material geleitet; die Absorptionsgefäße wurden nach weiterem 20 Minuten langem Durchleiten von Luft gewogen. (Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **4**. 256. 1932. Rahway.) Schönfeld.

Ernest Kahane, *Qualitative und quantitative Bestimmung des Arsens in organischen Stoffen nach Zerstörung mit Überchlorsäure.* Ähnlich dem früher beschriebenen Verf. (C. **1932**. I. 1272) benutzt Vf. eine Mischung von 2 Voll. $HClO_4$ + 1 Vol. HNO_3 an Stelle reiner $HClO_4$ in einer Pyrexglasapparatur mit Schliffen, die die Kondensation der abgegebenen Dämpfe gestattet. Das wss. Kondensat enthält viel nitrierte Derivv. u. nur eine geringe Menge organ. Substanzen, z. B. Fettsäuren, die mit W.-Dampf flüchtig sind. 250—300 g Rinderleber mit 1 mg bis 4 g As in organ. Form dienten als toxikolog. Versuchsobjekte. Die weitere As-Best. erfolgt nach einer der klass. Methoden. Vorzugsweise wird die von Schulek u. Villecz (C. **1929**. II. 1329) angewendet (Red. der Arsensäure mit Hydrazinsulfat u. Titration mit J oder nascierendem Br). Mit einer ganzen Reihe organ. As-Verbb., die von techn. Interesse sind, werden gute, mit der Theorie übereinstimmende Resultate erzielt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 48—50. 4/7. 1932.) Krummacher.

J. C. Morrell und **I. M. Levine**, *Bestimmung der Olefine durch Titration mit Brom.* 2 ccm Öl (bzw. ein 1—5 ccm Br-Lsg. verbrauchendes Vol.) werden mit olefinfreiem Leuchtöl zu 10 ccm verdünnt u. eine 4%ig. Br-Lsg. (Vol.-%) in CCl_4 wird unter Rühren in Anteilen von 0,1 ccm zugesetzt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Orangefärbung 30 Sekunden bestehen bleibt. Die Titration ist bei diffusem Licht durchzuführen. Enthält die Vergleichslsg. u. die Probe nur einen Olefin-KW-stoff, so wird der Olefingeh. nach $U = T_1/T_2\,S$ berechnet (U u. S Olefingeh. der Probe u. des Standards; T_1 u. T_2 Titer der Lsg. u. des Standards). 2 ccm *Octylen* in 4%ig. Lsg. verbrauchen 0,166 ccm Br_2. Zum Vergleich kann man auch ein Öl verwenden, das aus dem gleichen Olefintyp besteht wie die zu untersuchende Probe. So sind z. B. die Olefine von gecracktem Bzn. wahrscheinlich stets vom gleichen Typ, so daß ein Crackbzn. mit genau ermitteltem Olefingeh. als Standard verwendbar ist. Die Methode läßt sich auch dann anwenden, wenn die (bekannten) Olefine der Probe mit den Standardolefinen nicht ident. sind; in diesem Falle müssen die DD. u. Mol.-Geww. der Olefine bekannt sein. Enthält die Probe mehrere Olefine, so berechnet man den Olefingeh. nach

$$U = T_1/T_2\,S \cdot (N_s\,M_1\,D_s)/(N_1\,M_s\,D_1);$$

M_1, D_1 u. N_1 sind die mittleren Mol.-Geww., DD u. Anzahl der Olefine in der Probe, M_s, D_s u. N_s die gleichen Werte des Standards, Zur Kontrolle dieser Gleichung wurden Lsgg. von *2-Penten*, *Pinen* u. *Allylsulfid* titriert. Zum Vergleich wurde Octylen herangezogen. Die beiden Doppelbindungen des Allylsulfids u. die Doppel- u. Brückenbindung des Pinens werden quantitativ abgesättigt, ebenso wie im Nerol (vgl. Soden u. Zeitschel, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 266). Die Pinenlsg. absorbiert 60%

der theoret. Br-Menge, ehe die Lsg. eine Gelbfärbung zeigte; eine Octylenlsg. wird bereits bei beginnender Titration gelb. Das Verh. des Pinens entspricht dem Befund von Faragher, Gruse u. Garner (Ind. Engng. Chem. **13** [1921] 1044), wonach Diolefine am Anfang sehr schnell Hlg absorbieren. Auch Crackbenzine nehmen sehr viel Br_2 vor der Gelbfärbung auf, sie scheinen also reich an *Polyolefinen* zu sein. Die Titrationsfaktoren von *Amylen, Pinen, Limonen* u. *Allylsulfid* im Vergleich zu Octylen sind 1,44, 1,97, 1,92 u. 2,43. Die Br_2-Titration kann nicht bei Olefingemischen mit unbekannten mittleren Mol.-Geww. u. DD. benutzt werden. Enthält das Gemisch 2 bekannte Olefine, so kann man ihre Konz. durch Entfernung von einem Olefin bestimmen. So z. B. in einem Gemisch von *Octylen* u. *Limonen* durch Titration vor u. nach Entfernen des Limonens durch selektive Polymerisation. Hierzu eignet sich am besten H_2SO_4. Die Öllsg. wird 30 Minuten mit 30% 80%ig. H_2SO_4 geschüttelt u. nach Abtrennen von der H_2SO_4-Schicht bis zum ursprünglichen Kp. destilliert. Das Destillat enthielt 7% Limonen. Bei dieser Rk. gehen aber auch 11% des Octylens verloren. Das Destillat enthält also 7% des ursprünglichen Limonens u. 89% des Octylens. Die Methode läßt sich ferner für Gemische von *Pinen* u. *Linalool* u. wahrscheinlich auch für andere Terpene u. Terpenalkohole anwenden. Dagegen wird *Trimethyläthylen* gänzlich, *3-Methylcyclohexen* zu $^2/_3$ polymerisiert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 319—21. 1932. Chicago.) Schönfeld.

J. C. Morrell und **I. M. Levine**, *Annähernde Bestimmung der Olefine und aromatischen Kohlenwasserstoffe.* 100 ccm Öl werden mit 3 Voll. 91%ig. H_2SO_4 $^1/_2$ Stde. geschüttelt, die Säure nach 30 Minuten abgelassen u. nach weiteren 30 Minuten der Schlamm entfernt. Das Öl wird dann aus einem kurzhalsigen 200 ccm-Rundkolben bis auf 5° über den ursprünglichen Kp. destilliert. Der Dest.-Verlust beträgt bei Eiskühlung der Vorlage ca. 1 ccm. Das Destillat wird in dem zuvor benutzten Scheidetrichter mit 3 Voll. 98%ig. H_2SO_4 behandelt. Olefine + Aromate sind gleich $S = V_1—(V_2 + l)$, worin V_1 das ursprüngliche Ölvol., V_2 das nach Einw. der 98%ig. H_2SO_4 verbleibende Öl u. l der Dest.-Verlust ist. Empir. wurde das Gemisch des Dest.-Rückstandes u. der Olefingeh. bei einer Reihe von bei 400—480°, 480—510° u. 510—570° hergestellten *Crackbenzinen* ermittelt. Das Verhältnis zwischen Olefingeh. des Crackbenzins u. dem Dest.-Rückstand scheint ziemlich konstant zu sein, unabhängig vom Crackverf. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 321—22. 1932. Chicago, Universal Oil Products Co.) Schönfeld.

J. A. Shaw, *Bestimmung von Phenolen in wässeriger Lösung. Anwendung der Brommethode auf Konzentrationen zwischen 1 und 75 Teilen/Million.* Die Phenolbest. erfolgt nach der vom Vf. C. **1930**. II. 848 beschriebenen colorimetr. Schnellmethode, nachdem die Lsg. durch Extraktion mit Ä., Extraktion der äth. Lsg. mit 10%ig. NaOH, Ansäuern u. Dest. konz. wurde. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**. 273 bis 274.) Schuster.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Gollnow, *Über eine sichere Methode zur Bestimmung der Blutgerinnungszeit mit dem Koagulometer (nach Dr. med. B. Jegorow).* Um die Blutgerinnungszeit unter stets gleichen Bedingungen zu messen, wird auf Grund der Angaben von B. Jegorow (Z. ges. exp. Med. **29** [1922]. H. 5/6) ein App. angegeben. Das Blut wird in eine Glascapillare gebracht, wo es auf konstanter Temp. (Körperwärme des Patienten) gehalten wird. Durch einen besonderen Mechanismus kann der Luftdruck im App. beliebig u. meßbar (Hg-Manometer) verändert werden. Durch kleine Druckänderungen wird die Blutsäule in der Capillare bewegt u. das erste Auftreten eines Gerinnsels als Beginn der Gerinnung festgelegt. Wird der Druck dann bis auf 60 mm Hg erhöhbar, ohne daß die Blutsäule sich noch verschieben läßt, so ist hiermit das Ende der Gerinnung bestimmt. Die bei verschiedenen Messungen erhaltenen Werte werden durch diese Methode vergleichbar. (Zbl. inn. Med. **54**. 33—34. 14/1. 1933. Charlottenburg.) Reut.

L. N. Lapin, *Eine Bestimmungsmethode der Restoxydabilität des Blutes und der Oxydierbarkeit von Stoffwechselzwischenprodukten.* Mit „Restoxydabilität" bezeichnet Vf. die zur Oxydation von 100 ccm enteiweißtem Blut nötige O_2-Menge in mg. Die Best. erfolgt durch Titration mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. u. erfaßt nicht nur Zucker, sondern alle Stoffwechselzwischenprodd., die im Organismus nicht oxydiert werden können. (Biochem. Z. **256**. 20—36. 7/12. 1932. Tomsk, Staatl. medizin. Inst.) Simon.

Gabriel Bertrand, *Über ein Reagens, mit dem man aus Blut leicht Häminkrystalle erhalten und konservieren kann.* (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 1263—67. 1931. — C. **1932**. I. 2745.) Harms.

G. A. Brossa, *Über den Nachweis der Labilität des Serums mit Hilfe eines capillaranalytischen Verfahrens.* Eine Nachtblaulsg. steigt in Filtrierpapier um so höher, je größer der Albumingeh. des zugesetzten Serums ist; Globulin hat keine Wrkg. Das Albumin schützt also den Farbstoff vor der Koagulation in Filtrierpapier. (Biochem. Z. **256**. 55—63. 7/12. 1932. Turin, Medizin. Klinik u. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie.) Simon.

J. Khouri, *Ein klinischer qualitativer Nachweis der β-Oxybuttersäure im Urin und anderen biologischen Flüssigkeiten.* Die β-Oxybuttersäure wird durch Oxydation mit Na_2O_2 zu Aceton abgebaut u. dieses mittels der Frommerschen Rk. (Salicylaldehyd) nachgewiesen. Enthält der Urin mehr als 1% Glucose, so muß diese erst nach einer der bekannten Methode entfernt werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **111**. 370—71. 28/10. 1932.) Reuter.

J. H. C. Nievergeld, *Quantitative Bestimmung von Kontrastmitteln im Urin.* Zur Best. des *Jodgeh.* (von *Uroselectan, Abrodil, Perabrodil*) werden 5 ccm Urin + 2 g K_2CO_3 zur Trockne verdampft, schwach geglüht, nochmals mit W. angefeuchtet, getrocknet u. geglüht. Der Rückstand wird h. in W. gel. u. mit festem $KMnO_4$ bis zur schwachen Violettfärbung oxydiert. Nach Zers. des Überschusses mit A. wird im Filtrat das KJO_3 mit KJ umgesetzt u. mit Thiosulfat titriert. Ergebnisse 95—99%. Verss. über ausgeschiedene Mengen der Kontrastmittel nach 3 u. 27 Stdn. durch die Niere in einer Tabelle. (Pharmac. Weekbl. **69**. 1422—25. 17/12. 1932. Heerlen, St. Joseph Ziekenhuis.) Groszfeld.

Arthur Isaac Kendall, *Lebende Organismen als chemische Reagentien.* Vf. erläutert den Wert der Analyse mittels Bakterien an einem Krankheitsfall, bei dem rasch entschieden werden mußte, ob eine reduzierende Substanz im Harn Glucose oder Lactose war. — Um die Arbeitstechnik zum Nachweis der Stoffe, die von den Bakterien während ihres Wachstums gebildet werden, zu schildern, wird der Vorgang zum Nachweis u. zur Identifizierung von Histamin u. dessen Wrkg. u. Rkk. beschrieben. (J. chem. Educat. **9**. 2013—25. Dez. 1932. Chicago, Ill., Northwestern Univ. Medical School. Dept. of Research Bacteriology.) Lorenz.

M. Wagenaar, *Der mikrochemische Nachweis von Novocain.* Es werden folgende Rkk. zur Analytik des Novocains beschrieben: Fällung mittels NH_4Cl, Krystallbldg. mit Au-, Pt-, Hg-Salzen, mit Pikrolonsäure, Pikrinsäure, mit Alkalibichromatlsg., Br-W., Farbstoffbldg. mit Furfurol sowie Krystallbldg. mit Alkaliperchlorat. Die jeweiligen Erfassungsgrenzen werden angegeben. (Mikrochemie **12** (N. F. 6). 143—50. 1932. Rotterdam.) Zacherl.

Elemér Schulek und **Pál Menyhárth**, *Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Pyramidons (Dimethylaminophenyldimethylpyrazolons) auch in Gegenwart von Antipyrin, Acetanilid, Phenacetin, Coffein usw.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 2497 ref. Arbeit. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **8**. 399—410. 1/12. 1932.) Sailer.

Zdeněk Rektořik, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium und offizinellen Zubereitungen.* Zur Fällung des Morphins mit CaO nach der Holl. Pharmakopöe V. genügt bei Opium 30 minutenlanges, bei Opiumextrakt 25 minutenlanges, bei Opiumtinktur 10 minutenlanges Schütteln. Bei Opium u. Opiumextrakt muß vor dem Schütteln das Prod. (3,3 g) mit 15 ccm W. u. 0,35 g CaO verrieben werden. Die vollständige Ausfällung des Morphins als Ca-Morphinat nach Zusatz von NH_4Cl ist beim Extrakt u. der Tinktur nach 3 Stdn., bei Opium nach 8-std. Stehen vollendet. (Časopis ceskoslov. Lékárnictva **12**. 285—92. 1932. Prag.) Schönfeld.

O. Fernandez und **L. Socias**, *Bestimmung des Santonins mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.* Anwendung der C. **1932**. II. 2497 beschriebenen Methode der Vff. zur Wertbest. von Semen-contra u. zur Best. von Santonin in Schokolade. (J. Pharmac. Chim. [8] **16** (124). 49—54. 16/7. 1932. Madrid, Pharmazeut. Fak.) Willstaedt.

László Ekkert, *Eine neue kennzeichnende Reaktion des Papaverins.* Die Mischung von *Papaverin*, $ZnCl_2$ u. Benzoylchlorid färbt sich beim Erhitzen zunächst rosenrot bis blutrot, verblaßt nachher u. wird mit grüner Fluorescenz gelb bis gelbgrün. Die alkoh. Lsg. fluoresciert noch lebhafter, besonders im Quarzlampenlicht. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **8**. 411—13. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74**. 24.—25. Jan. 1933. Budapest, Univ.) Sailer.

Askania-Werke A.-G. vorm. Centralwerkstatt Dessau und **Carl Bamberg-Friedenau**, Berlin-Friedenau, *Drehwaage nach Eötvös* mit mehr als einem Gehänge,

bei der jedes Gehänge für sich in einem besonderen Gehäuseteil untergebracht ist u. die Gehäuseteile leicht auswechselbar seitlich an einem Mittelkörper befestigt sind, dad. gek., daß der Mittelkörper ein die Optik u. die Ablese- u./oder Registriereinrichtung aufnehmendes Gehäuse bildet. — Die Bauweise ist vornehmlich deshalb vorteilhaft, weil sie die Herst. der Waage aus einer Anzahl untereinander gleicher Teile gestattet u. weil bei prismat. Ausbildung des den Mittelkörper bildenden Gehäuses die gleiche Drehwaage für Messungen mit verschiedener Anzahl von Gehängen benutzt werden kann. (**D. R. P. 565 847** Kl. 42c vom 30/7. 1931, ausg. 6/12. 1932.) Heinrichs.

Willy Kordatzki, München, *Verfahren zur Dauermessung der Wasserstoffionenkonzentration mittels Chinhydronelektrode* bei kontinuierlicher oder intermittierender Beschickung des Elektrodengefäßes, dad. gek., daß dem Strom der zu messenden Lsg. vor der Berührung mit der Elektrode eine Lsg. von Chinhydron in einem Lösungsm., wie z. B. Aceton, das gegenüber W. bei Zimmertemp. ein mehr als siebenfaches Lösungsvermögen für Chinhydron besitzt, dauernd zugesetzt wird. — Gegenüber der Verwendung von festem Chinhydron ergibt sich der Vorteil, daß in kurzer Zeit eine ausreichende Sättigung der zu messenden Lsg. erfolgt u. daß auch die ständige Nachlieferung des Chinhydrons einfach durchführbar ist. Ein Zusatz von nur etwa 8,5% einer gesätt. Chinhydron-Acetonlsg. genügt. (**D. R. P. 564 468** Kl. 42l vom 18/11. 1930, ausg. 19/11. 1932.) Heinrichs.

E. Agasse-Lafont, Le Laboratoire moderne du praticien. Paris: Vigot frères 1932. (577 S.) 8°. 70 fr.

Franz Hölzl, Anleitung zur Maßanalyse. Eine Einf. in d. Elemente. d. Theorie u. in d. prakt. Arbeiten f. Studierende d. Chemie u. Pharmazie. Leipzig u. Wien: Deuticke 1933. (X, 141 S.) 8°. M. 4.—.

Paul H. Prausnitz, Glas- und keramische Filter im Laboratorium für Filtration, Gasverteilg., Dialyse, Extraktion. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. (VIII, 193 S.) gr. 8°. M. 11.—; kart. M. 11.80.

Hanns Stockbauer, Urin-Untersuchungen und ihre diagnostische Anwendung. 2., neubearb. Aufl. München: Müller & Steinicke 1933. (73 S.) 8°. M. 2.90.

Adalberto Zucchi, Manuale di chimica analitica pura ed applicata. II. Analisi quantitativa. Milano: A. Vallardi 1931. (187 S.) 16°. L. 3.—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Barnett F. Dodge, *Physikalisch-chemische Faktoren bei der Konstruktion von Hochdruckanlagen.* Vf. bespricht die beim Bau von Hochdruckapparaturen zu berücksichtigenden Faktoren: mechan. Eigg. der Apparaturmaterialien, Druck-Vol.-Temp.-Beziehungen der Gase u. Gasgemische (Kompressibilitätsfaktoren, Zustandsgleichungen), spezif. Wärme der Gase bei hohem Druck, homogene chem. Gleichgewichte u. Gas-Fl.-Gleichgewichte in Mehrkomponentensystemen bei hohen Drucken auf Grund der Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1353—63. Dez. 1932. New Haven, Conn., Yale Univ.) R. K. Müller.

Z. Peška, *Die Erzeugung und Verwendung fester Kohlensäure.* Vortrag. (Chem. Listy Vědu Průmysl **26**. 366—68. 15/9. 1932.) Mautner.

Walter Trebst, *Trockeneis der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.* Übersicht über Herst., Eigg., Anwendung u. Vorteile des von der I. G. Farbenindustrie in Oppau u. Leuna hergestellten Trockeneises (festes CO_2). (Trockeneis **1**. Nr. 9. 5—8. 15/9. 1932. Leuna-Werke Sep.) Hellriegel.

Hugo Schröder, *Hochvakuum-Fraktionierapparate.* (Vgl. C. **1932**. II. 3450.) Vf. beschreibt eine Anlage für Hochvakuumdest. von Schmieröl u. Kolonnen mit Füllkörpern u. mit Siebböden. Die Trennung von *o*-, *m*- u. *p-Nitrotoluol* ist bei Hochvakuum wegen der geringen Unterschiede im Kp. aussichtslos, zweckmäßig wird bei einem Druck von 50 mm Hg dest. Dagegen bietet bei der Dest. von *Fettsäuren* u. von *Glycerin* Hochvakuum den Vorteil einer beträchtlichen Wärmeersparnis. (Chem. Apparatur **19**. 169—72. 197—200. 10/12. 1932. Berlin-Hessenwinkel.) R. K. Müller.

D. S. Cryder und **E. R. Gilliland**, *Wärmeübertragung von Metallflächen auf siedende Flüssigkeiten.* I. *Einfluß der physikalischen Eigenschaften der siedenden Flüssigkeit auf den Flüssigkeitsfilmkoeffizienten.* Vff. bestimmen die Wärmeübergangskoeff. von sd. W., wss. Na_2SO_4-, NaCl-, Glycerin- u. Zuckerlsg., Methanol, Kerosin, Bzn.,

CCl_4 u. n-Butylalkohol bei direkter Verdampfung mit einem elektr. erhitzten Messingrohr. Auf Grund der Vers.-Ergebnisse werden Gleichungen für die Berechnung des Wärmeübergangs aus den physikal. Eigg. abgeleitet. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1382—87. Dez. 1932. Pennsylvania, State College.) R. K. Müller.

R. Leiser, Wien, *Transport und Lagerung verflüssigter Gase* bei tiefen Tempp. in wärmeisolierender Umhüllung, dad. gek., daß das fl. Gas in einem verschließbaren Gefäß aufbewahrt wird, so daß bei Wärmezutritt das Gas in dem Kessel verbleibt, infolgedessen eine Temp.- u. Drucksteigerung auftritt. Weitere Unteransprüche sind der apparativen Ausstattung gewidmet u. geben verschiedene Anweisungen, wie ein unnötiges Verdampfen der wertvollen verflüssigten Gase vermieden werden kann. Zumischen (von leichter verdampfenden fl. Gasen, Hilfsgefäßen mit verflüssigten Gasen, Kühlaggregat.) (**Ung. P. 104 459** vom 20/6. 1930, ausg. 1/10. 1932.) König.

Ges. für Industriegasverwertung m. b. H., Berlin-Britz, *Vergasen von verflüssigten Gasen* mit niedrigem Kp., z. B. O_2, in Druckbehältern gemäß Dän. P. 40 406, dad. gek., daß man die Restgase aus dem einen Verdampfer in einen anderen, bereits mit fl. Luft gefüllten Verdampfer zwecks Erwärmung derselben leitet, u. dabei abermals den entleerten Verdampfer unter Ausnutzung seiner Restgase zur weiteren Durchführung des Verf. benutzt. (**Dän. P. 43 309** vom 14/3. 1930, ausg. 3/11. 1930. D. Prior. 5/4. 1929. **Zus. zu Dän. P. 40 406; C. 1932. I. 3911.**) Drews.

Pierre Felix Pingault, Frankreich, *Ausführung chemischer Reaktionen* mit umlaufenden Gasen. Die Umlaufbewegung erfolgt nicht durch Pumpen, sondern durch Erhitzen der Gase in einer aufsteigenden u. Abkühlen in der absteigenden Leitung. Das Verf. eignet sich besonders zur Trocknung oder Verkohlung von C enthaltenden Stoffen mit h. inerten Gasen, wie N_2, u. zur Kohlehydrierung bei n. oder erhöhtem Druck. Der Einbau von besonderen Gasbeförderungsvorr., die bei den hohen Tempp. leicht angegriffen werden, wird vermieden. (**F. P. 729 979** vom 1/4. 1931, ausg. 4/8. 1932.) Geiszler.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Behandeln von verdampften kohlenstoffhaltigen Stoffen im elektrischen Lichtbogen*. In den in Frage kommenden Stoffen werden durch den Lichtbogen nicht veränderbare fein verteilte Prodd., wie z. B. Sand, suspendiert. Die Suspension wird der Einw. des Lichtbogens ausgesetzt. Es wird die Herst. von C_2H_2 aus CH_4 bzw. die Gewinnung von *HCN* erwähnt. (**E. P. 382 690** vom 24/8. 1931, ausg. 24/11. 1932.) Drews.

L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie, Frankfurt, *Herstellung von Metallen in feinverteiltem Zustande*. Die Metalle werden auf künstlichen oder natürlichen Zeolithen niedergeschlagen u. gegebenenfalls reduziert. Vorteilhaft werden künstliche, möglichst poröse Zeolithe benutzt. Die Metalle können in dieser Form als Katalysatoren oder für biolog. Zwecke Verwendung finden. (**F. P. 714 264** vom 4/7. 1930, ausg. 10/11. 1931.) Horn.

E. J. Etinburg, U. S. S. R., *Regenerierung gebrauchter Nickelkatalysatoren*. Die in h. H_2SO_4 gel. Nickelkatalysatoren werden mit Soda in der Hitze neutralisiert u. zwecks Abscheidung des Fe, P u. Al zuerst mit Na-Hypochlorit u. dann mit Na-Acetat versetzt. (**Russ. P. 23 963** vom März 1929, ausg. 30/11. 1931. **Zus. zu Russ. P. 15 592; C. 1931. II. 751.**) Richter.

[russ.] **L. K. Martens**, Technische Enzyklopädie. Bd. XIX. Moskau: Ssow. Enziklopedija 1932. (407 S.) Rbl. 10.—.

Der Chemie-Ingenieur. Ein Handb. d. physik. Arbeitsmethoden in chem. u. verwandten Industriebetrieben. Hrsg. von **Arnold Eucken** u. **Max Jacob**. Bd. 1. Physik. Arbeitsprozesse d. Betriebes. Tl. 1. Leipzig; Akad. Verlagsges. 1933. gr. 8°.

1, 1. Hydrodynam. Materialbewegung, Wärmeschutz u. Wärmeaustausch. Bearb. von **M. Jacob** u. **Siegmund Erk**. (XIX, 539 S) M. 52.—; Lw. M. 54.—.

II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

Hermann Engelhard und **Karl Pütter**, *Über die Arbeitsweise von Atemfiltern*. Bei der Beurteilung der Arbeitsweise von Atemfiltern, die auch von der Ausatmungsluft durchströmt werden, ist die Beladung der Ausatmungsluft mit Feuchtigkeit u. ca. 4% CO_2 u. die CO_2-Anreicherung im Totraum, die zu einer vertieften Atmung führt, zu berücksichtigen. Durch Unters. verschiedener Atemfilter (akt. Kohle) mit einer künstlichen Lunge bei Ein- u. Zweiwegatmung (Giftzusatz 0,22—0,23 u. 0,54 Vol.-% Phosgen

bzw. SO_2 in einer 0,25% Phosgen entsprechenden Konz.) wird festgestellt, daß durch die Ausatmung eine weitgehende Regeneration der Filter erfolgt. Während bei der Zweiwegatmung (Ausatmung ins Freie ohne Durchgang durch das Filter) infolge der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit die Leistung eines Filters nur etwa die Hälfte der im kontinuierlichen Luftraum gemessenen beträgt, steigt sie bei Einwegatmung (Ausatmung durch das Filter) auf das 3—6-fache. Die Einwegatmung ist jedoch mit Atemerschwerung durch den Atemwiderstand des Filters u. seinen Totraum verbunden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 906—11. Dez. 1932.) R. K. Müller.

Heinrich Klebe, *Die wirtschaftliche Bedeutung des Arbeitsschutzes, insbesondere der Gewerbehygiene.* (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. Beih. **23**. 1—128. 1932. München.) Plücke.

H. Zangger, *Arbeitsunfälle und Arbeitergefährdung bei der Arbeit im Innern von geschlossenen Behältern (Reservoiren, Tanks, Transportwagen usw.).* Überall da, wo bei Arbeiten in geschlossenen Behältern aus Rückständen vernebelten oder einschließenden Materials oder aus Abgasen der Schweißflamme giftige, das Bewußtsein störende Dämpfe u. Gase entstehen können, sollten diese Arbeiten nur durch angeseilte Arbeiter unter dauernder Beaufsichtigung eines Wachpostens ausgeführt werden. Hauptsächlich handelt es sich um Innenanstriche mittels Spritzverf. oder Streichen mit Anstrichmitteln, die flüchtige Stoffe enthalten, ferner um mechan. Arbeiten, Reinigungen u. Schweißung. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**. 117—40. 8/10. 1932.) Frank.

Erika Rosenthal-Deussen und **W. Rosenthal**, *Gewerbehygienische Beobachtungen in einer Emaillierere (Badewannenpuderei).* Bei den in einer *Emaillierere* beschäftigten erkrankten Arbeitern konnte kein Anhaltspunkt für eine spezif. Schädigung der Arbeitenden festgestellt werden. Es handelte sich aber um schwere körperliche Arbeit, die unter erschwerenden Temp.-Bedingungen ausgeführt wird u. deshalb die Leistungsfähigkeit des Kreislaufsystems in außergewöhnlichem Maße beansprucht. Zu befürchten ist deshalb eine relativ frühe Erschöpfung auch bei ausgewählt kräftigen Leuten. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**. 191—98. 8/10. 1932. Magdeburg.) Frank.

Fred. W. Freise, *Berufskrankheiten von Manganerzbergleuten und -verladern. Beobachtungen aus brasilianischen Betrieben.* Vf. beschreibt die Berufskrankheiten, welche in brasilian. *Manganerzbergwerken* u. bei den *Manganerzverladern* beobachtet wurden. Es handelt sich bei diesen hauptsächlich um Ekzeme, die als Dermatitis venenata zu bezeichnen sind. Es gelang, den positiven Nachweis zu erbringen, daß der dauernde Genuß von *kolloidalem Mangansilicat* im Trinkwasser für die Entstehung der Erkrankung verantwortlich gemacht werden muß, sowie daß eine sehr bedeutende Einschränkung der Krankheitsfälle schon durch eine reichliche Zufuhr von Kalk ins Trinkwasser erreicht werden kann. Das sogenannte *Verladerekzem* nimmt seinen Ausgang von der ätzenden Einw. der als *Polianit, Pyrolusit, Graubraunstein* bekannten Manganoxyde, auch des seltener verladenen *Psilomelan* u. *Manganschaumes.* Es erscheint entsprechend der Dauer der Einw., dem Grade der Verunreinigung dieser Erze mit Kalk, *TiO, Pyrit* sowie der Empfindlichkeit der angegriffenen Hautpartie von verschiedener Intensität. Am ersten angegriffen werden Fußgelenke, Arme, Hals u. Brust; von erheblicher Mitwrkg. scheinen intensive Sonnenbestrahlung, salzbeladene Luft u. neblige Atmosphäre zu sein. Vf. bezweifelt die angeblich vollkommene Harmlosigkeit des in die Speisewege eindringenden *Manganerzstaubes*, der mit der Entstehung von Magen-Darmentzündungen in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden muß. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**. 1—13. 8/10. 1932. Rio de Janeiro.) Frank.

A. Brandt, *Zur Vergiftung durch Lösungsmittel in Tiefdruckereien.* Bericht über Unterss. an in Tiefdruckereien beschäftigten Personen, die mit *Röntgenstrahlen* sowie mit *Bzn., Bzl., Toluol, Xylol, Sangajol* u. ähnlichen Stoffen zu tun hatten. Die durch diese verursachten chron. Schädigungen am myeloischen App. sind für die Beuretilung einer Schädigung, besonders als Frühsymptom, von außerordentlicher Bedeutung. Trotz vorhandener Absaugvorr. u. sonstiger Maßnahmen der Betriebe in gesundheitlicher Richtung hält Vf. eine dauernde ärztliche Überwachung des Gesundheitszustandes der in Tiefdruckereien beschäftigten Arbeiter für unbedingt erforderlich, mindestens $^1/_2$-jährlich ist die Anfertigung eines vollständigen Blutbildes vorzunehmen. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **3**. 527—34. 3/8. 1932. Hamburg, Gewerbeaufsichtsamt.) Frank.

St. Litzner und **W. Edlich**, *Über Toluolschädigungen bei der Herstellung von Tiefdruckfarben.* Bei Arbeitern, die länger als 2 Jahre in Betrieben der *Tiefdruckfarben*industrie beschäftigt waren, traten mannigfache Beschwerden, aber relativ ge-

ringe objektiv nachweisbare Veränderungen ein, die in erster Linie das hämatopoet. System betrafen. Subjektive Krankheitserscheinungen waren: Überempfindlichkeit gegen A., Magenbeschwerden u. heftige Kopfschmerzen. (Med. Klinik **28**. 1741—43. 9/12. 1932. Halle, Univ.) Frank.

F. K. Meyer-Brodnitz, *Zur gewerbehygienischen Bedeutung des Paraffinspritzverfahrens.* Der automat. Grammer-*Paraffinzerstäubungs- u. Auftragsapp.* wird an der 2-Touren- oder an der Rotationsmaschine angebracht u. sprüht auf den frisch gedruckten Bogen einen Hauch feinzerstäubten, erkalteten Paraffins. Dieses bildet eine mechan. Trennschicht zwischen der nassen Druckfarbe u. dem nächstfolgenden Bogen, der Paraffinauftrag ist so gering, daß er auf die Qualität des Druckes keinen Einfluß ausübt. Die an der Maschine oder in ihrer Nähe arbeitenden Personen erkranken häufig an Appetitlosigkeit, Brennen der Augen, Katarrhen etc., die nach Anbringung einer Absaugeeinrichtung fast aufhörten. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **3**. 523—26. 3/8. 1932. Berlin, Gewerbehygien. Abt. d. Allg. Dtsch. Gewerkschaftsbundes.) Frank.

A. T. Wilford, *Auspuffgase und Luftverunreinigung.* Die Angaben von Regan (C. **1932**. II. 1666) über den CO-Geh. von Auspuffgasen dürften für nichtamerikan. Verhältnisse zu hoch sein. Die Rußentw. bei Schwerölmotoren läßt sich nach neueren Erfahrungen an Autobussen vermeiden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51**. 655. 1932. London.) R. K. Müller.

J. E. Nyrop, *Auspuffgase und Luftverunreinigung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. führt die Zunahme der Erkrankungen an Lungenkrebs auf die Auspuffgase zurück u. warnt vor Ausdehnung des Automobilverkehrs. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51**. 692. 12/8. 1932. Kopenhagen.) R. K. Müller.

C. M. Whittaker, *Auspuffgase und Luftverunreinigung.* (Vgl. vorst. Reff.) Gegenüber Wilford weist Vf. darauf hin, daß nach seinen Erfahrungen an nordengl. Omnibussen eine gesundheitsschädliche Rußentw. nicht immer vermieden wird. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51**. 692. 12/8. 1932. Cheadle Hulme, Cheshire.) R. K. Mü.

A. T. Wilford, *Auspuffgase und Luftverunreinigung.* (Vgl. vorst. Reff.) In Erwiderung an Nyrop betont Vf., daß die Abgase von Schwerölmotoren fast völlig CO-frei sind. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51**. 706. 19/8. 1932. London.) R. K. Mü.

Soc. des Pompes Thirion, Frankreich, *Herstellung von Schaum für Feuerlöschzwecke* aus einem pulverigen u. einem fl. Ausgangsmaterial, die in zur Schaumerzeugung notwendiger Menge unter Verwendung von Pumpen zusammengebracht werden. Dazu mehrere Abb. (**F. P. 733 413** vom 5/6. 1931, ausg. 5/10. 1932.) M. F. Müller.

III. Elektrotechnik.

A. R. Dunton, *Eine Übersicht über die Fortschritte von Isoliermaterialien.* Es werden die techn. wichtigen physikal. Eigg. von festen, fl., plast. u. gasförmigen Isolierstoffen übersichtlich behandelt. (J. sci. Instruments **60**. 178—86. 1932.) Düsing.

H. Ewest, *Hochleistungsröhren, insbesondere Natriumröhren, und ihre Anwendung für Beleuchtungszwecke.* (Elektrizitätswirtsch. **1932**. 2 Seiten. Berlin. Sep.) Skal.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Martin Reger**, Berlin), *Elektrische Leuchtröhre mit glühenden Hauptelektroden* u. einem die Zündung erleichternden, mit Heizstrom versorgten, elektronenemittierenden Glühdraht, dad. gek., daß ein oder mehrere gegenüber den Hauptelektroden isolierte Glühdrähte, zweckmäßig gleichmäßig verteilt, längs der Gasentladungsstrecke angeordnet sind. — Die Glühdrähte können in bekannter Weise mit Oxyden oder Nitriden der Alkalien, Erdalkalien oder seltenen Erden oder diesen selbst bedeckt sein. Bei der Leuchtröhre nach der Erfindung vollzieht sich die Ionisierung der gesamten Gasentladungsstrecke, insbesondere wenn es sich um sehr lange Röhren handelt, mit genügender Schnelligkeit u. Sicherheit, weil die Elektronen innerhalb der Gasentladungsstrecke, u. zwar sogar an mehreren Stellen derselben, entstehen. Dabei wird vermieden, daß die Hauptentladung von der Oberfläche der eigentlichen Elektrode auf den beim Lampenbetrieb ausgeschalteten, mit ihr verbundenen Glühdraht abwandert, diesen punktförmig überhitzt u. vorzeitig zerstört. (**D. R. P. 564 235** Kl. 21f vom 16/5. 1931, ausg. 17/11. 1932.) Heinrichs.

Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik, Düsseldorf-Derendorf, *Entladungsröhre mit selbständiger Entladung*, dad. gek., daß die Glaswandungen der Röhre mit einem Material, z. B. einem Alkalimetall, belegt sind, so daß im Innern der Röhre, auch wenn diese eingekapselt ist, eine konstante Ionisierung des Gases stattfindet. — Das Alkalimetall wird aus entsprechenden Verbb. frei gemacht. (**Dän. P. 43 233** vom 17/12. 1929, ausg. 27/10. 1930. D. Prior. 30/8. 1929.) Drews.

American Appliance Comp., Cambridge, Mass., V. St. A., *Dampfentladungsröhre für Lichtbogenentladung mit Kathodendruckkammer*, bei der als Kathode für die Entladung eine hohle Kammer dient, dad. gek., daß das Innere dieser Kammer mit als Kathodenzuleitungen wirkenden metall. Wandteilen versehen u. frei von leicht verdampfenden festen oder fl., als Kathode wirkenden Substanzen ist u. eine von außerhalb der Kammer zugeführte hocherhitzte, beispielsweise durch den Nutzstrom ionisierte Dampfatmosphäre enthält. 11 Ansprüche. — Zweck der Konstruktion ist vor allem, eine Dampfentladungsröhre von niedrigem inneren Leitwiderstand zu schaffen u. den Verlust an Energie innerhalb der Röhre, der aus einer nutzlosen Verdampfung der fl. Dampfquelle herrührt, zu vermindern. Als dampfliefernde Material soll vorzugsweise *Cäsium* verwendet werden. (**D. R. P. 564 295** Kl. 21g vom 4/2. 1925, ausg. 15/11. 1932. A. Prior. 1/3. 1924.) Heinrichs.

Gebr. Koch Vereinigte Glaswerkstätten, Ilmenau (Thür.), *Verfahren zur Herstellung luminescierende Stoffe enthaltender elektrischer Entladungsröhren*, dad. gek., daß die Innenwand der Entladungsröhre mit einem durch Verflüchtigung entfernbaren Bindemittel überzogen wird, auf das die luminescierenden Stoffe aufgebracht werden u. das nach diesem Aufbringen verflüchtigt wird. Als Bindemittel werden mit Vorteil Stoffe mit geringer Oberflächenspannung u. großer Viscosität verwendet, z. B. mehrwertige *Alkohole* oder *Glycerin*. — Durch das Verf. soll ein Aufbringen der luminescierenden Stoffe auf die Innenwand der Entladungsröhre in gleichmäßiger Schichtdicke u. mit großer Haftkraft ermöglicht werden, ohne daß die Erreichung des erforderlichen Vakuums verhindert würde. (**Schwz. P. 156 604** vom 11/5. 1931, ausg. 17/10. 1932. D. Prior. 20/6. 1930.) Heinrichs.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, *Herstellung von Oxydkathoden* für Entladungs-, besonders Gleichrichterröhren unter Vermeidung der Verwendung von W als Trägerstoff. Auf den Träger wird ein Wolframoxyd, gegebenenfalls in Mischung mit einem Kupferoxyd, oder Kupferoxyd allein mit einem anorgan. oder organ. Bindemittel, wie Cellon, aufgebracht. Von den Oxyden des W ist besonders W_2O_5 geeignet, das auch mit geringen Mengen von WO_3, WO_2 oder W gemischt verwendet werden kann. (**E. P. 374 241** vom 20/5. 1931, ausg. 30/6. 1932. D. Prior. 20/5. 1930.) Geiszler.

N. V. Splendor Gloeilampenfabriek Splendor Lampworks, Nijmwegen, Holland, übert. von: **Ernst Winter**, Nijmwegen, *Glühkathode*. Der Kerndraht wird mit der Verb. eines Metalles mit einem Metalloid u. hierauf mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall überzogen. Dann wird er zur Umsetzung des Alkali- oder Erdalkalimetalles mit der Metallverb. in nicht oxydierender Atmosphäre erhitzt. Zur Herst. eines BaSe-Überzugs taucht man z. B. einen Draht aus W, Mo oder Ta in eine Lsg. von Ammoniumselenowolframat u. erhitzt ihn dann in einer Atmosphäre von N_2, bis sich Wolframselenid gebildet hat. Der Draht wird dann in die Röhre eingebracht u. Ba aus der Dampfphase auf ihm niedergeschlagen. Hierauf wird weiter erhitzt, bis sich das Ba umgesetzt hat. Es entsteht ein festhaftender Überzug von hohem Emissionsvermögen. (**A. P. 1 867 959** vom 28/8. 1929, ausg. 19/7. 1932. Holl. Prior. 28/8. 1928.) Geiszler.

Radio-Röhren-Laboratorium Dr. Nickel G. m. b. H., Berlin-Marienfelde, *Glühkathode, bestehend aus einem Träger und einem Überzug*, der in mehreren übereinanderliegenden, aus Verbb. verschiedener Erdalkalimetalle bestehenden Schichten aufgebracht ist, bei der die äußerste Schicht im wesentlichen aus einer Bariumverb. besteht, dad. gek., daß die dem Träger zunächstliegende Schicht im wesentlichen aus chem. verhältnismäßig inaktiven Substanzen, z. B. aus *Calciumverbb.* besteht. — Die chem. Inaktivität der innersten Schicht soll verhindern, daß die Schicht den Träger in schädlicher Weise angreift, u. die Schicht muß außerdem derart beschaffen sein, daß sie bei plötzlicher Erhitzung des Trägers, z. B. beim Einschalten des Heizstromes, nicht den Zusammenhang mit der Oberfläche des Trägers verliert u. dadurch rissig wird. *Mg-* u. *Ca-Oxyde* haben sich als besonders geeignet erwiesen. (**D. R. P. 565 052** Kl. 21g vom 27/5. 1928, ausg. 25/11. 1932.) Heinrichs.

Radio-Röhren-Laboratorium Dr. Nickel G. m. b. H., Berlin-Marienfelde, *Verfahren zur Herstellung einer metallischen Zwischenschicht aus Silber zwischen einer Unterlage aus hochschmelzenden Metallen und einer emittierenden Oberfläche für überzogene Glühkathoden*, bei dem diese Zwischenschicht elektrolyt. aufgebracht wird, dad. gek., daß die Zwischenschicht nach bekannten Verff. durch Elektrolyse von Cyandoppelsalzen gewonnen u. nach dem elektrolyt. Überzug der bei diesem Verf. erhaltene Nd. von *Cyansilber* reduziert wird. — Die zusätzliche *Cyansilber*schicht ruft eine Verdickung des Metallüberzuges hervor. Ferner wird sich an den Stellen, wo sich wegen geringfügiger Unreinlichkeiten ein reiner Metallnd. bei der Elektrolyse nicht absetzt, ein *Cyansilber*nd. auf dem Draht bilden, der zu *Silber* reduziert werden kann. So entsteht also auch an den nicht ganz sauberen Stellen ein metall. Überzug. (**D. R. P. 566 466** Kl. 21g vom 21/11. 1928, ausg. 16/12. 1932.) Heinrichs.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Robert Goldschmidt**, Berlin-Karlshorst), *Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Kondensators mit einer durch besondere Wahl des Dielektrikums vorausbestimmbaren Temperaturabhängigkeit bzw. -unabhängigkeit seiner Kapazitätswerte*, dad. gek., daß die abwechselnd aus Materialien mit verschiedener Temperaturabhängigkeit bestehenden einzelnen Isolationsschichten nach Fertigstellung des Kondensatorkörpers mit nur einem Imprägniermittel getränkt werden. — Es wird z. B. der ersten Metallschicht eine Isolationsschicht mit negativem Temperaturkoeff., der zweiten Metallschicht eine Isolationsschicht mit positivem Temperaturkoeff. zugeordnet usw. Als Stoffe für die Isolationsschichten kommen beispielsweise Manilapapier, Cellulosepapier, Natronpapier, Sulfidpapier o. dgl. in Betracht. (**D. R. P. 565 246** Kl. 21g vom 25/3. 1928, ausg. 30/11. 1932.) Heinrichs.

Hermann Beckmann, Berlin-Zehlendorf, *Elektrolytischer Kondensator mit Elektroden aus Aluminium- oder ähnlich wirkender Metallfolie, die durch poröse, mit dem Elektrolyten getränkte Zwischenlagen voneinander getrennt sind*, dad. gek., daß die Zwischenlagen aus mikroporösem Gummi bestehen. — Das Porenvolumen dieses Gummimaterials beträgt etwa 50—60%, die Poren sind also zur Aufnahme verhältnismäßig großer Mengen von Elektrolyt bereit. Infolge der durch die äußerst feinen Poren gesteigerten Capillarwrkg. wird der Elektrolyt in den Poren sehr fest gehalten, so daß er langsam verdunstet. Da ferner das poröse Gummi chem. eine besonders hohe Widerstandsfähigkeit besitzt, ist die Haltbarkeit der so hergestellten Kondensatoren eine hohe. (**D. R. P. 566 233** Kl. 21g vom 11/7. 1931, ausg. 13/12. 1932.) Heinrichs.

Elektrizitäts-Akt.-Ges. Hydrawerk, Berlin, *Elektrischer Schicht- oder Wickelkondensator mit eng anliegendem, luftabschließendem, isolierendem Überzug aus einem Material, das beim Trocknen während der Herstellung seine flüssigen Bestandteile durch Verdunsten verliert und dann keine Feuchtigkeit mehr durchläßt*, dad. gek., daß der Überzug die Form einer Kapsel aus *Cellulose* u./oder deren Derivv. aufweist u. homogen ist. Die Herst. des Kondensators geschieht zweckmäßig in der Weise, daß der Kondensatorkörper an den offenen Seiten der einseitig oder zweiseitig offenen Kapsel mit einer Auflösung von *Cellulose* oder einem ihrer Derivv. in leicht fl. Lösungsmm. überzogen wird, so daß nach dem Verdunsten des Lösungsm. ein allseitig geschlossener, homogener Überzug entsteht. — Eine Wärmebehandlung, welche die Kondensatoreigg. ungünstig beeinflussen kann, wird bei der Aufbringung des Überzuges vollständig vermieden. Als Material für die Cellulosekapseln kommt insbesondere *Cellulosenitrat, Celluloseacetat* u. ferner *Hydratcellulose* in Frage. Das Lösungsm. kann aus *Aceton, Amylacetat* usw. bestehen. (**D. R. P. 560 015** Kl. 21g vom 26/2. 1929, ausg. 27/9. 1932.) Heinr.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Franz Schrottke**, Berlin-Charlottenburg), *Verfahren zum Herstellen von Kautschuküberzügen auf Metallteilen, insbesondere von elektrischen Leitungen, durch elektrisches Niederschlagen aus Kautschukmilch*, bei welchem auf Metalle, die nur eine sehr dünne Niederschlagsschicht zulassen, eine Schicht guter Aufnahmefähigkeit aufgebracht wird, dad. gek., daß durch die Stärke, in welcher letztere Schicht vorgesehen wird, die Stärke der niederzuschlagenden Kautschukschicht bestimmt wird. — Sobald die Metallschicht guter Aufnahmefähigkeit durch die Lsg. verbraucht ist, hört der Nd. aus der Dispersion selbsttätig auf. Es ist demnach nicht erforderlich, während des Niederschlagens auf der Kautschukmilch die Herst. zu überwachen. Außerdem ergibt sich ein sehr gleichmäßiges Erzeugnis. (**D. R. P. 565 908** Kl. 21c vom 20/2. 1930, ausg. 12/12. 1932.) Heinrichs.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Walter Schramm**, Finkenkrug), *Verfahren zum Herstellen von Gummiüberzügen auf eisernen*

Gleichrichtergefäßen, dad. gek., daß nacheinander durch Aufspritzen oder Aufstreichen auf das Gefäß zwei Gummilsgg. aufgebracht werden, von denen die eine *S* u. die andere einen Ultrabeschleuniger enthält, worauf bei niedrigen Tempp., zweckmäßig bei etwa 50°, die Vulkanisation vorgenommen wird. — Zweck des Verf. ist, einen völlig porenfreien, dicht anliegenden Gummiüberzug mit guter elektr. Isolationsfähigkeit u. hoher Korrosionsbeständigkeit zu erhalten. (**D. R. P. 557 799** Kl. 21g vom 11/10. 1929, ausg. 27/8. 1932.) Heinrichs.

Franz Skaupy, Berlin-Lichterfelde, *Elektrischer Kontakt*, dad. gek., daß er aus Mischungen von *Tantalcarbid* u. *Niobcarbid* besteht. Gleichzeitig können leichter schmelzbare Bindemittel, wie Metalle oder Metallcarbide, vor allem der Wolfram- u. Eisengruppe, zugegen sein. Es können Gemische von *Tantalcarbid* u. *Niobcarbid*, wie sie ohne vorherige Trennung der Komponenten unmittelbar aus den Mineralien durch Red. mit Kohle u. teilweise oder vollkommene Verflüchtigung der übrigen Bestandteile sich herstellen lassen, Verwendung finden. Die Herst. des Kontaktes ist verhältnismäßig billig. (**D. R. P. 554 931** Kl. 21g vom 29/8. 1928, ausg. 15/7. 1932.) Heinrichs.

Westinghouse Lamp Comp., Bloomfield, New Jersey, V. St. A., *Insbesondere zur Messung therapeutisch wirksamer Strahlen dienende, nur ultraviolett empfindliche Photozelle*, dad. gek., daß die Kathode aus photoelektr. sensibilisiertem *Cerium* besteht. — Das *Cerium* bringt, wenn es völlig gereinigt u. nach einer bestimmten Vorschrift behandelt ist, eine n. photoelektr. Wrkg. hervor, die im blauen Bereich des Spektrums beginnt u. sich in den ultravioletten Bereich erstreckt, so daß der Stoff im wesentlichen für Licht im sichtbaren Bereich unempfindlich ist. Wenn derart behandeltes *Cerium* für die Kathode einer Photozelle verwendet wird, wird eine außerordentlich große Empfindlichkeit ausschließlich im Bereich des Spektrums erzielt, der unterhalb etwa 4500 Å. liegt. Die Photozelle ist also nur für ultraviolettes Licht mit Wellenlängen unter etwa 4500 Å empfindlich, liefert dabei aber kräftige photoelektr. Ströme. (**D. R. P. 564 452** Kl. 21g vom 6/5. 1930, ausg. 18/11. 1932. A. Prior. 6/5. 1929.) Heinrichs.

IV. Wasser. Abwasser.

D. Netuka, *Reinigung von Trink- und Nutzwasser mit Aktivkohle.* Übersicht über Wirkungsweise u. bisherige Erfahrungen in England, Aussig, Stuttgart u. Ludwigshafen-Rh. (Chem. Obzor **7**. 152—55. 31. Juli 1932.) Mautner.

F. E. Stuart, *Gepulverte aktivierte Kohle bei der Wasserreinigung.* Überblick über Anwendung u. die bekannten Vorteile der aktivierten Kohle. Nach Vorchlorung wird durch Kohlezusatz im Klärbecken das Restchlor nicht gebunden, sondern gleichmäßig gehalten, während durch die auf den Filtern abgesetzte Kohleschicht freies Cl, HOCl u. NaOCl vollständig, Mono- u. Dichloramin aber nur teilweise entfernt werden. (J. New England Water Works Ass. **46**. 312—15. Sept. 1932. New York, N. Y.) Manz.

Samuel E. Killam, *Maßnahmen zur Verbesserung von Geruch und Geschmack infolge der Entwicklung von Mikroorganismen im Spot Pond Becken des Bostoner Stadtbezirkes.* Der durch das Wachstum von Uroglenopsis, Synura u. Dinobryon im vereisten Spot Pond-Becken hervorgerufene stark fischige Geschmack u. Geruch wurde erst durch NH_3-Cl-Behandlung mit 0,7 mg/l Rest-Cl an der Pumpe gebessert, nach Auftauen des Beckens durch Behandlung mit $CuSO_4$ (0,3 mg/l) in einer Woche behoben. (J. New England Water Works Ass. **46**. 241—51. Sept. 1932. Boston, Mass.) Manz.

H. Nilges, *Wirtschaftliche Speisewasserpflege.* Besprechung eines Kesselsteinmittels, D. M. Dampfkesselemaille, einer dunkelbraunen kolloiden Lsg. von schwach saurer Rk., welches alten Stein ablösen u. neuen sowie Anfressungen durch Bldg. einer glänzenden, unmeßbaren Schutzschicht verhindern soll. (Z. Spiritusind. **55**. 271—72. 22/12. 1932. Berlin.) Manz.

William J. Ryan, *Kalk-Phosphat-Sodazusätze.* Zusammenstellung von Formeln für die Berechnung der Chemikalienzusätze bei Kalk-Soda-Vorreinigung u. bei Phosphatzusatz im Kessel. (Power **76**. 286—87. Dez. 1932. New York.) Manz.

Ralph A. Stevenson und **Harvey C. Banks**, *Chemische Abwasserreinigung mit Regenerierung des erschöpften Fällungsmittels.* Der Verbrauch an Fällungsmittel wurde dadurch vermindert, daß der Schlamm mit Cl in Mengen von 10—30% der Trockensubstanz behandelt u. wiederholt dem Abwasser zugesetzt wurde. Das Verf. wurde u. a. derart durchgeführt, daß dem frischen Abwasser erst Schlamm aus dem zweiten Klärbecken, dann mit Cl regenerierter Schlamm am Anfang, u. $FeCl_3$ am Ende des Mischvorgangs zugeführt u. der Abfluß gechlort wurde, wobei mit 30 g Cl u. 24 g $FeCl_3$

je cbm eine 95%ig. Verminderung der Schwebestoffe u. des biochem. Sauerstoffbedarfs erreicht wurde. (Publ. Works **63**. Nr. 11. 11—12. Nov. 1932. Palo Alto, Calif.) Manz.

E. Naumann, *Eine einfache biologische Methode zur Prüfung von Anstrich- und Imprägniermitteln für Wasserzisternen.* Als Indicator für die Giftigkeit von Anstrich- u. Imprägnierstoffen verwendet Vf. Kulturen von *Daphnia magna*. Stirbt eine solche in Ggw. eines Stoffes innerhalb 10 Tagen ab, dann muß der Stoff als giftig erklärt werden. (Tekn. Tidskr. **62**. 449—50. 26/11. 1932.) R. K. Müller.

Brauer und **Reiss**, *Bestimmung der Härte nach Wartha in stark chloridhaltigen Wässern.* Die früher (vgl. C. **1932**. II. 3132) berichtete Beeinflussung der Härtebest. nach Wartha war durch einen Versuchsirrtum, den Kalk- u. Magnesiagch. des verwendeten NaCl, hervorgerufen. Bei reinem NaCl wird die Härte kaum geändert. (Chem.-Ztg. **56**. 903. 12/11. 1932.) Manz.

Muhiddin Ali, *Nachprüfung der Methode von Vincent zum Colinachweis in Wasser.* Die Vincentsche Methode ist bei Verwendung von Peptonfleischwasser bei sehr lebensfähigen Keimen von gleicher Empfindlichkeit wie die Eijkmansche Probe, zeigt aber Keime, die einige Tage im Wasser verweilt haben, nicht mit Bestimmtheit an. (Arch. Hyg. Bakteriol. **109**. 31—43. Okt. 1932. Hamburg-Istambul.) Manz.

William Firth Wells, *Eine automatisch übertragende Gärröhrchenbatterie für die Ermittlung des Bacterium Coli im Wasser.* Beschreibung einer Kombination zweier Gärröhrchen, die durch einen capillaren Heber miteinander verbunden sind, so daß bei positivem Ausfall der Lactosebrühe selbsttätig eine Überimpfung in das sekundäre Medium eintritt. (J. New England Water Works Ass. **46**. 283—87. 1932. Boston, Mass., Harvard School of Publ. Health.) Manz.

W. Wesly, *Die Bestimmung des Restsauerstoffs im entgasten, sulfithaltigen Speisewasser mit Hilfe eines neuen einfachen Apparates.* An Stelle der üblichen Sauerstoffflasche wird ein ausgemessener, mit eingeschmolzener Glasfilterplatte u. Hahn versehener Glaskolben verwendet. Der O wird durch Zusatz von 1 ccm NaOH u. 1 ccm 10%ig. $MnCl_2$ 4 H_2O-Lsg. gebunden, das sulfithaltige W. von dem Nd. in einer N-Atmosphäre abgesaugt, der Nd. in KJ-haltiger HCl gel. u. wie üblich weiter behandelt. Um Fehler durch Roststückchen aus den Rohrleitungen zu vermeiden, ist das W. bei der Entnahme durch Glasfilter zu filtrieren u. der Nd. in KJ-Phosphorsäure zu lösen. (Z. analyt. Chem. **90**. 246—55. 1932. Ludwigshafen, I. G. Farbenindustrie A.-G.) Manz.

Charles Kaisser, Deutschland, und **Charles Normandon**, Frankreich, *Verfahren und Einrichtung zur teilweisen oder vollständigen elektrodialytischen Behandlung von Flüssigkeiten*, insbesondere zur Wasserreinigung unter vermindertem Druck. (**F. P. 736 719** vom 26/3. 1932, ausg. 28/11. 1932. D. Prior. 27/3. 1931.) M. F. Müller.

Alfred Pfeiffer, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines kesselsteinverhindernden Diffusionskörpers* gemäß Patent 510 299, dad. gek., daß mindestens zwei Gewebebahnen verwendet werden, die einseitig, u. zwar vorzugsweise auf der rauhen Seite, mit der klebefähigen M. versehen werden, worauf die beiden Bahnen mit der Schichtseite aufeinandergelegt u. zusammengepreßt werden. Event. wird auf die Gewebebahnen mit der klebefähigen, gerbstoffhaltigen M. Ba-Oxalat oder ein anderes zum Enthärten des W. geeignetes Salz aufgestreut. Dazu drei weitere Unteransprüche. (**D. R. P. 566 576** Kl. 85b vom 31/8. 1930, ausg. 23/12. 1932. Zus. zu D. R. P. 510 299; C. **1930**. II. 3830.) M. F. Müller.

[russ.] **Ssolomon Wladimirowitsch Moissejew**, Neues Verf. zur Sterilisation von Trinkwasser mittels versilbertem Sand. Tl. I. Leningrad-Moskau: Gosstrojisdat 1932. (80 S.) Rbl. 3.—.

V. Anorganische Industrie.

Woisin, *Die Intensivierung von Bleikammersystemen unter besonderer Berücksichtigung des Gaillardverfahrens.* Das Gaillard-Verf. ergibt gegenüber der Anwendung n. Kammern größere Haltbarkeit der Apparatur, günstigeren HNO_3-Verbrauch u. gleichmäßigeren Betrieb; gegenüber den bekannten Turmsystemen stellt die meist geringere H_2SO_4-Konz. einen Nachteil dar, der aber durch geringere Anlagekosten aufgewogen wird. (Chem.-Ztg. **56**. 970—71. 7/12. 1932.) R. K. Müller.

Jaroslav Jelínek, *Die elektrothermische Reduktion und die Glühreduktion der mineralischen Phosphate in den Vereinigten Staaten.* Bericht vom technolog. u. wirt-

schaftlichen Gesichtspunkt. (Chem. Listy Vědu Prùmysl **26**. 355—61. 15/9. 1932.) Mautner.

—, *Graphitgewinnung auf Ceylon.* (Farben-Chemiker **3**. 460—62. Dez. 1932.) Scheif.

Charles S. Dewey und **Paul K. Lefforge**, *Feuchtigkeitsadsorption durch Ruß.* Der Feuchtigkeitsgeh. von Ruß hängt von der Konz. des W.-Dampfes ab. Er ändert sich jedoch nicht nach der Freundlichschen Adsorptionsgleichung oder als lineare Funktion nach dem Henryschen Gesetz. Die Kurven besitzen allgemein eine mehr oder weniger ausgeprägte S-Form. Die Werte der Feuchtigkeitsadsorption können in direkte Beziehung gebracht werden mit anderen Adsorptionsdaten sowohl für Gasruß, als auch für aktivierte Holzkohle. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1045—50. 1932. Broston, Mars.) Blankenfeld.

Vilém Schneider und **Pavel Kubelka**, *Neue Herstellungsmethode für Alkalinitrate.* Das Verf. nach der deutschen Pat.-Anm. V. 26 791 wird am Beispiel:

$$^1/_2\,Ca(NO_3)_2 + NaCl \rightleftharpoons {}^1/_2\,CaCl_2 + NaNO_3$$

diskutiert. Zustandsdiagramme aus einer später zu veröffentlichenden Arbeit von Kubelka, Schneider u. Přistoupil werden wiedergegeben u. das Schema des techn. Prozesses mit Mengenangaben erläutert. (Chem. Obzor **7**. 244—46. 30/11. 1932.) Mautner.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erhöhung der Sauerstoffausbeute aus Mischungen von Chemikalien*, welche nach dem Erhitzen O_2 abspalten, dad. gek., daß als brennbare Bestandteile aus Metallcarbonylen gewonnene Metalle allein oder in Mischungen mit anderen brennbaren Stoffen verwandt werden. (**D. R. P. 566 780** Kl. 12 i vom 20/2. 1932, ausg. 21/12. 1932.) Drews.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schultze**, Frankfurt a. M.-Griesheim und **Hans Georg Lange von Stocmeier**, Bitterfeld), *Herstellung von Alkalisulfid.* Zu E. P. 336 251; C. **1931**. I. 505 ist nachzutragen, daß man den H_2 in erheblichem Überschuß u. im Kreislauf u. unter ständiger Beseitigung des durch die Rk. entstandenen W.-Dampfes durch Kühlung oder Absorption mit dem Rk.-Gut zur Umsetzung bringt. In dem umlaufenden Gas wird die Anwesenheit von CO_2 oder CO durch geeignete Mittel ausgeschlossen. (**D. R. P. 566 946** Kl. 12 i vom 25/9. 1929, ausg. 27/12. 1932.) Drews.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Ley** und **Ludwig Teichmann**, Leverkusen a. Rh.), *Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid.* Zu E. P. 336 251; C. **1931**. I. 505 ist nachzutragen, daß die Rk.-Geschwindigkeit auch durch Zusatz von Na_2S gesteigert wird. (**D. R. P. 566 987** Kl. 12 i vom 6/7. 1929, ausg. 24/12. 1932. **Zus. zu D. R. P. 559 314; C. 1932. II. 4393.**) Drews.

Silica Gel Corp., Baltimore, übert. von: **Ernest B. Miller**, Baltimore, *Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren.* Die aus dem System entweichenden Stickoxyde werden in einer porigen M., wie Silicagel, absorbiert, von diesem getrennt u. in die Kammern zurückgeleitet. Man kann auch zunächst das SO_2 absorbieren u. hierauf nach dem Mischen mit Luft in die Kammern leiten. (**A. P. 1 889 973** vom 6/6. 1924, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

Ring Ges. chemischer Unternehmungen m. b. H., Seelze, *Zerlegung komplexer Fluoride durch Erhitzen*, gegebenenfalls unter Anwendung verminderten Druckes, 1. dad. gek., daß Kohle oder C enthaltende Verbb. bzw. Stoffe in geringen katalyt. wirkenden Mengen dem Zersetzungsgut zugesetzt werden u. das Gemisch erhitzt wird. — 2. gek. durch das Einbringen von festen Stoffen, Gasen bzw. Dämpfen in den Spaltungsraum, die unter den Spaltungsbedingungen C abscheiden können. — 3. gek. durch die Verwendung von Kohle oder C-haltigen Legierungen als Gefäßmaterial für den Spaltungsraum. — 4. gek. durch Gefäßmaterial für den Spaltungsraum, das mit einem Überzug von Kohle, Graphit oder Carbid versehen ist. — 5. gek. durch die Verwendung von Carbiden als Gefäßmaterial für die Spaltungsräume. (**D. R. P. 566 029** Kl. 12 i vom 19/5. 1929, ausg. 12/12. 1932.) Drews.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von nitrosen Gasen und Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd aus Ammoniumsulfit* gemäß D. R. P. 482 346, 1. dad. gek., daß das Salz mittels h. O_2 oder O_2 enthaltender Gase verdampft wird, derart, daß dem Salz der Strom der Gase entgegengeführt wird. — 2. dad. gek., daß das erhaltene Gas-Dampfgemisch zwecks Umwandlung des SO_2 in SO_3 über einen Vorkontakt u. sodann, gegebenenfalls nach Zusatz einer weiteren O_2-Menge, über den NH_3-Oxydationskontakt geleitet wird. —

3. dad. gek., daß die Oxydation des SO_2 nach derjenigen des NH_3 vorgenommen wird. (D. R. P. 566 947 Kl. 12 i vom 28/4. 1927, ausg. 24/12. 1932. Zus. zu D. R. P. 482346; C. 1932. II. 3594.) Drews.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Philip H. Falter**, Orange, *Gewinnung von Ammoniak.* Cyanamid u. W. werden in einem geeigneten Gefäß auf wenigstens 160° erhitzt. Diese Temp. wird aufrecht erhalten, bis die Rk. im wesentlichen beendet ist. Das entwickelte NH_3 wird erst abgelassen, wenn die Temp. der Charge 160° beträgt. (A. P. 1 889 956 vom 27/2. 1929, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

Bergbau-A.-G. Lothringen, Gerthe, *Verhütung von Wärmeverlusten bei der Ammoniak-Drucksynthese*, wobei die umzusetzenden Gase zwischen dem Mantel des Druckgefäßes u. dem h. Katalysator durch eine porige Schicht geleitet werden, dad. gek., daß man die gesamten umzusetzenden Gase durch eine zwischen dem Mantel u. dem Katalysator angeordnete porige Schicht schlecht wärmeleitenden Materials im Gegenstrom zu der von dem h. Katalysator abfließenden Wärme treibt. (D. R. P. 565 719 Kl. 12 k vom 23/2. 1924, ausg. 12/12. 1932.) Drews.

Ralph S. Richardson, Teaneck, *Reinigen von für die Ammoniaksynthese bestimmten Stickstoff-Wasserstoffgemischen.* Das zu reinigende Gasgemisch wird mit fl. N_2 unter Druck gewaschen. Der in den gewaschenen Gasen enthaltene O_2 wird mittels Katalysatoren in W.-Dampf übergeführt. Während des Waschens u. der katalyt. Umsetzung werden die Gase im wesentlichen unter dem gleichen Druck gehalten. Anschließend wird der W.-Dampf aus den Gasen entfernt. Die NH_3-Synthese wird sodann unter einem höheren Druck durchgeführt, als bei der Reinigung der Gase verwendet wurde. (A. P. 1 889 934 vom 16/8. 1929, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

Chemical Construction Corp., Charlotte, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner** und **Nicolay Titlestad**, Charlotte, *Katalytische Oxydation von Ammoniak.* Man verwendet zylindr. gebogene Pt-Gaze, deren oberes Ende zur Einleitung des Gasgemisches offen ist. Das untere Ende ist mittels einer undurchbohrten Scheibe verschlossen. Die Gaze ist durch ein Band aus Pt-Blech verstärkt, das um ihren unteren peripher. Rand geschweißt ist. Die erwähnte undurchbohrte Scheibe besteht aus schwer schmelzbarem Material, z. B. Kieselerde. Die Scheibe dient zum Auffangen des im Gase enthaltenen Staubes oder sonstiger Verunreinigungen, welche sich sonst in der Bodengaze absetzen würden. (A. P. 1 889 549 vom 25/2. 1930, ausg. 29/11. 1932.) Drews.

Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth (Erfinder: **Paul Schuftan**, Höllriegelskreuth), *Gewinnung der Luftbestandteile mit höherem Siedepunkt als Sauerstoff* bei der Luftzerlegung durch Tiefkühlung, 1. dad. gek., daß man den bei der Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung gewonnenen gasförmigen, z. B. Kr u. X enthaltenden O_2 einer Gegenstromwaschung mit prakt. Kr-freiem fl. O_2 unterwirft, der durch Rektifikation des Ausgangssauerstoffes unter Kondensation des Kr-haltigen O_2 im oberen Teil der Waschvorr. gewonnen wird. — 2. dad. gek., daß die Anreicherung der erhaltenen Waschfl. durch Rückführung dieser in das Verdampfungsgefäß des Zerlegungsapp. oder in einer besonderen Zusatzsäule erfolgt, die zweckmäßig unterhalb der Waschsäule steht u. aus der die Dämpfe wieder in die Waschsäule zurückgeleitet werden. (D. R. P. 566 151 Kl. 12 i vom 15/11. 1931, ausg. 16/12. 1932.) Drews.

U. S. Phosphoric Products Corp., New York, übert. von: **George F. Moore**, Tampa, *Reinigen von Phosphorsäure.* Rohe H_3PO_4 wird mit einem Alkali unter Bldg. von Dialkaliphosphat neutralisiert. Die erhaltene Phosphatlsg. wird sodann von den unl. Rückständen u. Ndd. getrennt. Zwecks Fällung von Dicalciumphosphat wird sodann die Dialkaliphosphatlsg. mit reinem Gips behandelt. Das Dicalciumphosphat wird anschließend mit reiner konz. H_2SO_4 zers., wobei neben der reinen H_3PO_4 Gips wiedergewonnen wird, der in den Kreislauf zurückkehrt. (A. P. 1 889 929 vom 25/9. 1930, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Cyril B. Clark**, Scarsdale, *Konzentrieren von Phosphorsäure.* Schwache H_3PO_4 wird mit einem h., P_2O_5 enthaltenden Gas behandelt. Der hierbei entstandene H_3PO_4-Nebel wird von der Waschfl. getrennt u. danach zu konz. H_3PO_4, z. B. durch elektr. Abscheidung, kondensiert. (A. P. 1 889 949 vom 11/2. 1930, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

American Lurgi Corp., New York, übert. von: **Conway von Girsewald**, **Hans Weidmann** und **Gerhard Roesner**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Phosphaten.* Aus viel Si enthaltenden Metallphosphorverbb. wird das Si bis auf eine Menge von nicht mehr als 5% entfernt. Hiernach wird die Verb. bei erhöhter Temp. mit einem das Metall des

gewünschten Phosphates enthaltendem Salz zers. (**A. P. 1 890 204** vom 9/5. 1931, ausg. 6/12. 1932. D. Prior. 19/5. 1930.) Drews.

Victor C. Emden, Los Angeles, übert. von: **John Riley Hughes**, Lynwood, *Gewinnung von Borax.* Ein zerkleinertes, in der Natur vorkommendes Gemenge von Na-Borat u. Ton wird calciniert, wobei der Borax sein Krystallwasser verliert u. hierbei zerreiblich wird, während der Ton sich erhärtet. Die beiden Stoffe lassen sich sodann entsprechend ihrer verschiedenen Form u. Größe, z. B. durch Sieben, voneinandertrennen. (**A. P. 1 889 989** vom 9/5. 1930, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von aktiver Kieselsäure bzw. von aktiven kieselsäurehaltigen Massen* aus gel. oder festen Silicaten oder aus anderen zersetzbaren Si-Verbb. gemäß D. R. P. 456 406, 1. dad. gek., daß man hier ein schwach alkal. Sol, aus dem beim Gerinnen eine Gallerte entsteht, die in 100 ccm mindestens 8 g SiO_2 enthält, erzeugt, wobei man auch die Zersetzungsmittel dem SiO_2-haltigen Material zusetzen kann u. wie üblich ein akt. Gel gewinnt. — 2. dad. gek., daß die Gallerte zweckmäßig vor vollendeter Schrumpfung mittels Säure oder säurehaltigem W. u. gegebenenfalls mittels reinem W. gewaschen wird. (**D. R. P. 566 081** Kl. 12 i vom 20/8. 1926, ausg. 12/12. 1932. Zus. zu **D. R. P. 456 406**; **C. 1930. II. 1264.**) Drews.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Jacque C. Morrell**, und **Valentine A. Mekler**, Chicago, *Herstellung von Ruß.* Fl. KW-stoffe werden der unvollständigen Verbrennung unterworfen, während sie in dünner Schicht durch einen näher beschriebenen App. strömen. (**A. P. 1 890 188** vom 2/4. 1928, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Grosskinsky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verbesserung der Eigenschaften von Ruß* durch Einw. von Gasen oder Gasgemischen bei erhöhter Temp. auf Ruß, die mit diesem unter Bldg. gasförmiger Stoffe in Rk. zu treten vermögen, dad. gek., daß solcher Ruß verwendet wird, der durch katalyt. Zers. C-haltiger Verbb., insbesondere gemäß den D. R. PP. 552 623 (**C. 1932. II. 1056**) u. 565 556 (**C. 1933. I. 655**), hergestellt ist. (**D. R. P. 566 709** Kl. 22 f vom 4/12. 1928, ausg. 20/12. 1932.) Drews.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel und Basel), Basel, *Erzeugung von Kohlenoxyd.* Brennstoffe, z. B. Koks o. dgl., werden mit O_2 verbrannt, wobei letzterer als Strahl aus passend enger Düse bei passenden Überdrucken dem Brennstoff zugeführt wird. Man arbeitet so, daß mindestens ein Sauerstoffstrahl auf die ausgebnete Grenzfläche von Brennstoff u. Gasraum auffällt. Durch Bewegung des Brennstoffes wird eine ständige Ausgleichung dieser Grenzflächen erzielt, derart, daß der Abstand dieses hierdurch stabilisierten Niveaus des Brennstoffes von der Sauerstoffdüse im Laufe des kontinuierlich fortschreitenden Gaserzeugungsprozesses nur wenig variiert. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (**Schwz. P. 156 425** vom 3/8. 1931, ausg. 17/10. 1932.) Drews.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **George E. Cox**, Niagara Falls, *Abkühlen von Calciumcarbid.* Das geschm. Carbid wird in einen Behälter gegossen, dessen Tiefe im Verhältnis zum Querschnitt so groß ist, daß nur ein geringer Teil der Oberfläche der Einw. der Luft ausgesetzt ist. (**A. P. 1 889 951** vom 21/3. 1927, ausg. 6/12. 1932.) Drews.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **John S. Beekley**, Charleston, *Gewinnung von Wasserstoff.* Die Gewinnung erfolgt durch Umsetzung eines gasförmigen KW-stoffes mit W.-Dampf in mehreren getrennten Rk.-Stufen. Die Raumgeschwindigkeit in jeder Stufe ist im wesentlichen proportional der Rk.-Geschwindigkeit. Etwaiger Wärmeverlust zwischen den einzelnen Stufen wird ausgeglichen. Man arbeitet z. B. in drei Stufen, wobei die Temp. der Gase bei ihrem Eintritt in die einzelnen Stufen ca. 650° u. beim Austritt ca. 525° beträgt. (**A. P. 1 889 530** vom 8/11. 1930, ausg. 29/11. 1932.) Drews.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Alfred T. Larson**, Wilmington, *Gewinnung von Wasserstoff.* Für die Umsetzung von CO mit W.-Dampf bei erhöhter Temp. verwendet man Katalysatoren, welche Cu neben einem Oxyd aus der Gruppe des W, Mo, Ce, V, Mn, Mg enthalten. (**A. P. 1 889 672** vom 15/5. 1928, ausg. 29/11. 1932.) Drews.

Charles H. Lewis, Harpster, übert. von: **Oliver M. Urbain**, Columbus, *Gewinnung von nascierendem Wasserstoff.* In einem wss. Medium wird ein positiv geladenes Kolloid, wie hydratisiertes Ferrioxyd, hydratisiertes Al_2O_3, Farbstoffe o. dgl. mit

einem Elektrolyten in Form eines Alkalisalzes zusammengebracht. Geeignete Elektrolyte sind Na_2SO_4, $CaSO_4$, $FeK_4(CN)_6$. Sobald die Kolloide durch den Zusatz des Elektrolyten auf den isoelektr. Punkt gekommen sind, wird nascierender H frei. — Das Verf. findet Anwendung in der Färberei, wo es sich um die Herst. reduzierend wirkender Bäder handelt, sowie bei metallurg. Prozessen. (**A. P. 1 889 714** vom 29/11. 1929, ausg. 29/11. 1932.) Drews.

Alfred Mentzel, Berlin-Schöneberg, *Herstellung von Alkalinitrat und Ammoniumchlorid aus Alkalichlorid* gemäß D. R. P. 558 151, 1. dad. gek., daß nur ein Teil des in Stufe c) erhaltenen NH_3 nach e) zu Stickoxyden, der andere Teil hingegen mit der Salzsäure aus f) zu NH_4Cl umgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß ein solcher Teil des NH_3 aus c) gemäß Stufe e) zu Stickoxyden umgesetzt wird, daß die aus Stufe f) herstammende Salzsäure hinreicht, um den restlichen Teil des NH_3 aus c) zu NH_4Cl zu binden. (**D. R. P. 566 689** Kl. 12 l vom 13/6. 1931, ausg. 19/12. 1932. Zus. zu **D. R. P. 558 151; C. 1932. II. 4393.**) Drews.

Ring Gesellschaft chemischer Unternehmungen m. b. H., Seelze, *Herstellung von Alkalihydroxyden durch Umsetzung von Alkalifluorid mit Ätzkalk oder dessen Äquivalenten* gemäß D. R. P. 557 661, dad. gek., daß die Rk.-Stoffe in gegebenenfalls vergrößerten u. mit Rührvorr. versehenen Trögen von Drehnutschen miteinander vermischt werden (wobei in die Tröge Filter eingehängt werden können), aus welchen die sich drehenden Nutschen fortlaufend das Rk.-Gemisch ansaugen u. eine Trennung des Flüssigen vom Festen vor Erreichung eines Gleichgewichtszustandes bewirken, worauf in an sich bekannter Weise das feste Rk.-Prod. ausgelaugt wird u. die Waschlauge zu neuem Ansatz dienen kann. (**D. R. P. 566 360** Kl. 12 l vom 19/7. 1927, ausg. 16/12. 1932. Zus. zu **D. R. P. 557 661; C. 1932. II. 2505.**) Drews.

Kali-Kalender. Taschenb. f. Kalibergbau u. Kaliindustrie. Bearb. von **C. Hermann**. Jg. 8. 1933. Halle: Knapp 1932. (IV, 184 S.) kl. 8°. Lw. nn. M. 5.20.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

H. v. Wartenberg, *Druckfestigkeit von Glasröhren bei höheren Temperaturen.* Nach Versuchen von **B. Greiner**, **Z. Tabacznik**, **D. Janaszewski** und **A. Krawutschke**. Die mit einem Metallkopf versehene Röhre wurde in einem Ofen erhitzt u. unter Gasdruck gesetzt. 4 Gläser hatten bei 20° eine Zugfestigkeit von 450 bis 650 ± 30 bis 50 kg/qcm. Sie ist vom Röhrendurchmesser abhängig. Die Röhren konnten bis nahe an die Transformationstemp. mit demselben Druck wie bei 20° belastet werden. Für Rohre bis 3 cm Durchmesser berechnet sich der Platzdruck zu $P = \sigma \cdot (\gamma_\alpha^2 - \gamma_i^2)/(\gamma_\alpha^2 + \gamma_i^2)$, wo die Zugfestigkeit $\sigma = 300$ kg/qcm, bei Duranglas = 400 kg/qcm ist. (Z. techn. Physik **13**. 479—81. 1932. Danzig-Langfuhr, Phys.-chem. Inst. d. T. H.) Salmang.

Oscar Knapp, *Einfluß der Spannung auf die Biegefestigkeit des Glases.* Glasstäbe wurden ohne u. mit Kühlung auf Biegefestigkeit untersucht. Die Spannungen wurden mittels Gipsblättchen an der Höhe des Farbtons bestimmt. Die Verss. ergaben, daß gemäß Gehlhoff u. Thomas spannungsfreie Stäbe eine geringere Biegefestigkeit hatten als gespannte. Mit Erhöhung der Spannung wird die Biegefestigkeit größer. Diagramme u. Tabellen. (Glastechn. Ber. **10**. 644—47. Dez. 1932. Ujpest.) Salm.

—, *Mehrschichtiges oder einschichtiges Sicherheitsglas?* Meinungsverschiedenheiten zwischen der **Herzogenthaler Glaswerke Bicheroux u. Cie. G. m. b. H.** u. **M. Vogt** über die physikal. Eigg. von *Sekuritglas* (vgl. Vogt, C. **1932**. II. 3005). (Kunststoffe **22**. 271—72. Dez. 1932.) H. Schmidt.

—, *Die Ursachen schlechter Färbung beim Brennen von Tonprodukten.* Verunreinigungen des Tons mit KNO_3, CaO, größeren Mengen Fe_2O_3, l. Salzen usw. können Ausblühungen bzw. ungleichmäßige Färbung von Ziegeln u. dgl. verursachen. Es werden Gegenmaßnahmen diskutiert. (Corriere d. Ceramisti **13**. 365. 367. Okt. 1932.) R. K. Mü.

Otto Krause, *Über Versuche mit dem Kapselton Marke „F" der Vereinigten Wildstein-Neudorfer Tonwerke A.-G.* Günstig verlaufene Verss. mit diesem Ton. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**. 889—91. 15/12. 1932. Breslau, Keram. Inst. d. Techn. Hochsch.) Salmang.

P. P. Budnikow und **M. I. Nekritsch**, *Darstellung von Portlandzement aus Anhydrit und Gips.* (Vgl. C. **1931**. I. 2378.) Die Laboratoriumsverss. zur Herst. von Portlandzement unter gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 zur H_2SO_4-*Fabrikation* durch Brennen von Anhydrit bzw. Gips mit Tonen u. Kohle zeigten, trotz einiger bestehenden

Komplikationen, die Möglichkeit der Anwendung dieses Verf. Die Konz. des SO_2 hängt dabei von der Menge des verbrauchten Heizmaterials ab. Es besteht die Möglichkeit, daß bei der techn. Anwendung dieses Verf. die bestehenden Schwierigkeiten beseitigt werden können. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**. 173—76. 1932. Charkow, Chem.-technolog. Inst.) Klever.

A. Jaeschke, *Die Verwendung von Beton in Beizereien.* Allgemeine Ausführungen. (Glashütte **62**. 901—02. 19/12. 1932.) Salmang.

W. A. Carlson, *Vergleichende Versuche über die Durchlässigkeit von fünf Zementmörteln.* Die Durchlässigkeit war je nach dem Alter des Zementmörtels verschieden: Nach 7 Tagen war Portlandzement besser als Sonderzemente, nach 90 Tagen traten aber die Eigg. der letzteren günstig hervor, besonders bei einem mit 5% Kalk versetzten Portlandzement u. einem Sonderzement. Tabellen u. Diagramm. (Concrete, Cement Mill Edit. **40**. Nr. 12. 5—7. Dez. 1932. The James H. Herron Co., Cleveland, Ohio.) Salmang.

Alberto Pellacini, *Kalke. Silos. Löschverfahren usw.* Überblick über die Bedingungen für die Ablöschung, Mahlung u. Aufspeicherung hydraul. Kalke. (Corriere d. Ceramisti **13**. 375. 377. Okt. 1932.) R. K. Müller.

Werner Mylius, *Allerlei Fehlerquellen bei der Analyse der Silicate.* Hinweis auf ungenaue Best. der geringen Mengen, eingehende Kritik der Einzelhandhabungen der gewöhnlichen Silicatanalyse. (Glashütte **62**. 782—86. 7/11. 1932. Karlsruhe, Prüfungs- u. Versuchsanst. d. Techn. Hochsch.) Salmang.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Bleigläser.* Bei der Herst. von Bleigläsern wird an Stelle von PbO oder Pb_3O_4 durch ein Schmelzverf. gewonnenes Bleisilicat oder Bleikaliumsilicat verwendet. Es können größere Schmelzvorr. verwendet werden, die Schmelztempp. sind niedriger u. die Schmelzvorr. werden weniger angegriffen als bei den bekannten Verff. (**E. P. 383 186** vom 25/4. 1932, ausg. 1/12. 1932. D. Prior. 14/9. 1931.) Kühling.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Elisabeth Honigmann**, Berlin), *Verfahren zum Mattieren von Borsäuregläsern* mittels eines fluorhaltigen Ätzbades, dad. gek., daß dem Ätzbad Borsäure, Borfluorwasserstoffsäure, deren Salze oder Gemische vorgenannter Stoffe zugesetzt werden. — Ein Mattbad enthält z. B. 100 Teile 60%ig. HF, 35 Teile NH_4F u. 15 Teile H_3BO_3. Die Ätztemp. beträgt 70° u. die Ätzdauer etwa 5 Minuten bei ruhigem Stehen der Ätze. (**D. R. P. 565 914** Kl. 32b vom 12/11. 1931, ausg. 7/12. 1932.) M. F. Müller.

Osias Kruh, Wien, *Verfahren zum Verbinden von Metall mit Glas durch Verschmelzen*, wobei auf der Verbindungstelle des Körpers aus dem einen Stoff ein Überzug aus dem anderen Stoff aufgebracht u. an diesem Überzug dann der andere Körper durch Schweißen, Löten oder Anschmelzen befestigt wird, dad. gek., daß der eine der beiden Stoffe in fein verteilter Form (Pulverform) in schmelzfl. Zustand, also in Form von Tröpfchen, auf die vorzugsweise erhitzten Verbindungsstellen eines Körpers des anderen Stoffes, diesen benetzend, durch Auffallenlassen oder Aufspritzen allmählich in solcher Menge aufgebracht wird, daß nachher Körper, deren Material der gleichen Art angehört wie der aus dem fein verteilten Stoff aufgebrachte Belag, mit diesen durch Anschmelzen oder in anderer Weise verbunden werden können, wodurch eine gas- bzw. vakuumdichte Verb. zwischen den beiden Körpern gebildet wird, wobei es auch möglich ist, ein Glas, etwa Quarzglas, zu verwenden, das einen höheren F. hat als das Metall. Dazu noch drei weitere Unteransprüche u. eine Abb. (**D. R. P. 566 054** Kl. 32b vom 9/5. 1931, ausg. 8/12. 1932. Oe. Prior. 28/2. 1931.) M. F. Mü.

Felix Gusman, Frankreich, *Herstellung von Glasbildern und -flächen, die mit festhaftenden Drucken versehen sind.* Die aufzubringenden Beschriftungen oder Bilder werden zuvor in ein Gemisch aus fettlöslichen KW-stoffen u. Klebmittel folgender Zus. getaucht: 15 Teile Glycerin, 30 Teile Gelatine, 10 Teile Kolophonium u. 45 Teile W. Temp. des Bades 50—60°. Das mit dem Druck versehene Glas erhält nach der Trocknung noch einen Lacküberzug. (**F. P. 732 208** vom 26/2. 1932, ausg. 15/9. 1932. D. Prior. 3/3. 1931.) Engeroff.

Edgar Brothers Co., Metuchen, übert. von: **George Simcoe**, Trenton, V. St. A., *Reinigen und Enthärten von Ton.* Der zu behandelnde Ton wird mittels Emulgierungsmittel, vorzugsweise Na_2CO_3 oder Natriumsilicat u. W., fein suspendiert, die Suspension in langsamem Strom durch Gefäße geführt, in welchen sich körnige Verunreinigungen

absetzen, dann durch weitere Gefäße geleitet, in denen sie mit Reduktionsmitteln, vorzugsweise SO_2 u. Zn, behandelt wird u. anschließend mit einer Lsg. von Na_3PO_4 behandelt. Man läßt dann absitzen u. zieht die Fl. ab. (**A. P. 1 888 701** vom 9/11. 1926, ausg. 22/11. 1932.) Kühling.

Arthur Sprenger, Berlin, *Hitzebeständige Gegenstände.* Durch Schmelzverff. erhaltene Massen, welche als hauptsächliche Bestandteile Mg, Al, Co u. SiO_2 in solchen Verhältnissen enthalten, daß die Menge der SiO_2 zur monomolekularen Sättigung des Al nicht ausreicht u. die Menge des Mg hinreicht, um den Rest des Al u. einen Teil des Cr_2O_3 monomolekular zu binden, werden zerkleinert, mit sehr fein gepulverten Chromeisenmagnesiumverbb., Chromat o. dgl. u. gegebenenfalls niedriger schm., organ. oder anorgan. Bindemitteln gemischt, unter Druck geformt u. gebrannt. (**A. P. 1 886 268** vom 6/7. 1931, ausg. 1/11. 1932. D. Prior. 10/10. 1927.) Kühling.

Arthur Sprenger, Berlin, *Herstellung von feuerfesten Steinen* unter Verwendung von Chromerz oder MgO oder beiden als Bindemittel, dad. gek., daß aus Oxyden des Mg, Co, Al u. Si, diese Oxyde enthaltenden Erzen o. dgl. durch Zusammenschmelzen bei hohen Tempp., in einem Verhältnis, daß sich die Verbb. der genannten Oxyde bilden können, Massen erzeugt werden, welche nach dem Erkalten gekörnt u. unter Zusatz von vorzugsweise fein gemahlenem Chromerz oder Magnesit oder beiden u. gegebenenfalls auch unter Zusatz organ. oder anorgan. Klebstoffe verformt werden, worauf die Formlinge gebrannt werden. — Neben sehr hoher Feuerfestigkeit besitzen die Erzeugnisse sehr hohe Druckerweichungspunkte u. hohe Widerstandsfähigkeit gegen schm. Schlacken. (**D. R. P. 565 889** Kl. 80b vom 30/11. 1927, ausg. 6/12. 1932.) Kühling.

Stellawerk Akt.-Ges. vorm. Wilisch & Co., Berlin, *Keramische Gegenstände.* Gemahlene oder mehr oder weniger grob gekörnte Grundstoffe, wie Schamotte, Korund, Quarzit, Magnesit, Chromit o. dgl. werden unter Bewegung mit 2—10% eines gleich- oder andersartigen Bindemittels vermischt, welches, trocken oder feucht, zu einem sehr feinen Pulver vermahlen ist u., gegebenenfalls zugleich mit verflüssigend wirkenden Stoffen, organ. Bindemitteln, wie Dextrin, Eiweiß, Öl o. dgl., Flußmitteln, wie Ätzalkalien, Alkalisilicaten, -boraten, -sulfaten, H_3PO_4, u. dgl., Katalysatoren o. dgl. in Staub-, Nebel- o. dgl. -form zugeführt wird. Die Mischungen werden, gegebenenfalls unter Erhitzen, unter Druck geformt u., wenn erforderlich, gebrannt. (**E. P. 370 477** vom 31/12. 1930, ausg. 5/5. 1932.) Kühling.

Arnold Niels Peter Jacobs, Randers, *Herstellung eines emailartigen Überzuges auf Holzwaren.* Die entsprechend geformten Holzstücke werden mit einem hydraul. Mörtel überzogen, insbesondere Magnesiazementmörtel. (**Dän. P. 43 466** vom 15/1. 1930, ausg. 8/12. 1930.) Drews.

Anton Weithaler, Crailsheim, *Glasieren von Putzwänden.* Die geeignet vorbereiteten Wände werden in bekannter Weise mit Zementkaltglasurmassen bedeckt, denen 0,2—1,5% lacklösliche Stoffe, wie Zinkpalmitat, harzsaures oder palmitinsaures Al o. dgl. innigst beigemengt sind. Nach etwa 48-stündigem Erhärten unter Schutz vor Zugluft, Kälte u. Hitze wird die Glasur mit der Lsg. eines nicht verseifbaren Phenol-, Acetat- o. dgl. Lackes überzogen, welche die lacklöslichen Bestandteile der Zementglasur löst u. sich dadurch mit dieser fest verbindet. (**Oe. P. 129 996** vom 21/11. 1930, ausg. 25/10. 1932. D. Prior. 4/12. 1929.) Kühling.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Viktor Lefebure**, London, *Spritzbare Gipsmasse*, bestehend aus: (Beispiel 1): gemahlenem Anhydrit bestimmter Korngröße mit 0,5% K_2SO_4 u. 0,75% $ZnSO_4$. (Beispiel 2): gebranntem Anhydrit mit Zusätzen wie oben. Als Beschleuniger kann statt K_2SO_4 auch Borax oder Pottasche genommen werden. (**E. P. 374 440** vom 4/2. 1931, Auszug veröff. 7/7. 1932.) Brauns.

Aage Nielsen, Dänemark, *Porige Tongegenstände.* Ton wird in bekannter Weise mittels stark verd. Ätzalkalien oder alkal. reagierender Salze verflüssigt, die M. mittels gasentwickelnder Stoffe, fertiger Schäume oder schaumbildender Zusätze mit Gasblasen beladen u. durch weiteren Zusatz der in kleinen Mengen verflüssigend wirkenden Verbb. oder mittels Säuren oder neutraler oder saurer Salze verfestigt, geformt u. gebrannt. (**F. P. 735 954** vom 26/4. 1932, ausg. 17/11. 1932. Dän. Prior. 30/4. 1931.) Kühling.

Simeon Lorenc, Warschau, *Poröse Körper.* Zur Bldg. der Poren in porösen MM., zwecks Herabsetzung ihres Wärmeleitvermögens verwendet man H_2O_2 bzw. im Gemisch mit Peroxyden oder anderen O_2 abgebenden Stoffen. Zur Abscheidung des O_2 werden

als Katalysatoren Fe-Pulver oder Kohle verwendet. (**Poln. P. 13 979** vom 15/5. 1930, ausg. 12/9. 1931.) Schönfeld.

Imperial Chemical Industries Ltd., und **Victor Lefebure**, London, *Porige Baublöcke o. dgl.* Im wesentlichen aus Anhydrit, neben einem gaserzeugenden Stoff, einem das Abbinden beschleunigendem Mittel u. der erforderlichen Menge W. bestehende Gemische werden, gegebenenfalls anteilweise in geräumige Formen gefüllt u. nach erfolgter Ausdehnung u. teilweisem Abbinden in Blöcke von der gewünschten Größe geschnitten. Zusatz von bis zu 20% $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ beschleunigt das Abbinden erheblich. Eine oder mehrere der Oberflächen können mit Farbstoffen, Füllmitteln, Bitumen, Seifen, Glanzmitteln o. dgl. versehen werden, die Oberflächen können auch sämtlich oder teilweise aus kompaktem (nicht porigem) Gips bestehen. (**E. P. 381 155** vom 23/6. 1931, ausg. 27/10. 1932.) Kühling.

Soc. an. des Chaux et Ciments de Béon-Lugrien, Frankreich, *Baukörper.* Innerhalb beliebig, z. B. als rechteckige Prismen geformter Blöcke aus porigen Mörteln sind aus nicht porigen Mörteln bestehende Netzwerke o. dgl. angeordnet. Die Blöcke können z. B. derart hergestellt werden, daß in aus porigem Zement- o. dgl. -mörtel hergestellten Formkörpern Hohlräume ausgespart u. mit nicht porigem Mörtel ausgegossen werden. Die Erzeugnisse trocknen rascher, sind fester u. weniger zum Aufblähen geneigt als nur aus porigem Mörtel bestehende Baublöcke. (**F. P. 736 007** vom 27/4. 1932, ausg. 18/11. 1932. Schwz. Prior. 30/4. 1931.) Kühling.

Robert Bindschedler, Frankreich, *Bauplatten.* Bei Bauplatten mit emailartiger Oberfläche, welche aus einer aus Asbestzement o. dgl. hergestellten Tragschicht u. einer Deckschicht bestehen, welche ungelöschten CaO enthalten kann, treten zuweilen Veränderungen auf, welche wahrscheinlich durch den ungelöschten CaO bewirkt werden. Zur sicheren Vermeidung dieses Übelstandes wird die frisch bereitete Schicht von Asbestzement o. dgl. zunächst mit einer kalkfreien Schicht, z. B. einer aus weißem Zement bestehenden Schicht überzogen u. die gegebenenfalls ungelöschten CaO enthaltende Schicht erst dann aufgebracht. (**F. P. 736 193** vom 5/8. 1931, ausg. 31/11. 1932.) Kühl.

Kreditanstalt der Deutschen, Prag, *Silo für Grünfutter.* Als Bausteine für das Silo verwendet man Kunststeine, bestehend aus Holzwolle, Magnesit u. $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ im Verhältnis 3 + 10 + 2. (**Tschechosl. P. 36 531** vom 27/3. 1926, ausg. 25/6. 1931.) Schönfeld.

Walter Kerstan und **Oscar Kerstan**, Gußemailfehler, ihre Ursachen und Verhütung. Duisburg: Verl. Emailwaren-Industrie 1932. (70 S.) 8°. M. 2.60.

Sprechsaal-Kalender für Keramik, Glas, Email. Hrsg. von **J. Koerner**. 1933. Coburg: Müller & Schmidt 1932. (68 Bl. 344, XIV S.) kl. 8°. Lw. nn. M. 2.50.

Taschenbuch für Keramiker. 1933. 2 Bde. Berlin: Verl. Keramische Rundschau 1933. kl. 8°. Lw. M. 3.30. Textbd. (VIII, 320 S.) Notizkal. d. keram. Rundschau 1933. (VIII, 52 S.)

Tonindustrie-Kalender 1933. Tl. 1. 2. Berlin: Chem. Laboratorium f. Tonindustrie. 1933. kl. 8°. Lw. M. 3.30. 1. (Notizkal.) (VIII, 32 S.) 2 Textbd. (VIII, 304 S.)

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

C. La Rotonda, *Beiträge zur Kenntnis der landwirtschaftlichen Verwendung von Hochofenschlacke.* Neutralisationsverss. ergaben, daß eine Hochofenschlacke mit u. a. 41,01% CaO, 31,22% SiO_2 u. 12,18% Al_2O_3 eine nur zeitlich, aber nicht quantitativ hinter Kalk zurückbleibende neutralisierende Wrkg. zeigte. Bei Topfverss. brachte Hochofenschlacke im Vergleich mit künstlichen Silicaten, denen zum Teil Mn-, Mg- u. S-haltige Stoffe zugesetzt waren, höhere Erträge hervor, was zunächst auf eine erhöhte SiO_2-Aufnahme durch die Pflanzen, in zweiter Linie auf den Mn- u. Mg-Geh. der Schlacke zurückzuführen ist. Einer erhöhten SiO_2-Aufnahme stand eine verringerte P_2O_5-Aufnahme gegenüber, SiO_2 erwies sich also als P_2O_5-sparend. Die ertragssteigernde Wrkg. der Schlacke hielt auch noch im 2. Jahre an. Neubauer-Verss. ergaben, daß die Schlacke den gesteigerten SiO_2-Bedarf von jungen Körnerfrüchten zu decken vermag. Eine vermehrte Verwendung von Hochofenschlacke in der Landwirtschaft ist also von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung. (Landwirtsch. Jb. 76. 587—625. 1932. Bonn, Inst. f. Chemie der Landw. Hochsch.) Luther.

Felix Menchikovsky, *Die Entstehung des „Nasas"-Bodens in den roten sandigen Böden von Palästina.* Für die „Nasas"-Böden, welche in den hügeligen Küstenstreifen zwischen roten Sandböden vorkommen, ist charakterist., daß sie in der Tiefe eine oder

mehrere undurchdringliche kompakte Bodenschichten aufweisen. Ihre Farbe wechselt je nach dem Humusgeh. von grau bis schwarz. Die Bldg. dieser Böden verläuft der Bldg. der Podsolböden parallel mit dem Unterschied, daß hier die Bldg. unter semiariden Verhältnissen u. ohne Humusanhäufung vor sich geht. Mechan. Bodenanalysen nach Atterberg, sowie Best. des $Al(OH)_3/Fe(OH)_3$-Verhältnisses in den einzelnen Bodenschichten. Durch die Auswaschung wird mehr $Al(OH)_3$ als $Fe(OH)_3$ in die tieferen Bodenschichten befördert. Durch $Al(OH)_3$ wird im wesentlichen die Entstehung der undurchdringlichen Bodenschichten bedingt. (J. agric. Sci. **22**. 689—703. Okt. 1932. Palestine, Agric. Exp. Stat. of Jewish Agency Tel-Aviv.) W. Schultze.

R. R. Mc Kibbin und **P. H. H. Gray**, *Chemische und mikrobiologische Faktoren einiger Quebecböden.* Bericht über vergleichende chem. u. biolog. Verss. der verschiedenen Bodenklassen. (Canad. J. Res. **7**. 300—27. Sept. 1932.) Grimme.

Ladislav Smolík, *Studien über Bodenkolloide.* Aus den bisher veröffentlichten Arbeiten u. anderem Material ergeben sich allgemeine Zusammenhänge, die in sieben Punkten formuliert werden. Es werden behandelt: 1. Der absolute Betrag des Kolloidgeh. verschiedener Böden. 2. Die chem. Zus. der Kolloide. 3. Der kolloide Lehm u. die Pufferkapazität der Böden. 4. Die Löslichkeit des kolloiden Lehmes. 5. Verdrängung adsorbierter Basen durch H-Ionen. 6. Austauschbare Basen u. das Adsorptionsvermögen der Koll. für Wasserdampf. 7. Die Koll. u. die von den Pflanzen aufnehmbare Bodenfeuchtigkeit. (Věstník československ. Akad. Zemědělské **8**. 750—53. 1932. Brünn, Landw. Inst.) Mautner.

Ladislav Smolík, *Ein Beitrag zum Chemismus der aus dem Podsol isolierten kolloidalen Lehme.* Aus den vorliegenden u. demnächst zu veröffentlichenden Messungen wird geschlossen: 1. Die Koll. aus verschiedenen Podsolschichten haben verschiedene chem. Beschaffenheit. 2. Die aus dem Illuvium isolierten Koll. sind reicher an Fe u. Al als die Koll. anderer Horizonte. Häufig trifft dies auch für die Phosphorsäure zu. 3. Der wesentliche chem. Unterschied zwischen den Koll. aus verschiedenen Horizonten liegt im molekularen Verhältnis $SiO_2:Fe_2O_3$. (Věstník československ. Akad. Zemědělské **8**. 744—47. 1932. Brünn, Landw. Inst.) Mautner.

I. R. Haas, *Kleinsiedlertum und Bodenfragen.* Prakt. Ratschläge u. Hinweise über Bodenbearbeitung, Bodenacidität u. Kalkbedürftigkeit in bezug auf den Anbau von Obstbäumen, Beerenobst, Hülsenfrüchten u. Spargel. (Chem.-Ztg. **56**. 741. 1932.) W. Schultze.

—, *Insektizide und Fungizide.* Diskussion der Vorzüge der Bestäubung oder Bespritzung. Verwendung von $HgCl_2$ gegen den Kohlwurzelbohrer u. Naphthalin gegen die Möhrenfliege. (Chem. Trade J. chem. Engr. **91**. 553. 9/12. 1932.) Grimme.

E. E. Chamberlain, *Tomatenblattschimmel (Cladosporium fulvum).* Wachstumsbedingungen des Tomatenblattschimmels u. Schädigungen durch denselben. Zur Bekämpfung erwiesen sich prakt. Spritzungen mit NH_4-Cu-Carbonat u. mit Schwefellsgg., sowie Bestäubungen mit Schwefelpulver. Die Glashäuser desinfiziert man durch Ausräucherungen mit Formaldehyd oder SO_2. (New Zealand J. Agric. **45**. 136—42. 20/9. 1932. Palmerston North.) Grimme.

Panajot Majdrakoff, *Versuche mit der Streifenkrankheit der Gerste (Helminthosporium gramineum Rabh.) unter besonderer Berücksichtigung der Infektions-, Beiz- und Immunitätsfrage.* Verss. zwecks Erzielung besserer Methoden zur Gewinnung der Konidien u. zur Erhöhung der Befallprozente bei künstlicher Infektion. Immunitätsverss. mit zahlreichen Gerstensorten. Zur Bekämpfung der Krankheit erwies sich die Germisantauchbeize (0,125%, 30 Min.) am wirksamsten, am schlechtesten wirkte eine Formaldehydtauchbeize. (Botanisch. Arch. **34**. 337—62. 1932. Leipzig, Inst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenzüchtung d. Univ.) W. Schultze.

Charles Thom und **Kenneth B. Raper**, *Die Arsenikpilze von Gosio.* Eine systemat. Unters. ergab verbreitetes Vork. von As_2O_3-verträglichen Pilzen, auch in der Saprophytenflora des Bodens. Manche Arten vertragen As_2O_3, ohne es anzugreifen, andere führen As-Verbb. in flüchtige oder leichter l. Verbb. über. Eine As_2O_3-Anreicherung im Boden ist daher nur bei sehr starker Zufuhr oder unter besonderen entwicklungshemmenden Zuständen zu erwarten. In geschlossenen Räumen ist Anwendung Ashaltiger Pflanzenschutzmittel wegen des häufigen Vork. As-umsetzender Pilzarten u. der Vergiftungsgefahr dadurch bedenklich. (Science **76**. 548—50. 9/12. 1932. U. S. Dep. of Agricult.) Groszfeld.

I. Houben, *Über Obstbaumcarbolineum.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 1029.) Stellung-

nahme zu den Ausführungen von Profft u. Götze (vgl. C. **1931**. I. 2659). (Chem.-Ztg. **56**. 601—04. 30/7. 1932.) W. Schultze.

W. Lepper, *Die Titration der basisch wirkenden Bestandteile der Düngekalke.* Nach Vf. kommt man zur Feststellung der neutralisierenden Wrkg. mit der Best. der Gesamtbasen aus. 1 g Substanz wird durch das Din-Sieb 20 (= 0,3 mm) getrieben u. mit 75 ccm W. + 0,5 n. HCl im 200 ccm-Kolben 5 Minuten in schwachem Sieden gehalten. Die Lsg. wird mit NaOH titriert u. abfiltriert. Dann entfernt man die CO_2 durch Erhitzen u. titriert noch w. auf Zwischenfarbe. Nach dem Ausfällen des CaO als Oxalat wird das Mg titriert. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Z. analyt. Chem. **89**. 354—60. 1932. Augustenberg in Baden, Staatl. Landw. Vers.-Anst.) L. Wolf.

B. Aarnio, *Über die chemische Bestimmung von verfügbaren Pflanzennährstoffen im Boden.* Nährstoffbestst. nach König u. Hasenbäumer an sandigen Lehmböden lieferten gute Übereinstimmung mit nachfolgenden Feldverss. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **5**. 43B. 1932.) W. Schultze.

Margarete von Wrangell und **H. Beutelspacher**, *Methode zur Bestimmung geringer Kaliummengen in Bodenlösungen.* Es werden die verschiedenen Methoden zur Mikrobest. des K untersucht. Am geeignetsten erwies sich die colorimetr. Best. des NO_2 im $K_2NaCo(NO_2)_6$-Komplex bei Zusatz von Indol in saurer Lsg. An Reagenzien werden benötigt: 1. Natriumkobaltinitrit, 2. verd. Essigsäure, 3. 0,1 n. NaOH, 4. die colorimetr. Vergleichslsg. mit einem bekannten Geh. an $AgNO_2$, 5. Indollsg., 6. verd. H_2SO_4. Zur Analyse wird das K mit dem Reagens gefällt, abzentrifugiert u. zum ausgewaschenen, gel. Nd. Indol u. H_2SO_4 zugesetzt. Das Farbmaximum ist nach 5 Minuten erreicht, es bleibt $^3/_4$—1 Stde. konstant. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Es können 24—48 Bestst. täglich ausgeführt werden. Es lassen sich Mengen von 0,01—0,12 mg K_2O im ccm mit einem Fehler von $\pm 4\%$ bestimmen. Unter 0,01 mg K_2O leidet die Genauigkeit. (Z. analyt. Chem. **90**. 401 bis 417. 1932. Hohenheim, Pflanzenernähr.-Inst.) L. Wolf.

Richard Neu, *Beitrag zur Bestimmung der Pyrethrumextrakte und zur Verwertung in wässeriger Lösung.* Getrocknete Pyrethrumblüten ergaben folgende Extraktmengen: mit Aceton 10,04%, mit Spiritus 20,55%, mit Ä. 4,29%, mit PAe. 4,91%, mit Bzl. 8,45%, mit Äthylacetat 8,31%, mit CCl_4 5,09%, mit Tri 11,9%, mit Chlf. 7,86%, mit CH_3OH 22,71%. Literaturangaben über die Pyrethrinbest. (Seifensieder-Ztg. **59**. 790—91. 1932.) Schönfeld.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., **Hermann Oehme** und **Ernst Herrmuth**, Köln, *Düngemittel.* Aufschlußerzeugnisse von Rohphosphaten, Superphosphat o. dgl., werden einem Ende, überschüssiges gasförmiges NH_3 dem anderen Ende einer Drehtrommel im Gegenstrom zugeführt, die Reaktionstemp. wird oberhalb 75° gehalten u. etwa in der Mitte der Trommel, wo das Superphosphat weniger als 1—2 Moll. NH_3 je Mol. P_2O_5 aufgenommen hat, durch Wasserkühlung die Kondensation der entstandenen Wasserdämpfe bewirkt. Die Erzeugnisse enthalten das P_2O_5 nahezu vollständig in citronensäurelöslicher Form. (**E. P. 383 434** vom 27/11. 1931, ausg. 8/12. 1932. D. Prior. 28/11. 1930.) Kühling.

Charles Auguste Ambroise Vilain und **Auguste Athanase Joseph Vilain**, Frankreich, *Herstellung von Düngemitteln.* Natürlich vorkommender Magnesit wird nach dem Rösten oder Calcinieren bei Tempp. von 600—1200° mit konz. H_3PO_4 bzw. mit konz. H_3PO_4 u. einem NH_4-Salz, wie NH_4-Phosphat, behandelt. Der Magnesit findet in Pulverform Verwendung. Die Rk. wird in Mischapp. durchgeführt; sie beginnt in der Kälte zwischen 0 u. 30°. Die M. wird sodann auf 70—80° erhitzt. (**E. P. 377 720** vom 28/2. 1931, ausg. 25/8. 1932. F. Prior. 28/2. 1930.) Drews.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskap, Norwegen. *Düngemittel.* Dolomit, Magnesit oder Gemische dieser Stoffe mit geeigneten Phosphaten oder Kaliumsalzen werden fein gepulvert, in geschmolzenem $NH_4 \cdot NO_3$ gleichmäßig verteilt u. die fl. Mischungen durch Herabfallenlassen in Türmen o. dgl. in Tropfenform gewonnen. Die Erzeugnisse sind sehr lagerbeständig. (**F. P. 736 127** vom 29/4. 1932, ausg. 19/11. 1932. E. Prior. 8/5. 1931.) Kühling.

Ohio Sanitary Engineering Corp., übert. von: **John T. Travers** und **Oliver M. Urbain**, Columbus, V. St. A., *Düngemittel.* Aus häuslichen oder gewerblichen Abwässern werden die vorhandenen organ. Kolloide mittels Elektrolyte in Form reversibler Gele gefällt u. entweder, nach geeignetem Trocknen u. Zerkleinern unmittelbar oder

nach Zusatz von Ammonium- oder Kaliumaluminosilicat oder Silicometaphosphorsäure oder mehreren dieser Stoffe als Düngemittel verwendet. Ammonium- u. Kaliumaluminosilicat können durch Digerieren von Natriumaluminat mit Wasserglaslsg., Trocknen, Waschen u. anschließendes Behandeln des Erzeugnisses mit der Lsg. eines Salzes des NH_4 oder K, Silicometaphosphorsäure durch Zusammenschmelzen von Sand, Alkalicarbonat u. Rohphosphat u. anschließende Behandlung mit HCl gewonnen werden. (**A. P. 1 889 712** vom 25/8. 1928, ausg. 29/11. 1932.) Kühling.

[russ.] **Konstantin Kajetanowitsch Gedrojz**, Chemische Bodenanalyse. 3. Aufl. Moskau-Leningrad: Sselkolchosgis 1932. (536 S.) Rbl. 7.50.

J. J. **Skinner** and others, Fertilizers for sweet potatoes based on investigations in North Carolina. Washington: D. C. Gov't Pr. Off.; Sup$_3$t of Doc. 1932. (46 S.) 8°. pap., 5 c.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

R. J. Sarjant, *Koks in der metallurgischen Schmelz- und Härtepraxis.* Diskussion über Herst. von Hüttenkoks, allgemeine Eigg., chem. Zus., physikal. Eigg., Verbrennbarkeit, Verwendung in der Metallurgie, Schmelzen im Tiegel, allgemeines Erwärmen. (Metallurgia (Brit. J. Metals) **7**. Nr. 37. 19—21. Nov. 1932.) Zappner.

M. J. Martin, *Beitrag zur Untersuchung über die rationelle Verwendung von Hochofengas in metallurgischen Werken. Die Verbrennung des Gases unter verschiedenen Drucken.* (Rev. Métallurgie **29**. 485—91. Okt. 1932.) K. O. Müller.

T. G. Bamford, *Die Eigenschaften verschiedener Sorten handelsüblichen Kupfers bei hohen Temperaturen.* 5 Sorten Handelskupfer verschiedener Herst. u. Analyse werden bei höheren Tempp. auf ihren Widerstand gegen wechselnde Beanspruchung, ihre Schlagfestigkeit u. Härte geprüft. Die Unters. der wechselnden Beanspruchung wird mit einer Amsler-Maschine geprüft, diese nicht ganz zu Ende geführten Verss. zeigen, daß bei allen Sorten Cu zwischen 200 u. 300° eine Abnahme des Widerstandes bemerkbar ist. Cu mit 1,72% Ni ist bei Tempp. über 300° allen anderen Sorten weit überlegen, es zeigt sogar bei 560° ein Maximum des Widerstandes gegen wechselnde Beanspruchung. Die Schlagfestigkeit wird nach Charpy bestimmt, sie zeigt Höchstwerte zwischen 200 u. 340°. Über 340° tritt ein scharfer Abfall der Werte bis ca. 400° ein, bei höheren Tempp. sind die Werte bei allen Sorten , außer dem As-haltigen Garkupfer, verhältnismäßig hoch. Die Härte wird mit dem Herbert-Pendel geprüft, das Garkupfer ohne As-Geh. ist im ganzen Temp.-Bereich am weichsten. Die Härte des desoxydierten Cu ohne As-Geh. steigt zwischen 50 u. 150° mit steigender Temp. u. ist höher als die der anderen untersuchten Sorten. (Engineering **134**. 523—24. J. Inst. Metals **49**. 237—46. 1932.) Zappner.

—, *Wärmebehandlung und Schmieden einiger Leichtlegierungen.* 4 Legierungen — Duraluminium (4% Cu, 0,55% Mg, 0,5% Mn), Y (4% Cu, 2% Ni, 1,5% Mg), RR 56 (2% Cu, 1,25% Ni, 0,80% Mg, 0,08% Ti, 1,35% Fe, 0,6% Si), RR 59 (2,2% Cu, 1,35% Ni, 1,5% Mg, 0,08% Ti, 1,35% Fe, 0,8% Si) überall Rest Al — werden besprochen. Zur Wärmebehandlung sind sehr genau regulierbare Öfen, bei denen das Gut nicht mit Verbrennungsgasen in Berührung kommt, erforderlich, da die Oberfläche des Materials sonst leicht blasig wird. Eine neue Unters.-Methode mit Hilfe der Amsler-Dauerschlagmaschine wird erörtert. Die Alterungshärtung wird durch Abscheidung submkr. Teilchen gel. Materials aus der übersätt. Lsg. durch das Abschrecken erklärt. Bei Duralumin u. Y erfolgt die Härtung selbsttätig innerhalb 5 Tagen, bei den RR-Legierungen durch 20-std. Erwärmen auf 170° u. Abschrecken in W. Zur Feststellung von Fehlern wird häufig nach der Wärmebehandlung geätzt; als Ätzbäder dienen 10%ig. $Na(OH)_2$ oder eine Mischung von 1 Teil HFl u. 4 Teilen 10%ig. H_2SO_4, wobei mit HNO_3 nachgewaschen wird. Zusammenstellung von Vers.-Ergebnissen zeigt, daß durch zu langes Ätzen Veranlassung zu Ermüdungsbrüchen gegeben wird. (Metallurgia (Brit. J. Metals) **7**. Nr. 37. 17—18. Nov. 1932.) Zappner.

Rudolf Hoffmann, *Die Metallurgie des Magnesiums.* Zusammenfassung. (Metallbörse **22**. 1421—22. 1453—54. 1485—86. 1517—18. 1615. 1932. Freiberg i. Sa.) Lesz.

B. Kucevalov, *Über die Goldgewinnung in Transvaal.* Technolog. Beschreibung des Amalgam- u. Cyanidverf. (Chem. Listy Vědu Prümysl **26**. 600—04. 25/11. 1932.) Mautner.

Friedrich Schwerd, *Forschung und Forschungsergebnisse zur Schnittheorie.* Versuchsprogramm, Beschreibung der Versuchseinrichtungen. Die Verss. erstrecken sich

hauptsächlich auf das Verh. des Werkstoffes, der hinsichtlich des Spanablaufes klassifiziert wird — Scher-, Fließ-, Reißspan — Zerspanungsverss. an *Stahl, Al, Cu, Messing.* (Z. Ver. dtsch. Ing. **76**. 1257—65. 24/12. 1932. Hannover.) ZAPPNER.

H. J. Gough, *Der gegenwärtige Stand der Kenntnis über Ermüdung von Metallen.* (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich. **1931**. I. 207—27. 1932. Teddington, Nat. Physic. Lab.) LESZYNSKI.

Reid L. Kenyon, *Prozentuale Dehnung beim Zugversuch als Maßstab für die Tiefziehfähigkeit dünner Bleche.* Unstimmigkeiten gegenüber den Resultaten anderer Autoren bei Zerreißverss. an dünnen Tiefziehblechen mit verschiedenen Meßlängen werden nachgeprüft. Diese Bleche geben bei verschiedener Meßlänge u. gleicher Zerreißgeschwindigkeit gleiche Gesamtdehnung, die prozentuale Dehnung einer 4″-Probe wird durch Multiplikation mit 1,24 in die einer 2″-Probe verwandelt. Dehnung u. Streckgrenze verändern sich stark mit der Geschwindigkeit der Kraftsteigerung beim Zugvers. Bei 2- u. 4″-Proben genügt eine $^1/_4$″ größere Länge des parallelen Probeteils, um den Einfluß der Schultern auf die prozentuale Gesamtdehnung zu beseitigen. Vf. unterscheidet zwischen gleichmäßiger u. lokaler Dehnung, deren Summe die Gesamtdehnung ergibt; die gleichmäßige Dehnung kann einem genauen Zerreißschaubild entnommen werden. Die Breitenabnahme beim Bruch ist von der Maßlänge u. Versuchsgeschwindigkeit unabhängig. Die prozentuale Gesamtdehnung ist eine Funktion der Meßlänge u. des Probenquerschnitts, so daß diese Beziehung benutzt werden kann, die prozentuale Dehnung verschieden starker Bleche zu vergleichen. (Metals and Alloys **3**. 220 bis 225. Okt. 1932. Middletown, Ohio. Americ. Rolling Mill Comp.) ZAPPNER.

Franz Wever, *Zur Frage der Werkstoffprüfung mit Röntgenstrahlen.* Kennzeichnung des heutigen Standes der Grobgefügeunters.: Die Bedingungen für die Herst. von Bildern größter Fehlererkennbarkeit sind weitgehend ermittelt, dagegen reichen die Grundlagen für die Auswertung der Röntgenbilder noch nicht aus. Notwendigkeit der Gemeinschaftsarbeit von Betrieb u. Forschungsanstalten. Vorschlag eines einheitlichen Formblattes für die Aufzeichnung von Vers.-Bedingungen. (Stahl u. Eisen **52**. 1243—44. 15/12. 1932. Düsseldorf, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Eisenforsch.) SKALIKS.

—, *Ammoniumchlorid. Qualitätserfordernisse für den Gebrauch in Galvanisierungsbädern.* Für NH_4Cl zu Galvanisierungszwecken sollen folgende Bedingungen im allgemeinen genügen: Rückstand nicht $> 0{,}10\%$, Fe nicht $> 0{,}02\%$, freie Säure 0, SO_4'' nicht $> 0{,}10\%$. Der Ausdruck „Salmiak" kann zu Mißverständnissen führen u. sollte vermieden werden. (Chem. Trade J. chem. Engr. **91**. 497. 25/11. 1932.) R. K. MÜ.

Adolf Vacin, *Antikorrosive Stähle in der chemischen Industrie.* Übersicht von techn. Gesichtspunkt. Ergänzung zu CHLOUPEK u. DANEŠ (C. **1932**. II. 2104). (Chem. Obzor **7**. 199—200. 1932.) MAUTNER.

—, *Wollfett als Rostschutzmittel.* Empfehlung einer Überziehung von Eisenteilen mit einer Lsg. von Wollfett in Trichloräthylen. (Brennerei-Ztg. **49**. 199. 14/12. 1932.) GROSZFELD.

H. Masseille, *Bemerkungen über die Oxydation metallischer Schiffskiele und die Mittel, um dieselben vor Rost zu schützen* (vgl. C. **1932**. II. 3783). Lebensdauer der Eisenschiffe u. Prüfung der Schiffsböden. (Peintures-Pigments-Vernis **9**. 177—79. 1932.) SCHEIFELE.

—, *Der Schutz der Metalle in Seewasser vom biologischen Standpunkt.* (Peintures-Pigments-Vernis **9**. 180—87. 1932.) SCHEIFELE.

Trent Process Corp., New York, *Aufbereitung von Metallschwamm.* Zur Trennung des reduzierten Metalles von der Gangart nimmt man das reduzierte Gut nach dem Zerkleinern in einem KW-stofföl auf u. läßt die Mischung über einen Aufbereitungsherd fließen. Die Metallteilchen werden in den Rillen des Herdes zurückgehalten, während die Gangartteilchen überfließen. Das Verf. besitzt gleichzeitig den Vorteil, daß die Metallteilchen vor einer späteren Reoxydation bei der Verarbeitung geschützt werden. (E. P. **377 260** vom 15/4. 1931, ausg. 18/8. 1932. A. Prior. 17/4. 1930.) GEISZLER.

Reinhard Wussow, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Durchführung metallurgischer Prozesse unter Verwendung einer strahlendurchlässigen Wand* zwischen Heiz- u. Arbeitsraum, dad. gek., daß das durch Strahlung zu erhitzende Gas, z. B. Wasser- oder Generatorgas, in der Heizkammer durch eine oder mehrere in dieser angeordnete, die Wärmestrahlen gut absorbierende Lagen. z. B. aus granulierten Schamottebrocken oder stark porösen Schamotteplatten, geleitet wird, ehe es in an sich bekannter Weise durch das im Arbeitsraum befindliche Gut hindurchgeführt wird. — Durch das Hindurchleiten der Gase durch die Beschickung wird eine gleichmäßige u. tiefgehende

Durchwärmung des ganzen Gutes erreicht. (D. R. P. 557 390 Kl. 18a vom 24/9. 1929, ausg. 24/8. 1932.) GEISZLER.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und **Wilhelm Rohn**, Hanau u. M., *Herstellung von kohlenstoffarmen Chromlegierungen.* Chromoxyd wird in Ggw. eines als Sammler für das reduzierte Cr dienenden Metalles der Eisengruppe mit techn. reinem H_2, d. h. solchem, der noch geringe Mengen Wasserdampf enthält, reduziert. Das Reduktionsglas kann im Kreislauf verwendet werden, wenn man das gebildete W., z. B. durch Ausfrieren, was im Ofen selbst geschehen kann, entfernt. (F. P. 730 718 vom 29/1. 1932, ausg. 20/8. 1932. D. Priorr. 27/2. ,15/4. u. 30/10. 1931.) GEISZLER.

Dow Chemical Co., übert. von: **George H. Weidemann**, Midland, V. St. A., *Gußformen für Leichtmetalle.* Dem Formsand werden in fester Form oder in Lsg. Stoffe zugesetzt, welche, wie Schwefel, H_3BO_3 u., besonders, Ammoniumsalze, z. B. NH_4Cl, NH_4Br oder $(NH_4)_2SO_4$, sich oberhalb 100° u. unterhalb der Gußtemp. verflüchtigen oder zersetzen. Die Mischungen werden dann in üblicher Weise zu Gußformen oder Teilen von Gußformen verarbeitet. Beschädigungen der Oberflächen der Gußstücke, vorzugsweise durch Oxydation, werden vermieden. (A. P. 1 888 441 vom 30/8. 1930, ausg. 22/11. 1932.) KÜHLING.

Heraeus-Vacuumschmelze A.-G. und **Wilhelm Rohn**, Hanau a. M., *Bimetall* mit Umkehrung der Ausschlagsrichtung, dessen eine Komponente aus *Nickeleisen* mit 32—42% *Nickel* besteht, dad. gek., daß die andere Komponente zu 90—99 Teilen aus einem 38—46%ig. *Nickeleisen* u. zu 10—1 Teil aus *Molybdän* besteht, das ganz oder teilweise durch *Wolfram* ersetzt sein kann. — Das Bimetall soll z. B. als Anzeigemittel bei Apparaten in der Weise Anwendung finden, daß es infolge seiner Deformation unter der Wärmewrkg. bei Erreichung einer bestimmten Temp. einen Kontakt öffnet oder schließt u. dadurch die Wärmezufuhr ein- oder ausschaltet. In bekannter Weise ergibt sich dabei zunächst ein negativer Ausschlag, bei weiterer Erwärmung kehrt das Bimetall in die Ruhelage zurück, u. es biegt sich erst dann in der eigentlichen Arbeitsrichtung aus. Die besondere Zus. des Bimetalls gemäß dem Patent ergibt in einem gewissen Temp.-Bereich, das beispielsweise etwa zwischen 200 u. 350° liegen kann, einen besonders steilen Anstieg der Ausbiegungskurve in Abhängigkeit von der Temp. Es besitzt ferner infolge des Zusatzes von *Mo* eine hohe mechan. Festigkeit u. Elastizität, so daß es auch bei verhältnismäßig starken mechan. Beanspruchungen seine Ruhelage bei Abkühlung wieder genau einnimmt. (D. R. P. 566 144 Kl. 42i vom 24/8. 1928, ausg. 13/12. 1932.) HEINRICHS.

René Richard-Cugnet, Frankreich, *Elektrolytisches Verfahren.* Elektrolyt. Versilbern, Vergolden, Verzinken, Verkupfern o. dgl. erfolgt mittels Gleichströme, welche der Anode des Elektrolysiergefäßes mit Unterbrechungen zugeführt werden. Man leitet den Betriebsstrom z. B. einem schnell gedrehten Unterbrecher zu, durch den er abwechselnd den Anoden zweier parallel geschalteter Elektrolysiertröge zugeführt wird, deren Kathoden mit der Rückleitung zur Stromquelle verbunden sind. Es können mit wesentlich stärkeren Strömen, als üblich, glänzende glatte Metallbeläge erhalten werden. (F. P. 736 632 vom 4/5. 1932, ausg. 25/11. 1932.) KÜHLING.

Wanderer-Werke Winklhofer & Jaenicke Akt.-Ges., Schönau, *Herstellung verchromter Drahtgegenstände, besonders Fahrzeugspeichen*, unter Verwendung einer metall. Zwischenschicht, dad. gek., daß der Stahldraht nach dem Aufbringen der Zwischenschicht, die vorzugsweise aus Cu besteht, durch Ziehen durch polierte Zieheisen geglättet u. der Chromüberzug erst nach Herst. der endgültigen Form des Drahtes aufgebracht wird. — Die erhältlichen Verchromungen sind dauernd haltbar, das Verf. ist einfacher u. billiger als die bekannten Verchromungen unter Erzeugung von Zwischenschichten. (D. R. P. 565 361 Kl. 48a vom 21/6. 1931, ausg. 3/12. 1932.) KÜH.

Hanseaten-Binder Werk G. m. b. H., Bremen, *Verstärken des Edelmetallüberzuges von Metallgegenständen, besonders Besteckteilen.* An den der Abnutzung besonders ausgesetzten Teilen der Metallgegenstände werden, vorzugsweise durch Pressen, Vertiefungen erzeugt, diese bis über den Rand der Vertiefung hinaus galvan. mit Edelmetall gefüllt, u. der Gegenstand hierauf durch Pressen geglättet. (Schwz. P. 156 462 vom 11/8. 1931, ausg. 17/10. 1932. D. Prior. 14/8. 1930.) KÜHLING.

William Edmund Lewis, Glasgow, *Korrosionsschutz von Öltankschiffen.* Die entleerten, an Stelle von Öl mit Seewasser angefüllten Tanks werden dadurch vor Korrosion geschützt, daß man das W. mit $FeSO_4$ versetzt u. unter Verwendung einer Eisenanode u. der Gefäßwand als Kathode eine Elektrolyse vornimmt. Das *Fe*-Salz wird unter Bldg. von $Fe(OH)_2$ zers., während sich Na_2SO_4 bildet. Das $Fe(OH)_2$ oxy-

diert sich zu $Fe(OH)_3$ u. macht dadurch den freien, korrodierend wirkenden O_2 unschädlich. (E. P. 377 226 vom 22/4. 1931, ausg. 18/8. 1932.) Dersin.

Pražská Továrna na Barvy a Laky Akc. Spol., Prag, *Anstriche für Eisen.* Man setzt den üblicherweise für Eisenschutzanstriche verwendeten Materialien Absorptionsmittel, besonders *Aktivkohle* zu. (Tschechosl. P. 36 880 vom 27/12. 1928, ausg. 25/7. 1931.) Schönfeld.

Hans Rudolph Schmedes de la Roche, Bremen, *Herstellung von Rostschutzüberzügen auf Metallkonstruktionen* durch Aufbringen von Sorelzement, dem $CaCl_2$ u. event. $MgSO_4$ zugesetzt worden ist. Nachträglich wird noch ein Fluorid aufgetragen, das befähigt ist, sich mit dem $CaCl_2$ in das Ca-Fluorid umzusetzen. Vgl. D. R. P. 542 395; C. 1932. I. 1943. (A. P. 1 889 644 vom 30/1. 1931, ausg. 29/11. 1932. D. Prior. 8/9. 1930.) M. F. Müller.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Haag, *Dispersionen mit rostschützenden Eigenschaften.* Die Dispersionen erhalten einen Zusatz von Chromsäure oder Chromaten, gegebenenfalls in Verb. mit anderen Elektrolyten. (Dän. P. 43 506 vom 26/10. 1929, ausg. 22/12. 1930.) Drews.

Vereinigte Stahlwerke Akt. Ges., Deutschland, *Verfahren zum Auskleiden von Rohren mit bituminösen Massen*, nach welchem das auszuschleudernde Rohr 30—40° über die Gebrauchstemp. der einzuschleudernden Rostschutzmasse erhitzt u. dann mit einem dünnen Anstrich dieser Rostschutzmasse versehen wird, worauf nach dem Erkalten des Rohres dieses mit der hocherwärmten Auskleidungsmasse in gewünschter Stärke ausgeschleudert wird. (F. P. 729 651 vom 11/1. 1932, ausg. 29/7. 1932. D. Prior. 13/1. 1931.) Brauns.

Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Schützen metallischer, besonders aus Aluminium und Aluminiumlegierungen bestehenden Flächen.* Die gegen Salz- oder kalkhaltiges W., atmosphär. u. salzhaltige Luft u. dgl. zu schützenden Metallflächen werden mechan. gereinigt, mit 5—10%ig. Lsgg. von Ätz- oder kohlensauren Alkalien behandelt, mit Stoffen verrieben, welche, wie Lsgg. von Phenol oder Kresol, eine leichte Ätzwrkg. ausüben u. dann mit geschmolzenem oder in z. B. chlorierten Äthanen oder Äthylenen gel., vorzugsweise gehärteten Fettkörpern überzogen, welchen Weichmachungsmittel, Desinfektionsmittel u. gegebenenfalls fein verteilte Kohle, Schwerspat o. dgl. einverleibt sind. (F. P. 735 748 vom 25/7. 1931, ausg. 14/11. 1932.) Kühling.

[russ.] **Wladimir Fernandowitsch Andeger**, Chemie der Metalle. Leningrad: Maschinenbauinstitut 1932. (93 S.) Rbl. 2.—.

[russ.] **Kon, Schipolawow u. Dewtschenko**, Fabrikation von hochwertigem Stahl in bas. Martinofen. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1932. (64 S.) Rbl. 1.10.

[russ.] **Nikolaj Anatoljewitsch Minkewitsch**, Eigenschaften, therm. Behandlung u. Verwendung von Eisen u. Stahl. Bd. I. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1932. (682 S.) Rbl. 6.50.

[russ.] **N. A. Pastnikow**, Praxis der Elektroschmelze von Stahl. Moskau: Gosmaschmetisdat 1932. (136 S.) Rbl. 2.25.

[russ.] **Igor Nikolajewitsch Plakssin**, Aufarbeitung von Golderzen. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (260 S.) Rbl. 5.80.

IX. Organische Industrie.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johannes Brode** und **Otto Drossbach**, Ludwigshafen), *Verfahren zur Herstellung nichtexplosiver, für katalytische Umsetzungen geeigneter Gas-Dampfgemische von konstanter Zusammensetzung*, dad. gek., daß die gesamte, aus O_2 bestehende u. durch die Menge der zu verdampfenden Stoffe für die Erreichung des unterhalb der Explosionsgrenze liegenden Gemisches bestimmte Gasmenge in zwei Teilgasströme zerlegt wird, von denen der eine über die obere Explosionsgrenze erhitzt u. dann mit dem anderen Teilstrom wieder vereinigt wird. Es werden z. B. Gasgemische hergestellt, die regulierte Anteile von Dämpfen, z. B. von *Benzol, Anthracen oder Phenolen*, enthalten. (D. R. P. 564 954 Kl. 12e vom 8/1. 1927, ausg. 24/11. 1932.) Horn.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.* Zu den Reff. nach D. R. P. 559 731; C. 1932. II. 3157 u. E. P. 381 476; C. 1933. I. 504 wird folgendes hinzugefügt: Mit gleichem Erfolg können an Stelle der Ca-Salze der Fettsäuren als Ausgangsmaterialien ihre Ba-, Sr-, Mg-, Alkali-

salze u. ebenso ihre Salze mit Schwermetallen, wie Zn, Ni, Cu, verwendet werden. Desgleichen können Mischungen von Salzen der Fettsäuren mit verschiedenen Basen gebraucht werden. Läßt man im Ansatz die Formiate weg oder ersetzt sie durch Salze anderer Fettsäuren, so erhält man *einfache* oder *gemischte Ketone* bzw. *sekundäre Alkohole*. Z. B. wird ein Gemisch aus 5 g Ca-Salzen von Cocosfettsäuren, 1,8 g Ca-Acetat, 10 g Cyclohexan u. 0,7 g Cu-Katalysator unter einen H_2-Druck von 130 at gesetzt u. allmählich auf 320° erhitzt, wobei der Druck auf 275 at wächst. Nach 2-std. Rk.-Dauer erhält man ein Gemisch *sekundärer Alkohole* von im wesentlichen $C_{11}H_{21}\cdot CH_2OH\cdot CH_3$ u. $C_{13}H_{25}\cdot CH_2OH\cdot CH_3$ in einer Ausbeute von 70% der Theorie. (**F. P. 734 864** vom 7/4. 1932, ausg. 29/10. 1932. D. Priorr. 15/7. u. 14/11. 1931.) R. Herbst.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Estern des Vinylalkohols*. Zu dem Ref. nach F. P. 649455; C. **1929**. I. 2355 ist folgendes zu bemerken: Pro Stde. u. l Katalysatorraum sollen mehr als 50 l des Acetylen-Carbonsäuredampfgemisches durchgesetzt werden. Bei dieser hohen Strömungsgeschwindigkeit werden zwar die Rk.-Komponenten nur teilweise umgesetzt, dieser Nachteil wird aber durch eine Erhöhung der stündlichen Leistung des Kontaktes u. dessen Lebensdauer überkompensiert; auch werden die Bldg. von Estern des Äthylidenglykols u. andere Nebenrkk. zurückgedrängt u. Wärmestauungen vermieden. (**Oe. P. 130 637** vom 25/1. 1928, ausg. 10/12. 1932. D. Prior. 12/2. 1927.) R. Herbst.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. (Erfinder: **Emil Lüscher**), Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Ameisensäure aus Formiaten*. Zu dem Ref. über das F. P. 721 506; C. **1932**. II. 613 ist nachzutragen, daß auch bei Weiterverarbeitung der Umsetzungsprodd. schädlich hohe Tempp., z. B. durch Dest. der HCO_2H im Vakuum vermieden werden, daß die Umsetzung mit HNO_3 stufenweise unter Entfernung der HCO_2H durch Dest. vor jedem Zusatz von HNO_3 erfolgt, daß dieser stufenweise Umsatz ganz oder teilweise in Ggw. geringer Mengen von Schutzstoffen, wie Harnstoff, Aminen usw., stattfindet u. daß bei der Zers. der Formiate ausgeschiedene Nitrate von der Lsg. getrennt u. diese durch Dest. im Vakuum auf HCO_2H verarbeitet wird. (**D. R. P. 566 852** Kl. 12o vom 5/4. 1931, ausg. 22/12. 1932. Schwz. Prior. 25/6. 1930.) Donat.

Karl Ziegler, Deutschland, *Alkylierung von Säurenitrilen*. Auf Nitrile der allgemeinen Formel $\frac{R_1}{R_2}$>CH·C≡N, in der R_1 u. R_2 gleich oder verschieden sein können u. ein Wasserstoffatom oder einen gesätt. oder ungesätt. Alkyl- oder Aralkylrest oder nichtaromat. isocycl. Rest bedeuten oder R_1 u. R_2 mit dem benachbarten C-Atom ein isocycl. System bilden, läßt man in Ggw. von Alkali- oder Erdalkaliamiden oder Alkali- oder Erdalkalihydriden oder organ. substituierten Amiden, wie beispielsweise Natriumcyclohexylamin, Halogenverbb. der allgemeinen Formel RX einwirken, in der X ein Halogenatom u. R einen gesätt. oder ungesätt. Alkyl- oder Aralkylrest, der durch Alkoxy-, Aroxy-, Arylmercapto- oder Aminogruppen substituiert sein kann, oder einen nichtaromat. isocycl. Rest bedeutet. Nach dem Verf. werden Ausbeuten an alkylierten Nitrilen erhalten, die in den meisten Fällen 70% der Theorie übersteigen, u. bei vielen Alkylierungen 90% der Theorie u. mehr erreichen. Z. B. werden 19,7 Teile Diäthylacetonitril mit 3,9 Teilen gepulvertem Na-Amid u. 15,4 Teilen Allylchlorid in 100 Vol.-Teilen sd. trockenem Bzl. am Rückflußkühler behandelt. Im Verlaufe von 15 Min. bis 1 Stde. entweicht fast die theoret. Menge NH_3. Danach wird die Rk.-Mischung mit W. behandelt u. die Bzl.-Schicht abgetrennt. Das Rk.-Prod. wird durch Rektifikation isoliert. Neben einem Vorlauf von 7—8 Teilen an unverändertem Ausgangsmaterial werden 16—17 Teile *Diäthylallylacetonitril* erhalten. Bei Verwendung eines 50%ig. Überschusses an Amid u. Allylchlorid werden 22—23 Teile Diäthylallylacetonitril gewonnen, das sind ca. 80% der Theorie. In ähnlicher Weise werden *Benzyldiäthylacetonitril* ($Kp._1$ 120—122°, $Kp._{14}$ 152—153°), *Cyclohexenyldiäthylacetonitril* ($Kp._{12}$ 129°), *n-Butyldiäthylacetonitril* ($Kp._{11}$ 86°), *Isopropyldiäthylacetonitril* ($Kp._{12}$ 71—73°), *Allylomethyldiäthylacetonitril* ($Kp._{20}$ 106—107°) erzeugt. Ferner bilden sich aus Isopropylbromid u. Äthylisopropylacetonitril *Äthyldiisopropylacetonitril* ($Kp._{13}$ 85°), aus Allylchlorid u. Isobuttersäurenitril *Allyldimethylacetonitril* (Kp. 150°), aus 1-Cyan-2-methylcyclohexen-(4) u. Benzylchlorid *1-Cyan-1-benzyl-2-methylcyclohexen-(4)* ($Kp._{12}$ 184 bis 187°), aus 2-Cyan-3-methyl-1,4-endomethylencyclohexen-(5) u. Butylchlorid *2-Butyl-2-cyan-3-methyl-1,4-endomethylencyclohexen-(5)* ($Kp._{12}$ 135—136°), aus Chloräthyl u. Acetonitril *Triäthylacetonitril* (Kp. 173—176°), aus Allylchlorid u. Acetonitril *Triallylacetonitril* (wird durch propylalkoh. Kali zum *Triallylacetamid*, F. 63—65°, verseift),

aus Benzylchlorid u. Propionitril *Dibenzylpropionitril* (F. 101—102°), aus Allylchlorid u. n-Butyronitril *Diallylbutyronitril* (Kp.$_{12}$ 83—84°; wird durch propylalkoh. Kali zu *Diallyläthylacetamid* verseift, F. 66°), aus n-Octylbromid u. n-Capronsäurenitril *Dioctylcapronsäurenitril* (Kp.$_{0,03}$ 191—193°), aus Butylbromid u. Acetonitril *Dibutylacetonitril* (Kp.$_{12}$ 97—100°) in der Hauptsache aber *n-Capronsäurenitril* (Kp.$_{12}$ 51°), aus Octylhalogenid u. Acetonitril n-Caprinsäurenitril, aus Cetylbromid u. Acetonitril *n-Stearinsäurenitril*, aus Phenäthylbromid u. Acetonitril *γ-Phenylbuttersäurenitril*, aus Benzylchlorid u. Acetonitril neben *Dibenzylacetonitril Hydrozimtsäurenitril*, aus Allylchlorid u. Acetonitril *Allylacetonitril*, aus Bromäthyl u. n-Butyronitril *Diäthylacetonitril* u. *Triäthylacetonitril*, aus n-Butylchlorid u. n-Butyronitril *Monobutylbutyronitril* (Kp.$_{12}$ 68—70°) u. *Dibutylbutyronitril*, aus Isopropylhalogenid u. n-Butyronitril *Monoisopropylbutyronitril* (Kp. 156—158°; gibt nach bekannten Methoden *Isopropylbrombutyramid*), aus 1,3-Chlorbrompropan u. Isobuttersäurenitril *α,α-Dimethyl-δ-chlorvaleriansäurenitril* (Kp.$_{16}$ 103—104°), aus Diäthylaminoäthylchlorid u. Diäthylacetonitril *Diäthylaminotriäthylacetonitril* (Kp.$_{17}$ 129—130°), aus *β*-Methoxyäthylbromid u. Isobuttersäurenitril *α,α-Dimethyl-γ-methoxybutyronitril* (Kp.$_{14}$ 67°), aus *β*-Phenoxyäthylbromid u. Butyronitril oder aus Äthylbromid u. Phenoxybutyronitril *γ-Phenoxy-α-äthylbutyronitril* (Kp.$_{14}$ 170—171°) u. *Diphenoxyäthylbutyronitril* (Kp.$_4$ 200 bis 209°), aus *β*-Chloräthyl-(p)-tolylsulfid u. Isobuttersäurenitril *α,α-Dimethyl-γ-[(p)-tolylmercapto]-butyronitril* I (Kp.$_{14}$ 186—188°). Außerdem können folgende Substanzen

I $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ II $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagdown C(C_6H_5 \cdot CH_2) \cdot CN$ (C_2H_5)

nach dem Verf. hergestellt werden: *Benzyläthylphenoxyäthylacetonitril* (II) (Kp.$_{0,1}$ 170 bis 175°), *Diallylacetonitril* (Kp.$_{12}$ 73—74°), *Dipropylacetonitril* (Kp.$_{760}$ 183—184°), *Isobutylacetonitril* (Kp.$_{760}$ 154—157°), *Monopropylpropionitril* (Kp.$_{760}$ 146°), *Dipropylpropionitril* (Kp.$_{10}$ 68—70°), *Monobenzylpropionitril* (Kp.$_{17}$ 130—135°), *Isopropyläthylallylacetonitril* (Kp.$_{10}$ 80—81°), *sek. Butylacetonitril* (Kp.$_{760}$ 152—153°). Die nach dem Verf. erhältlichen Nitrile stellen wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von Medikamenten dar. (**F. P. 728 241** vom 14/12. 1931, ausg. 2/7. 1932. D. Priorr. 18/12. 1930 u. 7/5. 1931.) R. Herbst.

Resinous Products & Chemical Co., Inc., Philadelphia, übert. von: **Herman A. Bruson**, Germantown, Pennsylvanien, und **Jack D. Robinson**, Audubon, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Heptanal und Undecylensäure*. Ricinusöl wird mit etwa der halben Menge eines sauren Harzes natürlicher oder synthet. Herkunft, wie Kolophonium, Dammar, Kauri-, Kongokopal u. dgl., gegebenenfalls in Ggw. von geringen, bis 2% des Öles betragenden Mengen von Katalysatoren, wie Zn-Oxyd, Phosphorsäure, u. unter Durchleiten von indifferenten Gasen, wie Luft, N_2, CO_2, auf oberhalb des Zers.-Punktes des Ricinusöles liegende Tempp., etwa 300—340°, unter vermindertem Druck erhitzt, u. die abgehenden Dämpfe werden kondensiert. Der Blasenrückstand ist in der Wärme fl., so daß die Blase leicht mühelos für den nächsten Ansatz entleert werden kann; er stellt eine in Bzl. l., plast. M. von Handelswert dar. Z. B. werden 2 Teile Ricinusöl mit 1 Teil Kolophonium bei 30—60 mm auf 300—340° erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Während der Crackung wird ein indifferentes Gas durch die M. geleitet. Das Destillat enthält neben Harz, Harzöl u. W. *Heptanal, Undecylensäure* sowie Polymere der letzteren. (**A. P. 1 889 348** vom 9/5. 1931, ausg. 29/11. 1932.) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erich Fischer**, Bad Soden, Taunus, **Albert Kissling** und **Herbert Kracker**, Höchst a. M.), *Darstellung von Anilinsulfonsäuren*. Zu dem Ref. nach E. P. 365421 u. F. P. 714722; C. **1932**. II. 2728, ist folgendes nachzutragen: In der früher angegebenen allgemeinen Formel kann X auch bedeuten: O·Aryl oder SO_2·Aryl. Falls die p-Stellung zur NH_2-Gruppe unsubstituiert ist, tritt die SO_3H-Gruppe in die p-Stellung, bei substituierter p-Stellung dagegen in die o-Stellung zur NH_2-Gruppe ein. Die durch Einw. von Cl·SO_3H auf *1-Amino-2,6-dimethyl-3,5-dichlorbenzol* erhältliche Verb. ist nicht, wie früher fälschlich angegeben, die 5-, sondern die *4-Sulfonsäure*. Analog erhält man aus: *6-Methyl-5-chlor-1-aminobenzol-3-sulfonsäure* die *3,4-Disulfonsäure*, — *2,3,6-Trichlor-1-amino-5-diphenylsulfon* die *4-Sulfonsäure*, — *3,5-Dimethyl-4-phenoxy-1-aminobenzol* die *2-Sulfonsäure*-, sowie aus *3,5-Dimethyl-4-methoxy-1-aminobenzol* ebenfalls eine *2-Sulfonsäure*.

(D. R. P. 565 412 Kl. 12q vom 5/4. 1930, ausg. 30/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 541 258; C. 1932. II. 4389.) Schottländer.

Swann Research Inc., übert. von: **John N. Carothers**, *Herstellung von Diphenyl.* Man leitet Bzl. über einen in einem Rohr befindlichen, elektr. beheizten Ni-Cr-Widerstand bei Tempp. von 600—650° u. erhält eine Ausbeute von 8% bei einmaligem Durchsatz. (A. P. 1 875 317 vom 7/4. 1928, ausg. 6/9. 1932.) Dersin.

Resinous Products and Chemical Comp., Delaware, V. St. A., übert. von: **Herman Alexander Bruson**, Philadelphia, Pennsylvania, *Herstellung organischer Säuren und Produkte.* Zur Gewinnung von *Ketosäuren* der allgemeinen Formel R—CO—R'—COOH, wobei R einen alkylierten, aromat. Rest u. R' einen aromat. oder aliphat. Rest bedeutet, werden Anhydride aromat. oder aliphat., auch ungesätt. Dicarbonsäuren mit einem aromat. KW-stoff u. einem aliphat. Olefin oder Alkylmonohalogenid mit Hilfe eines der üblichen Mittel, wie $AlCl_3$, $FeCl_3$ kondensiert. Die Alkylierung des KW-stoffs, für die nur katalyt. Mengen des Kondensationsmittels nötig sind, kann gleichzeitig mit oder vor der Kondensation mit dem Dicarbonsäureanhydrid ausgeführt werden, die molekulare Mengen $AlCl_3$ o. dgl. benötigt. An Säureanhydriden kommen *Phthalsäureanhydrid* u. ähnliche, *Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid* oder *Maleinsäureanhydrid*, als KW-stoffe Benzol, seine Homologen, Hydrierungs- u. Substitutionsprodd. u. als Olefine oder Alkylmonohalogenide z. B. *Äthylen, Propylen, Amylen* oder *Äthylchlorid, Propylbromid* usw. in Betracht. Normale Alkylhalogenide liefern sekundäre, Isoalkylhalogenide tertiäre Alkylderivv. Z. B. gibt Phthalsäureanhydrid, n-Amylchlorid, Benzol u. $AlCl_3$ zuerst unter Kühlen auf 15° u. Rühren u. dann 4 Stdn. bei 40—50° gehalten nach der üblichen Aufarbeitung *sekundäre Amylbenzoyl-o-benzoesäure.* Indifferente Verdünnungsmittel beschleunigen die Rk. Vgl. F. P. 703 490; C. 1931. II. 1926. (A. P. 1 889 347 vom 5/5. 1930, ausg. 29/11. 1932.) Donat.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

H. Gerstner, *Über den Einfluß oberflächenaktiver Stoffe in der Färberei der Acetatseide.* (Rev. univ. Soies et Soies artific. 7. 893—97. Sept. 1932. — C. 1932. II. 1076.) Süvern.

—, *Verbesserte Färbeverfahren für Kunstseide aus regenerierter Cellulose in gleichmäßigen Tönen.* Die Monoazofarbstoffe aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder ihren N-substituierten Derivv. u. einer Diazoverb. u. die primären Disazofarbstoffe aus tetrazotierten, gegebenenfalls in o-Stellung zu den NH_2-Gruppen substituierten p,p'-Diaminodiarylen, 1 Mol. Naphtholmonosulfosäure u. 1 Mol. 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure oder ihren N-Substitutionsprodd. werden als besonders geeignet empfohlen. (Z. ges. Textilind. 35. 597—98. 7/12. 1932.) Süvern.

Kehren, *Färbungen für Regenmantelstoffe.* Die Färbungen müssen vulkanisier- u. hervorragend wasserecht sein. Prüfungsverff. sind mitgeteilt, ferner ist die Erzielung wirklich wasserechter Färbungen auf Baumwolle u. Wolle behandelt. Die Schädlichkeit von Cu u. Mn wird besprochen. (Z. ges. Textilind. 35. 535—37. 553—54. 9/11. 1932. M.-Gladbach.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte. Fullacidrot 2 G* der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ist gelbstichiger als die ältere G-Marke u. etwas licht-, alkali- u. W.-echter, es färbt Wolle in allen Formen, besonders für die Hut- u. Filzherst., ferner erschwerte u. unerschwerte Seide, in Mischgeweben bleibt Kunstseide aus regenerierter Cellulose ungefärbt. Es ist rein weiß ätzbar. *Invadin N Ciba pat.* verhindert Schaumflecken bei der Küpenfärberei. *Cibanongrau 2 B (P) pat.* färbt Baumwolle, vorzugsweise stark alkal., Kunstseide aus regenerierter Cellulose u. Naturseide. Auch für den Druck auf Seide nach dem K_2CO_3-Verf. ist es geeignet. Karten der Firma zeigen Modetöne mit Säurefarbstoffen auf Wollgarn u. Riganfarbstoffe auf Viscosesatin, Viscose mit Acetatseideneffekten, Vistrageweben, Viscose-Baumwolle, Viscosetricot mit Baumwolle plattiert u. Viscosebaumwollplüsch. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 7. 909—13. Sept. 1932.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten. Benzoviscoseblau RL* der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft dient besonders zum Färben von Viscoseseide ungleichmäßiger Affinität, hat lebhaften rötlichblauen Farbton u. ist gut ätzbar. Richtlinien für das Färben von Strümpfen aus Viscoseseide wurden veröffentlicht. — *Biolase flüssig C 6* der Kalle u. Co. Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich,

dient zum Abbau von Stärkeschlichten u. spaltet auch Fette. Dieselbe Verwendung findet *Biolase N extra in Pulver*. Gleichfalls entschlichtend wirken die Enzympräparate *Viveral E* u. *E konz*. Die glasklaren *Cellophan-Waschebeutel mit Metallstreifenverschluß* werden als Packungen für Textilien gebraucht. — *Monopolbrillantöl SO 100%ig handelsüblich* der Chemischen Fabrik Stockhausen u. Cie., Krefeld, aus reinem Olivenöl nach besonderem Sulfonierungsverf. hergestellt, gibt feindisperse, gleichmäßige Emulsionen zum Avivieren von Kunstseide u. Baumwolle. *Este-Emulsion WK* macht Textilwaren wasserabstoßend, ohne ihnen die Porosität zu nehmen. *Este-Mattierung P* läßt auf kunstseidenen Waren jede gewünschte Mattierung erzielen. *Frapantol* schlichtet alle Arten von Kunstseide, die Entschlichtung geschieht durch h. W. — *Neocarmin W* der Chemischen Fabrik Felix Salger u. Dr. Gossler, G. m. b. H. Heidelberg ist ein haltbares Reagens zur schnellen Erkennung sämtlicher Textilfasern, dient ferner zur Unterscheidung gechlorter u. ungechlorter Wolle u. färbt Oxycellulose deutlich rot. Zum Zeichnen kunstseidener Strümpfe dient die Stempel- u. Schreibfarbe *Fesa W*, zum Zeichnen von Stückware die wasserunl. Farbe *Fesa S*. Eine Spezialfarbe für Oxydationsschwarz ist *Fesa S Gelb für Schwarzfärbung*. Der *Kugelstift Fesa* dient zum Auftragen der Schreibfarben. *Kollamin* erhöht in der Anilinschwarzfärberei die Faserfestigkeit der gefärbten Ware auch bei leichten Geweben. Ein Zusatz von Kollamin zu den Klotzlsgg. u. Druckfarben sichert ihre Haltbarkeit. (Seide **37**. 402—04. Nov. 1932.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. Eine Musterkarte der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft zeigt schwefelechte Färbungen für Wolldecken. *Plurafilreinblau B* färbt Mischgewebe aus Acetatseide u. mehreren verschiedenen Mischfasern tongleich. Die Karte „Buntreserven mit Rapidogen-, Rapidecht- u. Indigosolfarbstoffen unter Anilinschwarz" zeigt mit Rapidogenfarben allein nicht erzielbare, z. B. lebhafte Grün- u. klarere Blaueffekte. *Siriuslichtbraun BRL* zeichnet sich durch eine allen bisherigen Braunmarken überlegene Bügelechtheit, sehr gutes Zieh- u. Egalisiervermögen aus. Die gangbarsten Marken sind in der Karte „Die Säurefarbstoffe" zusammengestellt. *Cellitonechtrosa RF Pulver* färbt reiner u. etwas gelber als Cellitonrosa R Pulver, hat sehr gute Echtheitseigg. u. ist auch für Kombinationsfärbungen mit Gelb- u. Orangefarbstoffen geeignet. Siriuslicht- u. Siriusfarbstoffe auf Baumwollgarn werden von der Firma auf einer Karte gezeigt. Eine weitere Veröffentlichung ist der Ratgeber für das Färben von Wolle u. Mischungen aus Wolle mit anderen Fasern. *Vinarol A* u. *BO konz*. sind Prodd. zum Schlichten von Kunstseide. Weitere Karten der Firma zeigen Saisonfarben Wolle Sommer 1933 u. Weißätzen auf Wolle-Viscosegeweben. Der neue Chromierungsfarbstoff *Säurealizarinrot 3 BG* eignet sich besonders als Röte für fabrikations- u. tragechte Modetöne auf loser Wolle, Kammzug, Garn u. dgl. in Mischung mit echtesten Chromierungsfarbstoffen. — *Cibacetgelb 2 RN Pulver* (zum Patent angemeldet) der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel gibt auf Acetatseide nicht phototrope, licht-, wasch-, W.- u. schweißechte reine rotstichige Gelbtöne. Der neue Küpenfarbstoff *Cibablau 3 RH* eignet sich außer für Baumwolle für Cellulosekunstseide u. Naturseide. *Direktbraun 4 R* färbt röter als die 2 RE-Marke, egalisiert gut, deckt in Cellulosekunstseide streifige Stellen nahezu, färbt Acetatseide stark, Naturseide nicht. Auch zum Druck ist er geeignet u. auf Baumwolle u. Kunstseide mit Hydrosulfit R konz. Ciba weiß ätzbar. *Cibanonviolett 2 BW* (P) ist durch vorzügliche Wassertropfechtheit ausgezeichnet, die Echtheiten auf Baumwolle sind hervorragend, es färbt auch Cellulosekunstseiden sowie Naturseide in abkoch- u. bleichechten Tönen. Im Baumwoll- u. Seidendruck arbeitet man nach dem K_2CO_3- oder Reduktionsverf. (Melliands Textilber. **13**. 663—64. Dez. 1932.) Süvern.

Victoroff, *Über die Stabilität von Diazolösungen*. Vf. nimmt Bezug auf die Arbeiten von Knecht u. Platt (C. **1926**. I. 359) u. anderer Forscher über die Stabilisierung von Diazokörpern durch Zusatz von Reduktionsmitteln, wie $Na_2S_2O_5$. Vf. hat insbesondere den Teil der Knecht-Plattschen Arbeit nachgeprüft, der sich auf die Diazoverb. des *Alphanaphthylamins* bezieht. Wichtig ist die Verwendung eines möglichst nitratarmen $NaNO_2$. Als Reduktionsmittel wurden außer dem von Knecht benutzten *Na-Pyrosulfit* u. *Bisulfit* noch *K-Pyrosulfit* u. *Na-Thiosulfat* benutzt. Es wurde mit der in bezug auf das Nitrat theoret. u. der doppelten Menge Reduktionsmittel gearbeitet. Die Zers. der Diazolsg. wurde nach Schwalbe durch Titration mit einer eingestellten β-Naphthollsg. gemessen. Vf. fand im Gegensatz zu Knecht, daß zwar

innerhalb der ersten 6 Stdn. der Effekt ein guter ist, daß aber nach 24 Stdn. alle Lsgg. 43—49% verloren haben. Die Zers. geht in den ersten Stdn. am schnellsten; nachher tritt eine gewisse Stabilität ein. Am wirksamsten ist $Na_2S_2O_5$. Weitere Verss. ergaben, daß sich mit Na-Acetat abgestumpfte Lsgg. viel schneller zersetzen als saure u. daß ein Überschuß an Reduktionsmittel die Zers. vermindert. Bisulfit ist nur in der doppelten theoret. Menge wirksam. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren gerade in den krit. ersten Stdn. macht ihre Anwendung wünschenswert. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts **36**. 441—45. Dez. 1932.) Friede.

Johannes Benedikt Carpzow, *Seeschlick und Farbenchemie.* Vf. gibt an, daß Seeschlick äußerst hohe Kornfeinheit (17—20000 Maschen pro qcm) besitzt u. ungesätt. Siliciumverbb. capillar eingeschlossen enthält. Als Rostschutzfarbe soll Seeschlick Eisenrost durch Red. beseitigen u. Eisensilicide an der Metalloberfläche bilden. Das Material bindet adsorptiv bis zu 15% Teerfarbstoffe u. bis zu 30% Metallverbb. In Schiffsbodenfarben soll Seeschlick eine Auslaugung der Giftstoffe durch adsorptive Bindung verhindern. Schlickfarben sollen temperaturbeständig u. daher auch für Wärmeisolieranstrich geeignet sein. Es wird angegeben, daß Farben aus Seeschlick 50—70% unter den heutigen Gestehungspreisen liegen. (Farben-Chemiker **3**. 453—55. Dez. 1932.) Scheifele.

W. Krumbhaar, *Zeit- und materialsparende Anstriche.* Sparanstriche u. Schnellackierverff. finden steigende Anwendung, wenn auch gewisse Mängel, wie geringe Haftfestigkeit, Einw. der Zusatzstoffe auf Unterlage u. unerwünschte Rk. mit Pigmenten, noch nicht restlos beseitigt sind. Die Wirkungsweise der Schnellackierprodd. beruht darauf, dem Bindemittel eine Struktur zu verleihen, die ein Gelatinieren beim Verdunsten des Lösungsm. eintreten läßt. Als Materialien dienen bei ca. 130° mit Luft geblasenes Leinölstandöl, Lsgg. von oxydiertem u. zu dicker Gallerte polymerisiertem Leinöl in dünnem Leinöl, faktisartige Prodd. (Kautschuk) sowie pastose Anstrichmittel mit Zusatz von Verdickungsmittel, Wachs oder Paraffin. Sparanstriche können mit quellfähigen u. porenschließenden Aluminium-, Magnesium- u. Calciumverbb. hergestellt werden. (Farbe u. Lack **1932**. 545. Farben-Ztg. **38**. 153. 5/11. 1932.) Scheif.

Wagner, *Der Anteil der Pigmente am Anstrichschutz.* Rostschützende Anstriche dürfen in W. nicht quellen. Bei inerten Pigmenten ist die Quellung im Anstrichfilm Funktion des Ölbedarfs, so daß z. B. bei Schwerspat u. Kohlenstoff Quellung u. Ölbedarf parallel gehen. In silicat. Substraten finden sich häufig amorphe Hydrogele, die hohen Ölbedarf u. starke Quellung bedingen. Bringt man von der wirklichen Quellung des Films die Eigenquellung des darin enthaltenen Öls in Abzug, so ergibt sich ein für das Pigment charakterist. Differenzwert. Dieser Wert erwies sich negativ für Barium- u. Calciumsulfat, schwach positiv für Calciumcarbonat u. stark positiv für Eisenoxyd. Für die Rostbldg. ergeben diese Quellungsdifferenzwerte jedoch kein Maß, da z. B. Calciumsulfat (Lenzin) trotz negativen Wertes die Rostbldg. infolge seiner Wasserlöslichkeit stark fördert. Bei der Quellung von Anstrichen mit Cadmiumfarben, Marsfarben u. evtl. auch mit Chromorange auf Zink oder verzinktem Eisen kann elektrolyt. Pigmentkorrosion eintreten. Für korrosionsschützenden Anstrich müssen neben geeigneten Bindemitteln möglichst quellungsvermindernde u. ölsparende Pigmente verwendet werden. (Farbe u. Lack **1932**. 544. Farben-Ztg. **38**. 152. 5/11. 1932.) Scheifele.

A. Jones, *Kautschuklatex und Anstrichfarben.* I., II. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. **2**. 247—51. 280—82. 297. 1932.) Scheifele.

W. van Wüllen-Scholten, *Über Viscositätsmessungen. Der Fluidometer als verbesserter Fordbecher.* Angaben über einen verbesserten Fordbecher, der unter dem Namen „Fluidometer" bekannt ist. Der Fluidometer ist durch Kugelverschluß leicht verschließbar u. für genaue Messungen bei beliebiger Temp. geeignet. Jedem Instrument sind drei auswechselbare Düsen von 3, 4 u. 5 mm Durchmesser sowie eine Vergleichstabelle für Englergrade beigegeben. Es eignet sich zur Messung von Ölen, Lacken u. angeriebenen Farben. (Farbe u. Lack **1932**. 607—08. 7/12.) Scheifele.

Fettsäure- und Glycerin-Fabrik G. m. b. H., Deutschland, *Sulfonieren von Olein oder technischer Ölsäure,* die arm an Stearin oder von Stearin befreit sind u. in der Kälte nicht erstarren, mittels H_2SO_4 oder anderer Sulfonierungsmittel. — 500 kg eines bei + 3° klar bleibenden Oleins werden bei + 3° mit 200—500 kg auf — 5° abgekühlte H_2SO_4 versetzt u. bei Tempp. zwischen 0 u. 15° sulfoniert. Das Rk.-Prod. wird mit Glaubersalz gewaschen u. neutralisiert oder mit aliphat. oder hydroaromat. Alkoholen

verestert. Die Prodd. dienen als Hilfsmittel in der Textilindustrie, z. B. als Netz-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel. (**F. P. 734 766** vom 8/4. 1932, ausg. 29/10. 1932. D. Priorr. 14/4. 14/4. u. 25/4. 1931.) M. F. Müller.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man o-Oxyazofarbstoffe, die durch Vereinigung von diazotierten Halogen-2-amino-1-oxybenzolsulfonsäuren mit *1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure* entstehen, mit Cr-abgebenden Mitteln behandelt. — Die Farbstoffe färben Wolle rotstichig blau, sie eignen sich zur Erzeugung der Marineblautöne. — Als Diazokomponente verwendet man 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 5-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 5-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-3-sulfonsäure oder die entsprechenden Br-Derivv. (**D. R. P. 565 824** Kl. 22a vom 3/10. 1931, ausg. 6/12. 1932. Schwz. Prior. 29/9. 1931.) Franz.

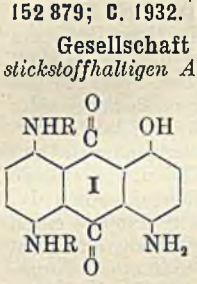
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung in Wasser unlöslicher Azofarbstoffe*. Man vereinigt Diazoverbb. in Substanz oder auf der Faser mit den Aryliden einer 6-Alkoxy-2,3-oxynaphthoesäure. Die Farbstoffe liefern mehr nach der blauen Seite des Spektrums liegende Färbungen als die entsprechenden Farbstoffe aus den 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. Die Färbungen des Farbstoffes aus *6-Methoxy-2-oxynaphthalin-3-carbonsäureanilid* u. diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol sind blaustichiggranat. Mit diazotiertem 4-Amino-1,3-dimethylbenzol oder 4-Chlor-2-nitranilin erhält man granatfarbene, mit 2-Nitranilin bräunlich-bordeaux Färbungen. Die Färbungen aus *6-Methoxy-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure-4'-methyl-1'-anilid* u. diazotiertem 2,5-Dichloranilin sind rubinrot, die aus *6-Methoxy-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methoxy-1'-anilid* u. diazotiertem 1-Amino-4-benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol blaugrün, die aus dem *β*- oder *α-Naphthylamid* der *6-Methoxy-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. diazotiertem 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin blaugrün. (**E. P. 381 944** vom 6/7. 1931, ausg. 10/11. 1932.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Wolff** und **Friedrich Heim**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung wasserunlöslicher Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*, dad. gek., daß man entweder in Triphenylmethanfarbstoffe mit primären oder sekundären Aminogruppen hochmolekulare Alkylreste einführt oder beim Aufbau dieser Farbstoffe Amine verwendet, die mindestens einen hochmolekularen Alkylrest enthalten, wobei die Komponenten frei von wasserlöslich machenden Gruppen sind u. solche hochmolekulare Alkylreste zur Anwendung kommen, die die Grundlage für Verbb. mit seifen- oder fettartigen Eigg. bilden. — Die Farbstoffe sind in organ. Lösungsmm., Bzn., Lg., Bzl., Butanol, Äthylenglykol usw. l., sie eignen sich zum Färben von Lacken, Filmen, Kunstseidespinnlsgg. usw. Der durch Kondensation von 1 Mol. *Benzaldehyd* mit 2 Moll. *Octadecyl-o-toluidin* mit geringen Mengen H_2SO_4 u. Oxydation der Leukoverb. mit PbO_2 erhältliche Farbstoff ist blaugrün. Aus 1 Mol. *p-Rosanilin* u. 6 Moll. *Octadecylbromid* in Ggw. von MgO als säurebindendem Mittel entsteht ein violetter Farbstoff. 1 Mol. *Fluoresceinchlorid* gibt beim Erhitzen mit 2 Moll. *Heptadecylaminchlorhydrat* unter Zusatz von $ZnCl_2$ u. CaO auf 210—220° einen blaustichigroten Farbstoff. Der Farbstoff aus 1 Mol. *Fluoresceinchlorid* u. 2 Moll. *Undecylaminchlorhydrat* oder *Dioctadecylaminchlorhydrat* ist blaustichigrot. (**D. R. P. 565 978** Kl. 22b vom 13/5. 1931, ausg. 7/12. 1932.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 536449; C. **1932**. II. 1525 ist nachzutragen, daß man aus *1-Phthaloylamino-2-bromanthrachinon* (I) u. *1-Amino-3-chloranthrachinon* ein *chlorsubstituiertes Phthalimino-2,1'-dianthrimid*, braunorange Krystalle, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l., erhält. — Das aus I u. *1-Amino-3-benzoylanthrachinon*, dargestellt aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäure*, durch Eliminieren der NH_2-Gruppe in üblicher Weise, Überführen der *1-Bromanthrachinon-3-carbonsäure* mit $SOCl_2$ in das *Carbonsäurechlorid*, Kondensation mit *Bzl.* mit Hilfe von $AlCl_3$ u. anschließenden Ersatz des Br-Atoms durch die NH_2-Gruppe durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck, gewonnene *1-Phthalimino-3'-benzoyl-2,1'-dianthrimid* bildet rote Krystalle, in konz. H_2SO_4 tiefblau l., beim Stehen wird die Farbe der Lsg. rein gelb. — Durch Kondensation von I mit *1-Aminoanthrachinon-3-carbonsäureäthylester*, dargestellt aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäure* durch Eliminieren der NH_2-Gruppe in üblicher Weise, Verestern der *1-Bromanthrachinon-3-carbonsäure* mit *A.* u. H_2SO_4, Umsetzen mit *p-Toluolsulfamid* u. anschließende Verseifung mit konz. H_2SO_4, erhält man den *3'-Carbonsäureäthylester* des *1-Phthalimino-2,1'-dianthrimids*,

braunrote Krystalle, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l. (**Schwz. PP. 154 705, 154 706, 154 707** vom 27/1. 1931, ausg. 1/8. 1932. D. Prior. 26/2. 1930. **Zuss. zu Schwz. P. 152 879; C. 1932. II. 1525.**) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Man erhitzt Verbb. der Formel (I), in denen



ein R = H, das andere R = H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl ist, in Ggw. eines Reduktionsmittels oder in Form ihrer Leukoverbb. mit primären aliphat., araliphat., aromat. oder hydroaromat. Aminen gegebenenfalls in Ggw. von Kondensationsmitteln u. oxydiert erforderlichenfalls; die Prodd. können noch sulfoniert werden. Die erhaltenen Verbb. dienen zum Färben von Harzen, Lacken, Zaponlacken, Acetatseide usw., die Sulfonsäuren färben Wolle aus saurem Bade. — *1-Oxy-4,5,8-triaminoanthrachinon* erhitzt man in A. mit Anilin, Borsäure u. Na-Hydrosulfit, nach Beendigung der Rk. wird k. filtriert u. mit W. gewaschen, der erhaltene Farbstoff, wahrscheinlich ein *Diphenyl-1,4,5,8-tetraaminoanthrachinon*, färbt Acetatseide blaustichiggrün. Durch Sulfonieren entsteht ein Wolle blaustichiggrün färbender Farbstoff. Erhitzt man *1-Oxy-4,5,8-triaminoanthrachinon* mit p-Aminophenol, so erhält man *Di-(p-oxyphenyl)-1,4,5,8-tetraaminoanthrachinon*, das Acetatseide grün färbt, durch Sulfonieren entsteht ein Wolle grün färbender Farbstoff. — *1,5-Diamino-4-oxy-8-methylaminoanthrachinon* erhitzt man in Form seiner Leukoverb. mit Anilin, es entsteht wahrscheinlich *1-Anilido-4,8-diamino-5-methylaminoanthrachinon*, das Acetatseide blaustichiggrün färbt. Durch Erhitzen von *1-Oxy-4,8-diamino-5-p-oxyphenylaminoanthrachinon* mit einer Lsg. von Methylamin in Dimethylanilin, Na-Hydrosulfit u. Borsäure in geschlossenem Gefäß auf 60—70° entsteht ein Acetatseide blaustichiggrün färbender Farbstoff. (**F. P. 734 031** vom 23/3. 1932, ausg. 14/10. 1932. Schwz. Prior. 25/3. 1931.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Man kondensiert 1 Mol. der Chloride solcher Dicarbonsäuren des m- oder p-Diphenylbenzols, die keine inneren Anhydride zu bilden vermögen, mit 2 Moll. 1-Aminoanthrachinon oder seiner Kernsubstitutionsprodd., vorteilhaft in einem hochsd. Lösungsm. in An- oder Abwesenheit von säurebindenden Mitteln. Die Herst. der Säurechloride u. die Kondensation kann in einem Arbeitsgange erfolgen. Die Carbonsäuren erhält man aus *m-* oder *p-Diphenylbenzol* u. Acetylchlorid nach Friedel-Crafts u. Oxydieren des Rk.-Prod. mit CrO_3 in Eg. *p-Diphenylbenzoldicarbonsäure* erhitzt man in o-Dichlorbenzol mit Thionylchlorid bis zur völligen Lsg., dest. den Überschuß des Thionylchlorids ab u. setzt *1-Aminoanthrachinon* zu, der erhaltene Farbstoff, gelbe Krystalle, färbt Baumwolle aus der Küpe kräftig grünstichiggelb. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit *1,3-Diphenylbenzoldicarbonsäurechlorid.* An Stelle des 1-Aminoanthrachinons kann man auch *6-Chlor-1-aminoanthra-*, *1-Amino-5-benzoylamino-* oder *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* anwenden. (**E. P. 381 090** vom 14/3. 1932, ausg. 20/10. 1932. D. Prior. 12/3. 1931. **Zus. zu E. P. 339 267; C. 1931. I. 1682.**) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung neuer Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man Diarylsulfidcarbonsäuren, ihre Derivv. u. Substitutionsprodd., insbesondere auch phthaloylierte Diphenylsulfidcarbonsäuren, in die entsprechenden Säurehalogenide überführt, u. diese mit Aminoanthrachinonen, ihren Derivv. u. Substitutionsprodd. kondensiert. — Die Farbstoffe sind sehr gut chlorecht u. befriedigend lichtecht. *Diphenylsulfid-4-carbonsäurechlorid*, darstellbar aus *Diphenylsulfid-4-carbonsäure* u. Thionylchlorid, gibt beim Erwärmen mit *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* in Nitrobenzol auf 150° einen Baumwolle gelb färbenden Küpenfarbstoff. — *2,3-Phthaloyl-1,1'-diphenylsulfid-4'-carbonsäure* gibt in Nitrobenzol mit PCl_5 ein schön krystallisierendes *Chlorid*, das mit *1-Aminoanthrachinon* in Nitrobenzol auf 150° erwärmt, einen schön krystallisierenden, Baumwolle grünstichig gelb färbenden Küpenfarbstoff liefert. Bei Verwendung von *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* erhält man ein rotstichiges Gelb. — *3,4-Phthaloyl-1,1'-diphenylsulfid-4'-carbonsäurechlorid* gibt mit *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* in Nitrobenzol einen Baumwolle rotstichiggelb färbenden Küpenfarbstoff. Ähnliche Farbstoffe entstehen bei Verwendung der *3,4-Phthaloyl-1,1'-diphenylsulfid-2'-carbonsäure.* — *2,3-Phthaloyl-4-benzoylamino-1,1'-diphenylsulfid-4'-carbonsäurechlorid* gibt mit *1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon* einen Baumwolle lebhaft orangerot färbenden Küpenfarbstoff. Mit

1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon erhält man einen roten Farbstoff. (**D. R. P. 566 169** Kl. 22b vom 30/7. 1931, ausg. 10/12. 1932.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Greune**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Gerhard Langbein**, Hofheim, Taunus), *Herstellung von Küpenfarbstoffen*, nach D. R. P. 503 404 u. dessen Zus.-Patt. 561 494 u. 531 014 dad. gek., daß man die nach dem Verf. des D. R. P. 503 404 u. dessen Zus.-Patt. 561 494 u. 531 014 erhältlichen Farbstoffgemische einer fraktionierten Krystallisation oder fraktionierten Fällung oder einer Behandlung mit sauren Oxydationsmitteln unterwirft. — Das durch Kondensation von *Benzanthronperidicarbonsäureanhydrid* mit *o-Phenylendiamin* erhältliche Gemisch löst man in H_2SO_4 von 66° Bé u. läßt hierzu eine Mischung von 100 Gewichtsteilen H_2SO_4 66° Bé u. 50—55 Gewichtsteilen W. unter Rühren u. Wasserkühlung zutropfen; hierbei krystallisiert das Sulfat des einen Isomeren aus, das einen Baumwolle sehr klar orange färbenden Küpenfarbstoff, glänzende, orange Nadeln aus Nitrobenzol, liefert; aus dem Filtrat erhält man einen Baumwolle rot färbenden Küpenfarbstoff, der durch Behandeln mit Chlorlauge gereinigt werden kann. Der durch Kondensation von Benzanthronperidicarbonsäureanhydrid mit o-Phenylendiamin erhaltene Farbstoff wird mit H_2SO_4 von 60° auf 120—125° erwärmt u. in diese Mischung CrO_3 eingetragen u. nach dem Erkalten auf Eis gegeben; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle orange, durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol kann der Farbstoff noch weiter gereinigt werden. (**D. R. P. 563 493** Kl. 22b vom 12/2. 1930, ausg. 5/11. 1932. **Zus. zu D. R. P. 503 404; C. 1930. II. 2702.**) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Mieg**, Opladen), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Dibenzanthronreihe*, dad. gek., daß man auf Dibenzanthron oder Isodibenzanthron bzw. Derivv. dieser Körper Schwefel in Ggw. von $AlCl_3$ oder von $HClSO_3$ einwirken läßt. — Je nach den Tempp. u. den angewandten Mengen Schwefel werden 1—2 Atome in das Mol. eingeführt; die erhaltenen Farbstoffe färben in einem grüneren Ton als die Ausgangsfarbstoffe. Verwendet man $HClSO_3$ als Kondensationsmittel, so findet noch eine Chlorierung statt. — Man erhitzt *Dibenzanthron* mit $AlCl_3$ u. Schwefel $^1/_2$ Stde. auf 185—190°, wobei HCl u. H_2S entweicht. Die Schmelze wird mit verd. HCl ausgekocht u. der überschüssige Schwefel durch Erwärmen mit Na_2S-Lsg. oder durch Umküpen entfernt; der Farbstoff färbt Baumwolle sehr echt dunkelblau. Erhitzt man die Schmelze längere Zeit auf 195—200°, so erhält man grünstichigere Töne. Einen noch grünstichiger blau färbenden Küpenfarbstoff erhält man aus *Dibromdibenzanthron*. *Isodibenzanthron* liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ u. Schwefel auf 180° einen rotstichig blau färbenden Küpenfarbstoff. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus Dichlorisodibenzanthron. Man trägt in $HClSO_3$ nacheinander Schwefel u. Dibenzanthron ein u. erwärmt unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf 50—55° unter Rühren; der gebildete Cl- u. schwefelhaltige Farbstoff färbt Baumwolle dunkelblau. Eine Auflsg. von Schwefel u. Isodibenzanthron in $HClSO_3$ rührt man 2 Stdn. bei 50°, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle rotstichig blau. (**D. R. P. 566 472** Kl. 22b vom 26/7. 1931, ausg. 16/12. 1932.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von chlorhaltigen Küpenfarbstoffen der Dibenzanthronreihe*. Auf Dibenzanthrone mit wenigstens einer OH- oder NH_2-Gruppe läßt man in Ggw. von $HClSO_3$ CH_2O einwirken. — Man trägt Paraformaldehyd allmählich bei 70—80° in $HClSO_3$, gibt zu der Lsg. *Dioxydibenzanthron* u. rührt 3 Stdn. bei 70—80°, der erhaltene Cl-haltige Farbstoff färbt Baumwolle blau. Aus *Aminodibenzanthron* erhält man hiernach einen Baumwolle rotbraun färbenden Farbstoff. Die Prodd. können auch zur Herst. von anderen Farbstoffen dienen. (**E. P. 382 411** vom 16/10. 1931, ausg. 17/11. 1932. Schwz. Prior. 18/10. 1930.) Franz.

Scottish Dyes Ltd., England, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß *2-Aminoanthrahydrochinon-9,10-dischwefelsäureester* (A) in Ggw. von Alkalien oxydiert werden. — Beispiele: 1. 42,9 Teile Na-Salz von A werden unter Zusatz von 5 Teilen NaOH in W. gel. Dann wird langsam 7,4%ig. NaClO-Lsg. unter Einhaltung einer Temp. von 15° unter Rühren hinzugesetzt, die Lsg. eingedampft u. mit gesätt. KCl-Lsg. versetzt. Das gefällte Prod. ist wahrscheinlich das Na-Salz des *Dianthrahydrochinon-1,2,1',2'-dihydroazin-9,10,9',10'-tetraschwefelsäureesters*. Man kann die Lsg. auch zur Trockne eindampfen. — 2. 3,6 Teile einer Lsg., die 429 Teile Na-Salz von A u. 72 Teile NaOH enthält, werden bei 0° langsam unter Einhaltung einer Temp. von 5° unter Rühren mit 950 Teilen 10%ig. NaClO-Lsg. versetzt. Man rührt noch 15 Min. u. setzt dabei 10 Teile Na_2SO_3 hinzu. — An Stelle von A

können auch dessen Substitutionsprodd. verwendet u. die Na-Salze durch K-Salze ersetzt werden. Durch Umlösen der Rk.-Prodd. u. Aussalzen oder durch Extraktion mit — bzw. unter Zusatz von — Alkoholen erhält man reinste, z. T. krystall. Prodd. — Die Verbb. werden in üblicher Weise zum *Färben* u. *Bedrucken* von Baumwolle oder Wolle oder zur Herst. von Pigmentfarbstoffen verwendet. (**F. P. 721 432** vom 6/3. 1930, ausg. 3/3. 1932. E. Priorr. 7/3., 25/3. u. 10/5. 1929.) Schmedes.

Vogtländische Maschinenfabrik (vorm. J. C. & H. Dietrich) A.-G., Plauen, *Platte zur Herstellung von Druckformen.* Die Platte besteht aus drei Schichten, nämlich aus einer metallenen Grundplatte, auf welche eine Zwischenfolie aus Kautschuk oder Guttapercha aufgewalzt ist, die als Träger der dünnen Zn-Schicht dient, in welcher das Druckbild erzeugt wird. Nach dem Aufdrucken des Bildes wird die Zn-Schicht nur schwach an den bildfreien Stellen geätzt, worauf an den geätzten Stellen die Zwischenschicht mit Bzn. o. dgl. weggelöst wird. (**E. P. 383 259** vom 3/2. 1931, ausg. 1/12. 1932. D. Prior. 11/2. 1930.) Grote.

Jakob Dreyer und **Johan Myklebust**, Stavanger, Norwegen, *Herstellen von Flachdruckformen.* Das auf eine Metallplatte umgedruckte Bild wird sofort mit einer gummiarabicumhaltigen Ätzfl. behandelt, die erst nach dem Trocknen mit W. abgewaschen wird, worauf in nassem Zustande mit Terpentinöl ausgewaschen, die ausgewaschene Platte eingewalzt u. mittels einer Ätzgummilsg. nachgeätzt wird. Das Auswaschen dieser Ätzlsg. kann erst erfolgen, wenn die Platte zum Druck benutzt werden soll. (**D. R. P. 566 158** Kl. 15b vom 31/10. 1930, ausg. 13/12. 1932.) Grote.

Josef Behrens, Berlin-Wannsee, *Verfahren zum Bedrucken von Tapeten* im Dreifarbendruck, dad. gek., daß man die Tapetenbahn nach dem Aufdrucken der Muster mit einer mehr oder weniger lichtdurchlässigen Deckschicht überdruckt bzw. überzieht. Der Schicht, die vorzugsweise aus Leimfarbe besteht, z. B. aus Leim, Wasser u. Kreide oder Glimmer, kann auch ein l. Anilinfarbstoff zugesetzt werden, oder ein Stoff, der die darunter liegenden Farben vor dem Ausbleichen durch die Sonne schützt. Man kann auch auf das rohe Papier zuerst eine dünne Schicht aus Leim, Kreide oder Farbe mit W. auftragen u. auf diese Schicht, solange sie noch feucht ist, nach dem Dreifarbendruckverf. drucken. Man erhält weichere Druckmuster. Die Vorr. zur Durchführung des Verf. ist durch eine Zeichnung erläutert. (**D. R. P. 563 181** Kl. 8 c vom 28/10. 1930, ausg. 3/11. 1932.) Schmedes.

Chicago Mill and Lumber Corp., übert. von: **Logan A. Mizener**, U. S. A., *Verfahren zum Bedrucken von frischem oder feuchtem Holz mit Holzmaserungen.* Es wird ohne Vorbereitung mit einer M., bestehend aus etwa 96 Teilen Stärke, etwa 15 Teilen Anilinfarbe, etwa 8—16 Teilen Glycerin, etwa 64 Teilen Cideressig (4% CH_3COOH) u. etwa 450 Teilen W. gedruckt. (**A. P. 1 888 864** vom 26/1. 1931, ausg. 22/11. 1932.) Brauns.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Bert S. Taylor** und **Webster N. Jones**, Ohio, *Übertragungspapier.* Eine Papierunterlage ist auf einer oder beiden Seiten mit einer Mischung aus Öllack, fein verteiltem Pigment u. einer höheren Fettsäure überzogen. Der Überzug ist z. B. aus Al-Staub, Firnis, CCl_4 u. Stearinsäure zusammengesetzt. (**A. P. 1 885 388** vom 23/12. 1925, ausg. 1/11. 1932.) Grote.

[russ.] **L. B. Lewin** u. **B. I. Gribow** Bleiglätte, Mennige und Bleiweiß. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (111 S.) Rbl. 1.50.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Verbindgn. ohne Farbstoffcharakter d. organ. Technologie. Organische Farbstoffe. Verfahren d. Faserveredelung. Dargest. an Hand d. systemat. geordneten u. mit krit. Anm. vers. deutschen Reichs-Patente mit bes. Berücks. ausländ. Patente. Begr. von Paul Friedlaender. Fortgef. von **Hans Ed. Fierz-David**. Pharmazeut. Tl. bearb. von **Max Dohrn**. Tl. 17, Hälfte 1. 2. Berlin: J. Springer 1932. 4°.

17, Hälfte 1. 2. Umfassend d. Anmeldgn., die zwischen d. 1. Jan. 1930 u. d. 31. Dez. 1930 ausgelegt wurden. Mit vollst. Reg. (CIII, 1428 S. C III S, S. 1429—2649.) M. 388.—

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

Hütter, *Synthetische Weichhalter für Schellacküberzüge.* I. u. II. Im Anschluß an die Arbeit von Paisley (C. **1932**. I. 3351) durchgeführte Verss. mit verschiedenen Schellacksorten u. Weichhaltungsmitteln führten zu folgenden Ergebnissen. Entgegen dem Befund von Paisley konnte eine Erhöhung der Wasserfestigkeit durch Zusatz von Trikresylphosphat u. anderen synthet. Weichmachern nicht festgestellt werden.

Erhöhung der Wasserfestigkeit ist eher durch Zusatz von Kunstharzen oder durch Kombination mit Nitrocellulose zu erwarten. Ein geeigneter Weichmacher, der sowohl Nitrocellulose als auch Schellack löst, ist Tributylphosphat. Für reine Schellacküberzüge sind bei evtl. Zusatz von Weichhaltungsmitteln die festen Prodd. vom Typ des Mollit geeignet. (Farbe u. Lack **1932**. 547—48. 556—57. 9/11.) Scheifele.

Leonard Smidth, *Die Beziehung zwischen den verschiedenen Harzen und den plastischen Massen.* Gute Eignung der Glycerin-Phthalatharze (Glyptale). (Plastics molded Products **8**. 381—82. 1932.) Scheifele.

—, *Das Cumaronharz.* Für einen Nitrocelluloselack mit Zusatz von Cumaronharz wird folgende Zus. genannt: Angefeuchtete $^1/_2$ sec-Nitrocellulose 8%, Butanol 10%, Toluol 31%, Äthylacetat 10%, Butylacetat 25%, Butylphthalat 5%, Harzester 7%, Cumaronharz 4%. (Caoutchouc et Guttapercha **29**. 16054—55. 1932.) Scheifele.

Ensio Alhopuro, *Über die Fortschritte der Lackfabrikation.* (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **5**. 97—102. 1932. Tampere, Suomi.) Routala.

A. W. C. Harrison, *Ofentrocknende Schwarzlacke.* I. Als Ausgangsmaterialien für die Herst. ofentrocknender Schwarzlacke kommen zur Verwendung: Manganöl, Bleiöl, verdicktes Ricinusöl, gekochtes Perillaöl u. andere Spezialöle, Gilsonit- u. Utahasphalt, Stearinpech, Knochenteerpech sowie künstliche u. natürliche Erdölpeche. Als Trockenstoffgrundlage dient meistens Mennige. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. **2**. 273—76. 1932.) Scheifele.

Wilh. Friedrich, *Nitrocelluloselackierung auf Luxusmetallwaren.* Anwendung von Nitrocelluloselacken beim Lackschneide- u. beim Schablonierverf. (Z. ges. Gießereipraxis **53**. 457—58. 1932.) Scheifele.

Friedrich Villforth, *Irisierende Farbwirkungen und Perlmutternachahmungen.* Angaben über die Erzielung irisierender Farbwrkgg. durch mechan. Behandlung des Grundmaterials sowie durch chem. Rk. an Hand der Patentliteratur. (Farben-Chemiker **3**. 456—60. Dez. 1932.) Scheifele.

P. S. Symons, *Prüfung der Pigmente für Celluloselacke.* Prüfung auf Lichtechtheit, Ausbluten in Lösungsmm., Feuchtigkeitsgeh. u. a. m. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. **2**. 277—79. 1932.) Scheifele.

La Brauthite, Frankreich, *Behandlung von natürlichen oder künstlichen Harzen*, die man zwecks Überführung in eine kolloidale, fl. oder pastenförmige Suspension mit schwach alkal. Eiweißlsgg. (Casein, Gelatine, Leim) bei erhöhter Temp. anrührt. (**F. P. 722 358** vom 28/11. 1930, ausg. 16/3. 1932.) Engeroff.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Gordon D. Patterson**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von basische Pigmente enthaltenden Überzugsmassen, Farben oder Emaillen auf Glyptalbasis* in stabilisierter Form. Z. B. wird eine weiße Farbe erhalten, ausgehend von einem Glyptalharz aus 17,1 Teilen Glycerin, 27,1 Teilen Phthalsäure u. 55,8 Teilen Leinölsäuren. Davon werden 24,8 Teile gemischt mit 50,0 Teilen stabilisiertem ZnS, 0,2 Teilen Co-Linoleat u. 25,0 Teilen Bzn. (mineral spirits). In anderen Beispielen wird eine weiße Emaille unter Verwendung von stabilisiertem Lithopon hergestellt. (**A. P. 1 889 130** vom 3/12. 1929, ausg. 29/11. 1932.) M. F. Mü.

Felicite Antoine Henri Heinert, Manchester, und **Frederick Lucius**, Baguley, England, *Überzugsmasse*, bestehend aus einer Mischung von 15 bis 60% Celluloseester oder -äther mit 85—40% einer zähfl. M. aus dem Kondensationsprodd. von Harnstoff bzw. dessen Derivv. mit Aldehyden. Die Mischung wird unter Erwärmen in einer Mühle hergestellt, u. Füllstoffe werden zugesetzt. Sie dient zum Auftragen auf Gewebe, Garne, Leder, Papier usw. (**E. P. 376 540** vom 31/8. 1931, Auszug veröff. 4/8. 1932.) Brauns.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Boris N. Lougovoy**, Montclair, N. J., *Farb- und Lack-, insbesondere Nitrocelluloselackabbeizmittel*, bestehend aus einer geringen Menge Wachs, aus einem Wachslösungsm., z. B. niedrigsd. Bzn. oder CCl_4, u. einem Wachsfällungsmittel, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Mesityloxyd, Methanol, Spiritus u. a., von welchen Zusätzen das Wachsfällungsmittel in größerer Menge vorhanden ist. Gemäß den Beispielen werden z. B. benutzt: 50 Teile Leichtbenzin (Kp. 60—85°), 150 Teile wasserfreies Methanol u. 4 Teile Paraffin — oder 50 Teile PAc., 50 Teile denaturierter A., 25 Teile Aceton u. 2 Teile Paraffin. (**A. P. 1 884 768** vom 21/7. 1928, ausg. 25/10. 1932.) M. F. Müller.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Boris N. Lougovoy**, New York, *Farb- und Lackabbeizmittel von dickflüssiger Form*, erhalten unter Zusatz von Wachs u. Nitrocellulose. Das Mittel enthält außerdem ein Wachslösungsm., z. B. niedrigsd. Bzn.,

ferner ein Wachsfällungsmittel, wie wasserfreies Methanol, Methylacetat, Aceton oder „Lugosol", dies ist ein mit geringen Mengen Ätzalkali behandeltes Aceton. Z. B. wird folgende Zus. angegeben: 30 Teile Bzn. (Kp. 60—85°), 25 Teile Methanol, 40 Teile Aceton, 3 Teile Wachs (Paraffin) u. 2 Teile Nitrocellulose oder 40 Teile Bzl., 25 Teile Methanol, 30 Teile Methylacetat, 3 Teile Paraffin u. 2 Teile Nitrocellulose. (**A. P. 1 884 769** vom 30/11. 1928, ausg. 25/10. 1932.) M. F. Müller.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Boris N. Lougovoy**, New York, *Farb- und Lackabbeizmittel*, welches geringe Mengen Wachs u. neben anderen Zusätzen wenigstens 20% Methylacetat, auf die Gesamtlösungsm.-Menge berechnet, enthält. Daneben werden noch andere wachsfällende Lösungsmm., z. B. Methylalkohol, Aceton oder „Lugosol", aber auch wachslösende Lösungsmm., wie Bzl., PAe., Trichloräthylen oder niedrigsd. Bzn. verwendet. Es werden z. B. folgende Zuss. angegeben: 40 Teile Trichloräthylen, 20 Teile Methylacetat, 30 Teile Lugosol u. 2 Teile Wachs — oder 50 Teile Bzl., je 25 Teile Methylacetat u. Aceton oder Methanol u. 2 Teile Wachs. Lugosol ist ein Gemisch von Acetonkondensationsprodd. (Kp. 60—170°), das erhalten wird durch Behandlung von Aceton mit Ätzalkali in geringer Menge. (**A. P. 1 884 770** vom 30/11. 1928, ausg. 25/10. 1932.) M. F. Müller.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Boris N. Lougovoy**, New York, *Mittel zum Entfernen von Schellacküberzügen auf Holz oder anderen Oberflächen*, bestehend aus wenigen Prozenten Wachs, aus einem KW-stoff-Wachslösungsm., z. B. Bzl. oder Solventnaphtha, ferner aus einem Alkohol, einem Ketonlösungsm. u. 0,9—1,0% Ätzalkali. — Z. B. besteht das Mittel aus 30 Teilen Bzl., 70 Teilen wasserfreiem Methanol, 2 Teilen Paraffin u. 1 Teil KOH-Pulver — oder aus 30 Teilen Solventnaphtha, 70 Teilen Methanol, 5 Teilen Isopropylalkohol, 2 Teilen Paraffin u. 0,9 Teilen gepulvertem NaOH. (**A. P. 1 884 771** vom 30/11. 1928, ausg. 25/10. 1932.) M. F. Müller.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Boris N. Lougovoy**, New York, *Kohlenwasserstoffreies Nitrocelluloselackabbeizmittel*, enthaltend u. a. eine geringe Menge Wachs u. Äthylacetat oder ein Gemisch von Äthyl- oder Methylacetat als Wachslösungsm. Als weitere Zusatzmittel sind genannt Methylalkohol, Aceton u./oder „Lugosol", welches ein Gemisch von Kondensationsprodd. des Acetons darstellt, das durch Ätzalkalieinw. erhalten wird. Ein solches Mittel besteht z. B. aus 3% Wachs, 60—80% eines Gemisches von Methyl- u. Äthylacetat u. 20—40% Lugosol. (**A. P. 1 884 772** vom 12/12. 1928, ausg. 25/10. 1932.) M. F. Müller.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Boris N. Lougovoy**, New York, *Benzolfreies Farb- und Lackentfernungsmittel*. Das Abbeizmittel enthält u. a. geringe Mengen Paraffin u. einen chlorierten KW-stoff als Wachslösungsm., z. B. Monochlorbenzol oder Trichloräthylen, daneben werden noch andere Lösungsmm., wie Methylalkohol, Aceton, Furfurol, Methylacetat u./oder Lugosol verwendet. — Z. B. werden benutzt: 40 Teile Trichloräthylen, 30 Teile Aceton, 20 Teile Methylacetat u. 2 Teile Paraffin — oder 50 Teile Monochlorbenzol, je 25 Teile Methanol u. Lugosol u. 3 Teile Paraffin. (**A. PP. 1 884 773** vom 13/12. 1928, ausg. 25/10. 1932; **1 884 774** vom 27/12. 1928, ausg. 25/10. 1932.) M. F. Müller.

Fiberplastic Corp., New York, übert. von: **Leo Freuder**, Coney Island, V. St. A., *Herstellung von geformten Kunstmassen. Gelatine*, Hautleim oder ähnliche wasserlösliche, oxydierbare, hochstickstoffhaltige, leimartige Substanzen werden in wss. Lsg. mit einer Cr-Verb. versetzt, die Lsg. wird eingedampft, mit Füllstoffen vermischt u. das Gemisch h. verpreßt oder mit der Lsg. Papier, Gewebe usw. getränkt, getrocknet, aufeinandergeschichtet u. h. verpreßt. — Z. B. vermischt man eine Lsg. von 100 Teilen *Leim* in 1000 Teilen W. mit 150 Teilen einer 9%ig. wss. Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$, erhitzt auf 40—50° u. trocknet bei nicht über 50°. (**A. P. 1842544** vom 8/5. 1928, ausg. 26/1. 1932.) Sarre.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

N. D. Zelinsky und **N. S. Koslow**, *Die thermische Zersetzung von natürlichem und künstlichem Kautschuk in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Durch vorsichtiges Erhitzen von natürlichen Kautschukarten u. synthet. Kautschuk in Ggw. von $AlCl_3$ werden im großen u. ganzen ähnliche Zersetzungsprodd. erhalten. Die Zers. verläuft nicht wie bei der trockenen Dest.; es entstehen bei viel tieferen Tempp. viel mehr sowohl leichte, gesätt. KW-stoffe von Benzincharakter, als auch schwere Öle vorwiegend gesätt. Charakters u. cycl. Struktur. Die Entstehung der cycl. Formen, an denen die bei

der Zers. des Kautschuks mit $AlCl_3$ gebildeten KW-stoffe reich sind, wird dahingehend erklärt, daß der Polymerisation der Dien-KW-stoffe ihre Cyclisierung vorausgeht, wonach erst die Assoziierung dieser ringförmigen Gebilde zum Kautschuk erfolgt. Isopren wird hierbei nicht gebildet. (Liebigs Ann. Chem. **497**. 160—70. 1932. Moskau, Univ.) BLANKENFELD.

Rudolf Ditmar, *Versuch einer Erklärung der Viscositätsänderung von Tauchkautschuklösungen beim Rühren.* Die Fadenmoleküle richten sich beim ruhigen Stehenlassen der Lsg. allmählich aus, so daß die Viscosität konstant wird. Beim Umrühren werden die Moleküle durcheinander geworfen u. behindern sich im Lösungsvolumen gegenseitig, wodurch die Viscosität ansteigen muß. (Chem.-Ztg. **56**. 622. 1932.) BLANK.

G. Martin, *Unvulkanisiertes Gummipulver.* Vf. weist auf die engl. Patentanmeldungen Nr. 3198/32 u. 11 717/32 hin, nach denen die Herst. von Pulver aus Latex oder Crepe auf mechan. Wege ermöglicht ist. Die Teilchengröße ist $<0{,}85$ mm, u. die direkte gleichmäßige Vermischung mit den Vulkanisationszuschlägen ist durchführbar ohne Anwendung schwerer Maschinen. Die Möglichkeit neuer Verwendungsgebiete für dieses Kautschukmaterial wird erörtert. (India Rubber J. **84**. 769—70. 3/12. 1932.) BLANKENFELD.

M. W. Philpott, *Eigenschaften und Herstellung eines natürlichen mineralischen Rußes.* Vf. beschreibt einen Mineralruß, der in England vorkommt u. der durch einen Flotationsprozeß von ca. 30% Kohlenstoff auf ca. 70% angereichert werden kann. Die Deckkraft ist geringer als bei amerikan. Gasruß. Durch einen Alkaliprozeß ist es möglich, die verstärkende Wrkg. des Mineralrußes beträchtlich zu verbessern. (Trans. Instn. Rubber Ind. **8**. 270—78. Okt. 1932. London, Northern Polytechnic, Depart. of Chemistry and Rubber Technology.) H. MÜLLER.

R. H. Eagles, *Das neue „Specification" Carbon Black.* „Specification" Carbon Black ist ein Ruß, der durch ein 325-Maschensieb gesichtet ist. Die Neigung der Vulkanisate, bei fortgesetztem Biegen zu brechen, wird herabgesetzt, die Kerbzähigkeit verbessert. Bruchfestigkeit u. Dehnungscharakteristica werden scheinbar nicht beeinflußt. (India Rubber J. **84**. 312—13. 1932.) BLANKENFELD.

R. H. Seeds, *Über Mischungen: Eine Diskussion über Füllmittel, Verfestigungsmittel und Weichmachungsmittel in der Verwendung in Gummimischungen.* Die Gründe für die Verwendung der gebräuchlichen Füllmittel etc. in den Gummimischungen u. die techn. Effekte, die sie in fertigen Vulkanisaten hervorrufen, werden ausführlich besprochen. (Rubber Age [London] **13**. 216—20. 1932. Acron, Ohio.) BLANKENFELD.

G. S. Haslam, *Der Einfluß der Teilchengröße von ZnO auf die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks.* (Vgl. C. **1933**. I. 323.) Vf. unterscheidet zwischen dem Teilchendurchmesser d_1, dem arithmet. Mittel aller Teilchendurchmesser, d_2, dem mittleren Durchmesser, nach dem die spezif. Oberfläche berechnet wird u. D, dem mittleren Durchmesser, nach welchem die Anzahl der Teilchen pro g berechnet wird. Es wird festgestellt, daß die physikal. Eigg. des Vulkanisats sowohl von der Größe der spezif. Oberfläche als auch von der Anzahl der Teilchen pro g abhängen, u. zwar ändern sich die physikal. Eigg. bei konstanter Teilchenanzahl im gleichen Maße wie die spezif. Oberfläche der Pigmentteilchen eine Änderung erfährt. Bei Vergrößerung der Teilchenanzahl bei konstanter Oberfläche werden die physikal. Eigg. des Vulkanisats schlechter. (Rubber Age [New York] **32**. 89—93. 1932.) BLANKENFELD.

Harlan A. Depew, *Oberflächenzerstörung von Kautschuk.* Die durch Oxydation zerstörte Schicht wächst proportional der Abnahme der Zerreißfestigkeit, d. h. sie ist z. B. bei halber Festigkeit halb so stark wie die ursprüngliche, nicht belichtete u. intakte Gummischicht. Es wird nachgewiesen, daß die zerstörte Schicht die Zerstörungsgeschwindigkeit aufhält. Art u. Menge von Pigment beeinflussen die Tiefe der Zerstörung. (Ind. Engng. Chem. **24**. 992—93. 1932. Columbus, Ohio.) BLANKENFELD.

G. W. Usherwood, *Einiges über Plastizität und deren Bestimmung.* Es wird eine Vorr. beschrieben zur Herst. von Gummiprobekörpern für ein Plastometer. Das Plastometer ist ähnlich dem von GOODRICH. Die zylindr. geschnittenen Proben werden 15 Min. auf 100° vorgewärmt u. in das temperaturkonstante Plastometer gebracht. Die Belastung der Probekörper ist 1 kg. Aus der Höhe der Probekörper nach 5 Sek. u. 30 Sek. Belastung u. nach 30 Sek. Entlastung errechnet man die Plastizität. (Trans. Instn. Rubber Ind. **8**. 227—40. Okt. 1932.) H. MÜLLER.

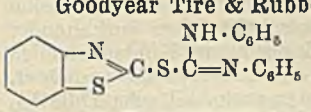
H. J. Stern und **W. Puffett**, *Prüfung von Antioxydantien.* Die Vff. beschreiben eine Methode, die auf dem Trocknen von Leinöl beruht. In einer mit Sauerstoff gefüllten Bürette, die in einem Thermostaten temperaturkonstant gehalten wird, werden

die vorher mit Leinöl vermischten Antioxydantien, Beschleuniger oder aus vulkanisiertem Gummi, mit Aceton extrahierten Stoffe, die auf ein Drahtsieb gebracht wurden, aufgehängt. Aus der Sauerstoffabsorption u. der Zeitdauer kann man Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der Antioxydantien ziehen. Die Methode ist geeignet zur Prüfung der Gleichmäßigkeit der Materialien u. zum Nachweis von geringen Mengen an Antioxydantien in Vulkanisaten, es lassen sich aber nicht immer die Verhältnisse bei Leinöl auf Gummi übertragen. (Trans. Instn. Rubber Ind. **8**. 216—26. Okt. 1932.) H. MÜ.

Anode Rubber Co. Ltd., Guernsey, *Verfahren zur Herstellung organische Substanzen enthaltender Kautschukmilchmischungen*, dad. gek., daß die organ. Substanzen, wie Beschleuniger, Alterungsschutz- oder Weichmachungsmittel (z. B. Acetaldehydanilin, Aldol-α-naphthylamin, Weichasphalt, Teer, Petroleum) mit Kautschuköl vermischt, bzw. in ihm gel., die Mischungen in W. dispergiert u. die Dispersionen mit Kautschukmilch gemischt werden. Kautschuköl ist das durch trockene destruktive Dest. von Kautschuk erhaltene Destillat. (**D. R. P. 565 188** Kl. 39b vom 20/4. 1930, ausg. 26/11. 1932. A. Prior. 20/4. 1929.) Pankow.

K. D. P. Ltd., London, *Verfahren zur Polymerisierung von Kautschuk* unter Verwendung eines Polymerisationsmittels, dad. gek., daß man die Polymerisation in Lsg. oder durch oberflächliche Behandlung mit einer Lsg. des Polymerisationsmittels durchführt, wobei man je nach Länge der Behandlung Prodd. mit den Eigg. von vulkanisiertem Kautschuk ‚von Balata oder Guttapercha erhält, jedoch die Behandlung vor dem Entstehen pulverförmiger oder spröder u. harter Prodd. abbricht. Das Polymerisationsmittel kann in die Kautschukmischung auch durch Walzen eingebracht werden. Die Entfernung geschieht durch Waschen mit W. oder einem Stoff, der das Polymerisationsmittel bindet, wie z. B. Ä. Als Polymerisationsmittel sind genannt $SnCl_4$, $TiCl_4$ u. andere Metallchloride, die mit organ. Körpern Molekülverbb. geben. Auch Isopren, sowie Regenerat können auf diese Weise polymerisiert werden. (**D. R. P. 566 805** Kl. 39b vom 10/11. 1926, ausg. 21/12. 1932.) Pankow.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Albert M. Clifford**, Ohio, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Kondensationsprodd. von *Mercaptobenzothiazol* mit α-Carbodiphenyldiimid, $(C_6H_5N{=})_2C$ (F. 127—130°), der nebenst. Formel, oder mit Triphenylguanidin (F. 116 bis 118°). (**A. P. 1 883 878** vom 4/5. 1931, ausg. 25/10. 1932.) Pankow.



Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Anode Rubber Co. Ltd.**, Guernsey, **Edward Arthur Murphy** und **Douglas Frank Twiss**, Birmingham, *Herstellung von porösem oder mikroporösem Kautschuk*. Wss. Kautschukdispersionen werden in Ggw. großer Wassermengen zu flockenartigen Koagulaten koaguliert, die an porösen Flächen, wie keram. Material, Gewebe aus Baumwolle oder Metalldrähten durch Formen, Streichen, Imprägnieren oder Tauchen verdichtet werden. Auch zylindr. Gegenstände können durch Tauchen entsprechender poröser Formen hergestellt werden. Das Verdichten kann auch in Filterpressen erfolgen, die der M. Oberflächenmuster einprägen. Die wasserhaltige M. wird nach Beckmann auf mikroporösen Kautschuk vulkanisiert. (**E. P. 381 186** vom 30/6. 1931, ausg. 27/10. 1932.) Pankow.

Reginald Oliver Herzog, Berlin-Steglitz, und **Hellmut Hoffmann**, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen, schaum- und schwammartigen Kunstmassen*, dad. gek., daß eine Mischung von Kautschukmilch u. Viscose auf mechan. Wege zu Schaum geschlagen, koaguliert u. event. vulkanisiert wird. Schaumbildner, wie Seifen, Saponine, Eiweißstoffe, Na-Oleat, sowie Füllstoffe, wie Zellstoff, Kunstseidefasern, Asbest, Korkschrot u. -pulver, Holzschliff, Sägespäne, Torf, Holzwolle, können zugesetzt werden. (**D. R. P. 565 917** Kl. 39b vom 20/1. 1931, ausg. 7/12. 1932.) Pankow.

Rubber Service Laboratories Co., Ohio, übert. von: **Johann A. Bertsch**, St. Louis, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus Cyclohexyl-substituierten Arylaminen, wie *Cyclohexylanilin* (Kp.$_{15}$ 140—150°), $C_6H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_5$, *Cyclohexyl-α-* (Kp.$_{20}$ 245—255°), *-β-naphthylamin, -o-Toluidin, Dicyclohexyl-p,p'-diaminodiphenylmethan, -benzidin*; die Kondensationsprodd. aus Cyclohexylhalogenid u. m- oder p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminodiphenylamin, Xylidin oder Tolidin. (**A. P. 1 889 327** vom 10/10. 1930, ausg. 29/11. 1932.) Pankow.

Rubber Service Laboratories Co., Ohio, übert. von: **Joseph R. Ingram**, Nitro, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus einem Rk.-Prod. eines diazotierten

Arylamins u. eines Arylamins, z. B. das Rk.-Prod. aus *diazotiertem Anilin, p,p'-Diaminodiphenylmethan, Toluidin, β-Naphthylamin, Benzidin* mit *Diphenylamin*, aus diazotiertem Anilin mit Anilin, α- oder β-Naphthylamin, aus diazotiertem α-Naphthylamin oder Benzidin mit α-Naphthylamin. (**A. P. 1 889 331** vom 10/10. 1930, ausg. 29/11. 1932.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., Ohio, übert. von: **Joseph R. Ingram**, Nitro, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus Rk.-Prodd. von Amino-substituiertem Triphenylmethan u. Arylhydroxyden, z. B. das Rk.-Prod. aus 1 *p,p-Diamidotriphenylmethan* u. 2 α- oder *β-Naphthol, Phenol*, aus 1 *Triamidotriphenylcarbinol* oder *p-Magenta* u. 3 *β-Naphthol*, aus *Diamidotriphenylmethan, Triamidotriphenylcarbinol* oder *p-Magenta* u. *Resorcin, Pyrogallol, Pyrocatechol, Hydrochinon, Hydronaphthochinon, Naphthoresorcin*. (**A. P. 1 890 154** vom 13/11. 1930, ausg. 6/12. 1932.) PANK.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Bert S. Taylor**, Ohio, *Ölfeste Kautschukmischung* für Schläuche, Riemen, Sohlen, Isoliermaterial. Man überzieht den Kautschuk mit einem Kautschukumwandlungsprod., z. B. aus Kautschuk u. Sulfonsäuren u. vulkanisiert oberflächlich mit Chlor-, Bromschwefel. -selen, -tellur, Schwefel-, Selenoxychlorid, -oxybromid, Phosphorsulfid, Wasserstoffpersulfid, S event. mit Beschleunigern. (**A. P. 1 886 759** vom 19/6. 1929, ausg. 8/11. 1932.) PANKOW.

Goodyears India Rubber Glove Mfg. Comp., Naugatuck, Connecticut, *Verfahren zur Vereinigung von vulkanisiertem Kautschuk mit Fasermaterial*. Will man vulkan. Kautschuk z. B. mit einer Ledersohle vereinigen, bestreicht man die Kautschukplatte auf der einen Seite mit Kautschukzement, legt eine dünne Schicht von halbvulkanisiertem Kautschuk darauf u. vereinigt beide Schichten durch Druck. Dann überzieht man die Ledersohle gleichfalls mit Kautschukzement, legt sie auf die halbvulkanisierte Kautschukschicht u. vereinigt das Ganze durch Druck. (**E. P. 379 985** vom 19/2. 1932, ausg. 29/9. 1932. A. Prior. 8/1. 1932.) BEIERSDORF.

Dewey and Almy Chemical Co., V. St. A., *Kautschukasbestmasse* für Asbestpapier, Bänder, Reibelemente, Pappe, Isolierflächen, Bremsbänder u. Bremsschuhe. Die Asbestfasern werden event. mittels eines Dispergierungsmittels in wss. Suspension übergeführt, mit umgeladener, d. h. elektropositive Kautschukteilchen enthaltender Kautschukmilch innig gemischt u. die Mischung nach Ablagerung der Kautschukmilch an den Asbestfasern durch Verfilzung, Herst. von Platten oder Asbestpapier verdichtet. Als Dispergierungsmittel kann man Casein, Hämoglobin, aber auch $AlCl_3$ oder $Th(NO_3)_4$ anwenden. Letztere sind auch gute Stabilisierungsmittel für die umgeladene Kautschukmilch. (**F. P. 734 833** vom 7/4. 1932, ausg. 28/10. 1932. A. Prior. 17/4. 1931.) PANKOW.

Dewey and Almy Chemical Co., V. St. A., *Kautschukasbestmassen* für Asbestpapier, Dichtungen, Asbestpappe, Bremsbänder, Bremsschuhe u. Isolierplatten. Man mischt eine wss. Asbestfasersuspension mit agglomerierter Kautschukmilch u. bringt in bekannter Weise die Mischung zur Abscheidung. Die agglomerierte Kautschukmilch erhält man durch vorsichtigen Zusatz von HCl, Essigsäure, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, Na_2SiF_6, bis sich die Kautschukteilchen auf einem gewöhnlichen Filter abfiltrieren lassen, oder die M. nach einigem Stehen klar aufrahmt. Verwendet wird stets das mit der geringsten Säuremenge erhaltene Agglomerat; die bei weiterem Säurezusatz durch Umladung noch entstehenden beiden Agglomerate sind weniger geeignet. Die Kautschukmilch kann ein Schutzkolloid enthalten. Koagulationsmittel, wie $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$, sowie die Salze mehrwertiger Metalle mit einbas. Säuren wirken auch gleichzeitig als Verteilungsmittel für die Asbestfaser. Auch Füllstoffe, wie ZnO, können als Agglomerierungsmittel verwendet werden. Andere Füllstoffe können zugesetzt werden. Man nimmt Asbestkonzz. von 5—15% u. verd. Dispersionen mit ca. 5% Kautschukaggregat. Die Dichtungen u. Bremsbeläge sollen ca. 20% Kautschuk enthalten. (**F. P. 734 925** vom 9/4. 1932, ausg. 31/10. 1932. A. Prior. 17/4. 1931.) PANKOW.

W. Scott Robinson und **Edward I. Moran**, Illinois, *Kautschukfasermassen* zur Nachahmung von Rasenflächen kleiner Golfplätze. Eine Kautschukmischung für poröse Massen wird mit ca. 25% Schweineborsten gemischt, vulkanisiert, wobei man die Kautschukplatte vorher auf beiden Seiten mit Gewebe belegt. Vor völligem Erkalten der vulkanisierten Platte wird diese der Länge nach aufgeschlitzt. (**A. P. 1 884 106** vom 29/10. 1930, ausg. 25/10. 1932.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Anode Rubber Co. Ltd.**, Guernsey, **Bernhard William Deacon Lacey** und **Percy John Bawcutt**, Birmingham, *Kautschukmischung aus Kautschukdispersionen* für Straßenbelag, Pflastersteine u. dgl. Man verwendet

zerkleinerten Kautschuk in Mischung mit einer verhältnismäßig hochkonz. künstlichen Kautschukdispersion (65, vorzugsweise 76% konz.). Größere Mengen von Schutzkoll., sowie Füllmitteln, wie Ruß, $CaCO_3$, Vulkanisiermitteln, Ultrabeschleunigern, werden zugesetzt. Etwas Kautschukmilch kann zugesetzt werden. Man kann mehrere Lagen verschiedener Mischung auf die Straße aufbringen, z. B. können Mittellagen durch Zusatz von Zement härter gemacht werden. Die Kautschukmischungen können in disperser, ausgeflockter, halbkoagulierter oder Pastenform angewendet werden. (E. P. **381 927** vom 11/7. 1931, ausg. 10/11. 1932.) Pankow.

American Tar Products Co., Delaware, übert. von: **Edmund O. Rhodes** und **Floyd D. Hager**, Pittsburgh, *Kautschukbitumenmischung* für Isolierung u. Straßenmaterial. Man verwendet vulkanisierten oder unvulkanisierten Kautschuk, Kautschukmilch, Guttapercha, Balata u. W.-Gas- oder Koksofenteer, deren Deststr. oder Peche u. erhitzt mit S. — 12 (Gewichtsteile) vulkanisierter Kautschuk werden in 100 W.-Gasteer gel. oder dispergiert. 200 dieser Mischung werden mit 800 Koksofenteer gemischt, die Mischung unter Rühren auf etwa 130° erhitzt, 40 S in ca. 15 Min. zugesetzt u. hiernach noch ca. 1 Stde. auf ca. 150° erhitzt. (**A. P. 1 884 240** vom 20/7. 1929, ausg. 25/10. 1932.) Pankow.

[russ.] **Boris Lwowitsch Archangelski**, Ingredienzien der Kautschukmischungen, Tl. 1. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (152 S.) Rbl. 2.—.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Willemina M. Coelingh und **V. J. Koningsberger**, *Zuckerbildung und Reifungsverlauf bei Zuckerrohr.* II. *Über die Stärkebildung in den Blättern von Zuckerrohr.* (I. vgl. C. **1933**. I. 518.) Bei der CO_2-Assimilation wird in den Blättern von Zuckerrohr viel Stärke gebildet, die sich dann ausschließlich in der die Gefäßbündel umgebenden Stärkescheide befindet. Wie andere Blätter vermag das Rohrblatt auch im Dunkeln aus Zuckerlsg. (Maltose, Saccharose, Glucose, Fructose 0,05—0,5 Mol./l) Stärke zu bilden, die dann im Parenchym besonders im Palissadenparenchym, angetroffen wird; bei Licht in CO_2-freier Atmosphäre wird mehr Stärke gebildet u. dann zur Stärkescheide geführt. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië **1932**. 1325—40. Pasoerocan.) Groszfeld.

W. B. Bishop und **Neil Young**, *Die Viscosität von Maissirup.* Mit einem Kugelfallviscosimeter bestimmte Viscositäten für verschiedene DD. u. Tempp., Einzelheiten in Tabellen u. Kurven im Original. Der Sirup verhielt sich wie eine echte viscose Lsg. Weitere Angaben über den Einfluß des Zuckergeh. auf die Viscosität. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1171—73. 1932. Decatur Ill., A. E. Staley Mfg. Co.) Groszfeld.

Vl. Staněk und **P. Pavlas**, *Ein Apparat zur raschen Bestimmung des Zuckergehaltes des Schlammes bei einem großen Muster.* Beschreibung einer neuen Methode u. eines geeigneten App., welche die rasche u. genaue Zuckerbest. im Saturationsschlamm bei Verwendung einer größeren Menge Schlamm gestattet. Vergleichsverss. mit der bisher angewendeten Methode ergaben eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57**. 97—101. 25/11. 1932.) Taegener.

J. F. Snell, **Lev Skazin**, **H. J. Atkinson** und **G. H. Findlay**, *Verbesserungen in der Analyse von Ahornprodukten.* Nach gemeinsamen Verss. mit anderen canad. u. amerikan. Chemikern ergab sich, daß Herst. von Prodd. mit 65% Trockenmasse bei refraktometr. Kontrolle wesentlich sicherer verläuft als nur bei Beobachtung der Siedetemp. Zur Filtration empfehlen sich Filter, die in 5 Minuten mindestens 100 ccm h. Sirup filtrieren. Am konstantesten von allen chem. Kennzahlen des echten Prod. ist die elektr. Leitfähigkeit von Lsgg. mit 25% Trockenmasse. Zur Best. der Bleiessigfällung liefert ein Reagens aus bei 650—670° „aktivierter" Bleiglätte u. n. Pb-Acetat die am besten übereinstimmenden Ergebnisse. Von den Aschenwerten zeigten bei echter Ware Geh. u. Alkalität der l. Asche die geringsten Schwankungen. (Canad. J. Res. **7**. 106—12. Juli 1932. Canada, Mc Gill Univ.) Groszfeld.

Gaston Duret, Frankreich, *Konservierung von Zuckersäften.* Man sterilisiert die Säfte mittels *ultravioletter Strahlen* unter ev. Aufkochen bei mindestens 100°. Um Unreinigkeiten zu entfernen, kann man sie vor oder nach der Sterilisation bei Tempp. unter 35° alkalisieren oder ansäuern. (**F. P. 736 254** vom 13/8. 1931, ausg. 22/11. 1932.) Schütz.

John J. Naugle, Greenwich, Connect., übert. von: **Eugene N. Ehrhart**, New Orleans, Louisiana, und **Leonard Wickenden**, Manhasset, N. Y., *Herstellung von Invertzucker*, der aus nahezu gleichen Teilen Glucose u. Fructose besteht, aus Rohzucker, der in der Wärme in wenig h. W. gel. wird, durch Vereinigung mit einem Gemisch von Na_2HPO_4 u. NaH_2PO_4 bei 175—195° F unter Verrühren, durch darauffolgendes Filtrieren u. Nachbehandlung mit Entfärbungskohle u. Filtrieren. Die Zuckerlsg. wird im Vakuum konz. event. unter Zusatz von Na_3PO_4 u. nachher mit konz. HCl bei 160° F invertiert. Die weitere Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise. (**A. P. 1 886 875** vom 27/9. 1929, ausg. 8/11. 1932.) M. F. MÜLLER.

Arnold Daniel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zuckercouleur*, dad. gek., daß Kohlenhydrate mit NH_4-Acetat in an sich bekannter Weise so lange erhitzt werden, bis die gewünschte Farbekraft erreicht ist. — Z. B. werden 100 Teile Kohlenhydrate (Saccharose, Dextrose, Lävulose bzw. Capillärsirup, Stärke, Trauben-, Mais-, Kartoffel-, Rüben- oder Milchzucker oder deren Gemische) mit 20 Teilen NH_4-Acetat erhitzt. (**D. R. P. 566 216** Kl. 6b vom 25/9. 1930, ausg. 13/12. 1932.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Eduard Jacobsen, *Wasser für Getränke und für die Dampfkessel.* Hinweis auf die Präparate *Emon* u. *Sidit* der PESKA UNION G. m. b. H. in Kreuznach. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **53**. 554. 1932. Berlin, SW. 61.) GROSZFELD.

E. Parisi, M. Sacchetti und **C. Bruini**, *Über die alkoholische Gärung von konzentrierten Mosten.* Vorläufige Mitt. Zur Vergärung konz. Moste braucht man zuckerresistente Spezialhefen vom Typ Zygosaccharomyces. Diese greifen vor allem Fructose an u. bilden neben den n. Gärungsprodd. Acetylmethylcarbinol u. 2,3-Butylenglykol, entstanden durch Oxydation von Diacetyl. (Ann. Chim. applicata **22**. 616—20. Sept. 1932. Bologna.) GRIMME.

O. Engels, *Die Ursachen und Wirkungen der Bodenversäuerung und Maßnahmen zu deren Verhütung, bzw. Bekämpfung unter besonderer Berücksichtigung des Weinbaues.* Darst. im Zusammenhange. (Wein u. Rebe **14**. 208—17. 1932. Speyer.) GROSZFELD.

J. Gerum, *Die Bestimmung der Oechslegrade mit Hilfe des Zeissschen Eintauchrefraktometers.* Mit dem Eintauchrefraktometer entsprachen 1 g Zucker (Saccharose u. Glucose) in 100 ccm im Mittel 3,83 Skalenteile. Weitere Angaben über Einfluß der Säure auf das Ergebnis u. Zerlegung der Gesamtrefraktion in Einzelfraktionen. Im Mittel wurde die Zahl 12,54 ermittelt, die von den Refraktometergraden bei 17,5° abgezogen die Oechslegrade ergibt. (Wein u. Rebe **14**. 235—38. Dez. 1932. Würzburg.) GROSZFED.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana, übert. von: **Leonard E. Carlsmith, Benjamin C. Boeckeler** und **Ignace J. Krchma**, Terre Haute, *Gewinnung von Ammoniak aus Maische o. dgl.* Die Anlage besteht aus einer Waschkolonne, einem Mehrfacheffektverdampfer, einem zwischen zwei Stufen des Verdampfers angeordneten Filter, einer Erhitzungsvorr. für die erste Stufe des Verdampfers, Vorr. zur Nutzbarmachung der Dämpfe der ersten Stufe des Verdampfers als Heiz- u. Waschmittel sowohl für die Waschkolonne als auch für die folgende Stufe des Verdampfers, Vorr. zur Rückgewinnung des Kondensates der einzelnen Verdampfungsstufen. Die Dämpfe jeder Stufe werden als Heizmittel für die folgenden Stufen verwendet. Außerdem sind Vorr. vorhanden, welche die Fl. durch die gesamte Anlage bewegen. Es werden insbesondere die NH_3 enthaltenden Fermentationsrückstände verarbeitet, die bei der Gewinnung von *Propion-* oder *Essigsäure* erhalten werden. (**A. P. 1 885 003** vom 25/9. 1930, ausg. 25/10. 1932.) DREWS.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, übert. von: **Leonard E. Carlsmith, Benjamin C. Boeckeler** und **Ignace J. Krchma**, Terre Haute, *Gewinnung von Ammoniak aus Fermentationsmaischen.* Die NH_3-Salze enthaltenden Lsgg. werden mit einer zur Zers. der Salze geeigneten nichtflüchtigen Base behandelt. Alsdann wird die Lsg. durch einen Wäscher geleitet, in welchem sie mit den Dämpfen in Berührung gebracht wird, die bei der partiellen Konz. der Fl. erhalten werden, welche die Waschanlage bereits passiert haben. Die aus dem Wäscher entweichenden Dämpfe werden kondensiert; sie enthalten das ausgetriebene NH_3. Schließlich wird die partiell konz. Lsg. weiter eingeengt, so daß sie zur Gewinnung der in ihr enthaltenen Salze der anfangs zugegebenen nichtflüchtigen Base dienen kann. Erwähnt wird die Gewinnung von

Ca-Propionat, Ca-Acetat u. *Ca-Butyrat.* (**A. P. 1 884 561** vom 25/9. 1930, ausg. 25/10. 1932.) Drews.

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, *Äthylalkohol.* Während oder nach der Gärung gibt man zum Rohmaterial, wie Melasse, Trebern usw. oder zum rohen A. aktive Kohle u. führt auch die Dest. u. Rektifikation in Ggw. der Aktivkohle durch. (**Jugoslaw. P. 8805** vom 13/3. 1931, ausg. 1/4. 1932.) Schönfeld.

Chemische Werke Marienfelde A.-G., Deutschland, *Verfahren zum Reinigen von vergorenen Flüssigkeiten*, insbesondere von Bier, unter Verwendung von mit Pech überzogenen Holzschnitzeln als Klärungsmittel. Vgl. F. P. 725 041; C. **1932**. II. 3638. (**F. P. 735 639** vom 21/4. 1932, ausg. 12/11. 1932.) M. F. Müller.

Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp A.-G., Österreich, *Sterilisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Bier* in kontinuierlichem Betriebe durch kurzes Erhitzen (etwa einige Sekunden) auf Tempp. von 70—100° unter einem Druck, der oberhalb des Sättigungspunktes der Fl. liegt. Die Sterilisation wird durch oligodynam. Metalle unterstützt. Evtl. wird während des Erhitzens CO_2 durchgeleitet. (**F. P. 734 878** vom 8/4. 1932, ausg. 29/10. 1932. Oe. Prior. 16/2. 1932.) M. F. Müller.

Gottfried Jakob, Perlach, München, *Verfahren zur Herstellung eines Färbemittels für Würze und Bier*, dad. gek., daß der Maische oder Würze ein ohne Diastaseeinw. erzielter, durch gewöhnliches Absetzenlassen von Reststärke befreiter Farbmalzauszug zugesetzt wird. (**D. R. P. 563 545** Kl. 6 b vom 15/9. 1931, ausg. 7/11. 1932.) M. F. Mü.

Landwirtschaftliche Genossenschaft zur Verwertung der Harzprodukte, registrierte G. m. b. H., Piesting, Niederösterreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Brauerpech*, dad. gek., daß die ungesätt. Harzsäuren des zur Herst. von Brauerpech verwendeten *Kolophoniums* durch Behandeln mit akt. oder inakt. Sauerstoff in Gasform oder im statu nascendi bei höherer, oberhalb des F. u. unterhalb der Zers. (Bldg. von Harzölen) liegenden Temp. unter gleichzeitiger Austreibung von Essigsäure, W. u. *Pinolin* in gesätt. Oxysäuren umgewandelt werden, welche sodann in bekannter Weise zu Brauerpech weiterverarbeitet werden. (**Oe. P. 130 464** vom 28/12. 1931, ausg. 25/11. 1932.) Engeroff.

Francesco Stame, Italien, *Raffinierung von Rohweinstein.* Das im Rohweinstein enthaltene *K-Bitartrat* wird ohne seine Löslichkeit erhöhende Zusätze unter Druck in der Wärme in W. gel. u. unter Druck filtriert. Eine Zeichnung zeigt einen vorteilhaft verwendbaren App. (**F. P. 735 841** vom 22/4. 1932, ausg. 16/11. 1932. It. Prior. 28/8. 1931.) Donat.

Imre Kenigštetler, Jugoslawien, *Hochprozentiger Essig.* An Stelle von reinem A. wird der rohe Kornspiritus mittels einer Pumpe in dauernde Zirkulation gebracht u. dabei zu Essigsäure oxydiert. (**Jugoslaw. P. 8827** vom 8/5. 1931, ausg. 1/5. 1932.) Schönfeld.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

Giuseppe Tallarico, *Weizen als Nahrungsmittel und als Saatgut.* Sammelbericht. (Mem. R. Accad. Italia, Classe Sci. fisich. mat. nat. **3**. Biologia Nr. 1. 5—329. 1931.) Grimme.

—, *Die Glasigkeit zur Bewertung der Weizenqualität.* An Hand zahlreicher Unterss. stellte Vf. fest, daß zwischen Geh. an glasigen Körnern u. Protein- u. Klebergeh. keine eindeutigen Beziehungen bestehen. Bei Weizen mit 50% u. mehr Glasigkeit kann mit mittlerem bis hohem Protein- u. Klebergeh. gerechnet werden. (Mühle **69**. 1159 bis 1162. 10/11. 1932.) Haevecker.

Erston V. Viller und **Charles Brooks**, *Einfluß des Kohlensäuregehaltes der Lagerhausluft auf die Kohlenhydratumlagerung in gewissen Früchten und Vegetabilien.* Verss. mit steigendem CO_2-Geh. u. bei steigenden Tempp. bei Pfirsichen, Kirschen, Zuckermais u. Erbsen. Bestimmt wurden Zucker u. durch Säure hydrolysierbare Polysaccharide. Bei Kirschen u. Pfirsichen ließ sich keine Verschiebung unter den verschiedenen Zuckerarten feststellen, bei den anderen Früchten zeigten sich bald Überreifungserscheinungen. (J. agric. Res. **45**. 449—59. 15/10. 1932.) Grimme.

A. Mangini, *Über den Gehalt an Alkohol und Zucker im Vegetationswasser von Oliven.* II. (I. vgl. C. **1931**. II. 2077.) Erneute Unterss. zeigten, daß das Vork. von A. u. Zucker im Vegetationswasser der Olive nicht auf atmosphär. u. Ernährungseinflüsse zurückzuführen ist, sondern wahrscheinlich durch den Mannitgeh. der Olive bedingt wird. (Ann. Chim. applicata **22**. 658—62. Sept. 1932. Perugia.) Grimme.

—, *Die Ananaskultur und die industrielle Verwertung ihrer Früchte in Hawai.* Beschreibung der mit einem hohen Verbrauch an Kunstdünger (728 kg/ha; N : P : K = 10 : 8 : 6) verbundenen Kultur. (Superphosphate **5**. 209—12. Nov. 1932.) Groszfeld.

Carl S. Pederson, *Wie die gute Qualität bei der Herstellung von Sauerkraut verloren gehen kann.* Beschreibung der Sauerkrautbereitung im Großbetrieb u. prakt. Angaben zur Vermeidung von Güteverschlechterungen. (Food Ind. **4**. 362—64. Nov. 1932. Geneva, N. Y., U. S. Agric. Exp. Station.) Groszfeld.

K. Braunsdorf, *Honig und Honigverordnung.* Kurze Darst. der Zus. u. Unters. des Honigs. Abnahme des Aroma- u. Diastasegeh. von Auslandshonig bei der im Großhandel üblichen Behandlung. (Z. Volksernährg. Diätkost **7**. 349—51. 1932. Magdeburg.) Groszfeld.

Marc H. van Laer und **Andrée Roskam**, *Das p_H: Seine Rolle in der Konfitürenindustrie.* Vff. weisen auf die Bedeutung der Säurestufe für die Kontrolle der Konfitürenfabrikation hin. Inversion der Saccharose, Karamelisierung verschiedener Zucker u. Hygroskopizität von Invertzucker werden in Abhängigkeit vom p_H untersucht. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] **1**. 76—81. 1932. Brüssel, Inst. Nat. des Industries de Fermentation.) Erlbach.

Guido Marucco, *Über kandierte Früchte.* Zur Herst. einwandfreier Ware müssen die gesunden Früchte erst durch Einlegen in 10%ig. Seesalzlsg. keimfrei gemacht werden. Gleichzeitig wird dadurch die Schale erweicht. Dann bringt man sie in ein Alaunbad, folgend in ein Pottaschebad. Nach tüchtigem Spülen mit lauwarmem W. erfolgt erst die Kandierung. (Ind. ital. Conserve aliment. **7**. 293—95. Okt. 1932. Turin.) Grimme.

Guido Rigobello, *Titration des Gehaltes an Vitamin C in einem Fruchtgelee (Citrone).* Eine durch Zusatz von 1—2,5% Citruspektin u. 50% Zucker aus Citronensaft hergestelltes Gelee enthält das Vitamin C in voller Wirksamkeit. 2 Teile Gelee = 1 Teil Saft. (Ind. ital. Conserve aliment. **7**. 259—60. Sept. 1932.) Grimme.

Heinrich Fincke, *Über die Etymologie der Namen Kakao und Schokolade.* Das Wort „Kakao" entstammt der aztek. Bezeichnung „Kakauatl" für Kakaokern. Das Wort „Schokolade" entstammt dem aztek. „Schokoatl". (Bull. officiel Off. Internat. Fabricants Chocolat Cacao **2**. 231—34. 1932.) Schönfeld.

W. Ciusa, *Diacetyl und Methylacetylcarbinol durch Wirkung von Pepsin auf Milch.* I. 1 kg Artischocken bzw. graue Erbsen werden mit 50 ccm W. gleichmäßig verrieben u. nach 1-tägigem Stehen im Thermostaten bei 35° mit W.-Dampf dest. Im Destillate konnten nach Feigl bestimmt werden in Artischocken 0,001‰ Diacetyl, in Erbsen 0,000 1‰, Methylacetylcarbinol war in beiden Fällen ebenfalls nachweisbar. Nach weiteren Verss. des Vfs. bildet sich ebenfalls Diacetyl bei Einw. von Pepsin auf Milch. 2 l Milch läßt man mit 20 g salzsaurem Pepsin (1 : 100) im Thermostaten bei 38—39° stehen. Schon nach $1^1/_2$ Stdn. ließen sich in 200 ccm Spuren von Diacetyl u. Methylacetylcarbinol nachweisen, der Geh. steigt in 168 Stdn. auf 0,015‰ Diacetyl u. 0,072‰ Methylacetylcarbinol. Eingehende Verss. zeigten, daß die Bldg. nicht aus Casein, sondern aus einem anderen, noch unbestimmten Eiweißkörper der Milch erfolgt. (Ann. Chim. applicata **22**. 594—97. Aug. 1932. Bari.) Grimme.

S. Schmidt-Nielsen, **Arne Flood** und **Jørgine Stene**, *Die Abschwächung des Vitamin A bei der Wärmebehandlung der Milch.* Nach Verss. an Ratten setzte Pasteurisieren (63°, 15 Minuten), in geringerem Maße auch das Stassanisieren (73°, 15 Sekunden), den Geh. des Butterfettes an Vitamin A herab. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **5**. 110—13. 18/10. 1932.) Groszfeld.

F. Schlemmer und **H. Cahnmann**, *Der Einfluß von Metallen auf den Gehalt der Milch an Vitamin C.* Durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nach Tillmans wurde in Bestätigung der biol. Verss. von Schieblich (vgl. C. **1932**. II. 3495) die größte Schädigung des Vitamin C durch Cu, etwas weniger durch Sn gefunden, am günstigsten waren Ni, Cr u. Al. Verss. mit Fe waren durch Bldg. von Fe^{II} u. dessen Einfluß auf die Titration gestört. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. **1932**. 182—83. 10/12. München, Univ.) Groszfeld.

R. C. Bender und **G. C. Supplee**, *Der Gehalt von Magermilch- und Molkenpulver an Vitamin B und G.* Der Geh. von Magermilchpulver (Walzenverf. von Just) u. Molkenpulver (Sprühverf.) an Vitamin G (Wachstumskurven) war nicht wesentlich verschieden. Der an Vitamin B dagegen schwankte merklich, anscheinend durch Verschiedenheiten im Herstellungsverf. bedingt. Der Vitamin-B-Geh. war stets relativ niedriger als der an G, weshalb der Nährwert derartiger Prodd. durch Zusatz von Reis-

häutchen oder anderen Vitaminquellen gewinnen muß. (J. Dairy Sci. **15**. 445—50. Nov. 1932. Bainbridge, The Dry Milk Comp.) Groszfeld.

Arthur K. Anderson und **Howard O. Triebold**, *Eine biochemische Untersuchung über bestrahlte Milch.* Auch bei sehr starker Bestrahlung trat nur eine sehr geringe Änderung in der Zus. der Milch ein. Die Butter aus der Milch zeigte eine kürzere Induktionsperiode bei der Oxydation. Die Änderung der Fettkennzahlen war gering. Die Verdaulichkeit gegenüber Pepsin u. Trypsin zeigte bei den ersten Stufen eine geringe Beschleunigung, vielleicht durch Zerstörung von Antienzymen bei der Bestrahlung bedingt. (J. Dairy Sci. **15**. 469—74. Nov. 1932. Pennsylvania, State Coll.) Groszfeld.

—, *Einiges über Kefir.* Beschreibung, Zubereitung u. Zus. des Milchprod. (Braunschweig. Konserven-Ztg. **1932**. Nr. 51. 3—4. 21/12.) Groszfeld.

Felix Munin, *Reinbutterung und Schaumbildung.* Besprechung der jüngsten Erfahrungen der dän. Molkereien. Einzelheiten vgl. Original. (Milchwirtschaftl. Zbl. **61**. 324—28. Nov. 1932. Berlin-Bohnsdorf.) Groszfeld.

Teichert, *Sumpfbutter und Erdkäse.* Hinweis auf Literaturangaben über Sumpfbutter (Moorbutter) u. Beschreibung der Herst. von Erdkäse durch Eingraben von gesalzenem Rahm in einem Beutel in Sand, wobei der Käse je nach Temp. in 4—8 Tagen genußfertig wird. (Milchwirtschaftl. Zbl. **61**. 322—23. Nov. 1932.) Groszfeld.

—, *Die Herstellung von englischem Cheddar-Käse.* Beschreibung des von den United Dairies in Wells entwickelten Verf. (Milk Ind. **13**. Nr. 5. 35—37. Nov. 1932.) Groszfeld.

Efisio Mameli und **Rolando Cultrera**, *Über die Zusammensetzung von Parmesankäse.* Gegenüberstellung von älteren Analysen mit eigenen aus den Jahren 1929 bis 1931, aus der folgt, daß der Fettgeh. ständig höher geworden ist, ebenso das Verhältnis Fett: Protein. Der Milchzuckergeh. fällt mit dem Grade der Reifung, der Säuregeh. steigt, dagegen bleibt p_H ziemlich konstant. Im Original eine Zusammenstellung der als brauchbar gefundenen Analysenmethoden. (Ind. ital. Conserve aliment. **7**. 301—11. Nov. 1932. Parma.) Grimme.

Ella Woods, A. O. Shaw, F. W. Atkeson und **R. F. Johnson**, *Vitamin-A-Gehalt von Wiesenpflanzen. I. Weißklee (Trifolium repens) und Kentucky Blaugras (poa pratensis) unter Weideverhältnissen und bei Grünfütterung.* Weißklee enthält nach Fütterungsverss. wenigstens 200, Blaugras 100 Einheiten an Vitamin A im g u. ist damit als Vitamin-A-Quelle den besten Sorten von Alfalfamehl ebenbürtig. (J. Dairy Sci. **15**. 475—79. Nov. 1932. Moscow, Idaho.) Groszfeld.

H. E. Woodman und **D. B. Norman**, *Nährwert von Weidegras. IX. Der Einfluß, den die Intensität der Beweidung auf Ertrag, Zusammensetzung und Nährwert des Weidegrases ausübt.* (VIII. vgl. C. **1932**. I. 2522.) Die 5-wöchentlichen Grasschnitte werden von April bis September auf Rohprotein, Ätherextrakt, N-freie Extraktstoffe, Rohfaser, SiO_2-freie Asche, Reinprotein, „Amide", Kalk u. P_2O_5 untersucht u. diese Daten mit denen der 1—4-wöchentlichen Schnitte verglichen. Der Übergang vom 4-wöchentlichen zum 5-wöchentlichen Schnitt führt zu einem leichten, aber deutlichen Rückgang in der Verdaulichkeit. (J. agric. Sci. **22**. 852—73. Okt. 1932. Cambridge, Univ., School of Agric.) W. Schultze.

František Svoboda, *Die biologische Wertigkeit des Eiweißes in einigen wichtigeren Futtermitteln vom Standpunkte seines Einflusses auf das Wachstum des Tierkörpers.* Das Lysin, die für das Wachstum wichtigste Aminosäure, ist in der Trockenfutterhefe zu 2,74% enthalten u. die Trockenfutterhefe ist deshalb als Futtermittel anzusehen, welches in seiner biolog. Wertigkeit den Futtermitteln tier. Ursprunges gleichwertig ist. Die biolog. Wertigkeit des Eiweißes in Luzernehcu ist bedeutend höher als die biol. Wertigkeit des Eiweißes in den anderen pflanzlichen Futtermitteln, soweit es sich um den Geh. an Arginin, Histidin u. Lysin handelt. Cystin war bei den untersuchten Futtermitteln nur im Sojaschrot, getrocknetem Blutmehl u. in der Trockenhefe enthalten; die anderen untersuchten Futtermittel sind also bzgl. Eiweißgeh. nicht vollwertig. (Věstnik českoslov. Akad. Zemědělské **8**. 747—50. 1932.) Mautner.

Th. Remy, A. Dhein und **G. Wulkotte**, *Zu den zeitlichen Schwankungen der Eiweißwertigkeit des Weidefutters.* Weideunterss. ergaben, daß der Geh. des Weidefutters an verdaulichem u. unverdaulichem Eiweiß während der Beweidung zunächst schneller, dann langsamer abnimmt, so daß ohne Koppelwechsel die Eiweißversorgung der Tiere sich ständig verschlechtert, bzw. bei Umtrieb die nachfolgenden Gruppen weniger Eiweiß erhalten als die erste Gruppe. Eine Aufstellung zeigt, für wieviel Tage die Eiweißversorgung der Weidetiere auf einer Koppel bei verschiedenen Zeitpunkten

des Auftriebes u. bei verschieden hoher Milchleistung gesichert ist. (Landwirtsch. Jb. **76**. 575—86. 1932. Bonn, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre a. d. Ldw. Hochsch.) Luth.

E. B. Hart, O. L. Kline und **G. C. Humphrey**, *Die Wirkung künstlicher Trocknung auf die Ausnutzbarkeit der Nährstoffe von Alfalfaheu.* Die Ausnutzung von Trockenmasse, Protein u. Ca bei Milchkühen war gleich, wenn unmittelbar im künstlichen Trockner oder nach Vortrocknung im Freien oder ganz im Freien getrocknet wurde. Tempp. von 480—535°, 40 Sekunden, wie im künstlichen Trockner wirken also nicht schädlich. (J. agric. Res. **45**. 507—11. 1932. Wisconsin, Agric. Experim. Stat.) Gd.

P. Bruère, *Normalisierung der Bestimmung des auf Schwefelsäure berechneten Säuregrades der Mehle im p_H = 8,2 benachbarten Gebiet.* (Vgl. C. **1932**. II. 790.) Zur leichteren Erkennung des durch Phenolphthalein in alkoh. filtrierten Mehlaufschlämmungen angezeigten Neutralpunktes wird auf kaum bemerkbares Schwachrosa titriert. Nach Zusatz einiger Tropfen alkoh. Lsg. von Phenolrot wird auf Karminrot titriert. Der zur Lsg. der Indicatoren verwendete A. muß neutralisiert sein. Das zur Mehlaufschlämmung dienende W. wird durch Kochen vom CO_2-Geh. befreit. (J. Pharmac. Chim. **16** ([8] 124). 417—20. 16/11. 1932.) Haevecker.

W. Kiby, *Einfluß der diastatischen Kraft der Backmehle auf ihre eigentliche Backfähigkeit bei Backversuchen.* Um zu verhindern, daß Mehle mit mangelhafter diastat. Kraft infolge Verhungerns der Hefe falsche vergleichsweise Backresultate liefern, empfiehlt Vf. bei größeren Hefegaben kürzere Gärzeit, bei längerer Gärzeit Anwendung von weniger Hefe. Bei Gärzeiten bis zu 190 Min. ist selbst bei diastasearmen Mehlen noch genügend Zucker vorhanden, um die Gärung in voller Stärke aufrechtzuerhalten. (Chem.-Ztg. **56**. 951—52. 30/11. 1932.) Haevecker.

Neuwerth, *Ein Verfahren zur Schnellbestimmung des Salzgehaltes in eingeführtem Fleisch im Sinne des § 3 (2) BB. D.* Ein Stück Muskelfleisch von 3 g aus den inneren Schichten wird in 5—6 Würfel geteilt u. in einem Glasröhrchen mit 20 ccm einer Fl. aus 12 Teilen 2%ig. $AgNO_3$ u. 8 Teilen n. NH_3 kräftig geschüttelt. Endbeobachtung nach 15 Minuten: Bei unter 6% NaCl ist die Fl. durchsichtig, bis auf grauen Schimmer fast klar, bei über 6% NaCl völlig undurchsichtig, bläulichschwarz. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. **43**. 101—02. 15/12. 1932. Dortmund, Staatl. Auslands-Fleischbeschaustelle.) Groszfeld.

H. C. Lockwood, *Zur Benutzung des Hortvetapparates für die Gefrierpunktsbestimmung von Milch.* Beschreibung einer opt. Vorr. zur scharfen Ablesung des Hg-Standes im Thermometer, prakt. Angaben zur Ausführung des Rührens sowie zur Anwendung der geeigneten Milchmenge. — Zur Milchkonservierung eignet sich besonders eine auf den Gefrierpunkt — 0,55° eingestellte Formalinlsg., die monatelang unverändert blieb u. in Höhe von 1% der Milch zugesetzt wird. Zur Prüfung des Säuregrades der Milch ist Methylrot gut geeignet. (Analyst **57**. 698—703. 1932.) Groszfeld.

B. Rogina, *Quantitative Bestimmung der Citronensäure in der Milch.* Die bekannten Methoden werden krit. betrachtet u. auf Grund der Rk. von Denigès wird eine neue Methode ausgearbeitet. Das bei der Denigès-Rk. erhaltene Salz stellt vermutlich ein komplexes Hg-Salz der Schwefelsäure, Acetondicarbonsäure u. Oxalessigsäure dar. Unter bestimmten Voraussetzungen gibt die Analyse gut übereinstimmende Werte. Zwecks Best. der Citronensäure in der Milch wird ein Verf. zur Entfernung des Eiweißes ausgebildet u. die Säure im Milchserum bestimmt. (Arh. Hemiju Farmaciju, Zagreb **6**. 119—37. Juli 1932.) Mautner.

W. Dorner und **J. Staehli**, *Beiträge zur Frage der Bezahlung der Milch nach Qualität.* IV. *Kann die Reduktaseprobe zur Ermittlung der Qualität der Käsereimilch benützt werden?* (III. vgl. C. **1932**. II. 1853.) Mit Hilfe der Reduktaseprobe waren bei Festsetzung der Grenze der Entfärbungszeit auf 4 oder 5 Stdn. Milchproben mit Keimgeh. über 100000/ccm leicht abzutrennen, weil Proben mit weniger als 50000 Keimen stark vorherrschten. Die Probe zeigt nur schlechte, nicht die beste Milch an. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **46**. 689—97. 1932. Liebefeld-Bern.) Groszfeld.

Elise Rosenbaum, Bern, *Verfahren zur Herstellung von aus Mehl hergestellten Nahrungsmitteln, welche Getreidekeime und aus Kleie extrahierte Nährstoffe enthalten*, dad. gek., daß man Kleie mit einer Fl. behandelt, diese von den Kleierückständen trennt, mit Mehl zu Zwieback verarbeitet, diesen pulverisiert u. mit gemahlenen Getreidekeimen u. Mehl vermischt, u. das erhaltene Mehl zu Nahrungsmitteln verarbeitet. Vgl. Schwz. P. 150 602; C. **1932**. I. 3357. (**Schwz. P. 155 757** vom 16/9. 1931, ausg. 17/10. 1932.) M. F. Müller.

Dragutin Strohal, Jugoslawien, *Nährmittel aus Sojabohnen.* Wohlschmeckende Nährmittel aus Soja erhält man durch Kochen der Bohnen während 10—30 Minuten bei 100°, Entfernen des W. u. darauffolgendes Trocknen. Sie enthalten ca. 35% Proteine u. ca. 22% Öl. (**Jugoslaw. P. 8127** vom 30/4. 1930, ausg. 1/7. 1931.) Schönf.

Rudolf Heiss, Karlsruhe, *Gefrieren von Fleisch* mit Kühlsole, bei dem zur Erhaltung der Fleischfarbe eine *Gasbehandlung* eingeschaltet wird, dad. gek., daß die Begasung mit *CO* oder H_2 durchgeführt wird. (**D. R. P. 566394** Kl. 53c vom 17/10. 1928, ausg. 16/12. 1932.) Schütz.

Aktiebolaget Separator, Stockholm, *Kühlen von Flüssigkeiten.* Zu F. P. 664 184; C. **1929**. II. 2956 ist nachzutragen, daß zwischen dem die Bewegung hervorrufenden Motor u. dem die zu kühlende Fl. enthaltenden Behälter ein elast. Organ eingeschaltet ist. (**Dän. P. 42454** vom 22/11. 1928, ausg. 23/6. 1930. Schwed. Prior. 30/11. 1927.) Drews.

Jan Arent Schönheyder van Deurs, Frederiksberg, *Konservieren von für Nahrungsmittelzwecke verwendeten Fettstoffen* in mehr als 8% Fett enthaltenden Rohstoffen, dad. gek., daß der Säuregrad der die Fettstoffe umgebenden Teile so geändert wird, daß der Wasserstoffionenexponent zwischen 5 u. 1 liegt. — Zur Änderung des Exponenten setzt man einen Stoff zu, der in wss. Lsg. H-Ionen abspaltet. Gegebenenfalls eignen sich auch säurebildende Mikroorganismen. (**Dän. P. 42399** vom 22/12. 1928, ausg. 16/6. 1930.) Drews.

Gustav Fingerling, Leipzig-Möckern, *Haltbarmachen von Futterpflanzen* durch Benetzung des Futters mit verd. *HCl*, dad. gek., daß nach der Benetzung CS_2 auf die Oberfläche des Futters gesprengt wird. (**D. R. P. 565867** Kl. 53g vom 9/2. 1932, ausg. 7/12. 1932.) Schütz.

Hermann Weigmann, Handbuch der praktischen Käserei. 4., neubearb. Aufl. von W. Euglings „Handbuch d. Käserei". Berlin: Parey 1933. (VIII, 422 S.) gr. 8°. Lw. nn. M. 19.20.

Süddeutscher Molkerei- und Käse-Kalender. Ein Taschen-, Aufschreibe- u. Nachschlagebuch f. Molkereifachleute. Hrsg. von **H. Pirner.** Jg. 10. 1933. Kempten: Süddeutsche Molkerei-Zeitg. 1932. (384, VI, 32 S.) kl. 8°. Lw. M. 2.75.

Die tierischen Abfallstoffe Blutmehl, Tierkörpermehl und Waltiermehl in bezug auf ihre Zusammensetzung, Verdaulichkeit und ihren Wert als Futtermittel in der landwirtschaftlichen Nutzviehhaltung. Hrsg. von **Franz Honcamp.** Berlin: Parey 1932. (154 S.) 4°. nn. M. 12.—.

XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

S. C. L. Gerritzen und **M. Kauffman**, *Die Bildung flüchtiger Fettsäuren bei der Aufbewahrung von Roggen- bzw. Weizenfett an der Luft.* Roggen- u. Weizenfett werden in dünner Schicht oxydiert. Dabei steigen R.M.W.-Z. von 0,6 bis zu 16, Kirschner-Zahl von 0,2 bis zu 12. Notwendig für die Umsetzung ist O_2, Lichtabschluß u. Sterilisierung verhindern sie nicht. VZ. u. SZ. steigen beträchtlich, erstere durch intramolekulare Umsetzungen mehr, als der Zunahme der freien Säuren entspricht. (Chem. Weekbl. **29**. 742—45. 17/12. 1932. Leeuwarden.) Groszfeld.

Viktor M. Dabsch, *Chinesische Ölmühlen.* Mandschur. Methoden der Sojaölgewinnung. (Seifensieder-Ztg. **59**. 703—04. 1932.) Schönfeld.

Walther, *Reinheit und Anstrichtechnisches von Perillaöl.* Besprechung an Hand der neuesten Literatur. (Vgl. z. B. Lathrap, C. **1932**. II. 3974.) (Farbe u. Lack **1932**. 583—84. 23/11.) Scheifele.

Scheiber, *Nachschrift zu der Arbeit von Walther: Reinheit und Anstrichtechnisches vom Perillaöl.* Perillaöl besitzt bei niedrigerem Brechungsindex höhere Hexabromidzahl u. größere Trockenfähigkeit als Leinöl, was Vf. dahin erklärt, daß der Geh. des Perillaöls an Linolensäure den des Leinöls übertrifft, durch größeren Geh. an Ölsäure aber teilweise wieder aufgehoben wird. Konjugierte Säuren sind im Perillaöl nicht anzunehmen, da die Jodzahl nach Wijs keinen Gang aufweist. (Farbe u. Lack **1932**. 584. 23/11.) Scheifele.

Felix Fritz, *Zum Leinöltrockenprozeß.* Vf. hat beobachtet, daß beim Durchleiten eines trockenen Luftstromes durch leinölgetränkte Filterpapierschnitzel auch flüssige Bestandteile flüchtig werden. In der Praxis entspricht dieser Beobachtung die Tatsache, daß sich in den Oxydationshäusern der Linoleumfabriken sowie in den Trockenkammern der Wachstuchfabriken die Fensterscheiben mit einer braunen, klebrigen

Schicht überziehen. Es dürfte sich um Oxynsäuren handeln. (Farbe u. Lack **1932**. 597. 30/11.) Scheifele.

A. Montefredine, *Öl aus der Provinz Pescara*. Systemat. Unterss. an Olivenölen der Provinz Pescara ergaben in der Regel sehr geringen Geh. an freier Säure, nur bei 15% aller Proben betrug der Säuregeh. mehr als 4%. Die Jodzahl liegt zwischen 78,75 u. 82,5, der Geh. an fl. Säuren zwischen 85,13 u. 86,37%, an Linolsäure zwischen 2,4 u. 7,3%. Der relativ hohe Geh. an festen Säuren bedingt eine erhöhte D. (0,9169 bis 0,9187) u. erhöhten E. (+2,5—4,0°). (Ann. Chim. applicata **22**. 607—15. Sept. 1932. Pescara.) Grimme.

Toyoki Ono, *Eieröl von Heptranchias Deani*. Frisches Rogenöl von Heptranchias Deani: $D.^{30}$ 0,9220; n_D^{10} = 1,4520; SZ. 6,7; JZ. 144,43; VZ. 171,26; RMZ. 2,9; AZ. 21,08; Unverseifbares 11,66%. Die Zus. der gesätt. Fettsäuren wurde durch fraktionierte Fällung der Mg-Salze aus A. nach Heintz, die der ungesätt. durch Bromierung in Ä. usw. ermittelt. Das fl. Unverseifbare hatte die JZ. 62,6. Die Fettsäuren sind zu 21% gesätt. u. 79% ungesätt. Die gesätt. Fettsäuren enthalten *Isopalmitinsäure* (F. 57—58°) neben kleinen Mengen Stearin- u. Palmitinsäure. Die ungesätt. Säuren bestehen aus 78% Ölsäure, 14% Linolsäure, 6% Klupanodonsäure. 80% der Linolsäure stellen das Isomere dar, das ein in Ä. l. Hexabromid bildet. Das Unverseifbare besteht aus 40% Cholesterin, 5,5% *Octadecylalkohol*, 25% *Selachylalkohol* ($C_{21}H_{32}O_3$) u. 21% eines unbekannten ungesätt. Alkohols der C_{22}-C_{24}-Reihe. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **8**. 70—73. 1932.) Schönfeld.

J. F. S. Straman, *Beiträge zur Kenntnis von Blumenwachsen*. An den Blumenblättern verschiedener Liliaceen wurde u. Mk. ein Wachsüberzug festgestellt, der als äußere Schutzhülle der Epidermis dient. — Die chem. Unters. von 5 Blumenwachsen wurde durchgeführt, die bei der Gewinnung äth. Öle abgeschieden worden waren, die ersten 4 von der Firma Roure-Bertrand Fils zu Grasse, das Hyazinthenwachs von der Fabrik Oranje zu Amsterdam. Der mittels PAe .aus Blüten erhaltene Extrakt wurde nach Verjagen des Lösungsm. mit A. ausgezogen, wobei die sehr harten Wachse zurückblieben, die stark nach den Blumen rochen, aus denen sie stammten. Sie waren unl. in Ä., wl. in w. A. u. enthielten kein Glycerin. — *Veilchenwachs*, grünlich, F. 58°; D. 0,963; VZ. 65,69; SZ. 12,01; EZ. 53,68; JZ. (Winkler) 17,28. Zur quantitativen Unters. wurde der App. von Leys (J. Pharmac. Chim. **1912**. 577) benutzt. Es ergab sich folgende wahrscheinliche Zus.: KW-stoffe 46,95%; höhere Alkohole 10,25%; gesätt. Fettsäuren 34,99%; ungesätt. Fettsäuren 5,80%. Mol.-Gew.-Best. in Campher nach Rast u. Analyse der gereinigten KW-stoffe, F. 65°, weisen auf die wahrscheinliche Ggw. von *Hentriakontan* (I) hin. Die nach der Verseifung mit alkoh. KOH in Ggw. von viel Bzl. in die Ca-Salze übergeführten Fettsäuren wurden nach dem Freimachen aus den Ca-Salzen mit verd. HCl aus A. umkrystallisiert, schmolzen von 72 bis 79° u. enthielten nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. durch Titration wahrscheinlich größtenteils *Cerotinsäure* (II) vermischt mit einer niedereren Fettsäure. Unter den flüchtigen Säuren wurde Essigsäure nachgewiesen. — *Jasminwachs*, aus Jasminum grandiflorum L., braun, F. 60°; D. 0,932; VZ. 60,90; SZ. 5,40; EZ. 55,50; JZ. (Winkler) 40,26. Wahrscheinliche Zus.: KW-stoffe 49,85%; höhere Alkohole 14,35%; gesätt. Fettsäuren 21,31%; ungesätt. Fettsäuren 14,50%. Der isolierte KW-stoff, F. 64°, ist wahrscheinlich I, unter den Fettsäuren, F. 75°, findet sich wahrscheinlich II neben einer niederen Fettsäure. — *Mimosenwachs*, aus Acacia dealbata L., die in Südfrankreich „Mimose" genannt wird, hell beige gefärbt; F. 59°; D. 0,960; VZ. 105,73; SZ. 16,42; EZ. 89,31; JZ. (Winkler) 34,58. Wahrscheinliche Zus.: KW-stoffe 51,90%; höhere Alkohole 23,90%; gesätt. Fettsäuren 14,20%; ungesätt. Fettsäuren 8,00%. Der KW-stoff, F. 62,5°, ist wahrscheinlich I, die Fettsäuren enthalten in einer Fraktion vom F. 60—75° wahrscheinlich hauptsächlich II, in einer Fraktion vom F. 54—58° wahrscheinlich Palmitin- u. Stearinsäure. — *Rosenwachs*, gelblichbraun, F. 57,5°; D. 0,929; VZ. 27,38; SZ. 3,40; EZ. 23,98; JZ. (Winkler) 12,87. Wahrscheinliche Zus.: KW-stoffe 74,20%; höhere Alkohole 11,70% u. Fettsäuren. Der KW-stoff, F. 61°, ist wahrscheinlich I, die Fettsäuren, F. ca. 70°, enthalten wahrscheinlich hauptsächlich II. — *Hyazinthenwachs*, braun, F. 48°; D. 0,956; VZ. 104,86; SZ. 2,20; EZ. 102,66; JZ. (Winkler) 55,76. Wahrscheinliche Zus.: KW-stoffe 25,42%; höhere Alkohole 25,02%; gesätt. Fettsäuren 27,66%; ungesätt. Fettsäuren 19,14%. Der KW-stoff, F. ca. 64°, ist wahrscheinlich I, die Mol.-Gewww. der verschiedenen Fraktionen der Fettsäuren weisen auf die Ggw. von Palmitin- u. Stearinsäure neben wahrscheinlich einer niederen Fettsäure hin. (Pharmac. Weekbl. **64**. 52—69.) Behrle.

J. Davidsohn, *Amtliche Festlegung des Begriffes „Kernseife" und die Verwendung von Harz für Kernseifen.* Bemerkungen zur Verordnung vom 3/10. 1932, die keine Begrenzung in der Verwendung von Harz zu Kernseifen vorsieht. (Seifensieder-Ztg. **59**. 685—86. 1932.) Schönfeld.

A. Beyer, *Über die Konstitution der von Oxychlorfettsäuren abgeleiteten Seifen.* Vf. beschäftigt sich mit den bei der Addition von HOCl an ungesätt. Fettsäuren vor sich gehenden chem. Rkk., insbesondere werden die Vorgänge besprochen, die sich bei der Einw. von Alkali auf die gebildeten Additionsprodd. (Oxychlorstearinsäure aus Ölsäure usw.) abspielen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **10**. 831—37. 915—21. 1932.) Schönfeld.

G. Knigge, *Talldestillat im Fettansatz.* Ein von der „Chem. Industriellen Ges." stammendes Tallöl stellte ein eigentümlich riechendes Öl, SZ. bzw. VZ. 181,9, dar, u. enthielt 33,07% Harzsäure u. 61,68% Fettsäuren. Die Seife (20% Tallöl vom Fettansatz) wies Tallölgeruch auf, die Waschwrkg. war aber befriedigend. Die mit 2‰ Blankit gebleichte Seife war ohne Geruch, ebenso die damit gewaschene Wäsche. (Seifensieder-Ztg. **59**. 782—83. 1932.) Schönfeld.

Paul I. Smith, *Die üblichen Verunreinigungen der Seifenrohmaterialien.* Es werden die bei Verwendung minderwertiger Lauge, Harz usw. sich ergebenden Gefahren für die Seifenqualität erörtert. (Soap **8**. Nr. 10. 29—30. 57. 1932.) Schönf.

Rulon D. Lewis, *Ölbestimmung in amerikanischen Wallnüssen (Pecans). Eine neue Schwefelsäureschüttelmethode.* 4 g gemahlene Nüsse werden in einem sogenannten „ 6"-cream-test"-Kölbchen nach Babcock (Inhalt 45 ccm) mit 35 ccm verd. H_2SO_4 (1 oder 1,5) 15 Min. bei 65° stehen gelassen u. dann 5 Min. geschleudert. Nach Auffüllen mit verd. H_2SO_4 wird nochmals 10 Min. auf 55° erwärmt u. die Ölschicht abgelesen. Das so isolierte Öl hatte die JZ. 103,83, $n_D = 1{,}4670$ u. war farblos. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 296—97. 1932. Shreveport, Bur. of Chem. and Soils.) Schönfeld.

B. P. Caldwell, *Potentiometrische Bestimmung der Säurezahl von Leinöl und seiner freien Fettsäuren. Vergleich der Resultate in verschiedenen Lösungsmitteln mit Indicatoren und potentiometrischen Methoden.* Die Werte der SZ. von rohem u. mit Siccativ gekochtem Leinöl durch potentiometr. Titration werden angegeben, so gut als die potentiometr. Best. die Endpunkte von Stearin-, Öl- u. Leinölsäure u. der gemischten Fettsäuren von Leinöl anzugeben gestattet. 95%ig. A., Amyl- u. Butylalkohol u. eine Mischung gleicher Volumina Bzl. u. A. werden als Lösungsm. benützt, vorzugsweise das letztere Gemisch. Die Chinhydronelektrode ist der H-Elektrode überlegen. Vergleich der Endpunkte u. der SZ. mit den bei Phenolphthalein erhaltenen Werten. Die Ergebnisse gestatten die Aufstellung der Säuren nach ihrer Stärke. Es folgen Stearin-, Ölsäure, gemischte Fettsäuren, Leinölsäure. Tabellen, Schaubilder, Literatur. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 52—56. 1932. Brooklyn.) König.

Baldo Baldi, *Schnelle Bestimmung der Säurezahl von Olivenöl.* Zur Titration benutzt man eine Lsg. von 14,84 g NaOH in 1 l, von der bei Einwaage von 10 g Öl 1 ccm = 1% Ölsäure ist. (Boll. chim. farmac. **71**. 807. 30/10. 1932.) Grimme.

Victor Boulez, *Analyse von Oleinen und Stearinen. Einfache und rasche Methode zur Analyse von Handelsolein und -stearin, insbesondere in bezug auf ihren Gehalt an Oxysäuren und die Bestimmung der Acetylzahl von Ricinusölen. Anwendung auf Degras.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. ind. [4] **1** [1907]. 117.) Es wird zunächst die SZ. u. VZ. des Oleins bzw. Stearins bestimmt. 5 g Substanz werden mit der dreifachen Gewichtsmenge gewogenen Xylols, 15 g Acetanhydrid u. 1,5—2 g geschmolzenem Na-Acetat 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen 40—50 g W. zugesetzt u. $^1/_2$ Stde. auf dem W.-Bade erwärmt, die Xylollsg. ausgewaschen u. getrocknet. Einige g Xylollsg. werden gewogen, A. zugesetzt, schwach erwärmt u. titriert. Nach Zusatz überschüssiger Lauge u. Verseifung wird zurücktitriert. In einem Olein wurden 30,96%, in Stearin 26,56% Oxysäuren (als Oxystearinsäuren) gefunden. Die Methode eignet sich auch zur Best. der Oxysäuren in Degras u. Moellon u. in Ricinusöl. In medizin. Ricinusöl wurde ein Ricinolsäuregeh. von 89,98% entsprechend 93,77% Triricinolein gefunden. (Bull. Matières grasses Inst. colonial Marseille **16**. 298—300. 1932.) Schönfeld.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Wecker**, Heilbronn a. N. und **Robert Held**, Wiesdorf), *Verfahren zur Veresterung höherer Fettsäuren*, die gesätt. oder ungesätt. sind oder Oxygruppen enthalten, oder solche enthaltender Gemische mit zwei- oder dreiwertigen Alkoholen bzw. deren Halbestern

oder mit Oxygruppen enthaltenden Fettsäuren oder deren Estern bzw. *Umesterung* von Estern der genannten Carbonsäuren mit den genannten Hydroxylgruppen enthaltenden Verbb., 1. dad. gek., daß man das Gemisch der Carbonsäuren u. der genannten Alkohole oder ihrer Derivv. bzw. die umzuesternden Gemische in kontinuierlichem Durchfluß von mehr als 1 cm u. nicht mehr als 20 cm bei n. oder vermindertem Druck in der Weise durch einen oder mehrere beheizte u. hintereinander angeordnete Rk.-Räume fließen läßt, daß das Gut eine zusammenhängende oder in nur wenig horizontale Teile zerteilte Oberfläche aufweist u. daß bei Anwendung mehrwertiger Alkohole die einzelnen Phasen der Veresterung durch Verwendung von abgeteilten Rk.-Räumen oder durch Einw. bestimmter, die Veresterung durch W.-Abspaltung begünstigender Katalysatoren oder durch Anwendung besonderer Arbeitsbedingungen, z. B. Temp. oder Druck, zeitlich u. räumlich nacheinander erfolgen, 2. dad. gek., daß man die Schichthöhe oder die Durchflußgeschwindigkeit des zu behandelnden Gutes bzw. die Durchflußstrecke oder den Durchflußquerschnitt der App. in den einzelnen Rk.-Räumen derartig verschieden gestaltet, daß die in den einzelnen Räumen beabsichtigten Vorgänge möglichst begünstigt werden, 3. dad. gek., daß man in den verschiedenen räumlich aufeinander folgenden Phasen der Veresterung verschiedene Katalysatoren verwendet, 4. dad. gek., daß man die Säuren u. Alkohole, soweit sie nicht ineinander l. sind, vor der Rk. miteinander emulgiert. — 3 Beispiele u. 3 Figuren erläutern die Verff. im einzelnen. (**D. R. P. 563 626** Kl. 12 o vom 28/12. 1930, ausg. 17/11. 1932.) Donat.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von stickstoffhaltigen Abkömmlingen höherer Fettsäuren.* Hierzu vgl. F. P. 687865; C. **1931**. I. 157. Nachzutragen ist, daß man statt mit NH_3 in CH_3OH auch mit NH_3 in Aceton umsetzen kann. (**Schwz. PP. 156 013, 156 014** vom 6/1. 1930, ausg. 16/9. 1932. D. Prior. 14/1. 1929. **Zuss. zu Schwz. P. 151 959; C. 1932. II. 4432.**) Altpeter.

Oscar Textor, Shaker Heights, und **Bert O. Crites**, Cleveland, Ohio, *Festes Reinigungsmittel* für Gegenstände aus Stein, Marmor, Porzellan, Emaille u. dgl., bestehend aus 9% H_2SO_4 (66° Bé), 3% Diatomeenerde u. 88% Na_2SO_4. Die Mengen können etwas nach oben oder unten verändert werden. An Stelle von Diatomeenerde können auch andere aufsaugfähige Stoffe, z. B. Fullererde oder Lava, verwendet werden. (**A. P. 1 888 334** vom 15/12. 1928, ausg. 22/11. 1932.) M. F. Müller.

Hiram Liggett Gray, Larchmont, N. Y., *Reinigungsmittel* für Mörtelputzflächen, Ziegel, Marmor, Terrazzo u. ähnliches, bestehend aus 53 Teilen Lavapulver, 27 Teilen Speckstein pulver, 16 Teilen Na_3PO_4 u. 4 Teilen Na_2CO_3. Das Gemisch wird mit W. angerührt. (**A. P. 1 881 506** vom 3/1. 1929, ausg. 11/10. 1932.) M. F. Müller.

James B. Mc Comb, Scarsdale, N. Y., *Deckenreinigungsmittel*, bestehend aus 24 Teilen grob granulierter weißer Seife, 4 Teilen granuliertem Borax, 2 Teilen krystallisierter Na_3PO_4, 1 Teil krystallisierter Na_2CO_3, etwas Ultramarinblau u. Cedernholzöl. Das Prod. dient auch als Teppichreinigungsmittel. Zur Verwendung wird das Prod. in h. W. gel. u. mit einem Schwamm aufgetragen. (**A. P. 1 837 976** vom 24/7. 1928, ausg. 22/12. 1931.) M. F. Müller.

Viktoria Henkel, München, *Mittel zum Reinigen von gestrichenen oder polierten Gegenständen*, bestehend ausschließlich aus einem Gemisch von Kleesalz u. Soda, z. B. im Verhältnis 2 : 3. (**D. R. P. 566 536** Kl. 22g vom 18/2. 1931, ausg. 17/12. 1932.) M. F. Müller.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

W. Fehre, *Wasserenthärtung mit Oxalsäure in Bleichereien, die mit Peroxyden arbeiten.* Für kleinere, mit Peroxyden arbeitende Bleichereien wird die Wasserenthärtung mit einem Gemisch von kryst. Oxalsäure u. einem Alkalioxalat (neutral oder sauer) empfohlen. Kalk u. Magnesia werden in der Kälte in 9—12 Stunden ausgefällt. Die Bicarbonate werden durch die Oxalsäure gefällt, während die permanente Härte nicht entfernt werden kann. (Arh. Hemiju Farmaciju, Zagreb **6**. 165 bis 168. 1932.) Mautner.

H.-A. Turner, *Neuzeitliche Bestrebungen bei der Baumwollbleiche.* Die rohe Baumwolle enthält als Verunreinigungen Wachse, Gummiarten, Farbstoffe, Stärke u. abgebaute Cellulosen. Die Bleiche kann diese Verunreinigungen vollkommen entfernen u. so, wenn auch unter Verlust an Cellulosesubstanz, ein dauerhaftes Weiß erzeugen

oder aber die Verunreinigungen nur weiß bleichen. Die Hypochloritbleiche ist an sich gut u. wirtschaftlich, aber bei vollständigem Abkochen der Baumwolle bekommt diese harten Griff, während ungenügend gekochtes Material zur Bldg. schwer auswaschbarer Chloramine führt. Bei Verwendung von H_2O_2 verschwinden diese Nachteile. Das Verf. nach Mohr mit abwechselnder Einw. von Hypochlorit u. alkal. Peroxyd hat sich nicht bewährt. Um die Berührung zwischen H_2O_2 u. Metall zu vermeiden, macht man die Bleichbarken aus Zement. Die nötige Entschlichtung geschieht mit künstlich hergestellten Fermenten. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts **36**. 472—73. Dez. 1932.) Friedemann.

—, *Bleichen von Strohgeflecht.* Einweichen, Behandeln mit einem durch $Na_2H_2P_2O_7$ alkal. gemachten H_2O_2-Bad, dann mit Blankit u. schließlich mit $C_2O_3H_2$, $KHCO_3$ u. $NaHSO_3$ wird empfohlen. Bei Pandansplits wird das Chlorophyll durch eine schwach saure Aktivinlsg. zerstört. Panamageflechte werden auf dem Rasen gebleicht u. mit konz. alkal. Peroxydbädern behandelt. Hanfgeflechte können durch Blankitbäder mittelmäßig gebleicht werden, feinere Sorten nach dem oben beschriebenen Verf. (Dtsch. Färber-Ztg. **68**. 610. 4/12. 1932.) Süvern.

Ernst Tänzer, *Karakulwolle.* Angaben über Haarlänge, Haarfeinheit u. mechan. Eigg. Literatur. (Melliands Textilber. **13**. 573—76. Nov. 1932. Halle a. S.) Süvern.

Vincenz Frank, *Herstellung von Wollhüten.* Einzelheiten über die Walke u. Schilderung des Carbonisierens der Fache. (Melliands Textilber. **13**. 585—86. Nov. 1932.) Süvern.

O. Routala und **O. Kuula**, *Eine neue Holzimprägnierungsmethode.* Das Holz wurde mit Furfurol bzw. Formaldehyd u. Phenol imprägniert u. nachher unter Druck mit Ammoniakgas 1—2 Stdn. erhitzt. Es entstehen im Innern des Holzes harzähnliche Kondensationsprodd., welche das Eindringen des W. in Holz verhindern. Die in 2 Stdn. eingedrungene Wassermenge wird z. B. von 34,4% auf 0,8% gesenkt. Die von Bakterien u. Pilzen geforderte optimale Wassermenge wird also nicht erreicht. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **5**. 107—112. 15/10. 1932. Helsinki, Techn. Hochschule.) Routala.

James König und **Hans Mengele**, *Zur Holzkonservierung mit Silicofluoriden.* (Vgl. Wolmann u. Pflug, C. **1931**. II. 2246; Abel, C. **1932**. I. 1853.) Die Unters. von Kiefer- u. Fichtehölzern, die mit einem Gemisch von Hg — u. Zn-Silicofluoriden (Hydrarsil) imprägniert sind, zeigt, daß fast durchweg 70—80% des aufgenommenen Zn u. ca. 90% des aufgenommenen Hg als fixiert zu betrachten sind. Hölzer, die mit $HgCl_2$ u. solche, die mit Hydrarsil imprägniert sind, enthalten annähernd die gleichen Mengen auslaugbaren Hg. Die Frage der Auslaugbarkeit kann restlos nur durch die Praxis beantwortet werden. (Angew. Chem. **45**. 280—81. 1932. Wiesbaden-Biebrich, Chem. Werke vorm. H. & E. Albert.) R. K. Müller.

Ch. Groud, *Papierindustrie und Landwirtschaft.* Hinweis auf das in Amerika erfundene „*Mulch-Papier*" u. seine Bedeutung. (Papeterie **54**. 1173—74. 10/11. 1932.) Friedemann.

Heinrich Pincass, *Benzylcellulose.* Übersicht an Hand der neueren Literatur. (Kunststoffe **22**. 246—47. Nov. 1932.) H. Schmidt.

Michizo Sendo, *Der Einfluß der Zusammensetzung der Mischsäure auf die Eigenschaften der Nitrocellulose.* Baumwolle wird bei 20° mit 120 Teilen Mischsäure nitriert, deren Gewichtsverhältnis $H_2SO_4/HNO_3 = R$ zwischen 0 u. 16 u. deren W.-Geh. zwischen 0 u. 25% variiert wird. Aus zahlreichen Diagrammen der Hauptarbeit geht hervor, daß die Haupteigg. der *Nitrocellulose* fast allein vom N-Geh. abhängen. Mit abnehmendem W.-Geh. der Mischsäure nimmt der N-Geh. des Nitrierungsprod. zu; für $R = 0{,}25$—3,0 u. bei einem W.-Geh. von 8—9% werden 13,5% N aufgenommen. Aber auch mit wasserreichem Säuregemisch können hohe Nitrierungsstufen erreicht werden, wenn R größer als 3 ist. Bei sehr kleinem R genügt die H_2SO_4-Menge nicht mehr zur Dehydrierung der HNO_3; es werden nur niedrig nitrierte Prodd. gebildet; wenn der W.-Geh. in der Flotte eine gewisse Größe erreicht, tritt in diesen Fällen Gelatinierung der Faseroberfläche ein, die Diffusion der HNO_3 wird erschwert u. der N-Geh. der Nitrocellulose sinkt weiter. — Obgleich die Löslichkeit der Nitrocellulose in Ä.-A. von der Zus. der Nitriersäure abhängt, zeigt sich doch bei einem R zwischen 0,5—5 Übereinstimmung zwischen Löslichkeit u. N-Geh. Um mehr als 90%ig. Löslichkeit zu erreichen, kann bei $R = 0{,}5$—2,5 der W.-Geh. in weiten Grenzen schwanken. Bei $R = 2$—4 kann er zwischen 15,5—19,5% schwanken. Der N-Geh. dieser l. Nitrocellulosen liegt zwischen 10—12,8%. — Der N-Geh. von in Aceton unl. Nitrocellulose

hängt von der Gleichmäßigkeit des Nitrierungsgrades ab. Der maximale N-Geh. von unl. Nitrocellulose ist 5—7%. Wenn $R > 5$ u. wenn der W.-Geh. sehr niedrig ist, können sogar hochnitrierte Cellulosen infolge ungleichmäßiger Nitrierung viel unl. Substanz enthalten. — Die Stabilität der Nitrocellulosen ist schlecht, wenn $R < 0{,}125$ oder > 10 ist, die stabilsten lassen sich mit R zwischen 0,5—2 darstellen. — Da der N-Geh. in enger Beziehung zur Viscosität steht, ist sowohl W.-Geh., wie R der Mischsäure von Einfluß auf letztere. Mit R abnehmend bis 0,5 nimmt auch die Viscosität ab. — Nitrocellulose mit hoher gelatinierender Eig. für *Centralit* hat einen N-Geh. zwischen 11,4 u. 12,2% u. wird mit Mischsäure von $R = 1$—3,5 u. 16—17% W. dargestellt. — Der Koagulationswert von Aceton-Nitrocelluloselsgg. nimmt bei konst. R mit steigendem W.-Geh. der Mischsäure zu. Bei konst. W.-Geh. erreicht er bei $R = 2{,}5$ ein Minimum. Im allgemeinen scheint der Koagulierungswert für l. Nitrocellulose mit abnehmendem N-Geh. zuzunehmen. (Cellulose Ind. **8**. 35—36. Okt. 1932.) Dzi.

Sin-itirô Iwasaki, *Über den Spinnometer und seine Anwendung.* I. Beschreibung eines App. zur Messung der Spinnfähigkeit beim Naßspinnen. Als Maß der Spinnfähigkeit λ dient das Verhältnis V/v (v = Ausflußgeschwindigkeit der Spinnlsg. aus einer Düse in das Spinnbad, V = größtmögliche Umfangsgeschwindigkeit, mit der der Faden auf die Bobine ohne Zerreißen aufgewickelt wird). Das Verhältnis V'/V (V' = aktuelle Aufwicklungsgeschwindigkeit) wird als Streckmodul oder Streckverhältnis μ bezeichnet u. gibt an, bis zu welchem Grade der möglichen Dehnbarkeit das Koagulum beim Spinnen gestreckt war. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **18**. 37—42. 1932.) Krüger.

Sin-itirô Iwasaki, *Über den Spinnometer und seine Anwendung.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Änderung der Spinnfähigkeit λ von *Viscose* mit der Reifungsdauer t wird für Fällbäder verschiedener Zus. bei verschiedenen relativen Badstrecken L/v (L = totale Wrkg.-Länge des Bades) untersucht. Für ein H_2SO_4-$ZnSO_4$-$MgSO_4$-Glucose-Spinnbad geht die $\lambda - t$-Kurve durch ein flaches Maximum, wobei die spinnfähigste Periode etwas nach dem Viscositätsminimum erreicht wird. Für ein H_2SO_4-$ZnSO_4$-$MgSO_4$-Bad ist das Maximum steiler; Ggw. von Glucose erhöht λ nicht immer. Steile $\lambda - t$-Kurven bei einem $ZnSO_4$-H_2SO_4-Bad; kleinere λ-Werte u. eine flachere $\lambda - t$-Kurve bei einem 10%ig. H_2SO_4-Bad ohne Zusatz. Die Zugfestigkeit der Seiden nimmt mit wachsendem μ zu, erreicht meist bei $\mu = 60$—70% ein Maximum u. fällt bei viel größeren μ-Werten wieder ab. Die Dehnbarkeit ändert sich bei kleineren μ-Werten wenig, nimmt aber bei größerem μ schnell ab. Bei größerem μ gesponnene Seide ist im allgemeinen ungleich. Die Best. der $\lambda - t$-Kurve wird zur Betriebskontrolle vorgeschlagen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **18**. 43—50. 1932.) Krüger.

S. Iwasaki und **E. Sugino**, *Untersuchungen über Viscose.* XLII. *Der Spinnometer und seine Anwendung.* III. (XLI. vgl. C. **1932**. II. 314.) Der Einfluß einer Alterung der Alkalicellulose in Luft oder in H_2-Atm. auf die Spinnfähigkeits-Reifungsdauerkurve wird für folgende Fällbäder untersucht: 1. 10%ig. H_2SO_4; 2. 10%ig. H_2SO_4-$ZnSO_4$-Lsg.; 3. 10%ig. H_2SO_4-$ZnSO_4$-$MgSO_4$-Glucoselsg. Alterung in Luft erhöht oder egalisiert bei geeigneter Badzus. die Kurve merklich. Bei Alterung in H_2-Atm. ist der Effekt im allgemeinen gering, für BaO 3) geht jedoch die Kurve durch ein hohes Maximum. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 206 B—208 B. 1932. Inst. of Phys. and Chem. Res.) Krüger.

Sin-itiro Iwasaki und **Eiji Sugino**, *Untersuchungen über Viscose von* **G. Kita** *und Mitarbeitern.* XXXXIII. Mitt. *Über die Viscosität der Viscose.* (XXXXII. vgl. vorst. Ref.) Gemische von Baumwollpapier, Glucose, Biosan nach Hess u. Friese bzw. „Hydrocellulose" werden alkalisiert, xanthogeniert, in wss. NaOH gel. u. die Veränderung der Viscosität der Viscosen während der Reifung nach der Kugelfallmethode bestimmt. Mit steigendem Geh. an Glucose nimmt die Viscosität erst ab, dann zu; bei hohem Geh. an Glucose oder Biosan wird die Xanthogenierung u. die Auflösung der Viscose unvollkommen. Bei biosanhaltigen Proben kann die Viscosität durch die Gleichung: $\log x = 0{,}05\, y - 2{,}06$ (x = Biosangeh. in %; y = Fallzeit in Sek.) wiedergegeben werden. Die nach der Formel von Duclaux: $\log \eta_{rel.} = [K_1 c\,(100 - x) + K_2 c\, x]/100$ (c = Konz. der gesamten Cellulosematerialien; x = Geh. der Abbauprodd. in %) berechneten Werte stimmen bei Biosan nicht, bei „Hydrocellulose" gut mit den gefundenen überein. Der Einfluß eines Zusatzes von Sulfit u. Thiosulfat auf die Viscosität der Viscose wird untersucht. Mit steigendem Zusatz an Sulfit geht die Viscosität durch ein Minimum. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 244—47 B. Juni 1932. Inst. of Physical and Chem. Res.) Krüger.

Tadashi Nakashima, *Einfluß der Cellulosekonzentration und Alkalicellulosealterung auf die Viscosität der Viscoselösung* (XLIV. Mitt. *über die Viscoseuntersuchungen* von **G. Kita** und Mitarbeitern.) (XLIII. vgl. Iwasaki, vorst. Ref.) Für die Beziehung zwischen der Fallzeit t (Kugelfallviscosimeter) u. der Konz. C von *Viscose*lsgg. gilt die Gleichung: $\log t - \log t_0 = K_c \cdot C$. Die unter Nichtberücksichtigung der geringen Abhängigkeit des t_0-Wertes von der Reifungsdauer D durch ein Minimum; es gilt eine Gleichung: $K_c = a + b\,(D - d)$ (a, b, d = Konstante). Zwischen $\log \eta$ u. der Alterungsdauer A der Alkalicellulose besteht die Beziehung: $\eta \cdot A^n = K_A$ ($n = 1{,}55$; K_A = „Viscositätsalterungskonstante"). Die Veränderung von K_A mit der Reifungsdauer wird durch die Gleichung: $K_A = p + q\,(D - d)$ (p u. q = Konstante) wiedergegeben. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 355 B—58 B. Aug. 1932. Kioto, Inst. of Physical and Chem. Res.) Krüger.

Sin-itiro Iwasaki und **Eiji Sugino**, *Über die Strukturviscosität der Viscose.* (XLV. Mitt. *über die Untersuchung der Viscose* von **G. Kita** und Mitarbeitern.) (XLIV. vgl. Nakashima, vorst. Ref.) Die Beziehung zwischen der Ausflußgeschwindigkeit v der *Viscose*lsg. durch eine Pt-Düse von 0,1 mm Durchmesser bei 13° u. dem Druck p (5—130 cm Hg) kann mit Ausnahme extrem kleiner Werte von p u. v durch die Gleichung: $v = k \cdot p^n$ ($n > 1$) wiedergegeben werden; n nimmt mit wachsender Alterungsdauer der Alkalicellulose ab, ist bei Alterung in Luft kleiner als bei Alterung in H_2 u. geht mit fortschreitender Reife der Viscose durch ein Maximum, das mit dem Maximum der Spinnfähigkeit u. der Periode leichterer Gewinnung guter Seide zusammenfällt. — Unters. der Strukturviscosität im Kugelfallviscosimeter mit Kugeln von verschiedenem Durchmesser (1 : 2) ergab fast gleiche Viscositätswerte. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 358 B—60 B. Aug. 1932.) Krüger.

M. Coyaud, *Studie über die dynamischen Eigenschaften von Viscoseseidefäden.* Unterss. über Fadenlängung durch bestimmten Zug bei bestimmten Zeiten, über vollkommene Elastizität u. den Einfluß des Netzens führen zu dem Schluß, daß zur Vermeidung von Fehlern die Arbeitsspannung auf ein Mindestmaß zu beschränken ist, vollkommen gleichmäßig gehalten werden muß, es nicht angezeigt ist, in zu feuchter Luft zu arbeiten u. der Feuchtigkeitsgeh. konstant zu halten ist. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **7**. 881—91. Sept. 1932.) Süvern.

Heinrich Pincass, *Künstliches Roßhaar aus Viscose.* Versponnen wird eine Viscose mit 8,5 bis höchstens 9 Hottenrothgraden, als Fällbad dient $(NH_4)_2SO_4$ u. H_2SO_4, eine Vorr., bei der der Faden in einem Topf lose aufgesammelt wird, ist beschrieben. Ist die Austrittsgeschwindigkeit höher als die Abzugsgeschwindigkeit, so ist das Roßhaar matt, bei umgekehrtem Verhältnis glänzend. Getrocknet wird unter Spannung auf ruhenden Haspeln oder sich drehenden großen Trommeln bei 60—65°. Durch Breitwalzen des Roßhaars erhaltene Bändchen sind steif u. elast., aus Schlitzdüsen gesponnene Bändchen dagegen weich u. unelast. (Melliands Textilber. **13**. 632—33. Dez. 1932.) Süvern.

A.-J. Hall, *Versuche über Wirkwaren aus gebleichter Baumwolle. Einfaches Verfahren zur Bestimmung der Veränderung.* Bei der Bleiche von Baumwolle für Wirkwaren soll die Baumwolle so wenig wie möglich abgebaut werden. Vf. empfiehlt als sicheres Zeichen für etwaigen Abbau die Messung der Viscosität in Kupferoxydammoniak. Die Lsg. soll im l 15 g Cu, 240 g NH_3 u. nicht mehr als 0,5 g HNO_2 enthalten. Dies HNO_2 ist durch Oxydation als $NH_4 \cdot NO_2$ in der Lsg. enthalten. u. unerwünscht. (Rev. gén. Matières colorantes-Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts **36**. 474—76. Dez. 1932.) Friedemann.

E. Berl und **W. Kunze**, *Ein Halbmikroverfahren zur Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten.* Es wird eine Halbmikromethode zur Stabilitätsprüfung von Cellulosenitraten beschrieben, die eine Abänderung der Methode nach Will (Z. angew. Chem. **14** [1901]. 743) darstellt. Das zu untersuchende Material wird auf konstante Temp. erhitzt. Die in der Zeiteinheit entstehenden Stickoxyde werden mittels einer Kupferspirale reduziert u. in Gestalt von N_2 gemessen. Das Zersetzungsgefäß befindet sich in einem elektr. beheizten Kupferblock, der eine sehr gleichmäßige Erwärmung gewährleistet u. gegen Explosionen schützt. Es werden einige typ. Beispiele gegeben. (Angew. Chem. **45**. 669—70. 22/10. 1932. Darmstadt, Chem.-techn. Inst.) Winnacker.

Ettore Viviani, *Der Titer von Kunstfasern.* Die Verff. u. Einrichtungen des Vf. (vgl. C. **1931**. II. 2086. 2534) werden kurz beschrieben u. ihre Brauchbarkeit wird

an aufgezeichneten Kurven dargetan. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **7**. 873—81. Sept. 1932.) Süvern.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Textilhilfsmittel.* Man läßt Halogenfettsäureester, die eine aliphat. oder cycloaliphat. Kette mit mindestens 5 C-Atomen enthalten, auf Sulfite einwirken. — Man läßt z. B. *Chloressigsäureoctadecylamid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{18}H_{37}$, auf Na_2SO_3 in 30%ig. wss. A. bei 80° 4 Stdn. einwirken, wobei die Verb. $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{18}H_{37}$ entsteht. — Auch *α-Bromlaurinsäureäthylanilid*, *α-Brompalmitinsäureamid* oder das *Chloressigsäuredodecyl-* u. *-tetradecylamidgemisch* lassen sich so umsetzen. (**F. P. 735 647** vom 21/4. 1932, ausg. 12/11. 1932. D. Prior. 25/4. 1931. **E. P. 382 718** vom 28/9. 1931, ausg. 24/11. 1932.) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Fritz Günther** und **Joseph Nüsslein**, Ludwigshafen a. Rh., *Behandeln von Geweben.* Die Gewebe werden einer Behandlung in einem Bad, das Seife, eine Naphthalinsulfonsäure, die Alkylgruppen mit mindestens 3 C-Atomen trägt u. gute Netzwrkg. hat, u. Sulfitcelluloseablauge enthält, unterzogen. (**Can. P. 293 794** vom 31/5. 1926, ausg. 8/10. 1929.) Eben.

Charles Guyot, Frankreich, *Behandlung von tierischen, pflanzlichen oder künstlichen roßhaarähnlichen Fasern*, darin bestehend, daß die Fasern in Celluloselsgg. getaucht oder verteilt werden, wodurch das Kräuselungsvermögen u. die Glätte erhöht werden. Die Fasermasse wird in Metallformen auf Kissen, Tischtücher u. dgl. verarbeitet. (**F. P. 732 281** vom 2/5. 1931, ausg. 15/9. 1932.) Engeroff.

Georg Gottlieb, Alt-Erlaa b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von Roßhaar-* (*Krollhaar-*) *oder Pflanzenfasermatten.* Um ein elast. Zusammenhalten der Haare oder Fasern zu gewährleisten, wird die freie Oberfläche der auf einer Juteunterlage befestigten Haarschicht o. dgl. mit einer Gummi-, Lack- oder Harzlsg. versehen oder die Haarschicht wird mit der Lsg. durchgehend imprägniert. Man kann das Zusammenhalten auch durch Auflage einer Platte aus elast. Material, imprägniertem Gewebe o. dgl. bewirken. Die Juteunterlage kann fortgelassen werden, wenn man das elast. Bindemittel beiderseits auf die Haarschicht aufbringt. Nach dem Aufbringen des Bindemittels wird dieses vulkanisiert, falls man nicht eine selbstvulkanisierende Bindemittellsg. benutzt. Bei durchgehender Imprägnierung kann man die in die gewünschte Gebrauchsform gebrachten Matten noch auf einer oder beiden Seiten mit einem die Zwischenräume zwischen den Fasern offen haltenden elast. Nitrolack, Gummilack o. dgl. versehen; auch kann der Imprägnierfl. ein Farbstoff zugesetzt werden. (**Oe. P. 124 536** vom 17/5. 1930, ausg. 25/9. 1931 u. **Oe. P. 127 861** [Zus.-Pat.] vom 8/5. 1931, ausg. 25/4. 1932.) Beiersdorf.

Frédérik Wernersson, Dänemark, *Gekräuselte Fasermasse* für Füllmaterial, Isolierungen, Teppichunterlagen, Bürsten. Tier. oder pflanzliche Fasern, Wolle, Cellulosefasern, Metallspäne, Heu, Hanf werden event. mit Leim oder einem Lack u. danach mit Keratin oder einer keratinhaltigen Lsg. (aus Schlachthausabfällen) überzogen, darauf zerfasert u. mit Kautschuk (als Lsg.) überzogen, geformt u. vulkanisiert. Die Formelastizität der Faser ist erhöht. (**F. P. 735 604** vom 20/4. 1932, ausg. 12/11. 1932. Dän. Prior. 20/4. 1931.) Pankow.

Edgar Mörath, Darmstadt, *Verfahren zur Verringerung der Quellfähigkeit von Holz*, dad. gek., daß das Holz in der Wärme mit einem Gemisch hochmolekularer Säuren u. Alkohole der aliphat. Reihe oder mit dieses überwiegend enthaltenden Gemischen behandelt wird. Beispiele: Verseiftes Montanwachs u. Erdharz oder mit Alkali gewonnene Auszüge aus bituminösen Stoffen, Holz, Wollfett usw. Die so behandelten Hölzer zeigen auch erhöhte Isolationsfähigkeit. (**D. R. P. 556 484** Kl. 38h vom 21/11. 1930, ausg. 19/12. 1932.) Gräger.

Harold Baker, Birmingham, England, *Holzkonservierungsmittel.* Das Holz wird mit einer Ferro- oder Ferricyanidsalzlsg., zweckmäßig Lsgg. der Ca-Verbb. oder ihrer Derivv. oder Gemischen, die diese Verbb. liefern, getränkt. Durch eine Nachbehandlung mit l. Cu-Salzen, z. B. Cu-Sulfatlsg., wird ein unl. Nd. von Turnbulls Blau oder Preußisch Blau auf der Faser erzeugt. Die Behandlung kann auch so erfolgen, daß zuerst mit einer Ferrocyanidlsg. u. dann mit l. Mn-Salzen mit nachfolgender Oxydation gearbeitet wird. Zweckmäßig kann auch die Bldg. der unl. Ferro- oder Ferricyanidverbb. durch Oxydation mit Cl_2, Manganaten oder Permanganaten erfolgen. (**E. P. 364 387** vom 13/2. 1931, ausg. 28/1. 1932. **Zus. zu E. P. 352 650; C. 1932. I. 1860**) Eben.

Anaconda Copper Mining Co., übert. von: **Henry Cook Gardiner**, Anaconda, Montana, V. St. A., *Holzkonservierungsmittel.* Das Mittel enthält als Hauptbestandteil As_2O_3, aus As-haltigen Erzen stammend. Daneben enthält es wasserlösliche Schwermetallsalze, Alkali- oder Erdalkalisalze, sowie Oxyde. Z. B. enthält es 75,2% As_2O_3, 2,2% $CuSO_4$, 3,1% SiO_2, 3,3% Pb-Arseniat, 2,6% Fe_2O_3, 1,4% Al_2O_3, 3,2% CaO, 2,4% andere Pb-Verbb., sowie andere Metalloxyde, S u. Sb_2O_3 in Mengen unter 1%. Die Mischung wird mit 15—50% W. zu einer Paste verarbeitet. (**A. P. 1 859 203** vom 12/1. 1929, ausg. 17/5. 1932.) Eben.

Leo P. Curtin, Cranbury, New Jersey, V. St. A., *Holzimprägnierung.* Bei der Imprägnierung von Holz, besonders von Eisenbahnschwellen in einem 2-stufigen Verf., dessen eine Stufe aus der Imprägnierung mit einer reichlich Asphalt enthaltenden Petroleumfraktion u. dessen andere Stufe aus einer Behandlung mit wss. Zn-Metaarsenitlsg. besteht, wird die schädliche Emulsionsbldg. dadurch verhindert, daß dem Mineralöl 1—5 Vol.-% eines unter 300° sd. Urteers zugemischt werden. (**A. P. 1 855 666** vom 12/4. 1930, ausg. 26/4. 1932.) Eben.

Hercules-Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Leavitt N. Bent**, Holly Oak, *Gewinnung von Harz aus den Harzseifen der Papierfabrikation* durch Einleiten von CO_2. Das Harz fällt dabei aus. (**A. P. 1 888 581** vom 25/5. 1927, ausg. 22/11. 1932.) M. F. Müller.

National Paper Process Co., Inc., New York, *Verfahren zur Verringerung der Durchscheinbarkeit und zur Erhöhung der Helligkeit von Druckpapier*, dad. gek., daß das Papier mit einem feinen Raster in einer die Farbe des Papiers reinweiß belassenden oder zu reinweiß ergänzenden Farbe bedruckt wird. (**D. R. P. 565 771** Kl. 55f vom 21/8. 1929, ausg. 5/12. 1932.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung wasser- und reibechter Meliereffekte in Papier, Pappen, plastischen Massen, Fußbodenbelagsstoffen und dergleichen*, dad. gek., daß man durch Einrühren in organ. Lösungsmm. gel., gegebenenfalls gefärbter Cellulosederivv., wie beispielsweise Celluloseester oder Celluloseäther, in geeignete Fällungsfll. gallertartige Massen, z. B. Fäden, herstellt u. diese, zweckmäßig im ungetrockneten Zustand, den zu musternden Massen zusetzt. — Man vermischt 12 Gewichtsteile Nitrocellulose, 1 Teil Kolophoniumglycerinester, 25 Teile Butylacetat, 10 Teile Butanol, 40 Teile Toluol, 1,3 Teile Trikresylphosphat u. 1,3 Teile Ricinusöl, versetzt die erhaltene Lsg. mit einem roten Küpenfarbstoff u. preßt die Lsg. durch eine Düse unter Rühren in eine wss. Lsg. von Monopolseife. Die entstandenen Fäden werden zum Papierbrei gegeben, der in üblicher Weise auf Papier verarbeitet wird. (**Oe. P. 130 665** vom 16/10. 1931, ausg. 10/12. 1932. D. Prior. 29/10. 1930.) M. F. Müller.

Otto Kress, Appleton, Wisconsin, *Herstellung von Markierungen und Zeichen auf Papier* durch Aufbringen einer 1—5%ig. $NaHSO_3$-Lsg. in einer dem Muster entsprechenden Form auf das noch feuchte Papier mit 30—40% W.-Geh. u. durch nachfolgendes Trocknen. Die gemusterten Stellen erscheinen dann heller als die übrigen Teile. (**A. P. 1 887 934** vom 5/6. 1929, ausg. 15/11. 1932.) M. F. Müller.

Charles F. Mauer, San Francisco, Calif., *Herstellung eines wasserdichten Überzugsmaterials*, insbesondere für die papierverarbeitende Industrie, aus Ton, Satinweiß, Blancfix, Stärke, Japanwachs, Leim, z. B. Gummi arabicum oder tier. Leim, unter Zusatz von Na_3PO_4 u. Alaun. Die Mengen sind näher angegeben. (**A. P. 1 888 560** vom 24/10. 1927, ausg. 22/11. 1932.) M. F. Müller.

Viktor Bausch jr., Berlin, und **Felix Schoeller & Bausch**, Neu-Kaliß, Mecklbg.-Schwerin, *Verfahren zur Herstellung biegsamer, durchsichtiger Folien* durch Tränken eines Rohpapiers mit einem gel. Klärungsmittel, dad. gek., daß das getränkte Papier während des ganzen Trocknungsvorganges auf mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Papier sich bewegenden Trägern, wie Blechen, Platten u. dgl., auf denen das Papir während der Trocknung festhaftet, unter Spannung gehalten wird. Die Träger der Folien durchlaufen während des Trocknungsvorganges verschiedene Grade der Biegung. Die Oberflächen der Träger der Folien sind rauh, um den Folien beim Trocknen eine rauhe Oberfläche zu verleihen. Vgl. D. R. P. 521765; C. **1931**. I. 3308 u. A. P. 1856067; C. **1932**. II. 1989. (**D. R. P. 554 940** Kl. 55f vom 7/4. 1927, ausg. 15/7. 1932.) M. F. Mü.

Hans Schlubach, Hamburg, *Verfahren zum Abbau hochpolymerer Kohlenhydrate* bzw. solche enthaltender Stoffe, wie z. B. Cellulose, Stärke o. dgl. nach D. R. P. 554699 (vgl. unten), dad. gek., daß der komprimierte HCl auf das zu behandelnde Material in Ggw. einer organ. Fl. zur Einw. gebracht wird. — Die organ. Fl. bremst hierbei die

Einw. des HCl ab u. führt die frei werdende Wärme schnell ab; es kommen alle nicht wss. u. gegen HCl widerstandsfähigen Fll. in Betracht. Schwarzfärbung u. Verkohlung tritt bei der Arbeitsweise nicht ein. — Z. B. werden Linters mit Bzn. vom Kp. 100° überschichtet u. während 30 Min. 43¾ at Druck aufgepreßt. Nach 24 Stdn. wird der Druck abgelassen u. das Bzn. abgegossen. Der dunkelrosa aussehende Rückstand wird in üblicher Weise vom restlichen HCl befreit. Das schließlich erhaltene Prod. ist fast farblos u. l. in W. (**D. R. P. 566 515** Kl. 12o vom 10/1. 1932, ausg. 17/12. 1932. **Zus. zu D. R. P. 554 699; C. 1932. II. 2565.**) R. Herbst.

Akt.-Ges. für Zellstoff- und Papierfabrikation, Aschaffenburg (Erfinder: **Max Steinschneider** und **Wilhelm Ziroff**, Aschaffenburg), *Verfahren zum Vorbereiten von Sulfitablauge für Gärungszwecke* unter Anwendung von Mineralsäure, dad. gek., daß der Säuregrad der Sulfitablauge schwach (nicht mehr als etwa 2°) erhöht u. alsdann in an sich bekannter Weise eine Belüftung der Ablauge vorgenommen wird. (**D. R. P. 565 305** Kl. 6 b vom 27/1. 1929, ausg. 28/11. 1932.) M. F. Müller.

Soc. An. Brevets Etrangers Lefranc & Cie., **Edouard Desparmet**, **Roger Wormser** und **Rauol Haudiquet**, Paris, *Herstellung von gärfähigem Zucker durch Hydrolyse von cellulose- und stärkehaltigen Stoffen.* Die Säurehydrolyse des Zellstoffmaterials wird in 2 Phasen durchgeführt; nach Ablauf der ersten Phase wird der Zucker entfernt u. der Rückstand nochmals hydrolysiert. Z. B. werden 400 Teile Holzspäne, 400 Teile W. u. 15 Teile H_2SO_4 bis auf 8 at kurze Zeit (3—15 Minuten) erhitzt u. die Zuckerlsg. abfiltriert; der Rückstand wird mit 400 Teilen W. u. 20 Teilen H_2SO_4 mit Dampf auf 12 at 5 Minuten erhitzt. (**Jugoslaw. P. 7405** vom 29/6. 1929, ausg. 1/10. 1930. F. Prior. 13/7. 1928.) Schönfeld.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Alfred Stoyell Levesley**, Saltcoats, und **Frederick Charles Randall**, Ardrossan, England, *Herstellung von Celluloseäthern niederer Viscosität.* Man knetet einen hochviscosen Celluloseäther mit einem wasserlöslichen, nicht sauren Salz, z. B. Na-Citrat, Na- oder K-Chlorid, das in der Kälte u. in der Wärme dieselbe Löslichkeit besitzt, oder zumindest in der Kälte leichter l. ist. — 100 Teile *Benzylcellulose* (Viscosität: 100 in 10%ig. Toluol-A.-Lsg.) werden mit 700 Teilen 0,75%ig. $(COOH)_2$-Lsg. u. 300 Teilen Na-Citrat ¾ Stdn. bei 2 at verarbeitet. Das sich absetzende Pulver wird säure- u. salzfrei gewaschen u. besitzt eine Viscosität von 5. (**E. P. 356 308** vom 11/6. 1930, ausg. 1/10. 1931.) Engeroff.

Samuel Wild und **Ernst Hugentobler**, Basel, *Herstellung von Gegenständen für die Textil-, insbesondere die Kunstseidenindustrie.* Man verwendet die *Rk.-Prodd.* aus *Alkalipolysulfiden* u. den *Halogeniden* der *ungesätt. aliphat. KW-stoffe*, die zusammen mit Füllmaterial, wie ZnO, Ruß, MgO u. a., sowie event. *Kautschuk* geformt, vulkanisiert u. so auf Fadenleiter, Spulen, Tröge, Zentrifugentöpfe verarbeitet werden. (**Schwz. P. 156 760** vom 18/5. 1931, ausg. 1/11. 1932.) Pankow.

N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Holland, *Kunstseide*, die sich direkt verarbeiten bzw. bequem verschicken u. sogleich verwirken läßt, erhält man durch Verpacken der Spinnkuchen, Bobinen oder Copse in Al- oder Sn-Folien. Die Seide behält ihren ursprünglichen Feuchtigkeitsgeh. (**F. P. 734 025** vom 23/3. 1932, ausg. 14/10. 1932. Holl. Prior. 24/3. 1931.) Engeroff.

Hans Suter, Schweiz, *Herstellung von Viscoseseide.* Der feucht aus dem Spinnbad kommende Faden wird über eine gezähnte Rolle u. einen Fadenführer in einen am Boden oder allseitig perforierten, gegebenenfalls in vertikaler Richtung beweglichen Topf geleitet. Dieser Topf ist mit Mousselinstoff ausgelegt, in den die Seide eingeschlagen wird, um verpackt mit den üblichen Nachbehandlungsbädern behandelt u. anschließend aviviert oder geschlichtet zu werden. Zum Schluß wird die Behandlungsfl. abzentrifugiert u. die Seide in dem Topf unter Durchleiten von w. Luft getrocknet. (**F. P. 724 983** vom 22/10. 1931, ausg. 6/5. 1932. D. Prior. 23/12. 1930.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kunstseide durch Verspinnen von Viscoselösungen.* Man erhält Fäden hoher Festigkeit u. von stark gezähntem Querschnitt, wenn man eine Viscose, welche die Oberflächenspannung herabsetzende Stoffe enthält, in ein Säurebad, das wenigstens 40% titrierbare H_2SO_4 enthält, verspinnt. Geeignete Zusatzstoffe für die Viscose sind *Türkischrotöl, alkylierte Naphthalinsulfosäuren.* (**F. P. 730 809** vom 1/2. 1932, ausg. 24/8. 1932. D. Prior. 2/3. 1931. **E. P. 376 768** vom 14/4. 1931, ausg. 11/8. 1932.) Engeroff.

Courtaulds Ltd., London, **Walter Hamis Glover**, Leamington, und **William Berry**, Coventry, *Herstellung von Weichmachungsmitteln.* Man erhält ein in Mineralöl

unl. Kondensationsprod., indem man *Ricinusöl* mit *Phthalsäureanhydrid* während längerer Zeit, z. B. 120 Stdn., auf Tempp. von etwa 105° erhitzt. Das Verf.-Prod. eignet sich insbesondere als Weichmachungsmittel für *Celluloseesterlacke, Folien* u. *Filme*. (**E. P. 378 911** vom 16/5. 1931, ausg. 15/9. 1932.) Engeroff.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Richard Müller**, Mannheim, und **Alfred Lübke**, Mannheim-Waldhof), *Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel* für primäre Acetylcellulosen, bestehend aus *Oxydiphenylmethanen* u. ihren in bezug auf den die Hydroxylgruppe tragenden Benzolkern höheren Homologen. (**D. R. P. 565 519** Kl. 39b vom 25/4. 1931, ausg. 1/12. 1932.) Engeroff.

La Cellophane, Frankreich, *Herstellung von Cellulosefolien*. Um das Zusammenkleben der fertigen Folien zu vermeiden, gibt man dem letzten Bad vor dem Trocknen Verbb., wie Na_2SiO_3 oder Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na-Aluminat, Alkalioxalate u. dgl., zu, die sich zum Teil noch mit den Kalksalzen des W. umsetzen. Gegebenenfalls kann dem ersten Bad noch ein zweites folgen, das solche Salze enthält, die sich mit den genannten Verbb. zu unl. Salzen umsetzen. (**F. P. 727 408** vom 23/1. 1931, ausg. 17/6. 1932.) Eng.

Courtaulds Ltd., London, **Walter Hamis Glover**, Leamington, und **Edward Hazaley**, Coventry, *Wasserdichtmachen von Folien aus regenerierter Cellulose*. Man behandelt die Folien, Gewebe, Papier, Filme mit einer wss. Ölemulsion, der man gegebenenfalls noch Glycerin u./oder Harz, Celluloseester, Weichmachungsmittel zugefügt hat. (**E. P. 380 114** vom 6/6. 1931, ausg. 6/10. 1932. Zus. zu **E. P. 376 415; C. 1932. II. 3647.**) Engeroff.

Kalle & Co., A.-G. (Erfinder: **Otto Schnecko** und **Julius Voss**), Wiesbaden-Biebrich, *Behandlung von Kunstdärmen aus regenerierter Cellulose*, dad. gek., daß die *Schläuche* aus regenerierter *Cellulose* vor oder nach dem Einfüllen der Wurstmasse bzw. nach dem Kochen der Würste mit einer verd. Lsg. eines *Weichmachungsmittels* behandelt werden. (**D. R. P. 566 121** Kl. 53c vom 30/4. 1931, ausg. 10/12. 1932.) Schütz.

Jacob Samuel, Bonn, *Künstliche Wursthüllen*, dad. gek., daß der Dorn nach Trocknung der auf ihm befindlichen Schicht in eine mit *Härtungsmitteln*, z. B. 3%ig. *HCHO*, versetzte gallertartige Lsg. getaucht wird. (**D. R. P. 554 454** Kl. 66b vom 31/10. 1929, ausg. 9/12. 1932.) Schütz.

Samuel A. Neidich, übert. von: **William Mendel**, U. S. A., *Färbeverfahren für Celluloidgegenstände o. dgl.* Die Gegenstände werden teilweise mit Paraffin oder Bienenwachs bzw. mit geeignetem Papier abgedeckt u. mit wss. Farben gefärbt. Je nach der gewünschten Farbtiefe wird der wss. Farblsg. mehr oder weniger Aceton, Alkohol oder Acetessigester zugemischt. (**A. P. 1 884 068** vom 2/1. 1929, ausg. 25/10. 1932.) Brauns.

Du Pont Viscoloid Co., übert. von: **Daniel D. Payne**, U. S. A., *Verfahren zur Herstellung gemusterter Platten aus plastischen Massen* von etwa folgender Zus. Beispiel 2: 100 Pyroxylin, 35 Campher, 1 Harnstoff, 60 denaturierter Alkohol, 2 Perlessenz. Die M. wird zu Blättern gewalzt, die Blätter werden in h. W. erweicht, dann werden mit Dornen Löcher oder Vertiefungen eingedrückt. Beim Aufeinanderschichten mehrerer Blätter ergeben sich Lufträume in dem Block, durch die beim Pressen die Teilchen in den verschiedensten Richtungen orientiert u. so die schönsten Muster erzielt werden. (**A. P. 1 886 972** vom 8/11. 1928, ausg. 8/11. 1932.) Brauns.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Arthur Clement Hetherington** und **Stuart Anderson Sim**, Ayrshire, Schottland, *Herstellung einer plastischen Masse aus Benzylcellulose*, insbesondere als Fußbodenbelag. Man fügt zu der Benzylcellulose ein Weichmachungsmittel, das einen oder mehrere aromat. Äther mehrwertiger Alkohole, z. B. *Glycerindicresyläther* (*Dicresylin*), enthält, ferner pflanzliche Füllstoffe, wie *Korkmehl*, u. gegebenenfalls Pigmente. (**E. P. 381 590** vom 8/7. 1931, ausg. 3/11. 1932.) Eng.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Richard L. Kramer**, Wilmington, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung einer formbaren plastischen Masse*, die außer Cellulosederivv. u. a. noch $^1/_5$—4% eines Glättemittels, z. B. Ceresin, Paraffin, Bienenwachs, Al-Palmitat u. dgl., enthält, um den Formkörper leicht aus der Form zu entfernen u. ihm eine glatte Oberfläche zu verleihen. — Beispiel: 20 Teile *Nitrocellulose*, 16 Teile *Diäthylphthalat*, 62 Teile *Tonerde*, 1 Teil *Nigrosin* u. 1 Teil *Carnaubawachs*. (**A. P. 1 845 156** vom 21/10. 1926, ausg. 16/2. 1932.) Engeroff.

Marcel Savereux, Frankreich, *Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Textilfasern*. Von einer Farbstoffmischung, bestehend aus 25 g Xylenblau AE (doppelt konz.), 5 g Eosin 39 537, 5 g Direktscharlach, fest 4 BS, u. 5 g Orangeacetat, fest R, werden 0,5 g in 250 ccm H_2O gel. u. zum Sieden gebracht. In diese Lsg. werden die zu

untersuchenden Textilfasern 30 Sek. gelegt. Acetatseide färbt sich orange, Viscoseseide rotviolett, Nitroseide blauviolett, Kupferseide dunkelrot, Naturseide dunkelblau. (F. P. **724 541** vom 23/12. 1930, ausg. 28/4. 1932.) Engeroff.

U. R. Fletcher and I. P. Roseaman, Coloured paper work. London: Dryad Pr. 1933. (39 S. 8°. 2 s. 9 d net.

[russ.] Friedrich Müller, Die Papierfabrikation u. ihre Maschinen. Bd. IV. Moskau-Leningrad: Gislegprom 1932. Rbl. 8.75.

Eberhardt Munds, Chemische Fachausdrücke der Zellstoff- und Papierindustrie. Biberach-Riss: Güntter-Staib 1933. (31 S.) 8°. M. 1.—.

Textil-Kalender. Bearb. von E. Möller. Jg. 32. 1933. Berlin: Loewenthal 1932. (648, 64, 14 S.) kl. 8°. Hlw. M. 2.50.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Hans Bode, *Über ein Vorkommen von anthrazitischer Pseudokennelkohle.* Beschreibung einer aus Südwales stammenden Probe; chem. Eigg., mkr. Erscheinungsweise, Beziehungen allgemeiner Natur zum Inkohlungsvorgang. (Kohle u. Erz **29**. 320—22. 1/12. 1932. Berlin.) Schuster.

Nauss, *Nachträgliche Bildung von Verunreinigungen im Stadtgase und ihre Folgen auf das Rohrnetz.* Nach einem Hinweis auf den Nachteil des Feuchtigkeitsgeh. des Gases infolge Begünstigung einer Reihe von Rkk., die zur Korrosion führen, werden alle möglichen chem. Rkk., die im Stadtgas stattfinden können, zusammengestellt u. besprochen (Rostung, Einw. von CO_2, O_2, HCN, H_2S, CS_2 u. NH_3). Mitteilung von Beobachtungen über die Bldg. von H_2S aus CS_2 u. Aminen des Bzl.-Waschöls bzw. NH_3. (Gas- u. Wasserfach **75**. 985—88. 10/12. 1932. Breslau.) Schuster.

A. Eichelbrenner, *Das T.I.C.-Verfahren in Frankreich.* Beschreibung einer Anlage der Gaswerke zu Montbéliard zur Herst. von Straßenteer; Mitteilung von Betriebsergebnissen. (Gas J. **200** (84). 739—41. 14/12. 1932.) Schuster.

G. Vavon, *Über die Trennung der Phenole und der Neutralöle des Urteers.* Vf. beschreibt ein Verf., mit dem es gelingt, mit wenig NaOH-Lsg. die Phenole dem Urteer zu entziehen. Die mit Phenolen gesätt. Phenolatlsg. wird mit Bzl. behandelt u. die darin gelösten Phenole entzogen, die Na-Phenolatlsg. kann dann immer wieder benutzt werden. Eingehender Vers.-Bericht über die Lösungsfähigkeit von o-Kresol u. Thymol in verschieden konz. NaOH-Lsg. bei verschiedenen Tempp. sowie Extraktion der gel. Phenole aus den Phenolaten sowie Beschreibung einer kontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur (an Hand einer Abbildung) im Original. (Ann. Office nat. Combustibles liquides **7**. 811—57. Sept./Okt. 1932.) K. O. Müller.

H. H. Storch und **P. L. Golden**, *Mitteilung über die Herstellung von reinem Methan aus Erdgas.* Durch Überleiten von 3,1 cbm Erdgas, das ca. 15% Äthan enthält, über 10 kg akt. Kohle, die vorher auf 110° im Vakuum erhitzt wurde, wird der Geh. an Äthan u. höheren KW-stoffen auf 0,05% herabgesetzt u. so Methan erhalten, das nur 2—4% N_2 u. 0,2% O_2 enthält. Nach nochmaligem Erwärmen auf 110° im Vakuum ist die Kohle wieder verwendbar. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4662—63. 13/12. 1932. Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. Bureau of Mines, Experiment Station, Physical Chemistry Section.) L. Engel.

M. E. Garrison, *Ein Vergleich der Naturgasabsorptionsmethoden bei 35 und 150 Pfund Manometerdruck.* Mathemat. Berechnung der Bzn.-Ausbeute aus Naturgas bei verschiedenen Drucken. (Petrol. Engr. **4**. 26—29. Okt. 1932.) K. O. Müller.

Ernst W. Steinitz, *Die Erdölprodukte in Heilmitteln, Kosmetik und Hygiene.* Allgemeines über Paraffinum liquidum, Vaseline, Ceresin u. sonstige Erdölprodd. u. über Insektenvertilgungsmittel auf Mineralölbasis. (Erdöl u. Teer **8**. 511—13. 1932.) Pangritz.

M. Kalita, *Die Winkler-Koch-Crackanlage.* An Hand von Tabellen wird die Arbeitsweise u. der Durchsatz mit Ausbeuten der mit 40 at arbeitenden Winkler-Koch-Anlage in Grozny beschrieben. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **11**. 585—88. Nov. 1932.) K. O. Müller.

F. J. Nellensteyn und **D. Thoenes**, *Die Einwirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe.* Festes Paraffin, Venezuela-Schmieröl u. ein Edeleanu-Extrakt aus diesem wurden bei 260°, Paraffinöl bei 210, 260 u. 300° mit meistens 10% S im Stickstoffstrom erhitzt. Entstehender H_2S wurde mit Reinigungsmasse absorbiert. Von den Rk.-Prodd. wurden bestimmt: Elementaranalyse, unl. Bestandteile („Koks"), Asphalt-

geh., Verkokungsrückstand der unl. Bestandteile u. der Asphaltstoffe, mittleres Mol.-Gew.; außerdem wurde der Rk.-Rückstand ultramkr. untersucht. Der größte Teil des S wurde als H_2S wiedergefunden. Organ. S-Verbb. entstanden nur in geringem Maße. Das atomare Verhältnis zwischen verbrauchtem S u. gebildetem C deutet auf folgende Rkk.: $2—CH_3 + 3\,S = 2\,C + 3\,H_2S$, $=CH_2 + S = C + H_2S$, $2\,\equiv CH + S = 2\,C + H_2S$. Die Erklärung der Rkk. wird auf Grund von Dissoziationstheorien gegeben. (Chem. Weekbl. **29**. 582—87. 8/10. 1932. 's Gravenhage.) Schuster.

—, *Einspritzen von Wasser in die Benzinleitung vermindert die Raffinationsverluste.* Es wird gezeigt, wie durch Einspritzen von H_2O in die vom Kondensator kommende Bzn.-Leitung die Temp. des Endprod. (besonders während der heißen Sommermonate) niedriger gehalten werden kann u. dadurch Verluste vermieden werden. Das W., das noch zur gleichzeitigen Waschung des Bzn. dient, wird an geeigneter Stelle wieder abgezogen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **11**. 584. Nov. 1932.) K. O. Mü.

Franz Fischer, **Otto Roelen** und **Walter Feißt**, *Über den nunmehr erreichten technischen Stand der Benzinsynthese.* Die Weiterentw. der Benzinsynthese über den von Fischer (C. **1931**. I. 1996) mitgeteilten Stand vollzog sich in zwei Richtungen. Der Co-Katalysator wurde endgültig durch den gleichwertigen aber billigen Ni-Mn-Al_2O_3-Katalysator auf Kieselgur ersetzt (vgl. auch Fischer u. Meyer, C. **1931**. II. 2245). Weiter war die Ausbldg. einer billigeren Apparatur erforderlich. Da gute Syntheseergebnisse große Temperaturkonstanz des Katalysators erfordern, wurden Verss. mit in Öl suspendiertem oder trocken bewegtem Kontakt angestellt, die aber keine techn. verwertbaren Resultate ergaben. Dagegen wurden in taschenförmigen Kontaktgefäßen, die zwecks Ableitung der Reaktionswärme in Ölbehältern standen, deren Öl dauernd umgepumpt wurde, gute Ergebnisse (100 ccm Öl/cbm Gas) erzielt. Die Taschen faßten bei 70 l Volumen 21,3 kg Kontakt u. konnten mit 6,8 cbm/h belastet werden. (Brennstoff-Chem. **13**. 461—68. 1932. Mühlheim, Ruhr. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. Schmidt.

Franz Fischer und **Hans Küster**, *Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Synthese von Benzin und Synthol in flüssigem Medium.* Die Synthese unter Druck war mit Ni als Katalysator nicht durchführbar, da dieses als Carbonyl mit dem Gasstrom fortgeführt wird, was bei Co-Kontakten nicht der Fall war. Bei der Verteilung des Kalysators in Öl waren zur Erzielung gleicher Umsätze höhere Tempp. erforderlich als ohne Öl. Dies führen die Vff. darauf zurück, daß an den aktiven Stellen des Katalysators höhere Tempp. herrschen als an den übrigen Teilen. Da nun das Öl für eine gleichmäßige Temp.-Verteilung im Kontakt sorgt, muß dieser auf höhere Temp. geheizt werden. Durch erhöhten Druck werden neben KW-stoffen (Synthin) Alkohole gebildet u. zwar steigend mit steigendem Druck. Diese Leistung der Kontakte ist im Öl lange Zeit über konstant, liegt jedoch niedriger als bei Kontakten ohne Öl. (Brennstoff-Chem. **14**. 3—8. 1/1. 1933. Mühlheim, Ruhr. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. Schmidt.

Adolf Balada, *Die čechoslovakische Alkohol-Benzinmischung.* Die Auswirkung der gesetzlichen Mischvorschriften auf die Veränderung der physikal. Eigg. der Treibstoffe wird studiert. (Chem. Obzor **7**. 240—44. 30/11. 1932.) Mautner.

Nicola Parravano, *Die Möglichkeit der Selbstversorgung Italiens mit Kraftstoffen.* (G. Chim. ind. appl. **14**. 485—90. Okt. 1932.) Consolati.

E. B. Kester und **C. R. Holmes**, *Analyse von Leichtölen der Tief- und Zwischentemperaturverkokung.* (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**. 292—94. — C. **1932**. I. 1320.) K. O. Müller.

N. Wassiljew und **W. Schile**, *Kontrolle der Qualität des Paraffindestillats nach der Methode der Vakuumfiltration.* Beschreibung einer geeigneten Vorr., welche gestattet, die Filtrationsgeschwindigkeit u. ihre Beziehung zur Qualität des Paraffindestillats leicht festzustellen. Gut fraktionierte Paraffine, sowohl niedrig wie höher schmelzende, filtrieren gut. Unter der Bedingung der scharfen Trennung von den Cerosinen kann man bei der Erdöldest. höchstschmelzende Paraffine gewinnen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 4. 63 bis 68.) Schöneeld.

Hoepfner, *Über die Untersuchung von estnischen Brennschieferasphalten unter Anwendung einiger neuartiger Verfahren.* Sechs Esto-Asphalte, u. zwar zwei Schweröle u. vier Bitumina wurden eingehend untersucht. Ihre Eigg. sind denen der Erdölasphalte vollkommen ebenbürtig, ja zum Teil überlegen. Zahlreiches Zahlen-, Bild- u. Kurven-

material im Original. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **32**. 777. 24 Seiten bis 850. 16/11. 1932.) Consolati.

W. Reisner, *Untersuchung der Öl- und Asphaltquellen in den Rückständen.* Unters. über den Geh. der typ. Rückstände (Goudron, Säureschlamm u. dgl.) an Ölen u. Asphalt u. Erörterung der Möglichkeit ihrer Verwertung für die Gewinnung hochwertiger Öle. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 4. 58—62.) Schönfeld.

von Skopnik, *Erfahrungen des letzten Jahres im bituminösen Straßenbau.* Umfassender Überblick. (Teer u. Bitumen **30**. 393—97. 405—09. 421—23. 429—32. 1/11. 1932.) Consolati.

G. Heidhausen und **P. Liebaldt**, *Zur Frage der Reaktionsfähigkeit von Gießereikoks.* Beschreibung einer nach dem Verf. von Fischer (Brennstoff-Chem. **4** [1923]. 33) in der Vers.-Anst. der MAN zusammengestellten Apparatur zur Best. der Rk.-Fähigkeit. Mitteilung von Vers.-Ergebnissen. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Möglichkeit der Beeinflussung der Rk.-Temp. von Koks. (Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte **2**. 96—98. Jan. 1933. Nürnberg.) Schuster.

Daniel Florentin, *Versuch zur Kennzeichnung von Anthraziten und anthrazitischen Steinkohlen.* Zwecks Unterscheidung von Anthraziten u. den für manche Zwecke weniger geeigneten anthrazit. Kohlen sollen außer der Immediatanalyse u. dem Heizwert die scheinbare D. u. die Gasausbeute bei 700° bestimmt werden. (Ann. Falsificat. Fraudes **25**. 453—59. 1932. Paris.) Schuster.

W. Kärsten, *Die Lumineszenzanalyse in der Teerindustrie.* Zur Anwendung gelangen in der Hauptsache die Analysenquarzlampe (Modell Hanau) u. die Analysenultrabogenlampe, Modell Dr. F. W. Müller. Das Spektrum der letzteren besitzt eine erhebliche Fluorescenzbreite, die, verglichen mit der der Quarzlampe, beachtlich breiter ist. Vf. gibt eine Übersicht über bisher erschienene Literatur u. gibt für einige Verbb. aus dem Gebiete der bituminösen Stoffe Fluorescenzfarben im ultravioletten Licht u. deren Unterschiede von verwandten Stoffen an. (Teer u. Bitumen **30**. 417—21. 20/11. 1932. Essen.) Consolati.

Guy Barr und **A. L. Thorogood**, *Die Messung der Viscosität von Teer.* Prüfung der Viscosität von 6 verschiedenen Teerproben mit verschieden dimensionierten Teerprüfern nach Hutchinson. Feststellung der zulässigen Abweichungen in den Arbeitsbedingungen. Theoret. Auswertung der Ergebnisse. Ermittlung der absol. Viscosität nach der Methode der fallenden Kugel. Eichungskonstanten eines „Hutchinson Junior" u. eines B.R.T.A.-Viscosimeters. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51**. Transact. 381—92. 25/11. 1932. Teddington.) Schuster.

P. Schläpfer und **W. Rodel**, *Über die Bestimmung der Viscosität von Straßenteeren mit dem Hutchinson-Teerprüfer und dem Straßenteer-Konsistometer.* Im allgemeinen werden bei ein u. derselben Temp. im Konsistometer höhere Viscositätswerte erhalten als bei der Best. nach Hutchinson. Die Differenzen sind aber sehr abhängig von der Art des zu untersuchnden Materials u. von der Temp. Doch ist für die Teere I u. II die auf 30° für das Konsistometer angesetzte Temp. weitaus die günstigste u. die erhaltenen Viscositätswerte sind mit der Hutchinson-Viscosität gut vergleichbar. Tabellen u. Kurven im Original. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern **12**. 295—300. 319—26. Sept. 1932. Zürich.) Consolati.

S. Kyropoulos, *Die Zähigkeit von Schmierölen bei hohen Geschwindigkeitsgefällen in der Schmierschicht.* Die bei der Unters. des Schmiervorganges auftretenden Abweichungen von der hydrodynam. Theorie deutet Vf. als Veränderlichkeit des Reibungskoeff. mit der Schubspannung, die durch Strömungsorientierung der Moll. verursacht sei. Um die Abhängigkeit des Reibungskoeff. von der Schubspannung experimentell zu untersuchen, verwendet Vf. eine von Prandtl entworfene Ölprüfungsmaschine, die nach dem Prinzip des Couette-App. arbeitet. Das Öl befindet sich zwischen einem rotierenden Kegel u. einer ruhenden, röhrenförmigen Schale, die ineinander fein eingeschliffen sind. Die Schale ist in eine Drehmomentwaage eingebaut. Die Kegelsteigung ist gering (ca. 1 : 5); es ist möglich, sehr kleine Spaltweiten zwischen Kegel u. Schale einzustellen (bis zu 0,02 mm) u. die Spaltweite verstellbar zu machen. Es können also Messungen bei gleichem Geschwindigkeitsgefälle u. verschiedener Spaltweite durchgeführt werden, um den etwaigen Einfluß von Adsorptionsschichten festzustellen. Bei 2400 Umdrehungen/Minute wird ein Geschwindigkeitsgefälle von 200 000 sec^{-1} erreicht; in den vorliegenden Messungen wird $^1/_4$ dieses Bereiches erfaßt. Während des Vers. wird das Öl ständig erneuert. Die Temp. wird

innerhalb der Schale u. an der Austrittsstelle mittels Thermoelementen gemessen. Vorverss., die Adsorptionsschicht betreffend, ergeben, daß diese Schicht dünn gegen die mechan. Unebenheiten u. von dem Geschwindigkeitsgefälle unabhängig ist. Dagegen zeigt sich ein merklicher Einfluß der mechan. Unebenheiten. Für die weiteren Verss. wurde eine Neukonstruktion der Maschine verwendet. — Mit dieser Maschine wurden folgende Öle untersucht: *Texaco Motoröl super heavy (Naphthen)*; *Texaco Motoröl H (Naphthen-Paraffin)*; *Valvoline AAAX (Paraffin)*; *Öl Y (Voltolgemisch)*; *Harley-Davidson-Öl (Paraffin)*; *Texaco Motoröl heavy (Naphthen)*; *Shell-Voltol (Voltolgemisch)*; *Voltolöl A (Voltolgemisch)*; *Valvoline XRM (Paraffin)* ohne u. mit 2% *Kollag (Graphit)*. Die in gewöhnlichen Viscosimetern gemessenen Zähigkeiten dieser Öle (d. h. bei kleinen Schubspannungen) liegen zwischen 4 u. 14 c.g.s. Das zuletzt angegebene Öl zeigt einen von der Schubspannung unabhängigen Reibungskoeff. Bei allen anderen untersuchten Ölen tritt eine Zähigkeitserniedrigung mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle ein. Bei den *Voltolölen* ist diese Zähigkeitserniedrigung bereits bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle merklich, bei den übrigen Ölen kann sie erst bei einem Geschwindigkeitsgefälle von ca. 3000 sec^{-1} beobachtet werden. Die größten beobachteten Erniedrigungen der Zähigkeit betragen ca. 14%. — Durchweg erweist sich die Zähigkeit als unabhängig von der Spaltweite. Vf. folgert aus den Vers.-Ergebnissen, daß der Schmiervorgang (in dem von den Verss. erfaßten Bereiche) der hydrodynam. Theorie genügt, wenn nur die mit der Schubspannung veränderliche Zähigkeit in Rechnung gestellt wird. (Forschg. Ingenieurwes. Ausg. A. **3**. 287—96. Nov.-Dez. 1932. Göttingen, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Strömungsforsch.) Eisenschitz.

Leo Ivanovszky, *Die Lösungsmittel in der chemisch-technischen Industrie.* (Vgl. C. **1933**. I. 352.) Tabellar. zusammengestellte Angaben über die Abhängigkeit der „Retentionszahlen" von 25%ig. Bzn.-Wachspasten (Paraffin, Paraffinmischungen mit Ozokerit, Bienenwachs, Montanwachs, Karnaubawachs). In Schaubildern ist der zeitliche Verlauf der Verdunstung für verschiedene Wachsmischungen in Bzn. u. Terpentinöl dargestellt. Die Ergebnisse sind von Bedeutung für die Wahl der Zus. des Wachskörpers u. Lösungsm., welche geeignet sind eine Paste herzustellen, welche sich in Packungen lange Zeit unverändert hält (anfänglich langsamer Anstieg der Verdunstungskurve) u. andererseits bei Verwendung rasch die der Wachsmischung zukommende höchste Glanzwrkg. erzielen lassen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29**. 598—603. Nov. 1932. Mähr. Ostrau.) Schönfeld.

Hans Karl Maruschek, Wien, *Heizmittel, insbesondere für die Einleitung der Verbrennung schwer entzündlicher Brennstoffe*, sowie Verf. zu seiner Herst. Heizmittel, insbesondere für die Einleitung der Verbrennung schwer entzündlicher Brennstoffe, dad. gek., daß es aus einem porösen, mit O_2 angereicherten Brennstoff besteht, welchem mindestens ein reduzierend wirkender metall. Stoff in fein verteilter Form zugesetzt ist.— Holzkohle soll z. B. mit *Al*-Pulver durch Aufblasen mittels eines Gebläses imprägniert werden. (**Schwz. P. 156 698** vom 23/3. 1931, ausg. 1/11. 1932. Oe. Prior. 4/11. 1930.) Dersin.

Fritz Gautschi, Madetswil b. Russikon (Schweiz), *Verfahren zur Herstellung eines zur Anfeuerung dienenden Briketts*, dad. gek., daß man getrocknetes Sägemehl mit *Bzn.* tränkt u. die Mischung vermittelst *Pech* bildet. — Das *Bzn.* kann auch mit höher sd. *KW-stoffölen* gemischt sein. Die leicht brennbare M. kann auf einem als Kern dienenden *Kohlenstaub*brikettkörper angeordnet sein. (**Schwz. P. 155 714** vom 1/8. 1931, ausg. 16/9. 1932.) Dersin.

Emerich Pitrolffy, Ungarn, *Erhöhung des Heizwertes von Brennholz.* Das Brennholz wird mit Erdölrückständen (Asphalt) getränkt. (**Jugoslaw. P. 8612** vom 22/9. 1930, ausg. 1/2. 1932.) Schönfeld.

Sterno Corp., New York, V. St. A., *Fester Brennstoff. Nitrocellulose* mit einem N_2-Geh. von 11,5 bis 11,8%, die in absol. *A.* l. ist, wird in einem Gemisch von absol. *A.* u. *Methanol* unter Zusatz von *Pyridin* gel., dann mit 95%ig. *A.* u. darauf mit W. versetzt, wodurch die Nitrocellulose als Gel ausgeschieden wird, so daß die Mischung erstarrt. Diese Mischung soll als Brennstoff dienen. (**E. P. 380 467** vom 12/3. 1931, ausg. 13/10. 1932.) Dersin.

Maurel Investment Corp., Profidence, übert. von: **Henry F. Maurel**, V. St. A., *Brennstoffbrikett.* Holzabfälle, wie Sägespäne, Borke u. dgl. werden mit einem hochsd. Asphaltöl zu einer plast. M. verknetet, brikettiert u. darauf durch direkte Einw. h.

Verbrennungsgase getrocknet u. gehärtet. (**A. P. 1 870 522** vom 16/9. 1929, ausg. 9/8. 1932.) Dersin.

Whessoe Foundry and Engineering Co. Ltd., London, und **Alexander George Grant**, Darlington, *Entwässerung von Koksofengas.* Das mit W. gesätt. Gas wird mit einer tiefgekühlten Salzlsg. gewaschen u. dadurch von W. befreit. Das Gas wird darauf über einen Erhitzer geführt u. wieder angewärmt, ebenso wird die Salzlsg., nachdem sie ein Naphthalinfilter passiert hat, vor Eintritt in den Kühlapp. in einem Erhitzer wieder konzentriert. (**E. P. 376 257** vom 27/3. 1931, ausg. 4/8. 1932.) Dersin.

Alfred Pott, Essen, *Reinigung von zum Ferntransport bestimmten Kohlendestillationsgasen*, dad. gek., daß man die gekühlten, sonst noch ungereinigten u. in der Sammelstelle vereinigten Gase der Reinigung unter Druck unterwirft, nachdem man sie auf den für den Ferntransport erforderlichen Druck gebracht hat. (**D. R. P. 565 948** Kl. 26d vom 17/4. 1927, ausg. 7/12. 1932.) Drews.

Gesellschaft für Kohletechnik m. b. H., Dortmund-Eving (Erfinder: **Wilhelm Gluud** und **Berhard Löpmann**, Dortmund-Eving), *Verfahren zum Reinigen von Kohlenwasserstoffen, wie Rohbenzol*, dad. gek., daß die KW-stoffe in Mischung mit einem Elektrolyten, z. B. Schwefelsäure, der anod. Oxydation mittels Elektrolyse unterworfen werden. — Auf diese Weise sollen die verharzenden Stoffe durch Oxydation unl. gemacht werden, so daß sie von dem gereinigten Bzl. leicht abzutrennen sind. (**D. R. P. 566 037** Kl. 12r vom 23/11. 1930, ausg. 14/12. 1932.) Dersin.

Barrett Co., New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, u. **Edward H. Ellms**, New York, V. St. A., *Gewinnung von Leichtölen aus Kohledestillationsgasen.* Die h. Gase werden bis zur Abscheidung von Teer gekühlt. Aus dem Teer wird durch Dest. ein hochsd. Teeröl abgetrennt. Das Teeröl dient nach Kühlung der Gase u. nach dem Auswaschen von Ammoniak dazu, Leichtöle aus dem Gasstrom auszuwaschen. Die Leichtöle werden darauf aus dem Waschöl ausgetrieben, worauf ein Teil des Waschöles in den Prozeß zurückgeht, während der andere Teil zur Gewinnung von *Kreosot* benutzt wird. (**A. P. 1 864 749** vom 18/2. 1930, ausg. 28/6. 1932.) Dersin.

Barrett Co., New York, übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Tenafly, V. St. A., *Teerdestillation.* Der bei der Verkokung von Steinkohle gewonnene u. kondensierte Rohteer wird in einen Strom h. Koksofengase versprüht, wodurch diese gekühlt werden u. der Teer dest. wird. Durch fraktionierte Kondensation gewinnt man Teeröle aus Gasstrom-Vorr. zur Ausführung des Verf. (**A. PP. 1 862 493** vom 29/3. 1927, ausg. 7/6. 1932; **1 862 494** vom 7/6. 1927, ausg. 7/6. 1932; **1 871 550** vom 3/6. 1927, ausg. 16/8. 1932.) Dersin.

Barrett Co., New York, übert. von: **Edward H. Ellms**, Englewood, V. St. A., *Kontinuierliche Entwässerung und Destillation von Teer.* Man bringt den Teer im Gegenstrom zum Wärmeaustausch mit h. Koksofengas u. erhitzt ihn dabei über den Kp. der niedriger sd. Anteile. Man trennt die Dämpfe der Leichtöle ab u. kondensiert sie. (**A. P. 1 871 596** vom 16/5. 1927, ausg. 16/8. 1932.) Dersin.

Stuart R. W. Allen und **Hugh H. Hansard**, Montreal, übert. von: **Canada Super-Coal Ltd.** und **Frederick T. Snyder**, Boston, V. St. A., *Spaltung und Hydrierung von schweren Kohlenwasserstoffen.* Man verdampft das Öl bei niedriger Temp. ohne Spaltung u. leitet die Dämpfe in einen Strom eines überwiegend H_2-haltigen Gases, mit welchem zusammen es auf Spalttemp. erhitzt wird. Durch die Ggw. von H_2 wird gleichzeitig eine Hydrierung der Spaltprodd. bewirkt. Man kann das Verf. auch bei solchen KW-stoffölen anwenden, die durch Einw. h. Gase auf nicht brennbares Ausgangsmaterial erhalten wurden. (**A. P. 1 872 839** vom 16/12. 1925, ausg. 23/8. 1932. Can. Prior. 6/3. 1925. **Can. P. 292 855** vom 6/3. 1925, ausg. 3/9. 1929.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von backender Kohle.* Die Kohle wird von der Asche getrennt, z. B. durch Mahlen auf große Feinheit u. Sieben, wobei die aschereichen Anteile am leichtesten durch das Sieb gehen, darauf entweder mit Magerungsmitteln, z. B. magerer Kohle oder aktiver Kohle, gemischt oder mit geeigneten Lösungsmm. extrahiert, worauf man die Kohle mit einer Lsg. des Katalysatorstoffes, z. B. *Aluminiummolybdat*lsg. tränkt u. hydriert. (**F. P. 736 863** vom 9/5. 1932, ausg. 30/11. 1932. D. Prior. 11/6. 1931.) Dersin.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Per K. Frolich**, Elizabeth, V. St. A., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen. Naturgas* wird bei Tempp. von 450—700° in Ggw. von Katalysatoren, z. B. Verbb. von *Zn, Cr, Mo, W, V*, in ein Gemisch von *Olefinen* u. H_2 übergeführt. Das Gasgemisch wird unter Zusatz von Luft oder O_2 über

Cu als Katalysator bei 200—450° geleitet, wodurch der H_2 bis auf weniger als 3% entfernt wird. Das olefinhaltige Gas wird darauf durch Erhitzen auf 500—900° unter Drucken von mehr als 21 at in fl. *KW-stoffe* übergeführt. (**A. P. 1 869 681** vom 24/3. 1930, ausg. 2/8. 1932.) Dersin.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, Westfield, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Von den leichtesten Fraktionen befreites Rohöl wird in Röhren u. Rk.-Kammern unter solchen Bedingungen gespalten, daß aus der anschließenden, innen mit Heizröhren versehenen Verdampfungsblase, in welche die gesamten Spaltprodd. unter Druckverminderung gelangen, eine handelsfähiges Heizöl u. aus dem oberhalb der Blase angeordneten Dephlegmator oben Benzindämpfe u. in der Mitte als Kondensat Gasöl entnommen werden können. (**A. P. 1 865 027** vom 10/3. 1926, ausg. 28/6. 1932.) Walther.

Gray Processes Corp., Newark, übert. von: **Thomas T. Gray**, Elizabeth, *Herstellung leichter Kohlenwasserstoffe.* Man crackt Petroleumöle u. leitet das Crackprod. bei 200° mit H_2-haltigen Crackgasen über mit Hydrierungskatalysatoren, z. B. *Ni*, getränkte Fullererde, um die ungesätt. Anteile zu hydrieren. (**A. P. 1 878 580** vom 10/1. 1927, ausg. 20/9. 1932.) Dersin.

Texas Co., New York, übert. von: **Frank W. Hall**, Port Arthur, *Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffölen.* Die gekühlten, Paraffin u. Filterhilfe enthaltenden Öle gelangen in ein rotierendes Filter, in dessen einem Sektor die Feststoffe aus dem Öl abfiltriert werden, in dessen 2. Sektor der Filterkuchen vom Filter abgelöst u. der Filterkuchen entfernt wird u. endlich im letzten Sektor das Filter durch ein Lösungsmittel, z. B. dem Filtrat selbst, insbesondere in Form eines Strahles oder Nebels ausgewaschen wird. (**A. P. 1 874 972** vom 4/11. 1929, ausg. 30/8. 1932.) Walther.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Reginald K. Stratford**, Sarnia, V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Das bei der Raffination der Öle als Extraktionsmittel verwendete *Phenol* wird durch Waschen mit Bzn. wieder regeneriert, indem man es mit Bzn. versetzt, so daß sich zwei Schichten bilden, von denen die eine aus Bzn. u. den gelösten Extraktstoffen u. die andere aus *Phenol* besteht, das darauf durch Dest. von Bzn. befreit u. erneut zur Extraktion verwendet wird. (**A. P. 1 878 022** vom 21/5. 1928, ausg. 20/9. 1932.) Dersin.

Shell Development Co., San Franzisco, übert. von: **Robert I. Lewis**, Wilmington, V. St. A., *Raffination von Gasolin.* Zur Entschwefelung u. Entfärbung von Crackgasolin behandelt man es zuerst mit konz. H_2SO_4 bei 20° F u. darauf mit der gleichen Säure in geringerer Menge bei gewöhnlicher Temp. von etwa 60° F. (**A. P. 1 876 702** vom 26/9. 1928, ausg. 13/9. 1932.) Dersin.

Joseph Sendelbach und **Roy T. Palmer**, Mc Alester, V. St. A., *Reinigung von Waschbenzin.* Man leitet das zu reinigende Bzn. durch eine mit Filtereinsätzen versehene Vorr., in der es mit einer Lsg. von *KOH*, gepulvertem *Alaun* u. *Eukalyptusöl* in A. gewaschen wird. (**A. P. 1 878 720** vom 25/11. 1927, ausg. 20/9. 1932.) Dersin.

Harry Miller, Okmulgee, V. St. A., *Reinigung von Waschbenzin.* Man wäscht das Bzn. zuerst mit einer Chlorkalklsg. u. dann mit Alkali u. darauf mit W. Schließlich leitet man es in eine Ruhezone, wo sich suspendierte Teilchen absetzen können u. filtriert zur Entfernung von Feuchtigkeit. (**A. P. 1 878 287** vom 1/2. 1928, ausg. 20/9. 1932.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, *Gewinnung von Leichtölen.* Man erhitzt ein rohes Petroleumöl in einer Rohrschlange auf Spalttemp. u. leitet die Dämpfe in eine wärmeisolierte Dest.-Kammer, die mit bituminösen Stoffen, wie *Kohle, Asphalt, Pech, Teer* u. dgl. gefüllt ist u. in der durch Einführung von Luft u. gegebenenfalls W.-Dampf eine Partialverbrennung durchgeführt wird. Die gebildeten Leichtöldämpfe werden einem Dephlagmator u. Kühler zugeführt. In der der Ölspaltung dienenden Rohrschlange soll Überdruck, in der Dest.-Kammer Überdruck oder gegebenenfalls auch Unterdruck herrschen. (**A. PP. 1 868 733, 1 868 734** u. **1 868 735** vom 18/12. 1925, ausg. 26/7. 1932.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, *Herstellung von Leichtölen.* Man erhitzt rohe Petroleumöle in einer Rohrschlange unter Druck auf Spalttemp. u. leitet sie in eine beheizte Spaltblase, in der feste, bituminöse Stoffe, wie *Kohle, Asphalt* oder *Schiefer* unter Druck erhitzt werden. Die von dem fl. Öl herausgelösten Stoffe u. das Öl werden entweder unter Druckentspannung in einen unter Vakuum stehenden Verdampfer oder in eine Spaltblase, die unter Druck steht, über-

führt, von der die Dämpfe zu einem Dephlegmator u. Kühler geleitet werden. (**A. PP. 1 868 736, 1 868 737 u. 1 868 738** vom 30/12. 1925, ausg. 26/7. 1932.) Dersin.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, V. St. A., *Herstellung von Leichtölen* Man erhitzt ein Petroleumöl auf etwa 850° F in einer Rohrschlange u. führt darauf in den von dem Ofen kommenden h. Ölstrom feingemahlene Kohle, Braunkohle oder Pech ein. Das Gemisch wird dann in einen Verdampfer gebracht, in dem die gebildeten Leichtöle verdampfen u. einem Dephlegmator u. Kühler zugeleitet werden, während das Rückstandsöl u. der Kohlenrückstand sich hier absetzen. (**A. P. 1 868 732** vom 27/10. 1924, ausg. 26/7. 1932.) Dersin.

Harry T. Bennett, Tulsa, Oklahoma, *Schmieröl*, bestehend aus hochviscosen Ölrückständen, die bei der fraktionierten Dest. bei n. Druck erhalten werden, u. den niedrigviscosen Crackrückständen. (**A. P. 1 889 168** vom 25/1. 1930, ausg. 29/11. 1932.) Richter.

Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Schmiermittel*, bestehend aus hydrierten oder teilweise hydrierten Ölen, wie Soja-, Baumwoll-, Sesam- u. Fischöl, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Ölen, Fetten oder KW-stoffen. (**F. P. 735 764** vom 28/7. 1931, ausg. 15/11. 1932.) Richter.

Georges Robin, Frankreich, *Obenschmiermittel*, bestehend aus einer Mischung von 120 Teilen Bzn., 15 Teilen gereinigtes Bzl., 20 Teilen Toluol, 50 Teilen Campher, 20 Teilen Ä., 10 Teilen CS_2, 40 Teilen Ricinusöl, 50 Teilen Mineralöl, 470 Teilen Vaselinöl u. 5 Teilen Verbenaöl. (**F. P. 735 807** vom 22/4. 1932, ausg. 16/11. 1932.) Ri.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Armon E. Becker**, Elizabeth, New Jersey, *Schmiermittelkomposition*, bestehend aus 90% Mineralschmieröle, Alkalifettseifen u. öllösl. Alkalimineralölsulfonaten. (**A. P. 1 888 974** vom 18/7. 1927, ausg. 29/11. 1932.) Richter.

Alfred Olsen & Co., A.-S., Koefoed, Hauberg, Marstrand & Helweg, A/S Titan, Kopenhagen, *Reinigen von gebrauchtem Schmieröl* durch Lüftung u. Verwendung von Adsorptionsmitteln, 1. dad. gek., daß die Durchlüftung in einem unter Unterdruck stehenden Behälter in Ggw. von Adsorptionsmitteln vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß die Durchlüftung bei einer unter dem Flammpunkt des Öles liegenden Temp. erfolgt. — 3. dad. gek., daß im Anschluß an die Durchlüftung eine Zentrifugierung folgt. (**Dän. P. 43 454** vom 16/11. 1929, ausg. 8/12. 1930.) Drews.

James Mc Connell Sanders, London, *Verhinderung des Festhaftens von Asphalt oder Bitumen an den Wandungen von Metallgefäßen* durch Aufbringen einer dünnen Schicht von Metalloxyd oder eines hygroskop. Salzgemisches oder einer Lsg. desselben, welche die Gefäßwandungen anätzen. Eine solche Lsg. besteht z. B. aus 32 g H_3PO_4, 170 g $CaCl_2$ u. 1000 g W. Eine andere Schutzschicht besteht aus Leim, Gelatine, Casein u. a. (**E. P. 381 632** vom 23/7. 1931, ausg. 3/11. 1932.) M. F. Müller.

H. L. Allan und **Burmah Oil Co. Ltd.**, England, *Gewinnung von asphaltähnlichen Produkten aus aromatischen und naphthenhaltigen Mineralölen.* Das von flüchtigen Bestandteilen befreite Rohöl mit einem unter 10% liegenden Paraffingeh. wird bei 200° u. 3,5—7 at unter Durchleiten von w. Luft erhitzt, wobei der Verflüchtigungsgrad der KW-stoffe auf unter 5% gehalten wird. Als Ausgangsmaterial kann auch ein Mineralölauszug verwendet werden, der durch Reinigen von Rohöl mit SO_2, Anilin, Phenol u. dgl. erhalten wird. Das geblasene Prod. besitzt eine besonders große Zähigkeit bei Tempp. von 10—20° u. infolgedessen auch eine bessere Haftfestigkeit als Asphalt. (**F. PP. 722 881** u. **722 882** vom 14/9. 1931, ausg. 29/3. 1932. E. Prior. 6/10. 1932 u. 6/10. 1930. **E. P. 364 666** vom 6/10. 1930, ausg. 4/2. 1932.) Engeroff.

De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag (Erfinder: **Jacobus Wilhelmus le Nobel**, Amsterdam), *Verfahren zur Herstellung hellerer, asphaltartiger Erzeugnisse aus Erdölrückständen*, Asphalt u. ähnlichen Asphaltene enthaltenden Stoffen, dad. gek., daß man diese Stoffe einer gegebenenfalls bei Anwesenheit eines Verdünnungsmittels durchgeführten Behandlung unterwirft, durch die die Asphaltene ganz oder zum größten Teil entfernt werden u. die erhaltenen Prodd., falls sie noch nicht die gewünschte Asphaltpenetration besitzen, durch Konz., z. B. durch W.-Dampfdest. bei gewöhnlichem oder erniedrigtem Druck, auf die gewünschte Asphaltpenetration bringt. — Z. B. schm. man Javaasphalt, gibt 200% Bzn. u. 2% H_2SO_4 zu, entfernt nach dem Absitzen den Säureteer, versetzt bei 60° unter Rühren mit Bleichton, filtriert, dest. das Bzn. ab u. unterwirft die M. der W.-Dampfdest. Man erhält einen *Asphalt* von

heller Farbe. (**D. R. P. 555 970** Kl. 22h vom 18/9. 1928, ausg. 4/8. 1932. Holl. Prior. 11/6. 1928.) Nouvel.

Richfield Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Marvin L. Chappell**, Watson, und **Tom H. Dowlen**, Los Angeles, V. St. A., *Herstellung oxydierter Asphaltöle.* Man leitet einen Strom asphaltartiger Öle durch einen, in miteinander in Verb. stehende Abteile unterteilten Behälter bei Tempp. von 400—550° F, indem man das Öl in die erste Abteilung einführt u. gleichzeitig Luft einbläst. Das Öl fließt von Abteil zu Abteil u. wird hier mit gekühlter Luft unter gleichzeitiger Abdest. flüchtiger Prodd. behandelt, bis das Öl aus dem letzten Abteil als hochsd. oxydiertes Asphaltöl abgezogen wird. (**A. P. 1 865 081** vom 26/11. 1929, ausg. 28/6. 1932.) Dresin.

Cyprien Laffitte, Frankreich, *Behandeln von Teeren, Bituminis und Asphalt.* Die Rohstoffe werden, wenn erforderlich, mit Essigsäure o. dgl. angesäuert u. mit Sand u. ZnO vermischt. Mittels der Erzeugnisse hergestellte Beläge auf Straßenböden, Pappe, Gewebsstoffen u. dgl. sind härter u. haltbarer als Überzüge aus den unbehandelten Rohstoffen. (**F. P. 785 631** vom 21/4. 1932, ausg. 12/11. 1932.) Kühling.

Flintkote Corp., Boston, V. St. A., übert. von: **Albert Johan de Lange**, Amsterdam, *Bituminöse Mischungen.* Zementmörtel wird mit einer zum völligen Abbinden nicht ausreichenden Menge von W. oder stark verd. Lsgg. von $CaCl_2$, Ätzalkali, Alkalisilicat o. dgl. vermischt u. vor vollendeter Hydratisierung eine wss. bituminöse Emulsion zugesetzt. Die Erzeugnisse dienen zur Herst. von Boden-, Wand- u. dgl. -belägen u. besitzen nach dem Abbinden hohe Druckfestigkeit. (**A. P. 1 889 437** vom 15/11. 1929, ausg. 29/11. 1932. Holl. Prior. 17/11. 1928.) Kühling.

Flintkote Corp., Boston, übert. von: **Edwin O. Groskopf**, Rutherford, V. St. A., *Bituminöse Emulsion.* Faserstoffe beliebiger Art werden in ihre Einzelfasern aufgelöst u. die hochvoluminösen Erzeugnisse in bituminöse Emulsionen eingeblasen o. dgl. Die Mischungen sind zur Herst. wasserfester Boden-, Wand- o. dgl. -beläge sehr geeignet. (**A. P. 1 889 473** vom 22/4. 1929, ausg. 29/11. 1932.) Kühling.

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger Akt.-Ges., Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von Bitumenemulsionen*, dad. gek., daß als Emulgierungsmittel die unl. Ndd. verwendet werden, welche durch Ausfällen der alkal. Lsgg. der nach Patent 163 446 u. 171 379 durch Behandeln von Pflanzenteeren mit Luft erhaltenen alkalilösl. Erzeugnisse mit Säuren oder mit l. Salzen der alkal. Erden oder Metallsalzen erhalten worden sind. (**D. R. P. 566 670** Kl. 23c vom 15/11. 1929, ausg. 23/12. 1932.) Richter.

Knud Waldemar Nielsen, Kopenhagen, *Herstellung von bituminösen Emulsionen*, 1. dad. gek., daß der bituminöse Stoff in fein verteiltem Zustand auf die Oberfläche der zu emulgierenden, in Bewegung befindlichen Flüssigkeit aufgesprüht wird. — 2. dad. gek., daß die Feinheit des emulgierenden Stoffs u. damit die Beständigkeit der Emulsion durch Variierung des Zersprühungsdruckes geregelt wird. (**Dän. P. 43 112** vom 23/11. 1929, ausg. 6/10. 1930.) Drews.

Richard Grün, Düsseldorf, *Herstellung witterungsbeständiger bituminöser Massen für Betonschutzanstriche*, dad. gek., daß in gebräuchlichen Lösungsmm. gel. Bitumina am besten in der Wärme mit ultraviolettem Licht behandelt werden. — Das Zerfallen (Sprödewerden) der Schutzanstriche wird vermieden, die Anstrichsmassen sind zäher, deckfähiger u. leichter verarbeitbar als nicht gemäß der Erfindung vorbehandelte Massen. (**D. R. P. 566 939** Kl. 80b vom 29/3. 1928, ausg. 24/12. 1932.) Kühling.

Thomas Fraser King, London, *Bituminöse Massen* für Straßenbelag, Bindemittel, Zement usw., bestehend aus Kreide, Kalkstein oder anderen Ca-Verbb., Bitumen, Teer u. dgl. u. kleinen Mengen *Alaun.* (**Jugoslaw. P. 8868** vom 3/8. 1929, ausg. 1/5. 1932. E. Prior. 3/8. 1928.) Schönfeld.

Alban Janin, Kanada, *Bituminöse Massen*, bestehend aus einem aus Mineralöl u. Bentonit gebildeten fl. Gel. (**Jugoslaw. P. 8979** vom 17/12. 1930, ausg. 1/7. 1932. Schwed. Prior. 18/12. 1929.) Schönfeld.

Amiesite Asphalt Co. of America, Philadelphia, übert. von: **Samuel S. Sadtler**, Springfield Township, V. St. A., *Straßenbaustoffe.* Zerkleinerter Kalkstein wird mit Lsgg. getränkt, welche, zweckmäßig neben einem weichen Bitumen, ein oder mehrere Bitumenlösungsmm. u. eine öllösl. Fettsäure, vorzugsweise Ölsäure, enthalten, die ein wasserunl. Kalksalz bildet. Die M. wird dann auf etwa 100° erhitzt u. mit h. geschmolzenem Bitumen u. $Ca(OH)_2$ vermischt. Es erfolgt feste Bindung zwischen dem Steinklein u. dem Bitumen. (**A. P. 1 887 518** vom 16/12. 1926, ausg. 15/11. 1932.) Kühl.

N. V. Koninklijke Stearine Kaarsenfabriek Gouda, Gouda (Niederlande), *Verfahren zur Durchtränkung von Steinschlagwegen und -straßen*, wobei auf einer profiliert gewalzten Steinschlagdecke ein dickfl. Mörtel ausgebreitet u. eingewalzt wird, dad. gek., daß der Mörtel aus einer bituminösen Emulsion u. Sand oder anderem feinem Material hergestellt ist. Die Mörtelmenge wird zweckmäßig derart gewählt, daß nicht nur der Steinschlag verkittet wird, sondern überdies auf der Decke eine Abnutzungsschicht entsteht. — Der Mörtel besteht beispielsweise aus 100 l eines dichten trockenen Sandgemisches, 5 l Wasser u. 40 l bituminöser Emulsion. Infolge des Walzens des Steinschlags vor dem Aufbringen der Emulsion liegen die Steinschlagteile schon eng aneinander, u. es werden nur die noch verbleibenden Zwischenräume von der Emulsion ausgefüllt. (**Oe. P. 117 909** vom 30/1. 1928, ausg. 10/6. 1930. Holl. Prior. 14/3. 1927.) Heinrichs.

N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine, Kaarsen en Chemische Producten, Gouda (Niederlande), *Verfahren zur Durchtränkung von Steinschlagwegen* u. -straßen gemäß Patent 117 909, dad. gek., daß die Steinschlagschicht nach der Durchtränkung mit Spaltbasalt o. dgl. Material bedeckt wird, danach wieder gewalzt, aufs neue mit einer dünnen Schicht Sandemulsionsmörtel übergossen u. schließlich mit Spaltbasalt o. dgl. abgedeckt wird. Hierdurch sollen Unebenheiten vermieden werden, die sich bei dem Verf. nach dem Hauptpatent beim Trocknen des Mörtels bilden können. Vorteilhaft kann es sein, für die Herst. des bituminösen Mörtels Emulsionen zu benutzen, deren Koagulationsgeschwindigkeit durch Zusatz eiweißartiger Stoffe o. dgl. verzögert wird. (**Oe. P. 130 450** vom 30/1. 1928, ausg. 25/11. 1932. Holl. Prior. 2/8. 1927. **Zus. zu Oe. P. 117 909; vgl. vorst. Ref.**) Heinrichs.

Wilhelm Heinrich Schmitz, Dortmund, *Verfahren zur Herstellung eines Straßenbelages*. Gegenüber dem Verf. nach dem Hauptpatent, bei welchem die zum Einbau verwendeten mineral. Bestandteile in einer Mischvorr. mit alkal. Laugen vorbehandelt, dann mit einer Bitumenemulsion vermischt werden u. die gemischte M. auf die Straße aufgebracht, verteilt u. eingewalzt wird, soll die alkal. Lauge einem der beiden anderen Bestandteile des Mischgutes vor dem Einbringen in die Mischvorr. zugesetzt werden. (**Schwz. P. 156 924** vom 2/11. 1931, ausg. 1/11. 1932. **Zus. zu Schwz. P. 130 646; C. 1929. II. 1062.**) Heinrichs.

František Tioka, Tschechoslowakei, *Straßenbelag*. Ein Gemisch von 32% Fe-Sulfat, 20% Asphalt, 20% S, 20% Zement, 4% HNO_3 u. 4% HCl wird 1 Stde. auf 110° im Verhältnis 1 : 5 mit entwässertem u. kohlefreiem Steinkohlenteer erhitzt. (**Tschechosl. P. 36 671** vom 21/10. 1925, ausg. 10/7. 1931.) Schönfeld.

Jules Gaston Daloz, Courbevoie (Frankreich), *Eudiometer, insbesondere für die Untersuchung von Grubengasen*, mit einem hohlen, z. B. glockenförmigen Teil, welcher zwecks Bldg. einer Kammer für die Verbrennung des eingeführten, zu untersuchenden Gases auf eine Platte o. dgl. dichtend aufgesetzt werden kann, dad. gek., daß ein aus der Glocke, der Aufsatzplatte u. dem Träger der Platte, z. B. einer Hülse o. dgl., bestehender Körper in einem Gehäuse entgegen der Wrkg. einer Feder in der Richtung der die Glocke auf die Platte drückenden Kraft verschoben werden kann u. durch diese Verschiebung zwei in den Zündstromkreis eingeschaltete Kontakte oder Kontaktpaare, die bei entspannter Feder diesen Stromkreis unterbrechen, in leitende Berührung gebracht werden. — Zweck der Bauweise ist, daß zwischen den beiden die Verbrennungskammer bildenden Teilen ein vollkommen dichter Abschluß erzielt wird u. die Zündung des Gemisches erst nach Zustandekommen dieser Abdichtung möglich ist. (**Oe. P. 125 130** vom 27/7. 1929, ausg. 26/10. 1931. Belg. Prior. 20/6. 1929.) Heinrichs.

Jules Gaston Daloz, Courbevoie (Frankreich), *Eudiometer, insbesondere für die Untersuchung von Grubengasen*, nach Pat. 125 130, dad. gek., daß die Enden des zur Messung der Druckänderung nach der Explosion dienenden U-förmigen Manometerrohres in der zum Abschluß der Glocke dienenden Platte so befestigt sind, daß die Mündung des einen Schenkels an der oberen Fläche der Platte innerhalb des inneren Glockenraumes fällt, während der andere Schenkel ins Freie mündet oder zweckmäßig in jenen Teil der Plattenfläche, auf welchem der Rand der Glocke aufliegt. — Das Eudiometer ermöglicht eine sehr genaue Messung, die Einführung der Gase ist einfach, jedes falsche Hantieren mit der Glocke ist unmöglich. (**Oe. P. 130 592** vom 28/11. 1930, ausg. 25/11. 1932. Belg. Prior. 29/11. 1929. **Zus. zu Oe. P. 125 130; vgl. vorst. Ref.**) Heinrichs.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 3. Februar 1933.