

# Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I.

Nr. 10.

8. März.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**P. Walden**, *Wissenschaft tut not*. An Hand der Entw. der chem. Wissenschaft u. Industrie wird die Notwendigkeit wissenschaftlicher Forschung dargelegt u. unter Hinweis auf amerikan. Beispiele vor Einschränkung der für die Wissenschaft aufgewendeten Mittel gewarnt. (Chem.-Ztg. 57. 1—2. 4/1. 1933. Rostock.) R. K. MÜLLER.

**Vitalis Chlopin und Pasvik-Chlopin**, *Über das Atomgewicht von Kalium aus Erbsensamen*. Die Best. des At.-Gew. des im wss. Extrakt von Erbsenasche enthaltenen K (als KCl im Vergleich mit AgCl) ergibt  $39,08 \pm 0,018$  in Übereinstimmung mit dem gleichzeitig an „KCl KAHLBAUM pro analysi mit Garantieschein“ bestimmten Wert  $39,07 \pm 0,02$ . Die Zusammenstellung der verschiedenen bisher vorgenommenen At.-Gew.-Bestst. an K vegetabil. Ursprungs zeigt in keinem Falle eine Trennung von Isotopen, ohne daß jedoch ein abschließendes Urteil möglich wäre. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1227—31. Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

**J. A. M. van Liempt**, *Anwendung der Theorie von J. J. van Laar über die Additivität von  $b$  und  $\sqrt{a}$  auf Bor-, Eisen-, Osmium- und Iridiumverbindungen*. Wie bei den W. u. Mo-Verbb. (vgl. C. 1932. I. 648) versucht Vf. bei den B-, Fe-, Ni-, Os- u. Ir-Verbb. die atomaren Beiträge zu den VAN DER WAALSSchen Konstanten zu errechnen. Hierfür werden die Dampfdrucke der folgenden Stoffe diskutiert: Borfluorid, Fe-Pentacarbonyl, Ni-Tetracarbonyl,  $OsO_4$ ,  $IrF_6$ . Außer den Beiträgen der angegebenen Atome liefert die Rechnung auch die Beiträge von F, —O u. —C—O. Ferner ist Vf. der Meinung, daß  $BF_3$ ,  $IrF_6$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Ni(CO)_4$  „vollständig umhüllte Verbb.“ wären; für die letzteren wäre keine Ringstruktur anzunehmen, sondern das Zentralatom wäre direkt von CO-Gruppen umgeben. Das  $OsO_4$  wird dagegen nicht als „vollständig umhüllte Verb.“ aufgefaßt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 1108—16. 15/11. 1932. Eindhoven, Phys. Chem. Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) EISENSCHITZ.

**J. A. M. van Liempt**, *Die  $b_K$ -Werte und Atomradien der Elemente in Verbindung mit dem periodischen System*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt in einem Diagramm die VAN DER WAALSSchen  $b$ -Konstanten der Elemente am krit. Punkt als Funktion der Ordnungszahl dar. Die Kurve gleicht weitgehend der bekannten Kurve der Atomvolumina, hat aber einen weniger unregelmäßigen Verlauf; dies ist vor allem dadurch begründet, daß die verwendeten Atomkonstanten auf korrespondierende Tempp. reduziert sind. Die Darst. hat auch den Vorteil, daß keinerlei Mehrdeutigkeiten infolge der Existenz mehrerer Modifikationen auftreten. Aus der Kurve erkennt man, daß die Atomvolumina Maxima bei den Alkalimetallen u. kleinere Maxima bei den Elementen C, Si, Ge, Sn, Pb haben. Minima des Atomvolumens liegen bei den Halogenen u. bei den Elementen B, Al, Ga, In, Tl.

Wenn man die 3. Wurzel aus den  $b$ -Konstanten als Funktion der Ordnungszahl darstellt, u. die Diagrammpunkte der einzelnen Spalten des period. Systems untereinander durch Linienzüge verbindet, erhält man recht glatte Kurven, in welchen kein Unterschied zwischen den Haupt- u. Nebengruppen erkennbar ist. Vf. bildet die Verhältnisse der auf diesem Wege definierten „Atomradien“ der Edelgase mit deren wahren Atomradien. Den Mittelwert daraus verwendet er zur Berechnung der Atomradien der anderen Elemente aus der 3. Wurzel ihrer  $b$ -Konstante. Die berechneten Werte werden an bekannten Ionisierungsspannungen u. Elektronenaffinitäten geprüft u. damit in Übereinstimmung gefunden. Vergleich von Ionen- u. Atomradien ergibt, daß das positive Ion immer größer, das negative immer kleiner ist als das neutrale Atom. Mit steigender Ordnungszahl wird der Unterschied zwischen Atom- u. Ionenradius kleiner. Aus der Tabelle der  $b$ -Konstanten können die bei einzelnen Atomen noch unbekannt Konstanten interpoliert werden. Da das Ce-Atom von der gefundenen Gesetzmäßigkeit Abweichungen zeigt, schlägt Vf. andere Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus im Ce-Atom vor. Für einen Zusammenhang von Atomradius, Wirkungs-

sphäre u. dem Auftreten von Supraleitfähigkeit ergeben sich Anhaltspunkte. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 1117—30. 15/11. 1932. Eindhoven, Phys.-Chem. Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabriken.)

EISENSCHITZ.

**J. A. M. van Liempst**, *Die Anwendung der Theorie von J. J. v. Laar über die Additivität von  $b$  und  $\sqrt{a}$  auf Aluminiumverbindungen.* (Vgl. vorst. Reff.) Aus der Dampfdruckkurve von  $Al_2Cl_6$  wird der atomare Beitrag des Al-Atoms zu den VAN DER WAALSschen Konstanten errechnet. Vf. ist der Ansicht, daß im  $Al_2Cl_6$  die Al-Atome „völlig abgeschirmt“ seien. Er findet, daß sein Ergebnis eine Bestätigung für die Struktur

Struktur  $\begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl > Al < Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} > Al < \begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \\ | \\ Cl \end{matrix}$  (2 Tetraeder mit gemeinsamer Kante) bedeutet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 1131—33. 15/11. 1932. Eindhoven, Phys.-Chem. Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabriken.)

EISENSCHITZ.

**E. Bartholomé und E. Teller**, *Modellmäßige Berechnung von Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle.* Durch Einführung von Cl, Br, J, SH wird bekanntlich das Spektrum der Kette nur insofern verändert, als zu den ursprünglichen, nach Lage u. Intensität gleichbleibenden Linien wenige neue hinzutreten, die für den Substituenten charakterist. sind u. sich mit der Kettenlänge nur wenig ändern. OH,  $NH_2$  u.  $CH_3$  hingegen haben keine charakterist. Frequenz, verändern das ursprüngliche Spektrum wesentlich u. sind miteinander vertauschbar. Diese überraschenden Befunde versuchen Vf. modellmäßig zu deuten. Zunächst heben Vf. hervor, daß Linien, die bei Einführung z. B. eines Chloratoms auftreten, nicht ohne weiteres als Chlorfrequenzen angesprochen werden dürfen, da erstens durch die Substitution die Symmetrie des Mol. geändert sein kann — infolgedessen Aktivwerden von vorher aus Symmetriegründen verbotenen Frequenzen bei denen das Cl gar nicht mitzuschwingen braucht —, zweitens eine Änderung der Polarisierbarkeit eintreten kann — infolgedessen Merkbarwerden von an sich nicht inakt., aber deswegen nicht auftretenden Frequenzen, weil sich (vor der Substitution) bei ihnen die Polarisierbarkeit nur wenig änderte. Festzustellen, wie stark z. B. ein Cl-Atom an einer Normalschwingung beteiligt ist, ist erst auf Grund der Unters. des Isotopeneffekts möglich. — Das Modell, das Vf. annehmen, beruht auf drei Voraussetzungen: 1. Bei Verschiebung der Atome aus den Gleichgewichtslagen treten nur harmon. Kräfte auf. In Wirklichkeit sind sie anharmon., u. nach FERMI (C. 1931. II. 2839) können kleine Anharmonizitäten Schwingungszustände u. Spektrum des Mol. wesentlich beeinflussen, wenn die Frequenzen zweier Normalschwingungen sich etwa wie kleine ganze Zahlen verhalten — was natürlich bei Mol. mit vielen Schwingungsfreiheitsgraden sehr häufig vorkommen wird. — 2. Die inneren Freiheitsgrade der Gruppen  $CH_3$ ,  $CH_2$ , OH usw. werden nicht berücksichtigt, danach also auch nicht die Frequenzen, die bei den KW-stoffen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  liegen. Vernachlässigt werden dabei innere Schwingungen der Substituenten mit ähnlichen Frequenzen wie denen der Kette. Beispiel: Die Ramanfrequenz des Athans bei  $990\text{ cm}^{-1}$ , die im Ultraroten nicht auftritt, kommt der total symm. Schwingung (nach MECKE Valenzschwingung der C—C-Bindung) zu; nun tritt im Infraroten bei  $827\text{ cm}^{-1}$  eine Bande auf, die einem inneren Freiheitsgrad des Methyls entspricht, u. zwar müssen sich bei dieser Schwingung die Winkel im Methyl ändern („Deformationsschwingung“). Diese beiden Schwingungen werden sich sicher beeinflussen. — 3. Die potentielle Energie hängt nur vom Abstand der durch Valenzstriche verknüpften Atome ab — d. h. bei Berechnung der Eigenschwingungen werden die Winkelkräfte gegen die Valenzkräfte vernachlässigt, nur die Frequenzen der sog. Valenzschwingungen sind von Null verschieden — u. die Winkelung der Kette ist durch den Tetraederwinkel festgelegt — d. h. die Winkelungskräfte reichen noch aus, um den Valenzwinkel im Mittel zu erhalten. Im übrigen ist das Modell frei drehbar. Es wird gezeigt, daß die Frequenzen nicht auch von der räumlichen Lage (außer dem Valenzwinkel) abhängen. Die Winkelungskräfte im realen Mol. bewirken, daß für jede räumliche Lage die Frequenz etwas verschieden ist, wodurch eine Linienverbreiterung von ca.  $10^0/0$  zustande kommt. Experimentelle Befunde von COLLINS am Ramanpektrum von Octanderivv. sind möglicherweise so zu deuten.

Es werden nun — was im einzelnen nicht zu referieren ist — die Eigenfrequenzen des Modells für die unverzweigte gestreckte (Valenzwinkel =  $180^\circ$ ) Kette u. für einen von  $180^\circ$  verschiedenen Valenzwinkel berechnet. Ersterenfalls ergibt sich, daß die Schwingungen von Endgruppen bei zu hoher Frequenz sich nicht in die Kette fortpflanzen können, letzterenfalls dasselbe außerdem auch für zu niedrige Frequenz. Es wird gezeigt, daß die eingangs erwähnten Eigg. der beiden Substituentengruppen sich richtig deuten lassen, insbesondere, daß die Halogenfrequenz von der Ketten-

länge unabhängig sein kann; es gibt eine Normalschwingung nur des Liganden, die sich nicht in die Kette fortpflanzen kann. Beim Vers. der Berechnung der Frequenzen der einfachen aliph. Mono- u. Dihalogenverbb. zeigt sich bei Äthan-, Propan- u. Butanderiv. gute Übereinstimmung, schlechte hingegen bei Methyl- u. Methylenverbb. Das kann darauf zurückgehen, daß die rücktreibende Kraft  $K_L$ , die bei der Einheitsverrückung des angehängten Endatoms wirksam wird, bei den Methanderiv. eine andere Größe hat als sonst. Möglich ist auch, daß die Frequenzverschiebungen sich einfach aus der veränderten geometr. Anordnung der Massenpunkte ergeben (Abhängigkeit der Frequenz davon, ob eine primäre, sekundäre oder tertiäre Verb. vorliegt). Für den Fall der Äthyl-, Isopropyl- u. tert. Butylverbb. wird durch Vergleich der berechneten u. gemessenen Frequenzen gezeigt, daß die zweite Auffassung den Tatsachen entspricht. — Die Fluorverbb. müßten sich wie Alkohole, nicht wie die anderen Halogenverbb. verhalten, da die Fluorfrequenzen im Resonanzbereich der Kohlenstoffketten liegen. — Einige Unstimmigkeiten können wahrscheinlich so erklärt werden, daß die Winkelungskräfte der Kette selbst die Konstanz der Halogenschwingungen nicht beeinflussen, wohl aber die Ober- oder Kombinationstöne der Winkelschwingungen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 19. 366—88. Dez. 1932. Göttingen, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

**Ross D. Spangler**, *Der cybotaktische Zustand von Äthyläther in der Gegend des kritischen Punktes*. Vf. macht Röntgenstrahlbeugungsunters. an Ä. bei verschiedener Temp., verschiedenem Druck u. spezif. Vol. unter besonderer Beachtung der Umgebung des krit. Punktes. Bei konstantem Druck u. steigender Temp. u. damit auch steigendem spezif. Vol. findet ein Übergang vom fl. über den cybotakt. in den gasförmigen Zustand statt, der durch ungeordnete Molekülverteilung charakterisiert ist, wobei der cybotakt. in den gasförmigen Zustand ungefähr beim krit. Vol. übergeht. Innerhalb eines Bereiches von  $10^\circ$  oberhalb u. unterhalb der krit. Temp. (194,6°) wurde bei konstantem spezif. Vol. keine Zustandsänderung beobachtet. (Physic. Rev. [2] 42. 907. 15/12. 1932. State Univ. of Iowa.)

L. ENGEL.

**G. W. Stewart**, *Über den Vorgang der Verflüssigung*. Die vorst. referierte Arbeit von SPANGLER macht eine Revision der Anschauungen über den Vorgang der Verflüssigung nötig. Bisher dachte man, daß Verflüssigung durch eine gewisse Aggregation von Molekülen bedingt ist. Es zeigt sich nun, daß zwar wohldefinierte Aggregate zur Verflüssigung nötig sind, daß sie aber auch unter anderen Bedingungen bestehen, z. B. bei höherer Temp. u. kleinerem spezif. Vol. als den krit. Werten. Bei der Verflüssigung braucht nicht die Zahl der Moleküle pro cem in den cybotakt. Gruppen zu steigen. Verflüssigung kann eintreten bei konstanter u. abnehmender Zahl der aggregierten Moleküle u. bei Abnahme von Druck u. Temp. Die Ausdehnung der Gruppen hängt hauptsächlich vom spezif. Vol. ab. Verflüssigung tritt definitionsgemäß bei der Möglichkeit eines Gleichgewichtes mit einer zweiten fl. Phase ein u. nicht, wie man früher dachte, wenn Aggregation eintritt. (Physic. Rev. [2] 42. 907. 15/12. 1932. Iowa, Univ.)

L. ENGEL.

**W. H. Zachariasen**, *Die Struktur der Gläser*. Kurze Wiedergabe eines Vortrages über die C. 1933. I. 890 referierten Unters. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 451—52. 1932. Chicago [U. S. A.]

SKALIKS.

**Wilhelm Biltz und Friedrich Weibke**, *Berechnung der Dichten von Gläsern*. 40. Mitt. über Molekular- und Atomvolumina. Vff. bringen zu der C. 1932. I. 1619 referierten Arbeit neue Beispiele für die Berechnung der D.D. von Gläsern. Den Berechnungen werden nun die D.D. an Stelle der Molekularvoll. zugrunde gelegt. Neu aufgenommen ist ferner eine graph. Darst. der Abhängigkeit der Mol.-Voll. von Natrongläsern von ihrer Zus. Die Konz.-Achse bei dieser Darst. ist nach den im Zustandsdiagramm festgestellten Silicaten unterteilt. (Glastechn. Ber. 10. 577—92. Nov. 1932. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chemie. Göttingen, Univ.)

JUZA.

**Wilhelm Biltz**, *Zwei Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung*. 1. Den in der vorst. Arbeit niedergelegten Überlegungen u. Ergebnissen wurden Silicate von bestimmter Formel zugrunde gelegt. Bei den Berechnungen kann man aber auch auf die Voll. der in Frage kommenden Ionen zurückgehen, es müßte dann nur berücksichtigt werden, daß die Ionen je nach ihrer Nachbarschaft u. Lage verschiedene Räume beanspruchen. 2. Hinweis auf die Theorie der Glasbildg. von ZACHARIASEN (C. 1933. I. 890). (Glastechn. Ber. 10. 593. Nov. 1932.)

JUZA.

**A. Schulze und L. Graf**, *Über die angebliche Allotropie des Antimons*. Polykristalline Stäbchen von Sb zeigen bei Messung des elektr. Widerstandes u. der Aus-

dehnung zwischen 105 u. 110° Unstetigkeiten, aus denen auf eine allotrope Umwandlung geschlossen worden war. Unters. nach Tempern bei 600° geben keinen Effekt mehr, so daß die Unstetigkeit auf mechan. Deformationen zurückgeführt werden müssen, die bei 600° durch Rekristallisation oder Krystallerholung beseitigt werden. Röntgenaufnahmen bei Raumtemp. u. bei 150 u. 210° ergaben ebenfalls die gleiche Struktur. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 19—21. 13/1. 1933. Berlin, Physik.-techn. Reichsanstalt.) TRÖMEL.

**Emerich Szarvasy und Béla Lányi**, *Die Umwandlung von Diamant in Graphit*. Die Unters. von Diamantpulver nach der DEBYE-SCHERRER-Methode zeigt nach 7-std. Erhitzen bei 1370° undurchsichtige schwarze Krystalle, aber keine Graphitlinien, diese sind nach Erhitzen auf 1600° mit Sicherheit zu erkennen, nach Erhitzen auf 1750° deutlich u. kraftig, jedoch sind auch dann noch Diamantlinien vorhanden. Die Intensitäten der Graphitlinien sind denen des Achesongraphits gleichwertig. Gute Drehkrystalldiagramme waren nicht zu erhalten, ferner war Ggw. von amorpher Kohle nicht genau festzustellen. Bei 2000° graphitierter Diamant zeigt nur Graphitlinien, die Graphitkrystalle sind submkr. etwa von der Größenordnung des Silbergraphits, der bei 1200° durch  $\text{CH}_4$ -Spaltung erhalten wird. (Math. Nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 48. 137—46. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Alexander S. Russell, T. R. Kennedy, H. Howitt und H. A. M. Lyons**, *Intermetallische Verbindungen in Quecksilber*. IV. Zusammenfassung der Arbeiten über die Systeme Sn-Cu, Sn-Fe, Zn-Cu, Zn-Fe, Cd-Cu, Hg-Cu, Mn-Cu und ZnMn. (III. vgl. C. 1932. I. 2701.) Neu untersucht wurden von den Vff. die Systeme Hg-Cu, Cd-Cu, Zn-Mn u. Mn-Cu. In dem System Cu-Hg werden folgende Verb. festgestellt:  $\text{Cu}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Hg}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Hg}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{Hg}_5$ ,  $\text{CuHg}_2$ ,  $\text{Cu}_7\text{Hg}$ ,  $\text{CuHg}_3$ . Von einem Teil dieser Verb. nehmen Vff. an, daß sie aus den einfacheren Verb.  $\text{Cu}_4\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Hg}_2$  u.  $\text{CuHg}_3$  zusammengesetzt sind. Die Zusammenstellung der untersuchten Systeme zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der Zus. der Verb. zwischen Cd-Cu einerseits u. Zn-Fe andererseits. Die meisten Hg enthaltenden Verb. können als  $\text{M}_2\text{T}_x\text{T}_4\text{Hg}$  oder  $\text{M}_2\text{T}_x\text{T}_2\text{Hg}_2$  aufgefaßt werden, worin T für Cu oder Fe, M für Zn, Cd oder  $\frac{1}{2}$  Sn steht;  $x$  entspricht dem gleichen Index in der Hg-freien Verb.  $\text{M}_2\text{T}_x$ . Zwischen den Verb. von Zn-Cu-Hg u. Sn-Cu-Hg weisen Vff. eine weitgehende Übereinstimmung nach. Die Mn-Cu-Hg-Verb. sind sehr instabil, die Zus. einiger Verb. dieser Art wird annähernd angegeben; diese Verb. werden als Deriv. von Cu-Amalgamen aufgefaßt. In dem System Zn-Mn werden schließlich die Verb. ZnMn,  $\text{Zn}_2\text{Mn}$  u.  $\text{Zn}_3\text{Mn}$  bestätigt. (J. chem. Soc. London 1932. 2340—42. Sept. Oxford, Christ Church.) JUZA.

**Arne Oelander**, *Eine elektrochemische Untersuchung von Cadmium-Silberlegierungen*. (Vgl. C. 1933. I. 1071.) Um bei den Messungen eine wohldefinierte Oberfläche zu haben, wird bei höherer Temp. (330—555°) gearbeitet, wo eine erhebliche Diffusion innerhalb des Krystallgitters stattfindet. Es wird die Darst. der Legierungen u. der Bau des Elementes beschrieben. Die Ag, Cd-Stäbchen werden als Elektroden gegen eine Normalelektrode aus fl. Cd gemessen. Als Elektrolyt dient das eutekt. Gemisch von LiCl u. RbCl mit etwas  $\text{CdCl}_2$  versetzt. 4 Legierungselektroden werden gegen eine gemeinsame Cd-Elektrode gemessen. Es wird das Thermopotential der Elektroden bestimmt u. als Korrektionsglied berücksichtigt. Die gemessenen Elektroden werden analysiert, die Messungen tabellar. eingetragen, die Potentiale gegen die Temp. graph. aufgetragen. Das Zustandsdiagramm wird mit Ergebnissen von FRAENKEL u. WOLF (C. 1930. II. 2098) verglichen. Daß die  $\delta$ -Phase früher nicht gefunden ist, wird darauf zurückgeführt, daß die Umwandlung  $\delta$ - $\gamma$  ziemlich träge erfolgt. Da  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Phase dasselbe Röntgenbild geben, wird gleiche Struktur, jedoch für die  $\gamma$ -Phase geordnete Atomverteilung im Krystallgitter u. für die  $\delta$ -Phase regellose Vermischung der beiden Atomarten über alle Gitterpunkte der Elementarzelle angenommen. Die Annahme wird durch folgendes gestützt: Die Mischungsterme der Entropie pro Grammatom werden aufgestellt u. der Temp.-Koeff. des Elementes wird graph. dargestellt. Die Kurven werden diskutiert. Der  $\beta'$ - u. der  $\gamma$ -Phase wird eine geordnete Struktur zugesprochen, die  $\beta$ -Phase ist ungeordnet,  $\delta$  kann nicht sicher beurteilt werden, da die Werte stark streuen u. das gemessene Gebiet sehr klein ist, doch wird keine Ordnung vermutet.  $\alpha$  u.  $\epsilon$  sind sicher ungeordnet. Es werden die Umwandlungswärmen berechnet. (Z. physik. Chem. Abt. A. 163. 107—21. Jan. 1933. Kopenhagen, Physik.-Chem. Inst. d. Universität.) GAEDE.

**Karl Fredenhagen und Marianne Wellmann**, *Verteilungszahlen des Cyanwasserstoffs und des Wassers über dem Zweistoffsystem  $[\text{H}_2\text{O}-\text{HCN}]$  bei 18°*. Vff. errechnen

aus den von BREDIG u. SHIRADO (C. 1927. II. 1238) gemessenen Partialdrücken die Verteilungszahlen  $L$  der Blausäure u. des W. über dem System  $[H_2O-HCN] \cdot ZHCN$  steigt mit zunehmender Konz. u. hat bei 80 Mol.-% HCN ein Maximum; die Werte für  $L_{H_2O}$  ändern sich entgegengesetzt, aber gleichartig in dem Sinne, daß  $L_{H_2O}$  mit zunehmender Konz. von  $H_2O$  bzw. sinkender Konz. von HCN ansteigt. Eigene Verss., den Partialdruck von HCN über  $H_2O$ -HCN-Gemischen unterhalb Konz. von 3 Mol.-% HCN nach der Mitführungsmethode zu bestimmen, waren ergebnislos, da die mitgeführten Mengen eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zeigten u. der absorbierte HCN stets kleiner war als der Verlust in den Sättigungsgefäßen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 467—70. Dez. 1932.) P. L. GÜNTHER.

**Karl Fredenhagen und Marianne Wellmann, Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über dem Zweistoffsystem  $[H_2O-HF]$  bei 25° und die Siedepunktskurve dieses Systems bei Atmosphärendruck.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Apparatur, in der die Messungen nach der Mitführungsmethode ausgeführt wurden, glich im wesentlichen der von BATES u. KIRSCHMAN angegebenen (C. 1920. I. 723). Zur Berechnung der absorbierten HF aus den Leitfähigkeiten mußten die schon bekannten Werte bis zu Verdünnungen von 1:10000 ergänzt werden. Dabei zeigte sich, daß die aus den Leitfähigkeiten errechneten Dissoziationskonstanten auch bis zu großen Verdünnungen noch einen Gang aufweisen. Die Verteilungszahlen für HF über dem System  $[H_2O-HF]$  sind in einer Tabelle zusammengefaßt, bei geringen Konz. für undissoziierten monomolekularen HF, bei hohen Konz. unabhängig vom Molekularzustand. Die Messungen zeigen, daß die Verteilungszahl auch bei geringen Konz. nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Konz. bei 0,9 Mol.-% HF durch ein Maximum geht. Die Siedepunktskurve  $[H_2O-HF]$  wurde von reinem  $H_2O$  bis zu reinem HF bei Atmosphärendruck gemessen, die Kurve hat bei 33 Mol.-% HF ein Maximum. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 454—66. Dez. 1932.) P. L. GÜNTHER.

**Karl Fredenhagen und Helmut Liebster, Die Teildrücke und Verteilungszahlen der Essigsäure über ihren wässerigen Lösungen bei 25°.** Das rationelle Maß für die lösenden Kräfte auf einen Stoff ist die Verteilungszahl  $L = C_L/C_G$ , das Verhältnis der im Lösungsgleichgewicht vorhandenen Konz. in Lsg. u. Gasphase. Zur Best. der Verteilungszahlen der Essigsäure über ihren wss. Lsgg. wurden die Partialdrücke der Säure nach der dynam. Methode bestimmt. Die durch den Luftstrom mitgeführte Essigsäure wurde durch Änderung der Leitfähigkeit der als Absorptionsfl. verwendeten Natronlauge gemessen. Die aus den Partialdrücken der Essigsäure (0,018—2,54-n.) berechneten Verteilungszahlen der Einfachmoleküle sind nicht konstant, sondern steigen im untersuchten Gebiet von  $8,24$ — $14,5 \cdot 10^4$  an. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 449—53. Dez. 1932. Greifswald, Chem. Inst. Abt. Physik. Chemie.) R. L. GÜ.

**Vincent J. Occleshaw, Phasenregeluntersuchungen über Metallthiocyanate. II. Die Systeme  $AgNCS-NaNCs-H_2O$ ,  $AgNCS-KNCs-H_2O$  und  $AgNCS-NH_4NCS-H_2O$  bei 25°.** (I. vgl. C. 1931. I. 1869.) Es wird vom Vf. die Existenz folgender Doppelsalze nachgewiesen:  $3 NaNCS, AgNCS; NaNCS, AgNCS, 2 H_2O; KNCs, AgNCS; 2 KNCs, AgNCS; NH_4NCS, AgNCS$  u.  $5 NH_4NCS, AgNCS$ . Von diesen Verb. ist aber nur die letzte in Kontakt mit ihrer ges. Lsg. beständig. Die Doppelsalze sind kristallin u. farblos u. haben Refraktionsindizes zwischen 1,65 u. 1,75. Die Löslichkeit des  $AgNCS$  wird am stärksten durch das Ammoniumsalz u. am wenigsten durch das Na-Salz erhöht. Es wird ferner die Entwässerung von  $NaNCS \cdot 2 H_2O$  bei 25° untersucht; Vf. konnte keine Anzeichen für die Existenz eines niedrigeren Hydrates feststellen. (J. chem. Soc. London 1932. 2404—10. Sept. Liverpool, Univ.) JUZA.

**A. de Sweemer, Löslichkeitsisothermen einiger komplexer Metallthiocyanate. II. Das System  $NaSCN-Co(SCN)_2 \cdot H_2O$  in Verbindung mit Julienit, einem neuen Mineral aus Katanga.** (I. vgl. C. 1933. I. 175.)  $Na_2Co(SCN)_4$  ist weniger l. als das entsprechende K-Salz. Der Komplex ist als feste Phase in einem noch größeren Gebiet wechselnder Konz. von  $NaSCN$  u.  $Co(SCN)_2$  vorhanden als  $K_2Co(SCN)_4$  im System  $KSCN-Co(SCN)_2 \cdot H_2O$ . Die Komplexverb. ist blau gefärbt wie die K-Verb. Julienit u.  $Na_2Co(SCN)_4$  sind beide blaue Nadeln, in konz. Lsgg. blau-, in verd. Lsgg. rosagefärbt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen. (Naturwetensch. Tijdschr. 15. 14—17. 15/1. 1933.) ASCHERMANN.

**O. Hun, Kryoskopische Studie an Paraldehyd, Äther und Aceton in Natriumacetatlösungen.** Vf. untersucht die Gefrierpunktniedrigung von 0,5-, 1- u. 1,225-m. Na-Acetatlsgg., die durch Auflösen von Paraldehyd, Aceton u. Ä. bedingt wird. Beim Paraldehyd stört die geringe Löslichkeit u. die Neigung zur Depolymerisation. Die

mit Ä. u. Aceton erhaltenen kryoskop. Konstanten wachsen analog mit der Acetat-konz., aber die Unters. zweier Verbb. reicht nicht aus zur Best. der kryoskop. Konstante der Acetatlgg. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 177—78. 16/1. 1933.)  
L. ENGEL.

**N. A. Puschin und I. I. Rikowski**, *Die Zustandsdiagramme binärer Systeme mit Essigsäure und Aminen als Komponenten*. Unters. der binären Systeme von Essigsäure mit Anilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, Pyridin, Piperidin, Chinolin. Essigsäure bildet mit den 4 letzten Aminen in kristallisiertem Zustand nur äquimolekulare Verbb., mit Anilin nur ein Diacetat, mit Dimethylanilin mechan. Gemische. (Z. physik. Chem. Abt. A. 161. 336—40. Sept. 1932. Belgrad.)  
SCHÖNFELD.

**N. A. Puschin und P. G. Matavulj**, *Der Brechungsindex flüssiger Gemische mit Essigsäure als Komponente*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1932. I. 1494.) Best. der  $n$  der binären Systeme in Essigsäure mit Anilin, Mono- u. Dimethylanilin, Chinolin, Phenylhydrazin, Pyridin. Alle sechs  $n - c$ -Kurven verlaufen konkav gegen die Konz.-Achse. Das Maximum auf dem  $\Delta n - c$ -Diagramm entspricht für Essigsäure-Pyridin dem Gemisch mit 75 Mol.-% Säure, für die übrigen Systeme dem Gemisch mit 66,6 Mol.-% Säure. In den ersten 5 Systemen befinden sich demnach in der fl. Phase Komplexe vom Typus 2 Moll. Säure — 1 Mol. Amin; im System Essigsäure-Pyridin ist vielleicht in der fl. Phase ein Komplex von drei Moll. Säure mit einem Mol. Amin vorhanden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 161. 341—45. Sept. 1932.)  
SCHÖNFELD.

**D. Balarew und B. Srebrow**, *Über die Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere des Krystals*. Die Vff. bestimmen die Temp., bei denen pulverförmige Gemische von BaO mit verschiedenen Sulfaten, Oxyden oder CaCO<sub>3</sub>, außerdem CaO-MoO<sub>3</sub>-Gemische zu reagieren beginnen. Diese Temp. sind für ein bestimmtes Stoffpaar in mannigfacher Weise von den Mengenverhältnissen der beiden Komponenten abhängig. Hieraus ziehen die Vff. den Schluß, daß die Übertragung der Oberflächenveränderung tiefer als nur einige Ionen tief in das Krystallgefüge eingreift. (Kolloid-Z. 61. 344—46. Dez. 1932. Sofia, Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.)  
ROGOWSKI.

**Michael Magat**, *Über die Rolle der Lösungsmittel bei monomolekularen Reaktionen*. (Vgl. C. 1932. II. 1584.) Krit. Zusammenstellung der Unters. über den Einfluß der Lösungsm. bei monomolekularen Rkk. Die Wirksamkeit der Lösungsm. ist durch die Fähigkeit bestimmt mit dem gel. Stoff Schwärme zu bilden, die mit der Selbstassoziation der Lösungsm. parallel läuft. Abweichungen sind durch Besonderheiten des ster. Aufbaus, durch Elektronenwechselwirkungen u. durch den Einfluß der Resonanzschärfe der Eigenschwingungen des Lösungsm. u. des gel. Stoffes bedingt. In der ARRHENIUSschen Gleichung wird im wesentlichen der Faktor  $Z$  durch die Lösungsm. beeinflusst. Die Aufstellung einer Theorie ist auf Grund des experimentellen Materials noch nicht möglich. Einige für eine künftige Theorie wesentliche Gesichtspunkte werden hervorgehoben. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 432—48. Dez. 1932. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)  
P. L. GÜNTHER.

**S. S. Roginski und L. M. Ssaposchnikow**, *Explosionsreaktionen in kondensierten Systemen. I. Kinetik der thermischen Zersetzung von Trinitroglycerin*. (Vgl. C. 1932. II. 1879. 3664.) Die Unters. der Kinetik der therm. Zers. des Nitroglycerins bei Temp. von 120—190° zeigte, daß zwei Grundtypen der Zers. möglich sind: ein spontaner monomolekularer Zerfall u. eine autokatalyt. Zers., wobei das Vorwiegen der einen oder anderen Art der Zers. von den Rk.-Bedingungen abhängig ist. Als der primäre Prozeß ist der monomolekulare Zerfall anzusehen, über den sich in Abhängigkeit von der Anhäufung der Rk.-Prodd. u. ihrer Auflösung eine mehr oder weniger starke Autokatalyse überlagert. Die Unters. des Einflusses von indifferenten Lösungsmitteln (Phenanthren, Anthracen, Acetophenon, Benzophenon, Dimethylanilin) auf den Verlauf der monomolekularen Rk. zeigte keine merkliche Wrkg. derselben auf die Geschwindigkeitskonstante der Rk. Die Aktivierungsenergie der monomolekularen Rk. konnte zu  $A = 47,8$  kcal u. die ARRHENIUSsche Konstante  $B = 10^{20,6}$  im Mittel berechnet werden. — Die Diskussion der Theorien über den Mechanismus des monomolekularen Zerfalls führte zu dem Ergebnis, daß nur die quantenmechan. Deutung einer Erklärung der Eigentümlichkeiten des Prozesses zu geben imstande ist. Die autokatalyt. Rk. ist augenscheinlich auf die Bldg. von Stickoxyden als O-Überträger zurückzuführen, wobei in erster Annäherung eine Proportionalität zwischen der bestehenden NO<sub>2</sub>-Konz. u. der Rk.-Geschwindigkeit anzunehmen ist, wofür auch das Bestehen einer Induktionsperiode spricht. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimi-

tschski Shurnal. Sscr. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 80—101. 1931. Leningrad, Staatl. Physikal.-techn. Inst.)

**Hans Joachim Schumacher** und **E. O. Wiig**, *Der thermische Zerfall des Äthylamins*. Vff. untersuchen den therm. Zerfall von  $C_2H_5NH_2$  bei Temp. zwischen  $510^\circ$  u.  $535^\circ$  u. bei Drucken zwischen 10 u. 60 mm Hg in Quarz- u. Glasgefäßen. Die Rk. ist heterogen (vgl. dagegen TAYLOR, C. 1931. II. 954); sie ist eine Kettenrk., deren Geschwindigkeit durch W.-Dampf, Gefäßmaterial u. Fremdgase beeinflusst wird. Die Umsetzung läßt sich häufig als monomolekulare Rk. darstellen; doch treten oft Induktionsperioden u. Schwankungen auf. Der Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit ist in verschiedenen Gefäßen verschieden. Die Druckerhöhung nach dem Zerfall liegt zwischen 125 u. 180%; die Zerfallsprodd. bestehen aus  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ , sowie anderen in fl. Luft kondensierbaren Prodd. u. harzigen Ölen. Wegen der großen Zahl von Zerfallsprodd. läßt sich über den eigentlichen Mechanismus der Rk. wenig aussagen. Die Kettenlänge dürfte nicht groß sein; die Startrk. dürfte z. T. an der Wand stattfinden, die Ketten werden auch z. T. an der Wand enden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 419—31. Dez. 1932. Berlin, Univ. Physikal.-chem. Inst.)

LORENZ.

**Susumu Miyamoto**, *Eine Theorie der Geschwindigkeit der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten*. II. Die Geschwindigkeit der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten, die eine reagierende Substanz enthalten, und eine kinetische Ableitung des Verteilungsgesetzes. (I. vgl. C. 1932. I. 2420; vgl. auch C. 1931. II. 1674.) Aus der Theorie des Vf. wird ein Ausdruck für die anfängliche Geschwindigkeit der Auflsg. eines Gases abgeleitet, der die Verss. von DAVIS u. CRANDALL (C. 1931. I. 39) besser wiedergibt als die Diffusionsschichtentheorie. — Für die Löslichkeit eines Gases läßt sich der Ausdruck:  $c = (1000/RT) \cdot p e^{(-M/2RT) \cdot (u_0^2 - u_0'^2)}$  ableiten ( $u_0$  u.  $u_0'$ , Schwellenwert der Geschwindigkeit eines Mol. beim Eintritt in die Fl. bzw. beim Austritt aus der Fl.). Für  $u_0'$  wird aus dem l. c. berechneten Wert für  $u_0$  ( $1,65 \cdot 10^{-5}$  cm/sec) u. aus der Löslichkeit von  $O_2$  in W. der Wert  $1,49 \cdot 10^{-5}$  cm/sec berechnet. — Die obige Gleichung sagt aus, daß die Löslichkeit  $c$  proportional dem Partialdruck  $p$  des Gases ist, also  $c = k p$  (HENRY'sches Gesetz). In ähnlicher Weise läßt sich die Verteilung einer Substanz zwischen zwei fl. Phasen behandeln, wobei der NERNST'sche Verteilungssatz  $c_1/c_2 = k$  erhalten wird. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 388—98. Dez. 1932. Hiroshima, Univ. Labor. of Physical Chem.)

LORENZ.

**B. Foresti**, *Kettenreaktionen bei der heterogenen Katalyse*. Nach der Theorie von BENNEWITZ u. NEUMANN (C. 1930. I. 3523) müßte der am Katalysator Pt sich abspielende Teil der  $C_2H_4$ -Hydrierung endotherm sein. Vf. hat ein Differentialmikrocalorimeter konstruiert, das eine direkte Messung der Wärmetönung am Katalysator gestattet (Thermoelement Pt-Konstantan 0,1 mm, Lötstelle mit Pt-Schwarz versehen). Der Druck wird bei den Verss. so gering gehalten, daß die freie Weglänge prakt. brauchbare Werte erreicht (0,01—0,03 mm Hg). Es zeigt sich, daß tatsächlich am Katalysator eine exotherme Rk. stattfindet u. zwar entspricht die entwickelte Wärme (molekulare Wärmetönung ca. 30 kcal) etwa der für die  $C_2H_4$ -Hydrierung berechneten. Die Annahme von BENNEWITZ u. NEUMANN ist damit widerlegt. Die Rkk. der heterogenen Katalyse finden nach den Vers.-Ergebnissen vollständig an der Oberfläche des Katalysators statt. (Ateneo Parmense 4. 401—07. 1932. Parma, Univ., Inst. f. allg. Chemic. Sep.)

R. K. MÜLLER.

**B. Foresti**, *Über einen vermuteten Kettenmechanismus der Wasserbildung aus Knallgas in Gegenwart von Platinschwarz*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. arbeitet die Verss. von KOBOSEW u. ANOCHIN (C. 1931. II. 673) nach, um die Realität der vermuteten Kettenrk. zu prüfen. Die von den genannten Autoren beobachtete Red. von  $WO_3$  zu  $W_2O_3$  in Ggw. von Pt ist an bestimmte Vers.-Bedingungen gebunden: innige Mischung von  $WO_3$  u. Pt u. Temp. nicht über  $50-60^\circ$ , ferner scheint eine geringe Menge W. günstig zu wirken. Die Red. findet nur an der Katalysatoroberfläche statt u. zwar durch den dort adsorbierten aktivierten  $H_2$ . Im Gegensatz zu ROGINSKY u. ZELDOWITSCH (C. 1932. II. 2142) kann Vf. das Auftreten von Rkk. in Abstand vom Katalysator nicht bestätigen. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Unterss. von HABER u. OPPENHEIMER (C. 1932. II. 967) u. von FRANKENBURGER u. KLINKHARDT (C. 1932. II. 22). (Ateneo Parmense 4. 805—12. Nov.-Dez. 1932. Parma, Univ., Inst. f. allg. Chemie. Sep.)

R. K. MÜLLER.

**Erich Tiede** und **Emil Hey**, *Über aktiven Stickstoff und Ammoniakbildung im Glimmstrom in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial unter Berücksichtigung katalytischer Probleme*. 1. Nach der früher (C. 1930. II. 3722) angegebenen Methode wird die K o n z.

von N-Atomen in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial bestimmt. Sie ist am größten bei Al, nahezu gleich groß bei W u. nimmt dann ab in der Reihe Ni, Fe, Cu. Die geringe rekombinierende Wrkg. von W u. Al ist wahrscheinlich auf Nitridbildung zurückzuführen. Die Intensität des Nachleuchtens nimmt in der gleichen Reihenfolge ab wie die Konz. der N-Atome. Mg-Elektroden schwächen das Nachleuchten ebenso wie Al u. W nur wenig, was gleichfalls für die Erklärung durch die Nitridbildung spricht. Der Einfluß von Pt-Elektroden auf das Nachleuchten liegt etwa zwischen dem des Fe u. dem des Cu. Die Wandbeschläge, die sich infolge der intensiven kathod. Verdampfung bilden, sind noch wirksamer als die Elektroden. Das geringe Sorptionsvermögen für N-Atome u. damit die geringe katalyt. Wrkg. auf die Rekombination konnte für die Wandbeschläge von Al u. W auf Nitridbildung zurückgeführt werden. 2. Nun wird die  $NH_3$ -Bildg. in der Glimmentladung bei Verwendung von Elektroden aus Al, W, Ni, Fe, Cu u. Pt bei einem Gemisch von 70%  $N_2$  u. 30%  $H_2$  untersucht. Die kleinsten Ausbeuten an  $NH_3$  wurden bei W u. bei Al gefunden; bei diesen Metallen bleibt das Nachleuchten intensiv. Bei Ni ist das Nachleuchten bereits schwächer; die  $NH_3$ -Ausbeute steigt. Bei den andern Metallen ist das Nachleuchten verschwunden, die Ausbeuten sind groß, am größten bei Pt. — Die Bildung von  $NH_3$  erfolgt aus den an den kathod. Oberflächen sorbierten N- u. H-Atomen. Bei hinreichender Geschwindigkeit der chem. Folgerkk. ist die Bildungsgeschwindigkeit proportional der Konz. der sorbierten Atome. — Vff. schlagen als Rk.-Mechanismus der  $NH_3$ -Bildg. bei der therm. Kontaktsynthese vor:

$$N_{\text{sorb.}} + H_{\text{sorb.}} + \text{Metall} \rightleftharpoons \text{Metall-NH} \quad \text{Metall-NH} + \text{Wasserstoff} \rightleftharpoons \text{Metall} + NH_3$$

(Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 85—94. 4/1. 1933. Berlin, Univ. Chem. Inst.) LORENZ.

**Georg-Maria Schwab und Berta Eberle, Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin.** (Zugleich Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung II von H. Cassel und E. Glückauf.) (Vgl. C. 1932. II. 825; 1933. I. 6.) Es wurde die  $N_2O$ -Zers. an einem glühenden Pt-Draht bei 14—200 mm Druck u. 1320—1550° absol. gemessen. Aus dem Zeitverlauf der Rk. ergibt sich, daß der bei der Zers. entstehende  $O_2$  die Zers. hemmt, zugesetzter  $O_2$  ist unwirksam. Der Widerspruch dieser Ergebnisse mit denen von HINSHELWOOD u. PRICHARD (vgl. C. 1925. I. 2056) beruht vermutlich auf der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit u. Vorbelastung des verwendeten Katalysators. (Z. physik. Chem. Abt. B. 19. 102—06. Okt. 1932. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) FARKAS.

**Einar Bilmann und Andreas Klit, Untersuchungen über Krystallkernbildung bei Piperonal und Allozimtsäure.** Vff. untersuchen die Abhängigkeit der Krystallkernbildung bei Piperonal u. den Allozimtsäuren von der Temp. u. Zeit des Schmelzens u. der Kernbildung. Aus der Tatsache, daß die Krystallkerne durch Zentrifugieren entfernt werden können, muß man schließen, daß sie eine wesentlich andere D. als die Schmelze haben. Diese Beobachtung führt die Vff. zu der schon von HINSHELWOOD u. HARTLEY (C. 1922. I. 994) gemachten Annahme, daß die Krystallkernbildung durch kolloidale Staubpartikel verursacht wird. Diese Annahme gibt eine zwanglose Erklärung für alle Beobachtungen der Vff. Zunächst sollen die Verss. mit Piperonal besprochen werden. Die Wrkg. der Staubteilchen als Krystallisationszentren kommt durch bestimmte Orientierung der adsorbierten Moleküle zustande. Zu jeder Unterkühlungstemp. gehört dann eine Dimension der mit Molekülen bekleideten Partikel, die ausreicht, um sofortige Krystallisation einzuleiten. Dies erklärt die von Vff. aus der Abhängigkeit der Zahl der gebildeten Krystallkerne von der Verweilzeit bei der Kernbildungstemp. geschlossene Graduierung des Kernbildungsvermögens der Kernbildner. Bei Temp. oberhalb des F. nimmt die Zahl der orientierten Moleküle, die die Partikel umgeben, infolge der Wärmebewegung allmählich ab, eine Erscheinung, die auch unterhalb des F. eintreten muß, soweit die Dimension der Partikel nicht zur Einleitung der Krystallisation ausreicht. Es wurde auch tatsächlich Abnahme des Kernbildungsvermögens der Kernbildner sowohl durch Verweilen oberhalb des F., als auch im fl. Zustand unterhalb des F. beobachtet. Die angenommene Adsorption erklärt auch die Beständigkeit der Kernbildner über dem F. Auch daß die Geschwindigkeit der Verweilzeit der Kernbildner mit steigender Temp. zunimmt, ist ohne weiteres verständlich. Die Annahme, daß beim Erstarren aus einem Staubteilchen zwar ein Krystallisationskern werden kann, aber nicht muß, erklärt, daß man eine Probe „für gewisse Vers.-Bedingungen altern“ muß, d. h., daß man nur dann reproduzierbare Ergebnisse erhält, wenn man vor Beginn eines Vers. denselben Vers. mit derselben Probe bereits mehrmals ausgeführt hat. Auch die Beobachtung, daß die Zahl der Krystallisationskerne



der verwendeten Stoffmenge nicht proportional ist, ist durchaus zu erwarten, weil eine gleichmäßige Verteilung des Staubes bei den kleinen zur Unters. gelangenden Mengen unwahrscheinlich ist. Bei den *Allozimtsäuren* gilt es, die Erscheinung zu erklären, daß aus der Schmelze im allgemeinen dieselbe Modifikation kristallisiert, aus der die Schmelze bereitet ist, u. daß dennoch die physikal. Eigg. der Schmelzen aller dreier Modifikationen gleich sind. Dies gelingt unter Annahme der *Polymorphie der Allozimtsäuren*. Beim Schmelzen der 3 Modifikationen werden nämlich verschiedene Kristallkernbildner zurückbleiben, die sich voneinander durch verschiedene Orientierung der an das Staubteilchen adsorbierten Moleküle unterscheiden u. die Kristallisationskerne derselben Modifikation bilden, aus der sie entstanden sind. Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, daß in der Schmelze durch Bekleidung von nackten Staubpartikeln Kernbildner anderer Modifikationen entstehen. Bei schnellem Arbeiten in engen Röhren gelang es sogar, mehrere Modifikationen nebeneinander auszukristallisieren. Wenn man durch hinlängliches Erhitzen alle Kernbildner vernichtet, so kann man durch geeignete Wahl der Umstände (Temp., bei Lsgg. auch des Lösungsm.) die Entstehung der Kernbildner einer bestimmten Modifikation u. damit die spontane Kristallisation dieser Modifikation besonders begünstigen. Die gegen diese Anschauungen sprechenden Ergebnisse von MEYER u. PUKALL (C. 1930. I. 2729), die verschiedene Br-Additionsgeschwindigkeit der Allozimtsäuremodifikationen beobachteten, dürften auf Vers.-Fehler zurückzuführen sein. (Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 12. Nr. 4. 49 Seiten. 31/12. 1932. Kopenhagen, Univ., Chem. Lab.) L. ENG.

**P. Wiest**, *Über den Zusammenhang des Ausscheidungs Vorganges bei Ein- und Vielkristallen*. Vielkristallines Cu mit 10 Gew.-% Ag wurde von 780° abgeschreckt u. bei 350° angelassen. Von den Proben wurden röntgenograph. Aufnahmen einmal bei feststehendem u. einmal bei gedrehtem Präparat gemacht. Bei gedrehtem Präparat zeigt das Röntgenbild beide Gitter ohne Zwischenstufe nebeneinander; die Lage der Linien entspricht dem Anfangs- u. Endgitter. Bei nicht gedrehten Aufnahmen sind aber zwischen den Anfangs- u. Endlagen Reflexionspunkte sichtbar, die beweisen, daß sich auch beim vielkristallinen Material die Gitterkonstante wie beim Einkristall innerhalb der einzelnen Körner kontinuierlich ändert. Im Ausscheidungs Vorgang von Einkristallen u. vielkristallinem Material besteht demnach kein grundsätzlicher Unterschied. Nur die Geschwindigkeit des Vorganges ist unterschiedlich u. zwar beim Einkristall wesentlich niedriger. Die Weglängen, die die wandernden Ag-Atome im Gitterbereich zurücklegen müssen, um sich zu einer neuen Phase zusammenzuschließen, sind, wie mkr. Beobachtungen zeigen, im Einkristall länger. Die Geschwindigkeit der Ausscheidung ist umgekehrt proportional zu den linearen Abmessungen des kohärenten Bereichs, was mit der Annahme gefunden wird, daß die kohärenten Gitterteile, die im Einkristall größer sind, bei den Ausscheidungs Vorgängen erhalten bleiben u. die neue Phase sich an den Grenzen dieser Gitterteile bildet. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 47—48. 27/1. 1933. Stuttgart, Röntgenlabor. d. T. H.) GOLDB.

**U. Dehlinger**, *Neue Ansätze zur Rekristallisationstheorie*. Überlegungen zu einer Theorie der Rekristallisation, die das nachträgliche Wachsen einmal gebildeter Körner bei länger dauerndem Glühen oder bei erhöhter Temp. zum Ausgang nimmt. Bisher wurde als treibende Kraft hierfür die Verschiebung der Oberflächenenergien der verschiedenen kristallograph. Begrenzungsflächen der Körner angesehen, jetzt wird aber festgestellt, daß auch im rekristallisierten Korn noch Stellen vorhanden sind, die größeren Energieinhalt besitzen als das vollständig ausgeglichene Gitter; diese Energien werden kleinen, auch röntgenograph. nicht sichtbaren Verrückungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage zugeordnet, die der sogenannten Mosaikstruktur gleichgesetzt werden. Die Mosaikstruktur ist also ein metastabiler Übergangszustand bei Umwandlungen. — Als Keim für das neue Gefüge, das bei verformtem Gefüge entsteht, sind die am wenigstens verformten Gitterteile anzusehen. Der Übergang vom alten ins neue Gitter vollzieht sich nicht durch einen vollständigen Platzwechsel, sondern durch eine Art von Gleitung der Atome. Für den Mechanismus des Kornwachstums ist Präexistenz der Rekristallisationskeime Vorbedingung. Als Keimbldg. wird jetzt der Vorgang bezeichnet, der die Keime zum Wachstum befähigt. Dieser ist ein diffusionsartiger Platzwechselvorgang. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 48—50. 27/1. 1933. Stuttgart, Röntgenlabor. d. T. H.) GOLDBACH.

**M. Roß und A. Eichinger**, *Elastizität, Plastizität, Zähigkeit, Sprödigkeit und Härte*. Zu dem früher (C. 1931. II. 2562) referierten Vorbericht ist nachzutragen: Der Begriff der Zähigkeit wird durch die Größe der Formänderung bis zum Eintreten des Bruches

definiert; diejenige Eig. bei der Prüfung von Ölen u. Schmiermitteln, welcher eine Vergrößerung des Gleitwiderstandes mit der Steigerung der Gleitgeschwindigkeit eigen ist, wird nicht mehr mit „Zähigkeit“, sondern mit „Viscosität“ bezeichnet. (Assoc. Int. Essai Matériaux Congr. Zurich 1931. II. 530—43. 1932. Zurich, T. H., Bidg. Materialprüfungsamt.)  
R. K. MÜLLER.

**P. Regnaud**, *Beziehungen zwischen Elastizität und Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit. Praktische Kennzeichnungsmethoden.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Stählen u. Metallen mit analogen Eigg. können nach Ansicht des Vfs. Elastizität, Plastizität, Zähigkeit u. Sprödigkeit durch Zugvers. allein bestimmt werden u. zwar Elastizität u. Plastizität (durch Krystallanordnungen bedingt) durch Zugbeanspruchung gewöhnlicher Probestäbe, Zähigkeit u. Sprödigkeit (Eigg. homöotroper Krystalle) an eingekerbten Probestäben. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich 1931. II. 544—47. 1932. Paris.)  
R. K. MÜLLER.

**G. Sachs**, *Elastizität und Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Elastizität u. Plastizität werden durch die Fähigkeit zu reversibler bzw. irreversibler Aufnahme mechan. Energie definiert, Zähigkeit u. Sprödigkeit durch großen bzw. kleinen Wert der Grenzenergie bis zum Plastizitätsbeginn oder Bruch. Vf. definiert weiter: Formänderungswiderstand, Formänderungsvermögen, Elastizitäts- u. Streckgrenze, Trennungs- oder Reißwiderstand. Die Abhängigkeit der Stoffeigg. von Beanspruchung, Fließ- u. Trennungswiderstand (Gleit- u. Reißwiderstand), Verfestigung u. Entfestigung werden im einzelnen besprochen. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich 1931. II. 548—54. 1932. Frankfurt a. M., Metallges. A.-G.) R. K. MÜLLER.

**F. B. Seely**, *Begriffliche und prüfmethodische Beziehung zwischen Elastizität und Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach Definition der Begriffe wird das Verh. der Stoffe unter 1. stat. Belastung bei gewöhnlicher Temp., 2. stat. Belastung bei erhöhter Temp., 3. wiederholter Spannungsumkehrung, 4. Schlagbeanspruchung untersucht. Das verschiedene Verh. der Werkstoffe ist bedingt durch die Art der Spannung, den Grad ihrer Anhäufung, Formänderungsgeschwindigkeit u. -grad, die Temp. u. den Einfluß von Materialfehlern. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich 1931. II. 555—59. 1932. Urbana, Ill., Univ.) R. K. MÜLLER.

**A. Schob**, *Begriffliche und prüfmethodische Beziehung zwischen Elastizität und Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Vgl. Vorbericht (C. 1931. II. 2562). (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich 1931. II. 560—66. 1932. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.)  
R. K. MÜLLER.

**Ph. Theodorides**, *Begriffliche Beziehung zwischen Elastizität, Plastizität, Zähigkeit und Sprödigkeit. Vorschlag eines Zähigkeitsmaßes bei statischer Beanspruchung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. schlägt vor, die „Elastizitätsgrenze“ in „untere Plastizitätsgrenze“ unzubenenen. Die Zähigkeit wird als Fähigkeit zu plast. Formänderung bei anwachsender deformierender Kraft definiert. Als Maß für die Zähigkeit wird ein Quotient vorgeschlagen, der das Verhältnis der Formänderungsarbeit von der unteren zur oberen Plastizitätsgrenze bei dem untersuchten gegenüber ideal fließendem Material kennzeichnet. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich 1931. II. 567—70. 1932. Athen, T. H.)  
R. K. MÜLLER.

**A. Jaquerod und O. Zuber**, *Studie über das Hookesche Gesetz.* Vff. untersuchen die Spannungsabhängigkeit des YOUNG'schen Moduls von Stahl u. *Elektrolytkupfer* besonders bei kleinen Spannungen. Mit steigender Spannung ergibt sich in beiden Fällen ein Anstieg des YOUNG'schen Moduls, dem ein Maximum u. nahezu linearer Abfall folgt. Durch Ausglühen beider Materialien wird das Maximum stark verflacht u. die Abweichungen vom HOOKE'schen Gesetz, das Konstanz des YOUNG'schen Moduls verlangt, treten stark zurück. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß man das HOOKE'sche Gesetz in diesen Fällen nicht als Grenzgesetz für kleine Spannungen ansehen darf, wie es in der Elastizitätstheorie geschieht. (Helv. physica Acta 5. 423—44. 18/1. 1933. Neuchâtel, Univ., Inst. de Physique.)  
L. ENGEL.

**J. N. Brønsted**, Grundrids af den fysiske Kemi. Kobenhavn: Polytekniskeraadet 1933. (198 S.) 9,00 no.

**Horace G. Deming**, Introductory college chemistry. London: Chapman & Hall 1933. 8°. 18 s. 6 d. net.

**A. K. Goard**, Physical chemistry: an introduction to first principles. London: Sidgwick & J. 1933. (230 S.) 8°. 5 s. net.

Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Unter Mitw. zahlr. Fachgenossen hrsg. von Carl Drucker u. Erich Proskauer. Bd. 2. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. 8°. 2. (VI, 481 S.) M. 15.—; Lw. M. 17.—.

### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**G. Siva Rama Krishnan**, *Eddingtons Theorie und physikalische Konstanten*. Die Gleichung von EDDINGTON  $10 m^2 - 136 m + 1 = 0$  (vgl. C. 1932. I. 2280) für die M. des Protons oder Elektrons gilt nur für sehr s c h w a c h e Wechselwrg. zwischen den Elementarladungen. Für Wrkgg. auf intraatomare Distanzen ist sie durch die Gleichung  $10 m^3 - 135 m + 1 = 0$  zu ersetzen. Aus den beiden Gleichungen ergeben sich zwei verschiedene Werte für  $e/m$  (1,77001 u.  $1,75697 \pm 0,00013 \cdot 10^7$  entsprechend: freien u. „einfach gebundenen“ Elektronen), die mit den aus Ablenkungs- u. spektroskop. Vers. gewonnenen Werten in vollkommener Übereinstimmung sind. Hiervon ausgehend berechnet Vf. eine Reihe weiterer Konstanten, die in einer Tabelle zusammengestellt sind. Es wird gezeigt, daß in verschiedenen neueren Bestst. der Fundamentalkonstanten systemat. Fehler vorkommen. Mit den neu berechneten Zahlen verschwindet die Diskrepanz zwischen den Wellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen mit Krystallen u. mit Gitter, die Einführung der hypothet. *Mosaikstruktur* nach ZWICKY ist unnötig. (Nature, London 130. 776. 19/11. 1932. Annamalai, Univ.) SKALIKS.

**W. W. Wetzel**, *Quantenmechanik und Stoßprobleme*. Histor. Übersicht über Stoßprobleme u. Literaturnachweis. (Physics 3. 205—07. Okt. 1932.) EISENSCHITZ.

**E. C. G. Stueckelberg**, *Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen*. Vf. behandelt die Theorie der unelast. Stöße zwischen 2 Atomen für die beiden Fälle, daß die potentiellen Energiekurven einander schneiden u. daß sie einander nicht schneiden nach einer Methode, die nicht auf einem Störungsverf. beruht, sondern eine Lsg. des Problems im Sinne von WENTZEL, KRAMERS u. BRILLOUIN ist. Als Beispiel wird die Ionisation von Ar durch K-Ionen besprochen. (Helv. physica Acta 5. 369—422. 18/1. 1933. Basel, Univ., Physikal. Anstalt.) L. ENGEL.

**H. Bethe** und **E. Fermi**, *Über die Wechselwirkung von zwei Elektronen*. (Z. Physik 77. 296—306. 2/8. 1932. Rom, Inst. f. theoret. Physik.) SKALIKS.

**H. S. W. Massey** und **C. B. O. Mohr**, *Die Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen*. (Vgl. C. 1932. II. 1880.) Die Erscheinungen beim Zusammenstoß von Elektronen u. Molekülen werden nach der Theorie von BORN u. OPPENHEIMER diskutiert. Die mittlere Streuintensität bei elast. Stößen ergibt sich als Funktion des Prod. aus Elektronengeschwindigkeit u. Sinus des halben Streuwinkels. Zwischen Elektronenstreuung u. Röntgenstreuung ergibt sich ein enger Zusammenhang. — Die Berechnung der Elektronenstreuung wird bei  $H_2$  für alle Streuwinkel u. Geschwindigkeiten durchgeführt. Zwischen 80 u. 200 V. Elektronengeschwindigkeit besteht sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Vers., unterhalb von 30 V., d. h. außerhalb des Gültigkeitsbereiches der BORNschen Formel, jedoch nicht. Die Berechnung für  $N_2$  — unter Annahme eines vereinfachten Modells — zeigt Übereinstimmung bei Elektronengeschwindigkeiten über 30 Volt. — Bei unelast. Stößen folgt nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip eine Beugung der Elektronen. Um einen solchen Effekt zu entdecken, wird die Anregung des B-Zustandes des  $H_2$ -Mol. untersucht. Die Wahrscheinlichkeit der Anregung steigt steil zu einem Maximum etwa 5 V. oberhalb des Anregungspotentials des B-Zustandes an, fällt dann bei höheren Elektronengeschwindigkeiten langsam ab u. ist bei hohen Geschwindigkeiten noch beträchtlich. Der Elektronenaustausch ist bei diesen Berechnungen vernachlässigt, weil er sich nur in geringem Maße bemerkbar machen kann. Schließlich berechnen Vf. die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation des  $H_2$ -Mol. in n. Atome ( $1^1\Sigma - 1^3\Sigma$ -Übergang); die Wahrscheinlichkeit steigt sehr steil nahe dem Anregungspotential des Prozesses an, erreicht bald ein Maximum u. fällt wenige V. über dem Anregungspotential rasch ab. Dicses Ergebnis ist im Einklang mit dem Vers. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 135. 258—75. 1932. Cambridge, Trinity Coll.) LORENZ.

**Johannes Picht**, *Beiträge zur Theorie der geometrischen Elektronenoptik*. Ausgehend von Gesetzmäßigkeiten der Lichtoptik werden Formeln für die Behandlung von Elektronenstrahlängen in elektr. Potentialfeldern entwickelt. (Ann. Physik [5] 15. 926—64. Dez. 1932.) BRÜCKE.

**Ch. Mongan**, *Elektronenbeugung an amorphem Kohlenstoff*. Schnelle Elektronen werden an Ruß u. Graphit verschiedener Herkunft u. Teilchengröße gebeugt. Die Ringschärfe wird von der Teilchengröße abhängig gefunden, nach den gleichen für

Röntgenstrahlen bekamten Gesetzmäßigkeiten. (Helv. physica Acta 5. 341—50. 1932. Zürich, Physikal. Inst. d. E. T. H.) RUPP.

**E. Stahel**, *Ein neuer Kopplungseffekt zwischen  $\gamma$ -Strahlen und Hüllenelektronen?* Durch Unters. der starken  $\gamma$ -Linien des ThB-Spektrums u. des Ra-B-Spektrums wurden folgende Annahmen einer numer. Prüfung unterzogen: Ein  $\gamma$ -Quant  $h\nu$  kann ein Hüllenelektron anregen. Die Energie des  $\gamma$ -Quants wird dadurch verringert auf  $h\nu' = h\nu - E_K$  (auf ein K-Elektron bezogen). Dieses neue Quant kann seinerseits Sekundärelektronen im eigenen Atom wie gewöhnliche  $\gamma$ -Strahlen erzeugen, deren Energie gleich  $h\nu' - E_K = h\nu - 2E_K$  ist. Es wird vermutet, daß starke  $\gamma$ -Strahlungen von sekundären  $\beta$ -Linien der Energie  $h\nu - 2E_K$  begleitet sind. Das Ergebnis der Unters. des Vf. lieferte für ThB eine ausgezeichnete numer. Übereinstimmung, die für RaB weniger gut ist. Außerdem treten noch einige weitere dem L-Niveau entsprechende Linien auf. Analoge Beziehungen in den  $\beta$ -Spektren anderer Körper konnten noch nicht aufgedeckt werden. (Naturwiss. 21. 43. 20/1. 1933. Brüssel, Univ.) G. SCHMIDT.

**J. Clay**, *Die korpuskulare Natur der Ultrastrahlung und ihr erdmagnetischer Effekt.* Im Anschluß an die Verss. des Vf. (C. 1932. II. 2791) über die Variation der Ultrastrahlenintensität mit dem Erdmagnetismus wird eine verbesserte Auswertung der Resultate unter Heranziehung anderer Ergebnisse gegeben. Daraus geht eindeutig hervor, daß die Ultrastrahlung korpuskularer Art ist. Die gemessenen Resultate werden als Funktion der geomagnet. Breite dargestellt. Bzgl. der Energieverteilung der primären Ultrastrahlung, so wie sie an der Erdoberfläche gemessen wird, kommt Vf. zu folgender Feststellung: Die primäre Ultrastrahlung ist der energiereichste Teil einer Korpuskularstrahlung von nahezu exponentieller Verteilung mit mittlerer Energie von  $3 \cdot 10^{10}$  e-V. Diese Strahlung wird bei  $3,6 \cdot 10^9$  e-V. abgeschnitten. Es werden die Gründe angegeben, weshalb zwischen etwa  $50^\circ$  magnet. Breite u. dem Pol keine weitere Abnahme stattfindet. Weiterhin kann in Verb. mit theoret. Betrachtung die Erseinerung, daß die Strahlung nach dem Äquator zu immer etwas härter werden muß, erklärt werden. (Naturwiss. 21. 43—44. 20/1. 1933. Amsterdam.) G. SCHMIDT.

**Jakob Kunz**, *Die Elektronenverteilung beim Photoeffekt der Röntgenstrahlen, klassisch behandelt.* (Physic. Rev. [2] 41. 263. 15/7. 1932. Univ. of Illinois.) SKALIKS.

**G. E. M. Jauncey** und **P. S. Williams**, *Diffuse Streuung von Röntgenstrahlen an Natriumfluorid.* In der C. 1932. I. 1627 ref. Arbeit von JAUNCEY u. HARVEY wurden die Streuung an Ar u. KCl miteinander verglichen. Das genau Analoge wurde jetzt für Ne u. NaF durchgeführt. S-Werte des Ne u. F-Werte des NaF sind bereits bekannt (Messungen von WOLLAN u. von HAVIGHURST), es war also nur die Streuung an NaF zu messen. Methode nach HARVEY (C. 1932. I. 489). Die Berechnung erfolgte wie früher, doch wurde für die inkohärente Streuung des Kristalls die Formel von WOO (C. 1932. I. 488) benutzt. — Im Gegensatz zu den Ergebnissen an Ar u. Sylvin wurde gefunden, daß die  $f'$ -Werte für NaF merklich niedriger sind als die für das Gas Ne. Bei schwachen Kernfeldern ist also die Elektronenverteilung in einem Atom eines Kristalls stärker diffus als in einem Atom des entsprechenden Gases. (Physic. Rev. [2] 41. 127—35. 15/7. 1932. St. Louis, Washington Univ.) SKALIKS.

**C. del Rosario**, *Sehr weiche Röntgenspektren schwerer Elemente.* Die vorliegende Arbeit stellt eine Nachprüfung u. Erweiterung der von THIBAUT (C. 1929. II. 831) durchgeführten Unters. über gewisse verbotene Linien dar. Es wurden die absol. Wellenlängen weicher Röntgenlinien (zwischen 43,6 u. 104,8 Å) der Elemente Th, Pb, Hg, Au, Ir, W u. Ta photograph. gemessen. Plangitter mit 280 u. 1180 Linien/mm. — Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von THIBAUT ist recht befriedigend. Für Hg, Au, Ir, W u. Ta wurden Dubletts beobachtet, die verbotenen Übergängen innerhalb der N-Schale zuzuschreiben sind. Sie gehorchen dem MOSELEYSchen Gesetz. (Physic. Rev. [2] 41. 136—40. 15/7. 1932. Univ. of Pennsylvania.) SKALIKS.

**Otto Stelling**, *Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren.* XI. *Über die K-Röntgenabsorptionsspektren einiger Chlorverbindungen in wässriger Lösung.* I. (Unter Mitarbeit von F. Norling.) (X. vgl. C. 1932. II. 964.) Es sollte untersucht werden, ob u. in welcher Weise der Übergang fest—Lsg. auf die Röntgenabsorptionsspektren der leichteren Elemente in verschiedenen Verb. einwirkt. — Die Schwierigkeiten der Messung von Absorptionsspektren von Lsg. werden besprochen, u. es wird eine Methode beschrieben, bei der die Absorptionsschicht durch eine rotierende Papierscheibe aus der Lsg., in die diese taucht, gehoben u. so in den Röntgenstrahl eingeschaltet wird. Der Spektrograph ist mit W.-Dampf vom

Sättigungsdruck der Lsg. gefüllt, damit keine Konz.-Änderungen entstehen können. — Zunächst sind nur einige ziemlich konz. *KCl*- u. *NaCl*-Lsgg. untersucht worden. Der frühere Befund (vgl. C. 1929. II. 1892), daß *KCl*-Lsgg. eine weichere Kante geben als das feste Salz, kann nicht mehr aufrechterhalten werden. Eine beinahe gesätt. Lsg. gibt eine etwas härtere Kante als festes *KCl*, beim Verdünnen (bis 1,7-n.) fallen die Kanten von Lsg. u. festem Salz zusammen. Bei *NaCl* werden die früheren Resultate bestätigt: 4-, 2- u. 1-n. *NaCl*-Lsgg. geben übereinstimmende Kanten, deren Wellenlänge jedoch größer ist als die des festen Salzes. (Z. physik. Chem. Abt. B. 19. 462—70. Dez. 1932. Lund, Chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**B. Delaunay**, *Neue Darstellung der geometrischen Kristallographie*. I. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 109—49. Dez. 1932. Leningrad.) SKALIKS.

**Erwin Sauter**, *Das Rotationsgoniometerdiagramm und das reziproke Gitter*. Als idealstes Röntgendiagramm eines Einkristalls auf einem ebenen oder planierbaren Film erscheint ein solches, das eine möglichst getreue Wiedergabe einer reziproken Gitterebene auf der Filmebene liefert. Solche Netzebenen sind im reziproken Gitter die Ionenebenen, die zur Richtung der Reflexionen der diatropen Ebene (der Hauptgittergeraden oder Bezugsgittergeraden) quer angeordnet sind u. die im gewöhnlichen Drehkristalldiagramm den Schichtlinien entsprechen. In diesem Ionennetz des reziproken Gitters gehen die einzelnen „Spektren“ (Reflexionen verschiedener Ordnung einer Kristallebene) alle durch den „Nullpunkt“ des Ionennetzes. Ein Röntgendiagramm, das diese Anordnung der Einzelspektren enthält u. die Spektren mit den im reziproken Gitter vorkommenden Winkelabständen um einen Punkt herum radial ausbreitet, ist das *Rotationsgoniometerdiagramm* einer Schichtlinie. Dieses kann in einfacher Weise mit der vom Vf. entwickelten (u. demnächst zu beschreibenden) *Universalröntgenkamera* aufgenommen werden. In einem solchen Diagramm (Abbildung) erscheinen die „Gittergeraden“ als wellenförmige Doppelspiralen. (Naturwiss. 20. 889 bis 890. 2/12. 1932. Freiburg i. Br. Chem. u. Physikal. Inst.) SKALIKS.

**Zenji Nishiyama**, *Über die Korrekturen bei Debye-Scherrer-Aufnahmen*. An DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Fe- u. Al-Proben verschiedener Dicke werden die bekannten Korrektionsformeln geprüft. Die vom Vf. (C. 1930. I. 1530) vorgeschlagene erweist sich als die beste. — Gitterkonstante des Fe: 2,861 Å, des Al: 4,041 Å. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 21. 364—84. Okt. 1932.) SKALIKS.

**W. Stenzel und J. Weerts**, *Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nichtkubischer Stoffe*. Es wird ein Korrektionsverf. (rechner. u. graph.) für Pulveraufnahmen auf eben ausgespannten Filmen entwickelt, welches eine unmittelbare Korrektion aller systemat. Aufnahmefehler ermöglicht. Die Gitterkonstanten nichtkub. Stoffe können mit annähernd derselben Genauigkeit, etwa 0,01%, ermittelt werden, wie die der kub. Stoffe. Folgende Gitterkonstanten wurden neu bestimmt:

*Cd*  $a = 2,9736 \pm 0,0005$ ,  $c = 5,6058 \pm 0,0005$  Å; *Zn*  $a = 2,6590 \pm 0,0005$ ,  $c = 4,9351 \pm 0,0009$  Å; *Mg*  $a = 3,2022 \pm 0,0002$ ,  $c = 5,1991 \pm 0,0004$  Å; *Re*  $a = 2,7553 \pm 0,0004$ ,  $c = 4,4493 \pm 0,0003$  Å;  $\beta$ -*Sn*  $a = 5,8194 \pm 0,0003$ ,  $c = 3,1753 \pm 0,0009$  Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 20—44. Dez. 1932. Berlin-Dahlem. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) SKALIKS.

**Hikoro Shôji**, *Röntgenographische Untersuchungen über die Orientierungsänderung des Kristallgitters bei Modifikationsänderung einer Substanz*. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit wurden bereits C. 1932. II. 3193 referiert. Die vorliegende Mitt. ist ausführlicher u. bringt Reproduktionen einer Reihe von LAUE-Aufnahmen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 74—84. Dez. 1932.) SKALIKS.

**L. Vegard**, *Die Struktur von  $\beta$ -Stickstoff und die verschiedene Phosphoreszenzfähigkeit der beiden Formen des festen Stickstoffs*. Die Struktur von  $\beta$ -Stickstoff wurde mit einer Apparatur untersucht, die im wesentlichen der bei der Strukturbest. des  $\alpha$ -Stickstoffs verwendeten (C. 1930. I. 482) ähnlich war. Die Kühlfläche — ein Kupferstäbchen in der Mitte der Röntgenkammer — wurde durch regulierbaren Wärmetransport von einem mit fl.  $H_2$  gekühlten Kupferstab auf die zur Bldg. des  $\beta$ -Stickstoffnd. erforderliche Temp. (oberhalb  $37^\circ$  absol.) gebracht. Die Röntgenanalyse führte zur Annahme einer hexagonalen Elementarzelle mit dem Achsenverhältnis  $c/a = 1,651$  u.  $a = 4,039$  Å, in guter Übereinstimmung mit RUHEMANN (nachst. Ref.). Aus dem durch die Analyse festgestellten scheinbaren Zusammenfallen der Atomzentren des Moleküls

wird gefolgert, daß die Atome im  $\beta$ -Stickstoff keine im Gittergerüst fixierte Lage haben (Richtungsstreuung der Molekülachsen), während beim  $\alpha$ -Stickstoff die Atome der molekularen Strukturelemente bestimmte Lagen haben (die Molekülachsen sind „festgefroren“). Als wahrscheinlichste Ursache wird Rotations- oder Präzessionsbewegung angenommen. Die Bewegungsfreiheit der Molekülachsen äußert sich auch im vergrößerten Molekularvolumen des  $\beta$ -Stickstoffs gegenüber der  $\alpha$ -Modifikation ( $47,12 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  gegen  $45,33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ). Da in den früheren Arbeiten (C. 1932. II. 3382) gezeigt wurde, daß die Phosphoreszenz des  $\alpha$ -Stickstoffs zum Teil durch Übergänge aus metastabilen Zuständen bedingt ist, so wird das Aufhören der Phosphoreszenz im  $\beta$ -Stickstoff durch Zerstören dieser Zustände durch die Rotations- oder Präzessionsbewegung gedeutet. Das dauerhafte Nachleuchten einiger Banden ( $N_2, N_4$ -Serie) wird als eine Art Chemilumineszenz gedeutet, indem die Lichtemission bei der Verbindung der bei der Anregung getrennten Atome stattfindet, wobei die Zwischenzustände bei der Molekülbldg. metastabil sind. Es wird vermutet, daß auch im gasförmigen  $N_2$  bei genügender Intensität der Kathodenstrahlanregung u. bei genügend kleinem Druck die charakterist. Banden des  $\alpha$ -Stickstoffs auftreten sollen. Einige Folgerungen für die Nordlichtforschung werden erwähnt. (Z. Physik 79. 471—91. 2/12. 1932. Oslo, Physikal. Inst.)

BORIS ROSEN.

**Martin Ruhemann**, *Röntgenographische Untersuchungen an festem Stickstoff und Sauerstoff*. Es wird ein App. beschrieben, mit welchem Einkristalle niedrig schmelzender Substanzen hergestellt u. nach dem Drehkristallverf. untersucht werden können. Ferner wird eine DEBYE-SCHERRER-Kamera angegeben für Strukturunters. an niedrig schmelzenden Substanzen zwischen  $80 \text{ u. } 16^\circ$  absol. Beiden App. gemeinsam ist der C. 1930. II. 3605 referierte Gegenstromapp. zur Kälteerzeugung. Die experimentelle Technik wird ausführlich beschrieben. —  $\beta$ -Stickstoff. Aus den Drehaufnahmen ließen sich wegen der unbekannt. Drehachse irrationaler Orientierung zunächst keine Aussagen machen. Es wurden daher Pulveraufnahmen bei  $39 \pm 1^\circ$  hergestellt, die auf eine hexagonal dichteste Packung führten:  $c/a$  sehr genau 1,633,  $a = 4,03_4 \pm 0,009 \text{ \AA}$ . 2 Moll. im Elementarkörper. —  $\alpha$ -Stickstoff. Pulveraufnahme bei  $20^\circ$  absol. Die kub. Indizierung von VEGARD (C. 1930. I. 482) wurde im wesentlichen bestätigt:  $a = 5,67 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Doch ist nach der vorliegenden Aufnahme auch die Raumgruppe  $T_h^0$  nicht ausgeschlossen (nach VEGARD:  $T^3$ ). —  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Sauerstoff. Pulveraufnahmen bei  $16^\circ$  bzw. bei  $29 \pm 1^\circ$  absol. Aus den einander sehr ähnlichen Aufnahmen kann man schließen, daß die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung die Struktur sehr wenig, aber immerhin merklich beeinflußt. Mit der von MC LENNAN u. WILHELM (C. 1927. II. 1122) angegebenen raumzentrierten rhomb. Zelle lassen sich die meisten Linien gut erklären, doch sind einige Ausnahmen vorhanden. Die von MC LENNAN bestimmte Struktur kommt also der Wirklichkeit sehr nahe, kann aber doch nicht als endgültig richtig angesehen werden. —  $\gamma$ -Sauerstoff. Mit beiden App. wurden Aufnahmen gemacht, sie waren aber unvollkommen; es können daher keine eindeutigen Resultate mitgeteilt werden. Vermutet wird hexagonal dichteste Packung. (Z. Physik 76. 368—85. 1932. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik d. Techn. Hochsch.)

SKALIJS.

**C. Hermann und M. Ruhemann**, *Die Kristallstruktur von Quecksilber*. Für die Unters. über die Strukturen von Stickstoff u. Sauerstoff (vgl. vorst. Ref.) wurde eine Apparatur benutzt, die Drehaufnahmen von Einkristallen der genannten Elemente herzustellen erlaubte. Doch war man gezwungen, um eine zufällig beim Wachsen der Kristalle bevorzugte Richtung zu drehen. Es sollten nun an einem einfachen Beispiel die besten Hilfsmittel für derartige zufällig orientierte Drehaufnahmen festgestellt werden. Hierzu wurde  $Hg$  gewählt, dessen Struktur bisher nur aus Pulveraufnahmen abgeleitet worden ist. — Aufnahmen bei  $-50^\circ$  wurden mit einem Diagramm ausgewertet, das im Original abgebildet ist; sie bestätigen die zuerst von MC KEEHAN u. GIOFFI vorgeschlagene Struktur. Auch die Best. der Drehachse u. die vollständige Indizierung der Aufnahmen ließ sich ohne Schwierigkeit durchführen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 83. 136—40. Juli 1932. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik.)

SKALIJS.

**G. Allard**, *Röntgenographische Untersuchung einiger Boride*. Die Röntgenanalyse der von ANDRIEUX (C. 1930. I. 2071) dargestellten Boride von Ca, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Gd, Er, Yb, Y u. Th bestätigt die vermutete Isomorphie ( $a = 4,05$ — $4,19$ , bei  $BaB_2$  4,38). Die Struktur der Boride ist kub. mit den Metallatomen an den Gitterecken u. einem eingebauten Oktaeder aus den 6 B-Atomen (mit  $1,7 \text{ \AA}$  Atomabstand) im Mittelpunkt. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1213—15. 1. Tafel. Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Felix Machatschki**, *Krystallchemie der Silicate*. Die Hauptbautypen der Silicate werden besprochen. Die Silicate des Orthotyps sind gekennzeichnet durch das Auftreten von einfachen unabhängigen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern oder geschlossenen Verbindungen von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, denen benachbarte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zwar einzelne O-Atome gemeinsam haben, aber nicht mit Tetraedern benachbarter Verbände. Je nach der Anzahl der Tetraeder treten Formeln  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ,  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  auf. Teilt jedes  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ein O-Atom mit dem in der Kette darüber u. darunter liegenden  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, so ergibt sich für die Kette die Formel  $\infty [\text{SiO}_3]^{-2}$  der Metatypus, wobei ein weitgehender Ersatz von  $\text{Si}^{+4}$  durch  $\text{Al}^{+3}$  auftreten kann (rhomb. u. monokline Pyroxene). Seitlich sind diese negativen Ketten durch größere Kationen miteinander verbunden u. abgesättigt, so daß Mg-, Fe-, Li-, Al-Atome von 6 O-Atomen u. Ca- u. Na-Atome von 8 O-Atomen umgeben sind. Entstehen Doppelketten, so bilden sich die für Beryll charakterist. Sechsringe aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (Amphibole). In den Silicaten vom Glimmertyp mit ihrer Zugehörigkeit zum monoklinen System mit starker hexagonaler Pseudosymmetrie treten die beiden Bauprinzipien der Vereinigung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu Sechsringen in Form von zweidimensionalen Netzen (ähnlich den Benzanthenringen) mit der Vereinigung von  $\text{Al}(\text{OH})_6$  bzw.  $\text{Mg}(\text{OH})_6$ -Oktaedern zu ebensolchen Netzen auf. Im Gitter des Feldspattyps hat jedes Si-Atom 2 O-Atome mit dem benachbarten Si-Atom gemeinsam. Benachbarte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder haben also 2 Ecken gemeinsam. Ein solches 3-dimensionales Gerüst der Zus.  $\infty [\text{SiO}_2]$  hat wabenartigen Charakter u. enthält größere Hohlräume. Wird in einem solchen Gerüst Si durch Al ersetzt, so wird es stark negativ geladen u. beträchtlich aufgeweitet, wobei in die Lücken pro Al-Atom ein Na-Atom eingebaut wird. Es entsteht aus  $\infty [\text{SiO}_2] \rightarrow \infty \text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ . (Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 54. 447—70. Nov./Dez. 1932.) ENSZLIN.

**O. Hassel** und **N. Luzanski**, *Röntgenuntersuchungen des Ammoniumdifluorids* ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). (Vgl. C. 1933. I. 752.) Die zur Unters. verwendeten  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ -Kristalle wurden durch Einengen von  $\text{HF}$ -haltigen wss. Lsgg. bei Zimmertemp. erhalten. Das LAUE-Bild senkrecht zur Basisebene ergab rhomb. Symmetrie, jedoch mit bedeutender Annäherung an die trigonale Symmetrie. Das aus den Drehdiagrammen gefundene Achsenverhältnis betrug 0,977:1:0,444, welches mit dem aus opt. Bestst. ermittelten übereinstimmt, wenn die c-Achse halbiert wird. Ein an der Fläche (001) aufgenommenes BRAGG-Diagramm ergab für die Röntgenperiode den Wert von 3,68 Å. Aus den Drehdiagrammen konnten weiter die Kantenlängen des rechtwinkligen Elementarkörpers zu 8,14, 8,33 u. 3,68 Å ermittelt werden. Die Anzahl der Moll. in der Elementarzelle berechnet sich daraus u. aus der nach der Schwebemethode ermittelten D. von 1,50 auf 4. Als tatsächliche Raumgruppe kommt die Gruppe  $V_h^{13}$  in Betracht. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallehem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 83. 448—59. Nov. 1932. Oslo, Univ., Mineralog. Inst.) KLEVER.

**C. Gottfried** und **C. Schusterius**, *Die Struktur von Kalium- und Ammoniumperchlorat*. Die Struktur wurde aus Messungen der absol. Intensität (Methode von BRAGG) einer Reihe von Reflexionen bestimmt. — Beide Salze kristallisieren rhomb. bipyramidal, Raumgruppe  $V_h^{16}$ , u. enthalten 4 Moll. im Elementarkörper.  $\text{KClO}_4$ :  $a = 8,834 \pm 0,006$ ,  $b = 5,650 \pm 0,004$ ,  $c = 7,240 \pm 0,005$  Å. —  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ :  $a = 9,202 \pm 0,006$ ,  $b = 5,816 \pm 0,004$ ,  $c = 7,449 \pm 0,005$  Å. — Auf drei Spiegelebenen parallel (010) in Punktlagen mit 2 Freiheitsgraden liegen 8 K bzw. 8  $\text{NH}_4$ , 8 Cl u. 8 O. Die restlichen 8 O befinden sich in allgemeinsten Lage. Die Parameter wurden bestimmt. — Das  $\text{K}(\text{NH}_4)$  ist von 12 O-Atomen umgeben; der mittlere Abstand  $\text{K}(\text{NH}_4)\text{—O}$  beträgt 3,02 (3,12) Å. Jedes Cl ist von 4 O-Atomen umgeben, die ein nicht vollkommen regelmäßiges Tetraeder bilden; der Abstand O—O im Tetraeder beträgt im Mittel 2,36 (2,42) Å, der Abstand Cl—O 1,44 (1,49) Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallehem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 65—73. Dez. 1932. Heidelberg, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.; Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Silicatiforsch.) SKALIKS.

**John G. Albright**, *Die Kristallstruktur von Lithiumsulfat*. Die Struktur wurde aus LAUE- u. Schwenkaufnahmen bestimmt. Monokliner Elementarkörper mit  $a = 8,25$ ,  $b = 4,95$ ,  $c = 8,44$  Å u.  $\beta = 107^\circ 54'$ ; er enthält 4 Moll.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Raumgruppe  $C_{2h}^5$  ( $P 2_1/a$ ). Die Parameterwerte wurden mit Hilfe der bekannten Größe des  $\text{SO}_4$ -Tetraeders zunächst annähernd fixiert u. dann durch Intensitätsberechnungen kontrolliert. Die schließlich ermittelte Struktur enthält reguläre  $\text{SO}_4$ -Tetraeder mit den Abständen S—O = 1,50 Å u. O—O = 2,45 Å. Li ist von 4 O umgeben, von denen jedes einer anderen  $\text{SO}_4$ -Gruppe angehört. Diese 4 O ergeben ein fast reguläres Te-

traeder mit den Entfernungen Li—O = 1,97 u. O—O = 3,20 Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 150—58. Dez. 1932. Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Lab.) SKALIKS.

**W. Nieuwenkamp und J. M. Bijvoet**, *Die Krystallstruktur von Bleibromid, PbBr<sub>2</sub>*. Spektrometr. Messung der Basisreflexe in Verb. mit einer Neubest. des kristallograph. Achsenverhältnisses führte auf folgende Identitätsperioden:  $a = 4,71_5$ ,  $b = 8,02$ ,  $c = 9,48_5 \pm 0,01$  Å. Die Elementarzelle enthält 4 Moll. PbBr<sub>2</sub>. Raumgruppe  $V_h^{10}$ . Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den früher von BRAEKKEN u. HARANG gewonnenen (C. 1928. II. 2219). Sämtliche Atome können nur in den Symmetrieebenen untergebracht werden, d. h. in den 4-zähligen Lagen  $0\ u\ v$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ -u\ \bar{v}$ ,  $0\ \frac{1}{2}\ +u\ \frac{1}{2}\ -v$ ,  $\frac{1}{2}\ \bar{u}\ \frac{1}{2}\ +v$  mit  $u_0\ v_0$  für Pb,  $u_1\ v_1$  für Br<sub>1</sub> u.  $u_2\ v_2$  für Br<sub>2</sub>. Mit Hilfe von ionometr. u. photograph. Intensitätsmessungen wurden die Parameterwerte festgelegt:  $u_0 = 0,015 \pm 0,005$ ,  $u_1 = 0,61 \pm 0,01$ ,  $u_2 = 0,23 \pm 0,01$ ,  $v_0 = 0,087 \pm 0,003$ ,  $v_1 = 0,075 \pm 0,01$ ,  $v_2 = -0,17 \pm 0,01$ . — Dies ist ein neuer, bei Verb. AX<sub>2</sub> bisher nicht aufgefundener Strukturtypus. Die Halogenionen bilden eine verzerrte hexagonale Packung; sie werden von den Pb-Ionen auseinandergedrängt, so daß diese von 3 Ba-Ionen aus derselben (hexagonalen) Schicht u. von je 3 aus den beiden benachbarten Schichten, also im ganzen von 9 benachbarten Br-Ionen umgeben sind. Die Halogenionen zerfallen in zwei kristallograph. ungleichwertige Gruppen Br<sub>1</sub> u. Br<sub>2</sub>; die Br<sub>1</sub> sind von 4, die Br<sub>2</sub> von 5 Pb-Ionen umgeben. Diese Koordination ist dieselbe wie in PbFCl u. PbFBr (vgl. C. 1932. II. 169). — Es besteht eine einfache Beziehung zum PbJ<sub>2</sub>: Die Überführung des PbBr<sub>2</sub>-Gitters in das Schichtengitter PbJ<sub>2</sub> besteht in einer Ordnung der Br-Ionen in der Spiegelebene zu einer unverzerrten hexagonalen Schicht u. einer Translation der Pb über  $\pm (\frac{1}{4}, 00)$ , so daß die Pb der Ebene (100)<sub>0</sub> u. die von (100)<sub>1/2</sub> beide nach (100)<sub>1/2</sub> geraten, während (100)<sub>1/4</sub> unbesetzt bleibt. Im Bromid streben die Pb<sup>++</sup> eine größere Koordinationszahl (9) an, indem sie sich zwischen den Anionen einer anstoßenden Schicht hindurch denen einer zweitnächsten Schicht nähern. Die Pb-Ionen tun dies in Zickzackreihen nach der *b*-Achse des Bromids, abwechselnd nach oben u. nach unten, so daß die hexagonale Symmetrie (des PbJ<sub>2</sub>) zu der von  $V_h^{16}$  herabgesetzt wird. Die Spaltbarkeit nach 001 u. die Doppelbrechung werden durch diese Struktur erklärt. Die Brechungsindices parallel den kristallograph. Achsen (für Na-Licht) wurden nach der Prismenmethode gemessen:  $n_a = 2,553$ ,  $n_b = 2,476$ ,  $n_c = 2,431$ . — In einer Nachschrift wird Übereinstimmung mit den kürzlich veröffentlichten Resultaten von BRAEKKEN (C. 1932. II. 2789) für PbCl<sub>2</sub> festgestellt, u. es werden die Ergebnisse einer neuen, von BRAEKKEN durchgeführten, vollständigen Strukturbest. des HgCl<sub>2</sub> kurz mitgeteilt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 49—61. Dez. 1932. Amsterdam, Lab. f. Kristallographie d. Univ.) SKALIKS.

**J. A. A. Ketelaar**, *Die Krystallstruktur von PbF<sub>2</sub>*. Da es nicht gelang, Krystalle der Verb. zu züchten, konnten nur Pulveraufnahmen (von der unterhalb etwa 200° stabilen, nichtregulären Modifikation) hergestellt werden. Die Pulveraufnahmen zeigten große Ähnlichkeit mit denen des Chlorids u. Bromids u. ließen sich unter Zuhilfenahme der Indizierung der Chloridaufnahme leicht indizieren.  $a = 3,80 \pm 0,01$ ,  $b = 6,41 \pm 0,02$ ,  $c = 7,61 \pm 0,03$  Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Röntgenograph. D. 8,75. Die pyknometr. bestimmte  $D_{\text{Lit}} = 8,24$  ist wohl stets zu niedrig, weil, wie aus den Pulverdiagrammen hervorgeht, immer kub. PbF<sub>2</sub> (D. 7,66) beigemischt ist. — Bzgl. der Strukturdiskussion wird auf die Arbeit von NIEUWENKAMP u. BIJVOET (vgl. vorst. Ref.) verwiesen. Der Parameter der Pb-Atome in *c*-Richtung ließ sich zu etwa  $\frac{1}{8} - \frac{1}{9}$  bestimmen. — Mit den üblichen Vorstellungen von dem Einfluß der Atomradien u. der Polarisierbarkeit der Anionen ist die Struktur nicht im Einklang. Es wird sich hier wohl um die meist nicht hervortretende Polarisierbarkeit des Kations handeln, welche die Stabilitätsverhältnisse der Strukturtypen ändern kann. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 62—64. Dez. 1932. Amsterdam, Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) SKALIKS.

**Ernest Gordon Cox**, *Die Krystallstruktur von  $\beta$ -Arabinose*. Die von ANDRESS u. REINHARDT (C. 1931. II. 2307) vorgeschlagene Struktur, in welcher das Mol. der  $\beta$ -Arabinose eine offene Kette bildet, ist sowohl aus chem. wie aus röntgenograph. Gründen unhaltbar. Vf. verweist auf seine früher mitgeteilten Ergebnisse (C. 1931. II. 3097). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 45—48. Dez. 1932. Birmingham, Univ., Chem. Dep.) SKALIKS.



**R. F. Hunter**, *Elektronentheorie der Beweglichkeit im Dreiatomsystem*. Von tautomeren Dreiatomsystemen sind am besten bekannt die Systeme mit beweglichem Wasserstoff, die allgemein wiedergegeben werden können durch:  $[H] X - Y = Z \rightleftharpoons X = Y - Z [H]$ . Man kann sich vorstellen, daß der Vorgang in Stufen erfolgte: 1. Dissoziation des beweglichen Wasserstoffes (Proton). 2. Verteilung der im Dreiatomsystem (Anion) zurückgebliebenen Ladungen durch Verschiebung von Elektronen. 3. Wiederanlagerung des Protons an das organ. Anion an der neuen Bindungslücke. Dieser Vorgang ist nur ein besonderer Fall einer allgemeineren Erscheinung: der *Kationotropie* (z. B. Umlagerung der Metallerivv. von Verbb. wie Nitromethan oder Diketonen). Der Unterschied zwischen dem beweglichen Wasserstoff u. dem beweglichen Metall liegt nur in dem verschiedenen Stabilitätsgrad der Kovalenzbindung. Die Beweglichkeit in solchen Systemen wird hauptsächlich von der relativen Stabilität der organ. Anionen, in denen die reelle Isomerisierung erfolgt, abhängen; das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen wird von der Stabilität der Anionen u. der Stärke der kovalenten Bindungen mit den Kationen abhängen. — Prinzipiell ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn die bewegliche Gruppe (Br, OH) ein stabiles Anion bildet: *Anionotropie*. Beispiele hierfür sind von BURTON u. INGOLD beigebracht worden. (Current Sci. 1. 69. Sept. 1932. Aligarh, Muslim Univ.) LORENZ.

**J. Mattauoh**, *Über neue Methoden der Massenspektrometrie*. In Weiterführung des Gedankens, hochfrequente Wechselfelder für die Geschwindigkeits- u. *e/m*-Best. von Kathoden- u. Kanalstrahlen zu verwenden sowie Geschwindigkeitsfilter für Elektronen u. Ionen einzubauen, wird vom Vf. eine Apparatur für die Präzisionsanalyse von Kanalstrahlen konstruiert. Das Geschwindigkeitsfilter bestand aus zwei gleichen Kondensatorplatten in einer bestimmten Entfernung. Die Kanalstrahlen passieren nach dem Verlassen der Al-Kathode einen zerteiligen Kanal u. treten durch einen Schlitz in das eigentliche Filter. Nach erfolgter Parallelisierung gelangen die Strahlen in das erste Kondensatorpaar, dem in einiger Entfernung ein zweites, exakt gleiches Kondensatorpaar folgt. Durch einen weiteren Schlitz verlassen nur Ionen mit einer bestimmten Lineargeschwindigkeit das Filter ohne Rücksicht auf ihre Masse. Zur Analyse des Strahls auf seine Massen wird ein elektr. Radialfeld benutzt. Darauf gelangen die Strahlen durch einen Schlitz an den Auffänger eines HOFFMANN-Elektrometers. Die Erzeugung der Kanalstrahlen erfolgte mit Hilfe der WIENSCHEN Durchströmungsmethode. Vf. beschreibt den Vorgang der Messung im einzelnen. Für jede M. wurde ein scharfes Maximum erhalten, das hauptsächlich von der verwendeten Oberschwingung abhängt. Für die Ionen  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $C^+$  u.  $CH_3^+$  bestand die Füllung des Vorratsgefäßes auf Luft, für  $O^+$  aus  $O_2$  u. für  $H^+$  aus einem Gemisch aus  $H_2$  u. 10%  $CO_2$ . Bei den hier vorliegenden Messungen waren noch keinerlei Vorkehrungen für weitgehende Präzision, wie Konstanthaltung der Temp., Thermostat für den Kristall des Oscillators usw. getroffen. Trotzdem beträgt bereits bei diesen Messungen der Fehler bei keinem der gemessenen Ionen H, C, N,  $N_2$  u. O mehr als 2% gegenüber den besten Messungen der Isotopengewichte. Die Messungen des Vf. wurden durch ein zweites Massenspektrometer kontrolliert, das nach der Methode der gleichzeitigen Einw. eines homogenen magnet. Feldes u. eines radialen elektr. Feldes arbeitet. (Physik. Z. 33. 899—903. 15/11. 1932. Wien, Erstes physikal. Inst.) G. SCHMIDT.

**R. Bowling Barnes** und **M. Czerny**, *Läßt sich ein Schroteffekt der Photonen mit dem Auge beobachten?* Entsprechend dem Schroteffekt der Elektronen muß man einen Schroteffekt der Photonen erwarten, d. h. ein Strom von Photonen muß bei konstant gehaltenen äußeren Bedingungen statist. Schwankungseffekte zeigen, die bei kleinen Photonenzahlen große prozent. Werte erreichen müssen. Die von den Vff. angestellten experimentellen Unters. zeigen, daß das dunkeladaptierte Auge eine so große Empfindlichkeit besitzt, daß es Lichtblitze, bestehend aus 40—90 Photonen, schon wahrnehmen kann. Die dann zu erwartenden statist. Schwankungen liegen gerade an der Grenze des Unterscheidungsvermögens des Auges, so daß die Möglichkeit besteht, daß gewisse Helligkeitsschwankungen, die man beim Beobachten schwächster Lichtquellen wahrnimmt, mindestens zum Teil auf dem Schroteffekt der Photonen beruhen. (Z. Physik 79. 436—49. 3/12. 1932. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**H. Stoll**, *Ein einfaches Verfahren zur Auswertung der Planckschen Strahlungsgleichung*. Ein graph. Näherungsverf. zur Auswertung der PLANCKSCHEN Strahlungsgleichung wird entwickelt, das davon ausgeht, daß die Kurven konstanter Temp. bei Darst. in logarithm. Koordinaten für die meisten Fälle der Praxis als deckungsgleich angesehen werden können. Nennenswerte Abweichungen treten nur im langwelligen

Gebiet auf; sie können dadurch klein gehalten werden, daß als Ausgangskurve eine nicht zu entfernt liegende Temp.-Kurve gewählt wird. (Z. techn. Physik **14**. 44—46. 1933. Uhm.) LORENZ.

**F. L. Verwiebe**, *Eine Strahlung, die durch Stoß von Kanalstrahlen angeregt ist*. Vf. ließ mit 50 kV beschleunigte Wasserstoffkanalstrahlen auf eine Metallplatte fallen u. beobachtete die von der Platte ausgehende Strahlung. Sie bestand hauptsächlich aus neutralen H-Atomen. Ferner enthielt sie Protonen, die prakt. die gleiche Geschwindigkeit hatten wie die einfallenden u. die 1. LYMAN-Linie (1216 Å). Licht von kürzerer Wellenlänge konnte nicht beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] **42**. 902—03. 15/12. 1932. Chicago, Univ.) L. ENGEL.

**W. de Groot**, *Die Lichtemission bei Gasentladungen, insbesondere von Resonanzlinien*. Vf. berechnet die Intensitätsverteilung innerhalb einer Resonanzlinie u. die Gesamtmission für eine Entladung in einem Metalldampf-Edelgasgemisch, welche durch parallele flache Wände (I.) oder durch eine zylindr. Wand (II.) begrenzt ist. Unter der Voraussetzung überall gleicher Elektronentemp.  $T_e$ , des Abfalls der Elektronenkonz. nach der Wand hin nach SCHOTKY u. der Dopplerverbreiterung für die Ausstrahlung eines Atoms wird abgeleitet, daß die Linie starke Selbstumkehr zeigen kann, ferner, daß bei genügend hoher Dampfdichte u. Elektronenkonz. das Gesetz von LAMBERT annähernd richtig ist. Der rechner. Befund wird mit Messungen an der positiven Säule in Na-Edelgasgemischen verglichen unter Berücksichtigung des Einflusses der strahlenlosen Übergänge zwischen den 3  $p$ -Niveaus. Nicht berücksichtigt wurde die negative Absorption, die Verringerung der Anzahl n. Atome dadurch, daß ein Teil von ihnen angeregt oder ionisiert ist, ferner das Auftreten sekundärer Prozesse. (Stufenweise Anregung höherer Zustände.) Die Diffusion der Atome verschiedener Art gegen die Lichtquantendiffusion wird vernachlässigt. (Physica **12**. 289—310. 1932. Eindhoven, Philips' Gloeilampenfabrieken.) ASCHERMAN.

**Donald Statler Villars**, *Die Energieschalen und statistischen Gewichte polyatomarer Moleküle*. Zusammenfassender Bericht über die Grundlagen u. Ergebnisse der Bandenspektroskopie von zwei- u. mehratomigen Moll. (Chem. Reviews **11**. 369—436. Dez. 1932. Whiting, Ind. Standard Oil Co. Research Labor.) LORENZ.

**A. Campetti**, *Die Bandenspektren und die Isotopie*. Überblick über den gegenwärtigen Stand des Problems der Erkennung von Isotopen im Bandenspektrum. (Nuovo Cimento [N. S.] **9**. CLIII—CLXIV. Aug.-Sept.-Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Adolfo T. Williams**, *Die letzten Linien und ihre Anregungspotentiale*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1933. I. 900 ref. Arbeit. (An. Soc. cient. argent. **114**. 261—72. Nov.-Dez. 1932. La Plata, Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

**V. Weisskopf**, *Zur Theorie der Kopplungsbreite*. Zusätzlich zu C. 1932. II. 334 wird abgeleitet, daß die durch die Dipolwrkg. allein hervorgerufene Stoßdämpfung gleichartiger Atome nur von der Dichte, nicht von der Temp. des Gases abhängig ist. Die allgemeine Form einer Absorptionslinie unter Berücksichtigung der Kopplung wird berechnet u. im Diagramm dargestellt. Einige Experimente werden diskutiert. (Z. Physik **77**. 398—400. 1932. Charkow, Ukrain. Physico-techn. Inst.) BEUTLER.

**Lorne A. Matheson**, *Die Intensität von ultraroten Absorptionsbanden*. (Vgl. C. 1932. I. 349.) Ein Absorptionsgefäß mit NaCl-Fenster wird mit Ultrarotlicht aus einem Monochromator bestrahlt; die durch die Lichtabsorption bewirkte Erwärmung wird mittels Ölmanometer gegen ein gleiches „Kompensations“-Gefäß in der gleichen therm. isolierenden Umhüllung gemessen. Ferner wird die durchgegangene Energie absol. mittels Thermo säule (u. aus den opt. Eigg. des Monochromators) gemessen. Die Schichtlängen des absorbierenden Gases werden variiert u. die Extrapolation auf 0 durchgeführt. Für die Grundschwingungsbande (4,66  $\mu$ ) in CO wird die Gesamtabsorption zu  $1,18 \times 10^{13}$ , für die 1. Oberschwingung zu  $1,54 \times 10^{11}$  gefunden. Die Linienform kann am besten als LORENTZ-Stoßbreite gedeutet werden; die Linienbreiten sind dann 0,10 bzw. 0,12  $\text{cm}^{-1}$  bei Atmosphärendruck, woraus Stoßquerschnitte von 5,5 bzw. 6,1 Å folgen. — Die Lebensdauer des Zustands mit  $v = 1$  wird 0,0180 sec. Die Linienbreiten sind geringer als früher für Ultrarotlinien bestimmte. (Physic. Rev. [2] **40**. 813—28. 1932. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) BEUTLER.

**L. A. Sommer**, *Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmelleuchters*. Mit einem lichtstarken Spektrographen wird der rote u. gelbe Teil des Nachthimmelleuchters aufgenommen. Dispersion im Rot: 1000 Å pro mm; die Vermessung wird auf 1 Å Genauigkeit angegeben, wobei die Dispersionskurven von anderen Platten mit Neon-Aufnahmen entnommen wurden. Die Zuordnung erfolgt zu Linien

aus dem O I-Spektrum:  $\lambda$  6300 u. 6363 Å, ferner zu Banden des O<sub>2</sub> u. des H<sub>2</sub>O, die teilweise sonst noch nicht beobachtet wurden. Tabelle von 34 Banden oder Linien zwischen 5266 u. 7290 Å. Für die Entstehung der Schwärzung bei 6300 Å von der Intensität (6) werden 3 Ursachen: O-Atome, O<sub>2</sub>-Banden u. H<sub>2</sub>O-Banden angegeben, 6365 Å tritt mit Intensität (1) auf, ferner 22 weitere Linien oder Banden (von 34) mit Intensität (0). „Es ist möglich, daß Schwärzungen dieser Intensität teilweise keine reellen Linien entsprechen. Diese fraglichen Linien sind trotzdem in der Tabelle mitgeführt, weil es einfacher ist, die Wellenlängen fortzulassen, falls sich ihre Irrealität herausstellen sollte, als sie erneut zu beobachten. Dagegen ist im Falle erneuter Beobachtung ihre Realität sichergestellt.“ — Einige Vermutungen über die O<sub>2</sub>-Banden werden diskutiert, ebenso die Möglichkeiten für die Entstehung des Nachthemelleuchtens. (Z. Physik 77. 374—90. 1932. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**Rupert Wildt**, *Über das ultrarote Spektrum des Planeten Saturn*. Vergleich des Jupiter- u. Saturnspektrums. Diskussion der CH<sub>4</sub>-Banden. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1932. 356—59. Göttingen, Univ.-Sternwarte.) Bo. Ro.

**S. Tolansky**, *Die Hyperfeinstruktur im Bogenspektrum von Brom und Jod*. Die schon in der vorläufigen Mitt. (C. 1931. II. 677) angegebenen Ergebnisse werden nochmals genauer besprochen, die Arbeitsmethode wird beschrieben. Die Koppelungsregeln des Kernspins mit dem Moment der Elektronen werden diskutiert. Dabei zeigt sich, daß bei Br die Aufspaltung des Terms  $4p^4 5p$  kleiner sein muß als die des Terms  $4p^4 5s$ . Das stimmt im wesentlichen auch mit den Beobachtungen überein. Die Abweichungen sind dadurch zu erklären, daß die angewandte Vektormethode für die  $4p^4 5p$ -Terme keine sicheren Resultate ergibt. Wegen der einzelnen Resultate vgl. C. 1931. II. 677. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 136. 585—604. Juni 1932. Newcastle-upon Tyne, Armstrong-College, Physics Dep.) HÖLEMANN.

**G. Hettner**, *Eine Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs*. Es wird die benutzte Apparatur zur Best. des Absorptionsvermögens von festem HCl im Wellenlängengebiet von 1,5  $\mu$  bis 4,15  $\mu$  beschrieben. Bei  $T = 87^\circ$  absol. wurde eine Doppelbande gefunden, deren Mitte bei 3,66  $\mu$  liegt. Die entsprechende Bande des Gases liegt bei 3,46  $\mu$ . Bei  $T = 20^\circ$  absol. ist der langwellige Teil der Bande fast vollständig verschwunden. Aus der Unsymmetrie der Bande bei  $20^\circ$  wird geschlossen, daß die HCl-Moleküle die Möglichkeit zur Rotation innerhalb des Gitters besitzen müssen. Der Verlauf der gemessenen Kurve stimmt allerdings nicht mit dem der Näherungsweise berechneten überein. Ebenso läßt sich der Verlauf der von CLUSIUS (C. 1929. I. 2733) gemessenen spezif. Wärmen bei tiefen Temp. weder unter der Annahme der freien Drehbarkeit noch der, daß das HCl-Molekül im Gitter einen ebenen Rotator darstellt, wiedergeben (vgl. auch C. 1931. II. 3572). (Z. Physik 78. 141—55. 21/9. 1932. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) HÖLEMANN.

**Gerhard Jung und Heinrich Gude**, *Molekülspektren und ihre Änderung durch zwischenmolekulare Kräfte*. I. *Die Festigkeit der NH-Bildung im gasförmigen, flüssigen und gelösten Ammoniak*. Es wird die Lage der 4. u. 5. Oberschwingung einer von 3  $\mu$  ausgehenden Rotationschwingungsbande im gasförmigen u. fl. NH<sub>3</sub> sowie in den Lsgg. von NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, i-Amylalkohol, Glycerin, Cyclohexanol u. DIVERSScher Fl. gemessen. Die Banden sind in den Lsgg. zu längeren Wellen verschoben u. zwar nimmt die Verschiebung in der oben angegebenen Reihenfolge vom W. zur DIVERSSchen Fl. zu. Sie wächst proportional der Volumenkonz. u. ist um so größer, je kleiner die Wellenlänge der Bande ist. Die Verschiebung wird als Lockerung der N—H-Bindung durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle gedeutet. (Z. physik. Chem. Abt. B. 18. 380—400. Sept. 1932. Greifswald, Physik.-Chem. Abt. d. Chem. Inst.) HÖLEMANN.

**D. H. Weinstein**, *Eine untere Grenze für den Grundzustand des Heliumatoms*. Es wird wellenmechan. eine Gleichung abgeleitet, aus der eine untere Grenze für den Grundterm eines Systems ausgedrückt durch den Wert des nächsten höheren Terms angegeben werden kann. Die Anwendung auf das Heliumatom liefert: —6,2 R gegenüber —5,818 R der Erfahrung. (Physic. Rev. [2] 40. 797—99. 1932. Pasadena, California Inst. of Technol.) BEUTLER.

**D. H. Weinstein**, *Untere Grenze für den Grundzustand des Heliumatoms*. Die genaue Berechnung eines Integrals, das in der vorst. Arbeit abgeschätzt worden war, ergab nun einen Wert, der zu niedrig liegt. Wenn jedoch die von HYLLERAAS (C. 1929. I. 2856) angegebenen Funktionen eingeführt werden, ergibt die Berechnung des Vfs.

einen befriedigenden Wert. (Physic. Rev. [2] 41. 839. 15/9. 1932. California Inst. of Technology.)

JUZA.

**T. L. de Bruin**, *Das Spektrum des zweifach ionisierten Neons, Ne III*. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 35. 819—26. 1932. — C. 1932. II. 3201.) HÖLEMANN.

**H. Kirschbaum**, *Intensitätsverhältnis im Heliumspektrum bei Überlagerung von Kanalstrahlenbewegung und elektrischem Feld*. Es wird die Lichtemission von He-Kanalstrahlen untersucht, die einem elektr. Feld ausgesetzt werden. Mit Hilfe einer Doppelröhre kann die Emission beobachtet werden bei gleicher u. entgegengesetzter Richtung von elektr. Feld u. Kanalstrahlen sowie, wenn beide senkrecht aufeinander stehen. Die photograph. Aufnahmen werden mit einem Flintglasspektrographen von möglichst großer Lichtstärke gemacht u. mit einem HARTMANN'schen Spektralphotometer ausgewertet. Mit Hilfe eines von STARK (C. 1911. II. 1008) angegebenen Schwärzungsgesetzes werden die Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet. Es werden die Ergebnisse für 16 Linien im Bereich von 5876—3889 Å angegeben. Es zeigt sich, daß die Intensitäten von der Richtung des elektr. Feldes abhängig sind u. zwar ist die Abhängigkeit für verschiedene Linien voneinander verschieden. Diese Intensitätsunsymmetrien werden in Analogie zu dem schon früher beim H<sub>2</sub> beobachteten Effekt (vgl. STARK, C. 1930. I. 3402) durch eine axiale u. polare Struktur des He-Atoms gedeutet. (Ann. Physik [5] 14. 448—62. 1/8. 1932. Aachen, Physik. Inst. d. T. H.)

HÖLEMANN.

**T. Takamine, L. S. Ornstein und J. M. W. Milatz**, *Absorptionsmessungen an Balmerlinien in einem Neon-Wasserstoffgemisch bei kondensierter Entladung*. Es werden Absorptionsmessungen an den Linien der Balmerserie in einem Gemisch von Ne mit sehr geringen Mengen Wasserstoff ausgeführt, das durch kondensierte Entladungen angeregt wird. Die gemessenen Verhältnisse der Absorptionskoeff.  $H_{\beta}/H_{\gamma}$ ,  $H_{\gamma}/H_{\delta}$  u.  $H_{\delta}/H_{\epsilon}$  werden mit den nach der SCHRÖDINGERSchen Theorie berechneten verglichen. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. (Z. Physik 78. 169—76. 21/9. 1932. Utrecht.)

HÖLEMANN.

**L. S. Ornstein und A. A. Kruithof**, *Das Bestehen einer Boltzmann'schen Verteilung für die Bandenniveaus bei durch Elektronenstoß angeregtem Wasserstoff*. In einem Elektronenstoßrohr mit Glühdraht, Gitter u. feldfreiem Raum wird H<sub>2</sub> von 0,03 mm Druck durch Elektronen von 20—30 V u. 0,2—1,5 m Å (auf 50 qmm) angeregt. Die H<sub>2</sub>-Banden werden in großem Spektrographen aufgenommen u. die A R<sub>2</sub> 1,0-Bande (Bezeichnung nach MECKE) wird in bezug auf ihre Intensität ausgewertet. Es wird das Resultat erhalten, daß eine BOLTZMANN-Verteilung für die angeregten Terme besteht, in welche die Energiewerte der angeregten Terme eingesetzt werden. Die charakterist. Temp. steigt dann mit der Stromstärke von 290° absol. bis 365° absol. Die Frage wird offen gelassen, weshalb nicht die unteren Energiewerte — die ja wegen ihrer überragenden Häufigkeit in die Temp.-Verteilung eingehen sollten — eine einfache Darst. der Intensitätsverhältnisse erlauben. (Z. Physik 76. 780—81. 1932. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

**Louis Russell Weber und H. M. Randall**, *Das Absorptionsspektrum des Wasserdampf's jenseits 10 μ*. Mit einem selbstregistrierenden Ultrarot-Spektrographen mit 60° KBr-Prisma u. Verstärker-Anordnung wird die Absorption von H<sub>2</sub>O-Dampf (Zimmertemp. gesätt.) zwischen 10 μ u. 23 μ aufgenommen. Registrierkurve reproduziert; Tabelle von ca. 60 Linien. Die Auflösung des Spektrums ist nicht völlig gelungen, seine Deutung steht noch aus. Ob ein Rotations-Schwingungsspektrum, das Ende eines Rotationspektrums oder eine Überlagerung von beiden vorliegt, bleibt noch offen. (Physic. Rev. [2] 40. 835—47. 1932. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Phys. Lab.)

BEUTLER.

**Karl Sjögren**, *Über den Starkeffekt der Wasserstofflinien*. In einem Kanalstrahlrohr durchlaufen H-Kanalstrahlen ein homogenes, senkrecht zur Strahlrichtung stehendes elektr. Feld von 1,0 oder 1,5 mm Elektrodenabstand u. 180 000 V/cm max. Feldstärke. Der STARK-Effekt wird aus Aufnahmen in Glasspektrographen großer Dispersion an H<sub>β</sub> u. H<sub>γ</sub> vermessen. Daraus wird die Aufspaltungskonstante des linearen STARK-Effekts zu  $C = 6,47 \cdot 10^{-5}$  (mit  $\pm 1\%$  Fehler) berechnet. Dieser Wert stimmt mit der quantenmechan. Theorie völlig überein, während der früher (von STARK) gemessene 6% Abweichung hatte. (Z. Physik 77. 290—95. 1932. Lund, Physik. Inst.)

BEUTLER.

**Y. T. Yao**, *Über den inversen Starkeffekt bei den zweiten Gliedern der Hauptserien von Rubidium und Cäsium*. Es werden Absorptionsaufnahmen an Rb-Dampf bei

135—140° u. Cs-Dampf von 115—120° in 8 cm Schichtlänge im homogenen elektr. Feld (1,65 mm Plattenabstand, Feldstärke bis 85 000 V/cm) mit Kohlebogen als Lichtquelle in 2. Ordnung eines 6 m-Gitters durchgeführt. Die Rotverschiebungen der 2. Glieder der Hauptserien-Dubletts sind proportional den Quadraten der Feldstärken. Bei Cs zeigt sich für beide Komponenten der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung eine Verschiebung um den gleichen Betrag; bei hohen Feldstärken sind die Einzelkomponenten diffus (Auftreten „verbotener“ Komponenten der Hyperfeinstruktur?). An der Cs-Linie 4555 Å wird Verstärkung der Absorption im elektr. Feld beobachtet. Der Vergleich der Befunde mit den quantenmechan. Berechnungen (KIRKWOOD) ergibt gute Übereinstimmung. (Z. Physik 77. 307—31. 1932. Potsdam, Astrophysikal. Observ.)

BEUTLER.

**Heinrich Kuhn**, *Über Spektren von unecht gebundenen Molekülen (Polarisationsmolekülen) K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub> und Verbreiterung von Absorptionslinien.* (Vgl. C. 1930. II. 1337.) Die Absorptionsspektren von K- u. Na-Dampf werden in einem Eisenrohr bei Drucken von einigen hundert mm aufgenommen. Zur Vermeidung der Diffusion der Metaldämpfe an die Quarzfenster (an den gekühlten Rohrenden) wird H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> von 100—300 mm Druck zugefügt. Aufnahmen im Quarzspektrographen (ca. 5 Å/mm Dispersion bei 2500 Å) zeigen ca. 20 Glieder der Hauptserien. Die Absorption im Cs-Dampf wird bei 430° (30 mm Druck) in einem Glasgefäß mittels 1 m-Gitter (8,5 Å/mm, 2. Ordnung) aufgenommen. — Es werden neben den Absorptionslinien dicht benachbart Absorptionsbänder gefunden, die schmal u. diffus sind. Sie werden Polarisationsmoll. zugeschrieben, die aus angeregten u. unangeregten Alkaliatomen (Stoßzustand) entstehen; die Bindungsenergie beträgt ca. 0,1 V, so daß im therm. Gleichgewicht eine Anzahl solcher „unechten“ Moll. vorhanden sein muß. Diese Moll. seien im Triplett-Zustand (Spinrichtungen der Atome parallel); die durch Polarisationskräfte entstandene Mulde bei großen Atomabständen sei von vergleichbarer Größe mit den durch Austauschkräfte in Singulettmoll. bestehenden. — In Cs-Dampf tritt bei Druckerhöhung eine Verbreiterung der Absorptionslinien nach rot unter Bldg. einer scharfen Kante nach kurzen Wellen hin auf; Absorptionsbegleitbänder liegen bei dem 4555 bis 4593 Å-Dublett an den kurzwelligen, beim 3877/88 Å — u. den höheren Dubletts an den langwelligen Seiten der Einzellinien. Die asymm. Verbreiterung wird durch die in Cs besonders weitreichenden Polarisationskräfte erklärt; nicht gequantelte Stoßzustände haben bei 8 Å Entfernung noch eine potentielle Energie von ca. 100 cm<sup>-1</sup> (Z. Physik 76. 782—92. 1932. Göttingen, 2. Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

**A. L. Narayan und A. S. Rao**, *Über das Kernspinmoment des Tl-Atoms.* Die Hyperfeinstruktur der Tl-Linie 3776 war durch die früheren Verss. (vgl. C. 1931. II. 3573) noch nicht geklärt worden. Neue Verss. ergeben, daß die Linie 6 Komponenten besitzt. Die komplexe Struktur der Linie kann unter der Annahme erklärt werden, daß der <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>-Term wie der <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Term eine Isotopenverschiebung um 0,05 zeigt; eine Komponente kann dann nicht untergebracht werden. — Leichte Änderung der Anregungsbedingungen verursacht erhebliche Änderungen im Intensitätsverhältnis der Komponenten. (Current Sci. 1. 75—76. Sept. 1932. Kodaikanal Observatory.)

LORENZ.

**Jonas Söderqvist**, *Die Spektren Mg IV und Al V im extremen Ultraviolett.* Zwischen Al- oder Mg-Elektroden (6—8 mm dicke Stäbe) wird ein Vakuumfunken erzeugt; zur Gewinnung von Eichlinien wird eine der Elektroden durch eine solche aus Acheson-Graphit ersetzt. Aufnahmen im Vakuumspektrographen von 325—95 Å liefern in Mg IV u. Al V je ca. 40 Linien, die in Tabellen nach  $\lambda$  geordnet mit Intensität, Wellenzahl u. Zuordnung aufgeführt sind. In Mg IV werden 25 Terme fixiert; die tiefsten sind (1 s)<sup>2</sup> (2 s)<sup>2</sup> (2 p)<sup>5</sup> <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> bei 883 659 u. <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> bei 881 433 cm<sup>-1</sup>, darüber liegen (1 s)<sup>2</sup> (2 s)<sup>2</sup> (2 p)<sup>4</sup> 3 s <sup>2</sup>D bei ca. 300 000 cm<sup>-1</sup>, der Term 2 s (2 p)<sup>6</sup> <sup>2</sup>S liegt bei 572 132 cm<sup>-1</sup>. Entsprechend sind in Al V 27 Terme gewonnen worden; die tiefsten <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>, <sup>1</sup>S liegen bei 1 244 660 bzw. 1 241 220 cm<sup>-1</sup>, die (analog zu Mg IV gebaute) Gruppe darüber bei ca. 460 000 cm<sup>-1</sup>; 2 s (2 p)<sup>6</sup> bei 885 850 cm<sup>-1</sup>. Die Terme gehören meist dem Dublett-, einige dem Quartettsystem an; die Grenzen sind <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>D u. <sup>1</sup>S des Mg<sup>++++</sup> oder Al<sup>5+</sup>. (Z. Physik 76. 756—59. 1932. Upsala, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

**John L. Rose und L. P. Granath**, *Die Hyperfeinstruktur des Bleis.* In einer Hohlkathode wird gewöhnliches oder aus Uranerzen gewonnenes Pb in einer He-Entladung (0,01 bis 2 mm Druck) untersucht; Aufnahmen im E 2-Quarzspektrographen, Feinzerlegung mittels zweier LUMMER-GEHRKE-Platten. Es ergibt sich, daß die Linien 2663 Å, 2614, 2613 u. 2577 Å des Pb I einfach sind, dagegen komplex: 4168, 4062,

4058, 4019, 3739, 3683, 3671, 3639, 3572, 2873, 2833, 2823 u. 2802 des Pb I u. 4368, 4245, 3786, 3016 u. 2948 Å des Pb II. In Pb<sup>208</sup> sind diese Linien sämtlich einfach, Die Hyperfeinstruktur-Term aufspaltungen von  $s^3P_{0,1}$  u.  $p^3P_{0,1,2}$  von Pb<sup>207</sup> werden berechnet; die Schwerpunkte der Terme des Pb<sup>207</sup> liegen zwischen jenen für Pb<sup>208</sup> u. Pb<sup>206</sup>. Die Isotopieaufspaltungen sind in Pb II größer als in Pb I. — Auf eine Intensitätsanomalie wird hingewiesen. Die Analyse stimmt gut mit den Ergebnissen von KOPFERMANN überein. — Im Uranblei (Belgisch-Kongo) wird Pb<sup>207</sup> in größerem Prozentsatz gefunden als Pb<sup>208</sup>. — Zahlreiche Strukturbilder von Linien sind reproduziert. (Physic. Rev. [2] 40. 760—78. 1932. New York Univ., Univ. Heights.) BEUTLER.

**J. B. Green und R. A. Loring**, *Zeemaneffekt im Spektrum des Blei III*. Aufnahmen des ZEEMAN-Effekt des Pb III-Spektrums mit Feldstärken bis 41 000 Gauß im 7 m-Gitter ergeben die Möglichkeit, die Theorie von HOUSTON über gemischte Kopplung an den  $g$ -Werten der  $6s\ 7p$ -Konfiguration ( $^3P_{0,1,2}$  u.  $^1P_1$ ) zu prüfen. Es bestehen Unstimmigkeiten, die wohl durch Störungen infolge Termen aus den Konfigurationen  $6p^2$  u.  $6s\ 7d$  zu deuten sind. (Physic. Rev. [2] 40. 883—84. 1932. Columbus, Ohio State Univ., MENDENHALL Lab. of Physics.) BEUTLER.

**T. S. Subbaraya**, *Hyperfeinstruktur der Quecksilberlinien*. (Vgl. C. 1933. I. 903.) Unter Zuhilfenahme der vom Vf. früher angegebenen Schemata (C. 1932. II. 3056) wird die Hyperfeinstruktur der Linien 3131,84 ( $6^3P_1 - 6^1D_2$ ), 5026 ( $6^1P_1 - 8^3S_1$ ) u. 3663 ( $6^3P_2 - 6^1D_2$ ) analysiert. Die Resultate weichen in einigen Punkten von denen von SCHÜLER u. JONES (C. 1932. II. 1596) wesentlich ab. Es wird auf die prinzipielle Wichtigkeit hingewiesen, die Ursache der Diskrepanz zwischen den Resultaten verschiedener Vff. festzustellen. (Current Sci. 1. 99—100. Okt. 1932. Bangalore, Central College, Departm. of Phys.) BORIS ROSEN.

**Paul H. Garrett**, *Mittlere Lebensdauer der Quecksilberlinien  $\lambda\ 2537$  und  $\lambda\ 1849$  Å*. In einem Quarzgefäß wird Hg durch Elektronenstoß von einer Glühkathode aus angeregt; die Spannung wird in Hochfrequenz unterbrochen. Das Licht (2537 Å) fällt auf eine Zn-Photozelle, deren Spannung auch als Hochfrequenz gleicher Periode unterbrochen wird. Durch Phasenverschiebung unter Variation der Frequenz kann die Abklingdauer des Leuchtens gemessen werden:  $1,08 (\pm 0,01) \cdot 10^{-7}$  sec. Bei den geringen Drucken ( $3 \cdot 10^{-4}$  mm Hg) sei Absorption u. Reemission der 2537 Å-Strahlung im Elektronenstoßrohr zu vernachlässigen. — Der Absorptionskoeff. der Linie 1849 Å wird beim Hg-Druck von  $-30^\circ$  in 1 mm Schichtdicke gemessen (2537 Å sei dabei zu vernachlässigen), indem die Gesamtabsorption der Linie mittels Photozelle bestimmt wird. Es ergab sich ein Absorptionskoeff. von  $6,2 \cdot 10^{-11}$ , woraus die mittlere Lebensdauer des  $2^1P_1$ -Terms sich zu  $2,9 \cdot 10^{-10}$  sec ( $\pm 25\%$ ) ergibt. (Physic. Rev. [2] 40. 779—90. 1932. Columbia Univ., Physics Lab.) BEUTLER.

**H. Magliano**, *Bemerkungen über die Absorption der Resonanzlinie 2537 im Quecksilberdampf*. Die Messungen des Absorptionskoeff. für die Mitte der 2537 Å-Linie des Hg-Dampfes von KUNTZE, KOPFERMANN u. TIETZE, ZEMANSKY u. HUGHES u. THOMAS werden rechner. gemäß den jeweiligen Experimentalbedingungen verglichen. Die Abweichungen der Werte untereinander werden aus der Art der Ermittlung des maximalen Absorptionskoeff.  $k_0$  aus der Gesamtabsorption erklärt. Als untere Grenze für  $k_0$  bei  $20^\circ$  für die Linienmitte wird  $k_0 = 5,78 \pm 0,13$  cm<sup>-1</sup> angegeben. (Z. Physik 76. 793—98. 1932. La Plata, Facultad de Cienc. Fisicomathem.) BEUTLER.

**K. Wieland**, *Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide*. I. HgJ<sub>2</sub>. Bindungsverhältnisse vgl. SPÖNER, C. 1931. I. 2437. — In einem Quarzgefäß von 4—5 cm Länge u. dünnwandigen, halbkugelförmigen Fenstern wird HgJ<sub>2</sub> eingeschmolzen u. im elektr. Ofen auf 100—300° erhitzt. Das Absorptionsspektrum wurde mit H<sub>2</sub>-Lampe in kleinem Flußspatspektrographen (bei 1850 Å: 25 Å pro mm Dispersion) auf olensibilisierten Platten aufgenommen. Zur Erzeugung von Fluoreszenz wurde ein kondensierter Funke 0,6 kW mittels Flußspatlinse in das HgJ<sub>2</sub>-Dampfgefäß abgebildet; senkrecht dazu wurde im Quarzspektrographen kleiner Dispersion in 2 Stdn. die Fluoreszenz aufgenommen. Zur Analyse der Anregungsgebiete für die verschiedenen Fluoreszenzserien werden Zn-, Ca-, Cd- u. Mg-Funken mit Filtern benutzt, deren Durchlässigkeit im Ultraviolett begrenzt ist. Kalkspat (4 mm) bei 2050 Å; Luft 24 cm Schichtlänge, 740 mm Druck bei 1850 Å, Luft von 12 cm Schichtdicke u. 20 mm Druck bei  $\sim 1700$  Å, dünnes Quarzfenster bei 1450 Å. — Ergebnisse: 2 Gebiete diskontinuierlicher Absorption:  $\alpha$  bei 2080 u.  $\beta$  bei 1800 Å werden gefunden; in  $\alpha$  werden 4, in  $\beta$  12 Banden tabellar. angegeben. Die Gebiete kontinuierlicher Absorption bedeuten

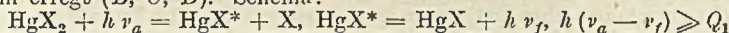
Zerlegung in n. u. angeregte Teilehen u. bewirken eine Fluorescenz seitens des entstehenden angeregten HgJ\*. In einzelnen sind die Beobachtungen:

Erregungsgebiet	Absorptionsmaximum	Fluorescenz
	a 2660 Å; 4,6 Volt	
2260—2100 Å	b 2240 Å; 5,5 "	B. 4450—3500 Å; 3,4 Volt
< 1870 Å	c 1920 Å; 6,4 "	C. 3100—2800 Å; 4,05 "
< 1750 Å	d 1730 Å; 7,1 "	D. 2800—2650 Å; 4,5 "
< 1600 Å	e ~ 1600 Å; 7,7 "	E. 2700—2500 Å;

Das Fluorescenzsystem D besteht aus ca. 35 Banden (Tabelle), von denen 20 in die Formel  $\nu = 36130 + 175 \nu' - 120 \nu''$  zusammengefaßt werden; im System C:  $\nu = 32784 + (233,3 \nu' - 2,25 \nu'^2) - (124,0 \nu'' - 1,0 \nu''^2)$  werden 50 Kanten beschrieben. B. konnte infolge diffus kanellierter Struktur noch nicht analysiert werden, ca. 40 Banden werden bezeichnet (Tabelle). Alle diese Banden gehören dem HgJ an, seien Übergänge von angeregten Termen zum Grundterm; das Spektrum E ist noch nicht einzuordnen. — Diese Banden treten alle auch bei Entladungen in HgJ<sub>2</sub> im GEISLER-Rohr auf. In Fluorescenz erscheinen neben den Banden die Hg-Linien. — Die Bindungsfestigkeit HgJ<sub>2</sub> → HgJ + J wird zu 0,6 (±0,06) Volt angegeben. Das erste Absorptionskontinuum a) bei 2660 Å ergibt Zerlegung in HgJ + (angeregtes) (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>-) J, alle kürzerwelligen Kontinua ergeben n. (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>-)J-Atome u. angeregte HgJ-Moll. Da nie photochem. Zerfall in 2 n. Prodd. beobachtet wurde, sei HgJ<sub>2</sub>-Dampf eine Atom-, keine Ionenverb. (Z. Physik 76. 801—13. 1932. Bristol, H. H. Wills Physic. Lab.)

BRUTLER.

**K. Wieland**, *Absorptions- und Fluorescenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. II. HgBr<sub>2</sub> und HgCl<sub>2</sub>*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Absorptionsspektren von HgBr<sub>2</sub> u. HgCl<sub>2</sub> werden bis in das SCHUMANN-Gebiet hinein untersucht. Sie bestehen, neben 1 oder 2 diskontinuierlichen Bandensystemen, aus 4 kontinuierlichen Gebieten (a, b, c u. d). — Bei Lichteinstrahlung in a, b u. c wird je ein 2-atomiges Fluorescenzspektrum erregt (B, C, D). Schema:



(Q<sub>1</sub> = Dissoziationsenergie von HgX<sub>2</sub> → HgX + X). Der den Fluorescenzbandensystemen gemeinsame untere Elektronenterm entspricht wahrscheinlich dem Grundzustand von HgX, während der angeregte obere Zustand (HgX\*) in der Grenze in Hg (<sup>2</sup>P<sub>1</sub>) + X (D) bzw. Hg (<sup>2</sup>P<sub>0</sub>) + X (C, B) zerfällt. — Das langwelligste Absorptionskontinuum (a), dem keine Fluorescenz entspricht, wird der Dissoziation in HgX + X' (metastabiles Halogen) oder möglicherweise HgX' + X zugeordnet. Die dampfförmigen Quecksilberhalogenide sind nach obigem als Atommoleküle aufzufassen. — Für dampfförmiges CdJ<sub>2</sub> wird eine analoge Deutung vorgeschlagen. (Z. Physik 77. 157—65. 26/7. 1932. Bristol, H. H. Wills Phys. Lab.)

KUTZELNIGG.

**D. G. Drummond**, *Ultrarotabsorption von Quarz*. MERRIT (Ann. Physik 55 [1895]. 49) beobachtete, daß die Absorption des ordentlichen u. des außerordentlichen Strahles in Quarz bei 2,9  $\mu$  verschieden ist. Vf. untersucht die Absorption von unpolarisiertem Licht in Quarz großer Dicke. Der ordentliche Strahl (parallel zur Achse) wird in Quarz von 63 mm Dicke zwischen 2,83 u. 3,02  $\mu$  vollkommen absorbiert, während der außerordentliche Strahl (senkrecht zur Achse) durch 83 mm Quarz noch nicht völlig absorbiert ist. Die Absorption des außerordentlichen Strahles muß in diesem Gebiet erheblich geringer sein als die des ordentlichen Strahles. — Die Wellenlänge einer Absorptionsbande hängt ab von Richtung u. Polarisationszustand des Strahles im Quarz. Parallel zur Achse werden folgende Banden beobachtet: 2,19  $\mu$ , 3,11  $\mu$ , 3,27  $\mu$  u. 3,41  $\mu$ , sowie schwache Banden zwischen 2,5 u. 2,7  $\mu$ . In geschmolzenem SiO<sub>2</sub> wird bei 2,23  $\mu$  eine Absorptionsbande ähnlicher Höhe beobachtet wie in Quarz bei 2,19  $\mu$ . (Nature, London 130. 928—29. 17/12. 1932. Newcastle-on-Tyne, Durham Univ. Armstrong Coll. Physics Dept.)

LORENZ.

**Hans Fesefeldt**, *Die Absorptionsspektren einiger Salze mit halogenartigen Komplexeionen*. Es werden nach der Methode von HILSCH u. POHL (C. 1930. I. 2360) die Absorptionsspektren von dünnen Krystallschichten aus KCN, KCNS, PbCNS untersucht. Die Absorptionsbande, deren Halbwertsbreite etwa doppelt so groß ist wie bei den entsprechenden Halogenidsalzen liegt bei 169 m $\mu$  in KCN u. bei 183 m $\mu$  in KCNS u. PbCNS. Unter Voraussetzung, daß dieser ersten ultravioletten Absorptionsstufe derselbe Elementarakt zugrunde liegt wie bei den Halogeniden (Übergang eines Elektrons

vom Anion zum Kation) berechnet sich für KCN der COULOMBSche Anteil der Gitterenergie zu 7,62 Volt. Entsprechend den Halogeniden des TI zeigt auch TICNS nur eine verwaschene, unaufgel. Absorptionsbande, was auf die deformierende Wrkg. des Schwermetallions zurückgeführt wird. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1932. 353—55. Göttingen, 1. Physik. Inst. d. Univ.) **BORIS ROSEN.**

**G. Herzberg** und **K. Franz**, *Fluorescenz des H<sub>2</sub>CO (Anregungsbedingungen und Schwingungsanalyse)*. Formaldehyd wird aus Paraldehyd entwickelt u. strömt bei < 50 mm Druck durch ein Fluorescenzgefäß, in dem es mit einem Kohlebogen bestrahlt wird. Aufnahmen der Fluorescenz in lichtstarkem (1:0,9) Glasspektrographen der Dispersion 200—600 Å pro mm in 1/4 bis 1 1/2 Stunde. Bei geringerem Druck ist die Fluorescenz schwächer. Mit Hg-Lampenbestrahlung ist keine Fluorescenz beobachtbar. Die Aufnahme zeigt 14 breite strukturlose Banden zwischen 3706 u. 5107 Å, die verschiedenen Übergangsarten entsprechen. Eine Serie hat die Formel:  $\nu = 26\,967 - (1723\nu_1'' - 10\nu_1''^2)$ , das erste Schwingungsquant (1713 cm<sup>-1</sup>) stimmt annähernd mit dem aus dem RAMAN-Effekt für gelöstes H<sub>2</sub>CO bekannten Wert 1768 cm<sup>-1</sup> (C—O)-Schwingung überein. In einer zweiten Bandenserie ist zu den Werten der ersten jedesmal eine neue Schwingung hinzugekommen, die wahrscheinlich eine Transversalbewegung der H-Atome bedeutet. Formel für diese Bandenwerte ( $a_2, b_2, c_2 \dots$ )  $\nu = 26\,967 - (1723\nu_1'' - 10\nu_1''^2) - 1023\nu_2'' - 37\nu_1'' \cdot \nu_2''$  ( $\nu_2'' = 1$ ); auch diese Schwingung (1039 cm<sup>-1</sup>) tritt im RAMAN-Spektrum auf. Diese beiden Serien werden durch Einstrahlung der langwelligen Absorptionsbande 3700 Å angeregt, kürzerwellige zeigen schon Prädissoziation. Eine weitere Fluorescenzserie ( $a_1, b_1, c_1 \dots$ ) läßt sich noch nicht zweifelsfrei ins Termschema einordnen. (Z. Physik 76. 720—28. 1932. Darmstadt, Physik. Inst. d. techn. Hochschule.) **BEUTLER.**

**Robert Kremann**, **Max Pestemer** und **Paula Bernstein**, *Die Ultraviolett-absorption binärer Flüssigkeitsgemische*. I. Mitt. *Die U.V.-Absorption des binären Systems Aceton-Chloroform*. Vff. untersuchen die U.V.-Absorption von unverd. Aceton-Chl.-Gemischen (Lsgg. der Gemische in Hexan s. SCHEIBE, MAY u. FISCHER, C. 1924. II. 2009) in der früher verwendeten Apparatur (vgl. PESTEMER u. CECELSKY, C. 1932. I. 2432). Die Acetonbande bei 275 m $\mu$  wird durch HCCl<sub>3</sub>-Zusatz nicht verschoben, ihre Extinktion wird etwas erhöht. Die Extinktion der HCCl<sub>3</sub>-Absorption unterhalb 240 m $\mu$  wird bei Acetonzusatz erhöht. Das Maximum der Erhöhung tritt in beiden Fällen bei einem Geh. von etwas über 70 Mol.-% des zweiten Stoffes auf. Der aufsteigende Ast der Absorptionskurve von Aceton wird etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben; bei den Gemischen mit 90 bis 18 Mol.-% HCCl<sub>3</sub> tritt im Bereich zwischen 300 u. 315 m $\mu$  eine charakterist. stärkere Ausbuchtung ein, die nach SCHEIBE, MAY u. FISCHER (l. c.) von einer Mol.-Verb. zwischen Aceton u. Chloroform herrührt. Bei den reinen Mischungen prägt sich die Ausbuchtung stärker aus als bei den Lsgg. in Hexan. Das Maximum liegt bei 70 Mol.-% Aceton, während nach Messungen der inneren Reibung (TSAKALOTOS, Bull. Soc. chim. France 3. [1908]. 241) eine äquimolekulare Mol.-Verb. vorliegt. (Mh. Chem. 61. 351—60. Dez. 1932. Graz, Univ. Inst. f. theoret. u. physikal. Chem.) **LORENZ.**

**Hisamitu Nisi**, *Weitere Studien über den Ramaneffekt in Krystallen (Phosphate und Silicate), Luminescenz von Zirkon*. Das Verh. der RO<sub>4</sub>-Gruppe (mit R = Si, P, S u. Cl) wird studiert. Es werden die Ramanspektren der Minerale Beryllonit, Phenazit, Topas, Beryll, Danburit, Zirkon u. Turmalin aufgenommen. Die Phosphate geben die Frequenzen, die man nach ihrer Struktur erwarten muß, aber die inakt. Linie der PO<sub>4</sub>-Gruppe variiert von Krystall zu Krystall. In den Orthosilicaten wächst die inakt. Frequenz der SiO<sub>4</sub>-Gruppe mit der Valenz des Kations u. erleidet merkliche Schwankungen. In anderen Silicaten scheint die Frequenz der entsprechenden Linie abzunehmen, wenn das O-Atom der Tetraedergruppe 2 Si-Atomen gemeinsam ist. Im Falle des Topas zeigte sich, daß ein Wechsel von Beobachtungs- u. Einstrahlungsrichtung die relativen Intensitäten der Ramanlinien nicht verändert, was sonst gewöhnlich der Fall ist (vgl. C. 1932. II. 2427). Topas, Beryll u. Turmalin geben eine oder 2 Ramanlinien von hoher Frequenz (ca. 3600 cm<sup>-1</sup>). Zirkon weist außer den Ramanlinien ein charakterist. Luminescenzspektrum auf — bestehend aus vielen linienartigen Banden — hauptsächlich im Blau u. Gelbgrün. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 14. 214—29. 1932. Ryusyu, Univ., Physik. Inst.) **DADIEU.**

**R. Bär**, *Über die Frage nach der Existenz eines kontinuierlichen Ramaneffektes in Flüssigkeiten*. Es wird untersucht, ob der kontinuierliche Untergrund, der in den Ramanspektren vieler Fll. auftritt u. der bei Beobachtung senkrecht zum Einfallslicht



meist vollständig depolarisiert ist, eine Ramanstreuung darstellt oder nicht. Hierzu wird geprüft, ob das Kontinuum bei der Einstrahlung von zirkular polarisiertem Licht u. Beobachtung parallel zum Einfallslight im umgekehrten Sinne zirkular polarisiert ist wie der einfallende Lichtstrahl. Nur in diesem Falle kann nämlich nach der zuerst von PLACZEK aufgestellten Theorie das Kontinuum ein Ramanereffekt sein. Die Verss. werden an folgenden typ. Beispielen von Fl., in denen ein starker kontinuierlicher Grund beobachtet wurde, ausgeführt: *Bzl.*, *Benzaldehyd*, *Glycerin*, *Schwefelsäure*, *Salpetersäure* in verschiedenen Konz., *Ameisensäure*, *Kalilauge*, binäre Gemische von *Methanol-Hexan* u. *Methanol-CS*, im Temp.-Gebiet der krit. Opaleszenz. Das Kontinuum erweist sich in allen Fällen entweder als Fluoreszenzlicht oder als Rayleighstreuung des kontinuierlichen Untergrundes der Hg-Lampe in der Fl. in keinem Falle aber als Ramanstrahlung. An einigen der untersuchten Fl. (am eingehendsten an Benzaldehyd) wird gezeigt, daß der von der Theorie geforderte Zusammenhang zwischen der Depolarisation bei der Senkrechtsbeobachtung u. der Stärke der Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Parallelbeobachtung für das Ramanlinienspektrum so genau erfüllt ist, als die nur qualitativen Intensitätsschätzungen diese Prüfung gestatten. (Z. Physik 79. 455—70. 2/12. 1932. Univ. Zürich.) DADIEU.

**E. Amaldi**, *Über den Ramanereffekt des CO*. Das Ramanspektrum des CO wird bei 6 at Druck u. bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie 2536,6 u. Reabsorption der Linie durch Hg-Dampf, aufgenommen. Die R- u. P-Zweige des Rotationsramanspektrums — 10 STOKESSche u. 12 anti-STOKESSche Linien — werden gefunden. Das Trägheitsmoment errechnet sich daraus zu  $J = 1,44 \cdot 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . Außerdem wird noch der unaufgel. Zweig der Rotationsschwingungsbande  $0 \rightarrow 1$ , mit der Frequenzverschiebung  $2145 \text{ cm}^{-1}$ , gefunden. (Z. Physik 79. 492—94. 2/12. 1932. Univ. Rom.) DADIEU.

**A. Langseth und J. Rud. Nielsen**, *Über das Ramanspektrum des Kohlendioxyds*. Es werden zunächst einige Korrekturen zu dem von den Vff. vorgeschlagenen (vgl. C. 1932. II. 3520) Energiediagramm des  $\text{CO}_2$ -Mol. gegeben, die durch die neuen, von den früheren in einem wesentlichen Punkt abweichenden Resultate von MARTIN u. BARKER gefordert werden. Es werden dann Messungen des Ramanspektrums von gasförmigem  $\text{CO}_2$  mitgeteilt. Außer den schon bekannten 4 Ramanlinien sind 6 neue, sehr schwache Banden beobachtet worden, die als Maxima von positiven u. negativen Rotationszweigen gedeutet werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. 19. 427—33. Dez. 1932. Univ. Kopenhagen.) DADIEU.

**H. Braune und G. Engelbrecht**, *Über den Ramanereffekt einiger anorganischer Halogenide im flüssigen und gasförmigen Zustand*. Die Ramanspektren der geschmolzenen, dampfförmigen u. in (A) gel. *Hg-Halogenide*,  $\text{CdJ}_2$  in W.,  $\text{AsBr}_3$  fl.,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  (alle gasförmig u. fl.) werden aufgenommen. Bei den Hg-Halogeniden ist die Frequenz der inakt. Schwingung im Dampfzustand den Dissoziationswärmen proportional. In der Schmelze u. in Lsg. zeigen sich dagegen systemat. Abweichungen. Die Differenz der Frequenz im gasförmigen u. fl. Zustand wächst mit der Polarität der Bindung u. beträgt z. B. beim  $\text{HgCl}_2$  11,6%. Dasselbe Verh. zeigen auch die Trihalogenide des P, As u. Sb. Auffallenderweise ergab  $\text{CCl}_4$ -Dampf auch bei Expositionen bis 110 Stdn. keine Ramanlinien. Die relative Intensität des Ramanereffektes scheint von den Chloriden zu den Jodiden zuzunehmen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 19. 303—13. Dez. 1932. Hannover, Techn. Hochsch.) DADIEU.

**Z. Ollano**, *Die Ionen des Typus  $M(\text{OH})_n^{x+}$  im Ramanereffekt*. (Vgl. C. 1931. I. 3540. 1932. II. 1125.) In dem mit Hg-Lampe ( $\lambda$  4358, 4048, 3655, 3650) erhaltenen Ramanspektrum einer angesäuerten Lsg. von 2,84 u. 4,35 Molen  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  im Liter werden die Frequenzen  $1600$  u.  $150 \text{ cm}^{-1}$  den Ionen  $\text{Bi}(\text{OH})^{++}$  u.  $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$  zugeschrieben. Dem Ion  $\text{NO}_3^-$  gehört außer den bekannten Frequenzen  $1414$ ,  $1032$  u.  $720 \text{ cm}^{-1}$  auch die schon bei  $\text{HNO}_3$  beobachtete Frequenz  $980 \text{ cm}^{-1}$  an, die nach Ansicht des Vf. der vierten Grundfrequenz entspricht, die DENNISON (C. 1926. I. 2171) mit  $830 \text{ cm}^{-1}$  berechnet hat. (Nuovo Cimento [N. S.] 9. 264—69. Aug.-Sept.-Okt. 1932. Cagliari, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Elizabeth A. Crigler**, *Ramanspektrestudien*. I. *Diphenylmethan*, *aliphatische Bromide und Mercaptane*. Die Ramanspektren von *Dimethylmethan*, *n-Hexyl*- u. *n-Butylbromid*, *n-Amyl*-, *n-Hexyl*- u. *n-Heptylmercaptan* werden mit He-Erregung aufgenommen. Im Diphenylmethan treten, wie zu erwarten, aliphat. u. aromat. C—H-Frequenzen nebeneinander auf. Die Zahl der Ramanfrequenzen nimmt bei den höheren Gliedern der Mercaptane mit der Länge der C-Kette zu. Die der C—S- bzw. S—H-Bindung ent-

sprechenden Linien liegen in den Mercaptanen u. Äthylsulfiden fast gleich hoch. Die S—H-Frequenz bei  $2575\text{ cm}^{-1}$ , die tiefer liegt als die C—H- u. O—H-Frequenz, läßt auf eine relativ schwache Bindekraft schließen u. erklärt nach Meinung der Vf. die schwach polare Eigg. von  $\text{H}_2\text{S}$  u. den Mercaptanen. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4199 bis 4206. Nov. 1932. Baltimore, Univ.)

DADIEU.

**Elizabeth A. Crigler**, *Ramanspektrestudien. II. Die relativen Intensitäten der charakteristischen Linien in den Ramanspektren von Benzol-Toluolmischungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Ramanspektren von *Bzl.-Toluol*-Gemischen (von 5 bis 95% Bzl.) aufgenommen u. die Photometerkurven der Spektrogramme ermittelt. Dabei zeigt sich, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, Unterschiede von 5% in den Mischungen eine Änderung von mehreren Millimetern in der Höhe der Photometerkurven hervorrufen, so daß auch eine grob quantitative Analyse der Mischungen auf diesem Wege möglich erscheint. (J. Amer. chem. Soc. **54**. 4207—17. Nov. 1932. Baltimore, Univ.)

DADIEU.

**M. Bourguel und L. Piaux**, *Ramanefekt und Chemie. Allenkohlenwasserstoffe. Studium der Herstellung des 1,1-Dimethylallens.* Die Ramanspektren der Allen-KW-stoffe (untersucht wurden bisher — vgl. C. 1932. II. 2428 — *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-* u. *1,1-Dimethylallen*) zeigen im Gegensatz zu allen anderen Verb. mit C=C-Bindung nicht die übliche C=C-Frequenz bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sondern sämtlich eine charakterist. starke Linie bei etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Die Darst. aller genannten KW-stoffe wird angegeben; während sie bei den ersten 4 Stoffen, wenn auch langwierig, so doch ohne grundsätzliche Schwierigkeiten verläuft, stößt die Darst. des Dimethylallens auf wirkliche Hindernisse. Mit Hilfe des Ramanspektrums konnte festgestellt werden, daß bei der Behandlung des *Dibromtrimethyläthylens* mit *Chinolin* neben der klass. Rk. (Abspaltung von 2 HBr) noch eine andere — nämlich die Abspaltung von 2 Br — erfolgt. Man erhält, wie das Ramanspektrum des Reaktionsprod. zeigt, nicht Dimethylallen, sondern ein Gemisch von Isopren u. Trimethyläthylen. Neben den obigen 5 Stoffen werden noch folgende (bei der präparativen Darst. isolierte) Substanzen auf ihr Ramanspektrum hin untersucht: *Trimethyläthylen, 1-Methyl-1-äthyläthylen, Isopren* sowie *2-Brom-3-methylbuten-(2)*. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1041—62. Aug. 1932.)

DADIEU.

**Erich Hückel**, *Bemerkung zur Bedeutung der sogenannten spezifischen Exaltationen der Molefraktion und Moldispersion.* Im Ausdruck für die spezif. Exaltation der Mol.-Refr.  $E\Sigma = E/M \cdot 100$  wird die Exaltation  $E$  die sich aus Mol.-Refr. ( $n^2 - 1/n^2 + 2M/\rho$ ) zusammensetzt, durch das Mol.-Gew.  $M$  dividiert. Dadurch erhält man eine auf die Masseneinheit bezogene Größe, die, wie Vf. betont, auf keinen Fall die konstitutiven Eigg. eines Moleküls bzw. einer Molekülgruppe beschreiben kann. Daher ist es prinzipiell verfehlt beim Vergleich verschiedener Moleküle ihre spezif. Exaltationen zu vergleichen. Speziell wendet sich der Vf. gegen Ausführungen von AUWERS u. EISENLOHR (Ber. dtsh. chem. Ges. **43** [1910]. 809), die die Einführung der spezif. Exaltation zu begründen versucht haben. Für die spezif. Exaltation der Moldispersion gelten analoge Überlegungen. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 67—69. Dez. 1932. Stuttgart, Inst. f. theoretische Physik d. Technischen Hochschule.)

PATAT.

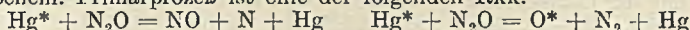
**S. S. Bhatnagar, K. G. Mathur und K. L. Budhiraja**, *Untersuchungen über Tribolumineszenz.* Die Vff. untersuchen möglichst quantitativ die Tribolumineszenz von Arsentrioxyd, Saccharin u. Uranylнитrat. Die Krystalle werden durch einen mit konstanter Geschwindigkeit rotierenden Messingzylinder gepreßt u. die Scintillationen auf einer photograph. Platte aufgefangen. Die Schwärzung der Platte wird photometr. bestimmt u. daraus die Intensität der Lumineszenzstrahlung ermittelt. Arsentrioxyd-krystalle luminescieren 5—6 Stdn., Saccharin luminesciert einige Wochen (Halbwertszeit 30 Tage), Uranylнитrat einige Monate. Mit steigender Temp. u. bei Belichtung mit Sonnen, U. V. u. Röntgenlicht nimmt die Lumineszenzdauer ab. Die gealterten (nicht luminescierenden) Krystalle zeigen gegen die frischen (luminescierenden) keine Änderung des  $F$ , der Leitfähigkeit u. des  $pH$ -Wertes. Eine Ausnahme bildet hierin Uranylнитrat, das photochem. zersetzt wird. Gelatine- u. Glycerinzusätze schwächen die Lumineszenz in allen Fällen erheblich (bis zur Auslöschung). — Vff. deuten ihre Verss. durch die Annahme, daß bei der Krystallisation gesätt. Lsg. eingeschlossen wird, aus der je nach den physikal. Bedingungen der gel. Stoff unter Lichtemission mehr oder weniger schnell auskrystallisiert. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 8—16. Dez. 1932. Lahore, Indien. Chem. Labor. d. Univ. des Punjab.)

PATAT.

**K. Holzinger**, *Über die Phosphoreszenz von Zirkonoxydpräparaten*. Verschiedene Zirkonoxydpräparate zeigen nach der Bestrahlung mit ungefiltertem Quarzlampe- oder Bogenlampenlicht mehr oder weniger starke Phosphoreszenz. Wenn die Phosphoreszenz abgeklungen ist, kann sie durch Sonnen- oder Glühlampenlicht wieder hervorgerufen werden; etwa 30 Stdn. nach der Ultraviolettbestrahlung ist das nicht mehr der Fall. Einige Verss. zur Herst. von Zr-Leuchtfarben, die vorläufig noch keinen Erfolg hatten, werden mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 56. 1022. 24/12. 1932. Hruschau a. O.)

KUTZELNIGG.

**Winston M. Manning** und **W. Albert Noyes jr.**, *Photochemische Studien*. XIV. Die durch Quecksilberdampf sensibilisierte Zersetzung des Stickoxyduls. (XIII. vgl. C. 1932. I. 1339.) Es wurde die durch Hg sensibilisierte photochem. N<sub>2</sub>O-Zers. bei Drucken von einigen Hundertstel mm bis einigen mm in Quarzgefäßen untersucht. Die Lichtquelle, eine Hg-Bogenlampe, deren Licht durch Corexglasfilter geschwächt wurde, u. das Rk.-Gefäß befanden sich unter W. Der Hg-Druck im Rk.-Raum betrug  $2 \cdot 10^{-4}$  mm. Die Zers. wurde durch Druckmessung (MC LEOD) verfolgt, wobei sowohl der Gesamtdruck wie auch der Druck der durch fl. Luft nicht kondensierbaren Gase gemessen wurde. Am Anfang der Rk. steigt der Gesamtdruck etwas an u. geht durch ein Maximum, am Ende der Zers. ist der Druck gleich dem Anfangsdruck. Die Gesamtrk. entspricht der Formel  $\text{Hg} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{HgO} + \text{N}_2$ . Der anfängliche Druckanstieg beruht auf Bldg. von NO, das sich später beim Zusammenstoß mit angeregten Hg-Atomen zu HgO + N<sub>2</sub> umsetzt. Bei der Belichtung eines N<sub>2</sub>O-NO-Gemisches setzt gleich ein Druckabfall ein: NO wird schneller zers. als gebildet. Die Zers.-Geschwindigkeit des NO wird durch Verunreinigungen stark beeinflusst, bei gereinigten Gasen zers. sich N<sub>2</sub>O etwa 20-mal schneller als NO unter sonst gleichen Bedingungen. Die Zers.-Geschwindigkeit des N<sub>2</sub>O ist mindestens der ersten Potenz der Intensität des eingestrahlichten Lichtes proportional. Die Fluoreszenz des N<sub>2</sub>O wird durch Hg sehr stark ausgelöscht. Aus dieser Tatsache sowie aus der Zers.-Geschwindigkeit ergibt sich ein großer Wirkungsquerschnitt des N<sub>2</sub>O gegenüber angeregtem Hg (etwa  $100 \cdot 10^{-16}$  qcm). Der photochem. Primärprozess ist eine der folgenden Rkk.



wobei die letztere wahrscheinlicher ist, aber auch beide Rkk. gleichzeitig nebeneinander verlaufen können. Die dabei gebildeten O- u. N-Atome reagieren mit N<sub>2</sub>O u. geben als Zwischenprod. NO. Das Hg wird entweder durch angeregte O<sub>2</sub>-Moll. oder durch O<sub>2</sub> oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. 54. 3907—17. Okt. 1932. Providence, Rhode Island, Brown Univ., Metcalf Chem. Lab.)

FARKAS.

**Hendrik Romeyn jr.** und **W. Albert Noyes jr.**, *Photochemische Studien*. XV. Germaniumtetrahydrid. Einige Bemerkungen über den durch Quecksilberdampf angeregten Ammoniakzerfall. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Das zu den Verss. benutzte Germaniumhydrid wurde von **G. K. Teal** aus NH<sub>4</sub>Br u. Magnesiumgermanid in fl. NH<sub>3</sub> dargestellt. Das GeH<sub>4</sub> wurde gereinigt durch Umsetzung mit Na in fl. NH<sub>3</sub> u. Regeneration des GeH<sub>4</sub> durch Umsetzung des NaGeH<sub>3</sub> mit NH<sub>4</sub>Br. Es wurde so 99,7%ig. GeH<sub>4</sub> fast frei von anderen Germaniumwasserstoffen erhalten. Das Absorptionsspektrum des GeH<sub>4</sub>, aufgenommen unter Benutzung einer kondensierten H<sub>2</sub>-Entladung als Lichtquelle, zeigt außer einem schwachen Kontinuum bei kurzen Wellenlängen, das vielleicht einer Verunreinigung zuzusprechen ist, keine Absorption zwischen 2130 u. 7000 Å (zwischen 1800 u. 2100 Å scheint GeH<sub>4</sub> kontinuierlich zu adsorbieren). Trotzdem wird GeH<sub>4</sub> bei Belichtung durch ein dünnes Quarzfenster in geringem Maße direkt photochem. zers. Diese direkte photochem. Zers. beträgt jedoch nur etwa 5% der durch Hg angeregten. Sowohl die angeregte wie die direkte photochem. Zers. läßt sich durch die Bruttoreaktion  $\text{GeH}_4 = \text{Ge} + 2\text{H}_2$  wiedergeben. Der nach der Rk. gefundene Druckanstieg entspricht jedoch nicht vollständig der Gleichung, da ein Teil des H<sub>2</sub> durch die Glaswand adsorbiert wird. Der durch Hg angeregte Zerfall wird durch Zusatzgase wie N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> kaum beeinflusst u. scheint auch nicht temperaturabhängig zu sein. Es werden Geschwindigkeitsgleichungen für den direkten u. den durch Hg angeregten Zerfall abgeleitet, die die Ergebnisse verhältnismäßig gut wiedergeben. Primär-Rk. scheint in beiden Fällen die Abtrennung eines H-Atoms vom GeH<sub>4</sub> zu sein. Auf die Primär-Rk. folgen wahrscheinlich mehrere sehr schnell verlaufende Sekundär-Rkk. Es werden verschiedene Möglichkeiten für den Reaktionsmechanismus diskutiert, ohne daß man auf Grund der bisher bekannten experimentellen Tatsachen eine einwandfreie Entscheidung treffen kann. — Auch für den durch Hg angeregten NH<sub>3</sub>-Zerfall kann zwar eine, die experimentellen Ergebnisse gut wiedergebende Geschwindigkeits-

gleichung abgeleitet werden, jedoch reichen auch hier die experimentellen Tatsachen nicht aus, um den Reaktionsmechanismus einwandfrei zu erklären. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4143—54. Nov. 1932. Providence, Rhode Island, Metcalf Chem. Labor. Brown Univ.)

ROMAN.

**A. K. Bhattacharya und N. R. Dhar**, *Zersetzungen durch Licht in wässrigen Lösungen. I. Zersetzung von Trichloressigsäure und Ferrirhodanid*. Die Zers. der  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  in wss. Lsg. im Licht bei Anwendung verschiedener Wellenlängen (Fl.-Filter) wird unter Benutzung einer 1000 Watt-Wolframlampe mit Gasfüllung, sowie einer Quecksilberdampfampe untersucht. Der Fortschritt der Rk. wird durch Best. der Acidität der Lsgg. durch Titration mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. verfolgt. In gleicher Weise wird die Zers. von wss.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lsgg. untersucht, wobei der Fortschritt der Rk. (Abnahme der  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Konz.) spektrophotometr. verfolgt wird. Bei beiden Rkk. ist die Quantenausbeute abnorm hoch, wächst mit der Frequenz der einfallenden Strahlung u. mit zunehmender Temp. Die Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit sind größer als 1, aber kleiner als beim therm. Zerfall u. um so kleiner, je größer die Beschleunigung durch das Licht gegenüber der therm. Rk. ist. Die Rk.-Geschwindigkeit ist der Lichtintensität nicht proportional. Bei großer photochem. Beschleunigung ist die Geschwindigkeit der  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ -Zers.  $J^{1/2}$ , die der Zers. von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$   $J^{1/4}$  proportional, während sie bei geringer Beschleunigung sich der Proportionalität mit  $J$  nähert. — Die Best. der Lichtabsorption einer 0,1 n.- $\text{CCl}_3\text{COOH}$ -Lsg. bei  $30^\circ$  mit einem Spektrophotometer nach NUTTING ergibt merkbare Absorption im sichtbaren Teil, die aber im Ultraviolett erheblich zunimmt. Dementsprechend ist die photochem. Zers. mit sichtbarem Licht gering, mit Ultraviolett groß. Da die zur Trennung der Bindungen C—Cl oder C=O erforderliche Energie nur von ultravioletter Strahlung geliefert wird, nehmen Vff. an, daß diese Bindungen in wss. Lsg. geschwächt sind, so daß die Zers. auch im Sichtbaren erfolgen kann. — Die Absorption der  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lsg. nimmt mit steigender Frequenz der Strahlung zu u. ist bereits unterhalb  $5218 \text{ \AA}$  vollständig. Da die Zers. jedoch auch durch  $7304 \text{ \AA}$  u. sogar  $8500 \text{ \AA}$  erfolgt, wird hier eine Lockerung der C—N-Bindung durch die Ggw. des  $\text{Fe}^{++}$  angenommen. (Z. anorg. allg. Chem. 209. 123—28. Nov. 1932. Allahabad, Indien, Allahabad Univ. Chem. Labor.)

ROMAN.

**A. K. Bhattacharya, Om Prakash und N. R. Dhar**, *Photochemische Reaktion zwischen Brom und Kaliumoxalat im sichtbaren und ultravioletten Licht*. (Vgl. C. 1930. II. 3513.) Die Rk. wird erneut im sichtbaren u. ultravioletten Licht unter Benutzung einer 1000 Watt-Wolframlampe mit Gasfüllung u. einer Quarzquecksilberlampe u. zahlreicher Fl.-Filter untersucht; die Ergebnisse der vorigen Arbeit werden im wesentlichen bestätigt gefunden. Der Temp.-Koeff. ist sehr groß, aber immer noch etwas kleiner als der therm. Rk. Die photochem. Beschleunigung der Rk. ist um so größer, je kleiner der Temp.-Koeff. ist. Auch die Quantenausbeute ist sehr groß u. wächst mit der Temp. u. der zunehmenden Beschleunigung der Lichtkr. Die Rk.-Geschwindigkeit ist bei großer Beschleunigung proportional  $J^{1/2}$ ; mit abnehmender Beschleunigung nähert sie sich der Proportionalität mit  $J$ . Da die Rk. auch durch Licht größerer Wellenlänge beschleunigt wird, als der Absorptionsgrenze des  $\text{Br}_2$  entspricht, nehmen Vff. an, daß durch das Oxalat wie auch durch die anderen Reduktionsmittel die Br-Br-Bindung gelockert wird. Die Rk. würde dementsprechend nicht durch Br-Atome, sondern durch angeregte  $\text{Br}_2$ -Molekeln ausgelöst werden. (Z. anorg. allg. Chem. 209. 139—44. Nov. 1932. Allahabad, Indien, Allahabad Univ. Chem. Lab.)

ROM.

**G. Kögel**, *Über die Dehydrierenz durch Radikale der Ketone*. Vff. weist darauf hin, daß die von ihm geäußerten Ansichten über Rkk. der photochem. Valenzerhöhung des Sauerstoffes (C. 1921. III. 450) gewisse Ähnlichkeiten mit der Theorie (nichtphotochem.) Oxydat. u. Reduktionsvorgänge von HABER u. WILLSTÄTTER (C. 1932. I. 778) aufweisen. Die photochem. Rkk. unterscheiden sich darin von den von HABER u. WILLSTÄTTER behandelten Vorgängen, daß keine Ketten laufen. (Photogr. Korresp. 68. 214—17. Dez. 1932. Baden-Baden.)

LORENZ.

**L. R. Ingersoll und W. R. Winch**, *Die Dispersion des Kerreffekts im nahen Ultrarot*. Vff. messen die Dispersion des Kerreffektes an  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Halowax u. einer Reihe anderer Fl. im Spektralbereich von den Na-Linien bis ca.  $2 \mu$  nach einer spektro-bolomet. Methode. Die HAVELOCKSche Formel für die KERR-Doppelbrechung gibt die beobachtete Dispersion für ein kleines, an das Sichtbare anschließendes Spektralgebiet recht gut wieder (in einigen Fällen bis  $0,9 \mu$ ), aber die Abweichungen nehmen

mit steigender Wellenlänge zu. (Physic. Rev. [2] 42. 909—10. 15/12. 1932. Wisconsin, Univ.) L. ENGEL.

Arthur March, Einführung in die moderne Atomphysik in allgemeinverständlicher Darstellung. Leipzig: J. A. Barth 1933. (116 S.) 8°. M. 6.—.

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

F. M. Denton, Dimensionen der fundamentalen Einheiten. Polemik gegen die Vorschläge elektr. Einheiten von CRAMP (C. 1932. II. 3205). Erwiderung von Cramp. (Nature, London 130. 892. 10/12. 1932. Albuquerque, Univ. of New Mexiko.) SKAL.

A. E. van Arkel, Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Kohäsionskräften. VI. wendet die quantenmechan. Formel für die Kohäsionsenergie von Atomen auf die Atome mehratomiger Moll. an u. berechnet so die Kohäsionsenergie u. das VAN DER WAALSSCHE  $a$  der Moll. Er findet, daß sich die  $\sqrt{a}$ -Werte der einzelnen Atome näherungsweise additiv zu  $\sqrt{a}$  des Mol. zusammensetzen. Dies entspricht einer von VAN LAAB angegebenen empir. Gesetzmäßigkeit. Eine weitere Gesetzmäßigkeit ergibt sich für 4-fach halogenierte Methanderivv. aus der Tatsache, daß bei den Halogenatomen sich die  $a$ -Konstanten so verhalten wie die Molekularvolumina,  $V$ . Die absol. Temp. der Kpp. sollen sich nämlich verhalten wie  $(V - V_C)^2/V$ ; dabei wird für  $V_C$  der Wert 11 angenommen. Diese Beziehung wird an 11 Stoffen als richtig befunden. Der Kp. von  $CF_4$ , dessen Wert dieser Gesetzmäßigkeit zu widersprechen schien, ist jetzt zu  $-130^\circ$  in Übereinstimmung mit der angegebenen Regel gefunden worden. Es zeigt sich auch, daß die Kpp. der angegebenen Stoffe sich nahezu additiv aus atomaren Beiträgen zusammensetzen. — Bei Dipolmoll. vermutet Vf., daß sich der Kp. in der gleichen Weise berechnen läßt, wie bei unpolaren Moll., u. daß nur für den Dipol ein besonderer Beitrag einzusetzen ist. Bei größeren Moll. soll für diesen Beitrag nicht das gesamte Dipolmoment, sondern die einzelnen Teilmomente an den verschiedenen Stellen der Mol.-Oberfläche maßgebend sein. Nur, wenn die Teilmomente etwa gleich sind (wie bei o- u. p-Derivv. des Bzl.) kann das Gesamtmoment von Einfluß sein. Diese Ansätze sind mit Erfahrungen an polaren Methanderivv. u. verschiedenen Benzolderivv. in Einklang. Bei disubstituierten Äthylenverb. folgt aus den angegebenen Überlegungen in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die 1—1-Verb. niedriger siedet als die 1—2-Verb. u. daß unter den 1—2-Verb. die cis-Verb. etwas höher siedet als die trans-Verb. Bei gesätt. KW-stoffen besteht die Schwierigkeit, daß man die Teilmomente nicht lediglich aus den Gesamtmomenten ableiten kann. Man kennt aber die Momente von C—Cl, C—Cl<sub>2</sub> u. C—Cl<sub>3</sub> u. kann daher einen Vergleich isomerer Moll. durchführen, die sich nur durch die Stellung des substituierten Cl unterscheiden. Es zeigt sich auch hier, daß der Kp. um so höher liegt, je größer die Summe der Einzelmomente ist. Es gelingt, diese Regel an zahlreichen anderen Derivv. der gesätt. KW-stoffe zu verifizieren. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 1081—1107. 15/11. 1932. Eindhoven, Naturkundig Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabriken.) EISENSCHITZ.

M. Frankenthal, Über die Dielektrizitätskonstanten der wässrigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide. Vf. hat am dielektr. Verh. wss. Lsgg. von Aminosäuren u. Polypeptiden die Annahme von deren Zwitterionennatur geprüft. Die Zwitterionen können sich nämlich zwar nicht an der Ionenleitung beteiligen, sich aber infolge ihres großen elektr. Moments im elektr. Feld orientieren u. demnach einen Beitrag zur DE.

der Lsg. liefern. Das Dipolmoment des Glykokolls  $NH_3^+—CH_2—COO^-$  soll gleich dem Prod. aus Ladung u. Abstand sein, wobei letzterer größenordnungsmäßig gleich einer Tetraederkantenlänge sein sollte; das Moment des Glycylglycins soll größer sein als das des Glykokolls, sollte also die DE. des Lösungsm. stärker erhöhen als Glykokoll. Andererseits sollte Diketopiperazin wegen seines symm. Baus die DE. des Lösungsm. nicht erhöhen, sondern eher vermindern. Die DEE. wurden nach der zweiten DRUDSchen Methode gemessen (gedämpfte elektr. Wellen von 90 cm Länge, erzeugt durch eine Glühkathodenröhre nach BARKHAUSEN u. KURZ, Physik. Z. 21 [1920]. 1; Einzelheiten im Original), u. zwar wurde untersucht: Glykokoll, rac. Alanin, rac. Valin, rac. Prolin, d-Glutaminsäure, rac. Phenylalanin, Glycylglycin, Glycyl-l-leucin, Diketopiperazin, d-Leucylglycylglycin u. rac. Leucylglycylglycin. — Die Verss. bestätigen alle Erwartungen. Aminosäuren u. Polypeptide erhöhen die DE. des W., in kleinen Konz. relativ mehr als in größeren; die DE. scheint einem Sättigungswert zuzustreben,

was am besten so erklärt wird, daß die relative Konz. der Zwitterionen unter den dissoziierten Moll. mit wachsender Gesamtkonz. der Lsg. abnimmt. Die Homologen des Glykokolls besitzen kleinere DE. als Glykokoll, u. die DE. nimmt mit steigender Zahl der C-Atome ab, was vom Vf. gleichfalls so gedeutet wird, daß mit steigender C-Zahl die Zahl der Zwitterionen abnimmt. Doch dürfte hier auch die mit der Mol.-Größe steigende Zähigkeit auf die DE. erniedrigend wirken. Daß im Prolin keine NH<sub>2</sub>-, sondern eine NH-Gruppe vorhanden ist, ist offenbar ohne wesentlichen Einfluß. Glutaminsäure hat natürlich eine besonders große DE., da sie zwei Dipole im Mol. hat (einen kleinen u. einen großen), die sich vektoriell addieren. — Glycylglycin besitzt erwartungsgemäß eine höhere DE. als Glykokoll. Daß der Unterschied nicht sehr groß ist, wird darauf zurückgeführt, daß das Mol. möglicherweise gebogen ist (Verkleinerung des Abstands zwischen den Ladungen) u. daß der Dipol der Peptidbindung dem großen Dipol entgegengesetzt gerichtet ist. Dementsprechend gibt das Leucylglycylglycin fast dieselben DE.-Werte wie Glycylglycin. Außerdem sind die Werte beim Tripeptid sicher noch systemat. zu hoch, da bei ihm anomale Absorption der elektr. Wellen festgestellt wurde — bei verschiedenen Präparaten gleiche Werte, also nicht durch Verunreinigungen bedingt —, wonach offenbar bei den verwendeten Frequenzen die Dipole des Tripeptids nicht mehr dem Feldwechsel folgen können, so daß die DE. kleiner scheint als bei langsameren Schwingungen. Beim Diketopiperazin tritt erwartungsgemäß Erniedrigung der DE. des W. ein. (Z. physik. Chem. Abt. B. 19. 328—43. Dez. 1932. Prag, Phys. Inst. d. dtsh. Univ.)

BERGMANN.

J. W. Williams und J. L. Oncley, *Dielektrizitätskonstante und Partikelgröße*. Ausführliche Darst. der C. 1933. I. 22 referierten Arbeit. (Physics 3. 314—23. Dez. 1932. Univ. of Wisconsin.)

SKALIKS.

O. J. Johnson und P. H. Carr, *Einige Versuche an Elektreten*. Vf. stellen Elektrete nach der Methode von EGUCHI aus einer Mischung von *Carnaubawachs* u. *Kolophonium* in elektr. Feldern von nur einigen hundert V/cm her, wobei sie das elektr. Feld während des Erhaltens der M. bei verschiedenen Temp. abschalten. Es ergibt sich, daß die Moleküle bei einer definierten Temp. in ihrer Lage fixiert werden, daß diese Temp. aber unter dem E. liegt. Vf. stellten auch aus geschmolzenem S Elektrets her, untersuchten aber nicht deren Eigg. (Physic. Rev. [2] 42. 912. 15/12. 1932. Ames, Iowa State Coll.)

L. ENGEL.

Elizabeth Ann Higley und Carolyn C. Thorsen, *Beweglichkeiten von Gasionen in Mischungen von CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>*. In Fortsetzung der Unters. von LOEB wurden nach einer etwas abgeänderten Methode Absolutwerte der Beweglichkeiten gemessen. In reinem H<sub>2</sub> waren die Beweglichkeiten für die positiven Ionen 7,12 u. für die negativen Ionen 10,46 cm/sec pro Volt/cm. Entsprechend wurde in reinem CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> für beide Ionen 0,221 cm/sec u. in CH<sub>3</sub>CN 0,234 cm/sec gemessen. Spuren dieser beiden Gase, zu H<sub>2</sub> gefügt, bewirkten eine abnorme Abnahme der Beweglichkeiten beider Ionen u. eine Abweichung vom BLANCSCHEN Gesetz, woraus auf die Bildg. eines definierten Additionsprod. mit Ionen beider Vorzeichen geschlossen wird. Die beiden Ionenadditionsprod. in CH<sub>3</sub>CN sind größer als die des n. Ions in H<sub>2</sub>, aber kleiner als die entsprechenden Prodd. in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. (J. Franklin Inst. 215. 69—80. Jan. 1933.) SKA.

F. M. Penning, *Zweierlei negative Charakteristiken bei Gasentladungen*. Auszug aus der C. 1933. I. 23 ref. Arbeit. (Z. techn. Physik 13. 577—79. 1932. Eindhoven.) LOR.

W. Krug, *Die stromstarke Glimmentladung bei Atmosphärendruck, eine neue Entladungsform*. Die von THOMA u. LEER (C. 1933. I. 1991) beobachteten Erscheinungen decken sich z. T. mit Beobachtungen des Vf. (C. 1932. II. 2295). (Z. techn. Physik 14. 26. 1933. Freiberg i. Sa.)

LORENZ.

D. Gábor, *Zur Theorie des Lichtbogenplasmas*. In der positiven Säule eines Lichtbogens haben die Elektronen eine MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung; nach Verss. von LANGMUIR (Gen. electr. Rev. 27 [1924]. 449. 766) bildet sich diese schnell aus u. stellt sich nach Störung in einer äußerst geringen Relaxationszeit wieder her. LANGMUIR konnte aber auf Grund von Betrachtungen über den Energieaustausch der Elektronen diese extrem schnelle Ausbildg. der MAXWELLSchen Verteilung nicht erklären u. nahm Plasmaschwingungen an. Berechnungen des Vf., die auf den Vorstellungen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der Elektrolyte beruhen, ergeben einen so intensiven Energieaustausch zwischen den Elektronen, daß die berechneten Relaxationszeiten in die Größenordnung der beobachteten kommen. Die elektrostat. Theorie kann also ohne Plasmaschwingungen die Relaxationszeit erklären. Nur das

Übergangsbereich zwischen Elektronenstrahlen u. Bogen bleibt z. T. noch ungeklärt. (Z. techn. Physik 13. 560—63. 1932. Berlin-Siemensstadt.) LORENZ.

**A. v. Engel**, *Über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens*. Vf. betrachtet die Zustände der im Entladungsraum vorhandenen Teilchen u. berichtet über die Messung der Elektronentemp. durch Aufnahme der Stromspannungscharakteristik von Sonden. (Z. techn. Physik 13. 577. 1932. Berlin-Siemensstadt.) LORENZ.

**Wolfgang Kroll**, *Zur Theorie der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. 1932. II. 1894.) Vf. gibt eine Theorie des thermoelektr. Effektes bei tiefen Temp. u. geht dabei nicht von dem Ansatz von PIERERLS (C. 1930. I. 2523) aus, weil hier unüberbrückbare mathemat. Schwierigkeiten auftreten würden. Er geht vielmehr von den einfacheren Ansätzen von BLOCH (C. 1929. I. 1303) u. NORDHEIM (C. 1931. II. 820) aus u. vermutet, daß die wesentlichen Züge auch in einer strengeren Theorie erhalten bleiben. Der erhaltene Ausdruck für das Thermopotential gilt für Temp., die klein sind gegen  $\Theta/\sqrt{3}$ . ( $\Theta$  = DEBYE-Temp.) Verss., die eine Prüfung der Theorie ermöglichen, liegen nicht vor. (Z. Physik 80. 50—56. 6/1. 1933. Leipzig.) L. EN.

**P. W. Bridgman**, *Der Druckkoeffizient des Widerstandes von fünfzehn Metallen bis zu Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs hinunter*. Ausführliche Darst. der C. 1933. I. 907 referierten Arbeit. Es wurde untersucht: Pb, Mg, Al, Ag, Au, Cu, Ni, Fe, Pd, Nb, Pt, Rh, Mo, Ta u. W. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 67. 305—44. Dez. 1932. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Lab. of Phys.) L. ENGEL.

**P. S. Tutunzitsch**, *Evolution der Theorie der elektrolytischen Dissoziation*. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 3. 109—24. 1932.) SCHÖNFELD.

**Eugen Wertyporoch** und **T. Firla**, *Die Leitfähigkeit von Aluminiumchlorid in nichtwässrigen Lösungen*. In ähnlicher Weise wie C. 1931. II. 1542 wird nun die Leitfähigkeit der Lsgg. von  $\text{AlCl}_3$  in Äthyl-, Propyl-, Isopropylchlorid, in Acetyl- u. Benzoylchlorid gemessen. Die molare Leitfähigkeit von  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  infolge der Solvatbildung der Autokomplexe liegt um etwa das Doppelte höher als für  $\text{AlBr}_3$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Die Konstanz innerhalb des untersuchten Konz.-Gebietes läßt auf eine hohe Stabilität der Autokomplexe schließen, die bei der Verd. nicht merklich zerfallen, die aber bei ihrer geringen Konz. vollständig dissoziiert sind. Bei Propyl-, Isopropyl- u. Cyclohexylchlorid liegt das molare Leitvermögen um etwa das 30fache höher. Dies erklärt sich durch Bldg. von Propylen bzw. Cyclohexen u. Einlagerung in den Komplex. Die Leitfähigkeit, Färbung u. HCl-Abspaltung nimmt dementsprechend mit der Konz. des  $\text{AlCl}_3$  u. der damit verknüpften stärkeren Propylen- u. Cyclohexenbildung stark zu. Bei Benzoylchlorid u. Acetylchlorid nimmt das molare Leitvermögen weiter zu; es entstehen also auch hier, u. zwar ohne eine Vorrk., die mit HCl-Abspaltung verbunden ist, mit  $\text{AlCl}_3$  salzartige Komplexe, in denen die Carbonylverbb. wie ungesätt. KW-stoffe in das Kation eingelagert sind. Bei einer  $\text{AlCl}_3$ -Konz. von 0,02 Mol./l z. B. ergibt sich die molare Leitfähigkeit in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Chloreyclohexan, Propyl-, Isopropyl-, Benzoyl- u. Acetylchlorid wie 0,2; 0,4; 0,9; 2,1; 3,5; 11,6. — Bzl.-Zusatz bedingt in allen Fällen die Bldg. der alkylierten bzw. acylierten Verbb. u. die schon früher beim  $\text{AlBr}_3$  gefundene Zunahme der Leitfähigkeit; sie steigt aber bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , bei dem nur das Pseudosalz vorliegt, auf das 108fache, bei allen anderen, die schon Kationenkomplexe enthalten, auf das 1,5fache. — Das von HOPFF (C. 1931. II. 3592) u. von NENITZESCU (C. 1932. II. 201) beschriebene gleichartige Verh. von hydroaromat. u. arom. bzw. ungesätt. KW-stoffen tritt erst bei sehr hohen  $\text{AlCl}_3$ -Konz. auf, während in Konz., bei denen mit arom. bzw. ungesätt. Verbb. hohe Leitfähigkeit u. Rk. eintritt, Cyclohexan u. Hexan keine Leitfähigkeit oder Rk. zeigen. — Auf Grund der Überführungsverss. läßt sich bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  als Lösungsm., ähnlich wie es schon bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  gefunden worden war, die Wanderung von vier KW-stoffen mit einem Al an die Kathode feststellen. Bei Propyl- u. Isopropylchlorid, die nach HCl-Abspaltung einlagerungsfähige KW-stoffe bilden, bei Acetyl- u. Benzoylchlorid, die als Carbonylverbb. selbst salzbildend wirken, können hinzugefügte KW-stoffe nur durch Hinzutreten oder Verdrängung eingelagert werden; dementsprechend liegen die an der Kathode wandernden Mengen des KW-stoffes unterhalb der bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  gefundenen Molverhältnisse. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 398—414. Dez. 1932. Danzig, T. H. Organ. chem. Inst.) LORENZ.

**G. Baborovský** und **A. Wagner**, *Die elektrolytische Wasserüberführung in NaJ-Lösungen. Die Rolle der Pergamentpapiermembran bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogenuiden*. (Vgl. C. 1932. I. 2438. II. 982.) Es

werden die elektrolyt. Wasserüberführung u. die (wahre) Überführungszahl des Na<sup>+</sup>-Ions in mol. u. 0,1-mol. wss. NaJ-Lsgg. bestimmt. Die Elektrodengefäße sind durch Pergamentpapiermembran voneinander getrennt. Bei der mol. Lsg. verursacht die Membran eine Unstimmigkeit zwischen den anod. u. kathod. Zahlenwerten, die in diesem Falle wahrscheinlich der Bldg. einer Komplexverb. mit AgJ, das an der Elektrodenoberfläche entsteht, zuzuschreiben ist. Wird für die Hydratationszahl des J<sup>-</sup> 2 H<sub>2</sub>O angesetzt, erhält man für Na<sup>+</sup> 7,34 H<sub>2</sub>O; für Na<sup>+</sup> mit 8 H<sub>2</sub>O ergibt sich J<sup>-</sup> mit 2,55 H<sub>2</sub>O. Bei der 0,1-mol. Lsg. findet keine Komplexbildg. statt. Die berechnete Hydratation der Ionen Na<sup>+</sup> u. J<sup>-</sup> ergibt keine Übereinstimmung mit den früher gefundenen Werten. — Vff. schreiben der Pergamentpapiermembran ein kompliziertes Verh. zu, weil sich Unstimmigkeiten der anod. u. kathod. Zahlenwerte auch bei wss. Lsgg. von HCl, HBr, HJ; Li-, Na-, K-, Ba-, Mg-Chloriden, -Bromiden u. -Jodiden gezeigt haben. Da sie vor allem in konz. Lsgg. auftreten, werden sie nicht durch Elektroosmose hervorgerufen. Die Membran vermindert durch Adsorption die Beweglichkeit der Anionen. In verd. Lsgg. ist durch starke Quellung der Membran auch der Durchgang der stark hydratisierten Kationen gehindert, in konz. Lsgg. wird durch Entquellung der Membran die Beweglichkeit der Kationen größer, so daß der Unterschied der Beweglichkeit der beiden Ionenarten zunimmt. (Z. physik. Chem. Abt. A. 163. 122—32. Jan. 1933. Brünn, Physik.-chem. Inst. d. Böhm. T. H.)

GAEDE.

**Erich Müller** und **J. Janitzki**, *Zum elektromotorischen Verhalten des Nickels und des Kobalts*. Ni u. Co schließen sich im elektrometr. Verh. dem Fe (vgl. C. 1932. II. 1896) an. Sie betätigen sich nur an lädierten Stellen; die kompakten Metalle zeigen daher in Lsg. nur ein Grenzpotential, bei dem das Inlösengehen der Ionen u. die Abdiffusion des dabei entladene H<sub>2</sub> geschwindigkeitsgleich sind. Durch Reiben läßt sich durch Beschleunigung des Vorganges Me → Me<sup>+</sup> + 2e das Grenzpotential heben. Ob dabei für Ni in neutraler Salzlsg. das reversible Metallpotential erreicht wird (—0,197 V), bleibt fraglich. Bei Co scheint das reversible Metallpotential erreicht zu werden; es läge dann in n. CoCl<sub>2</sub>-Lsg. bei —0,292 Volt. — Unterschiede in dem Verh. der drei Metalle Fe, Co u. Ni können zum Teil auf den verschiedenen Grad der Lädierung u. die verschiedene Lage der reversiblen Potentiale zurückgeführt werden. — Untersucht wird das elektromotor. Verh. von Ni in n. HCl, n. NiSO<sub>4</sub>- u. in n. NaOH-Lsg., das von Co in n. HCl, n. CoCl<sub>2</sub>- u. in n. NaOH-Lsg. (Z. physik. Chem. Abt. A. 162. 385—97. Dez. 1932. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. Elektrochem. u. physikal. Chem.)

LORENZ.

**C. Marie** und **N. Thon**, *Über die Spannungen der elektrolytischen Metallnieder schläge*. (Vgl. C. 1931. II. 2292.) Es soll festgestellt werden, unter welchen Bedingungen die Erscheinungen einer Ausdehnung bei den elektrolyt. Ndd. auf der Kathode auftreten. Die Formänderungen des Metallfilmes werden mkr. beobachtet, wozu die Kathode schräg von oben beleuchtet wird. Da die Vergrößerung des Mikroskopes bekannt ist, läßt sich die Verbiegung in absol. Einheiten ausdrücken. Durch die Wahl der Vergrößerung kann die Empfindlichkeit der Methode jeden gewünschten Wert erhalten. Ferner sind die Messungen gut reproduzierbar. Nickelndd. zeigen immer Kontraktionen. Es werden Lsgg. angewandt, die 250 g/l Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O enthalten, p<sub>H</sub> = 6,5. Die Stromdichte beträgt 0,52 Amp./qdm. Die Größe der Kathode ist 65 × 15 × 0,04 bis 0,05 mm, wobei 45 mm in die Fl. tauchen. Um den Einfluß zu untersuchen, den die Art u. der Oberflächenzustand der Kathode auf den Nd. ausüben, werden Au, Ag, Ni, Fe, Sn, Cd auf Cu niedergeschlagen u. poliert als Kathode benutzt, außerdem ein Pt glänzend, Pt matt, Cu matt u. Al matt. Es werden zwei Methoden zur Berechnung des Druckes p des elektrolyt. Nd. auf die Unterlage besprochen. p ergibt sich von der Oberfläche abhängig. Die Wrkg. von Al u. Ta ist am schwächsten, matte Flächen sind wirksamer als glänzende. Ist die Kathode dünn genug, um dem Druck nachzugeben, entstehen einheitliche Schichten; ist die Unterlage starr u. unbiegsam, zerreißt der Nd. Im Gegensatz zum Ni findet man bei Cu-Ndd. häufig Ausdehnungen, z. B. in wss. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. auf Pt glänzend, Au, Ag, Cu; dagegen Kontraktionen auf Pt matt. Zusatz von 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt Kontraktionen auf Pt u. Cu, in Lsgg. mit 2—3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden immer Kontraktionen erhalten. Durch Zusatz von Hydroxylamin zur sauren Lsg. kann in jedem Fall eine Ausdehnung bewirkt werden. Bei Zn-Ndd. wird immer eine Ausdehnung erhalten, unabhängig davon, ob Lsgg. des Sulfats, Chlorids oder Cyankomplexes genommen werden. (J. Chim. physique 29. 11—17. 1932. Paris, Inst. de Chimie. Lab. d'Electrochimie de l'Ecole pratique des Hautes Etudes.)

GAEDE.



**P. Jacquet**, *Untersuchung der Spannungen in elektrolytisch in Gegenwart einiger Kolloide abgeschiedenem Kupfer*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1933. I. 1102 ref. Arbeit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195. 952—54. 21/11. 1932.) LORENZ.

**G. G. Havens**, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von einigen gewöhnlichen Gasen*. (Vgl. C. 1933. I. 26.) Vf. bestimmt die Molsuszeptibilität von  $H_2$  zu  $-4,014 \times 10^{-6}$ , von  $He$  zu  $-1,925 \times 10^{-6}$ , von  $N_2$  zu  $-11,94 \times 10^{-6}$  u. von  $CO_2$  zu  $-20,81 \times 10^{-6}$ . Die angegebenen Zahlen sind Relativwerte bezogen auf den Standardwert  $3335 \times 10^{-6}$  der Molsuszeptibilität von  $O_2$  bei  $20^\circ$  u. sie stimmen gut überein mit den von WILLS u. HECTOR (C. 1924. II. 284) erhaltenen. Die Suszeptibilitäten von  $H_2$  u.  $He$  verändern sich um weniger als 4% beim Übergang von der Temp. der fl. Luft zu Zimmertemp., was im Widerspruch zu dem Befund von BITTER (C. 1931. I. 1070) steht, der für  $H_2$  eine Zunahme von 40% fand. Vorläufige Verss. zeigen, daß sich die Suszeptibilitäten von Ortho- u. Para-Wasserstoff um weniger als 1% voneinander unterscheiden. (Physic. Rev. [2] 42. 901. 15/12. 1932. Wisconsin, Univ.) L. ENGEL.

**E. C. Wiersma und C. J. Gorter**, *Bemerkungen über die Suszeptibilität von gasförmigem Sauerstoff*. Messungen der Suszeptibilität von gasförmigem  $O_2$  weisen hin auf das Vorhandensein eines temperaturunabhängigen Terms. Die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der D. läßt auf Polymerisation zu  $O_4$  schließen. (Physica 12. 316 bis 321. 1932. Leiden, Kamerlingh Onnes-Labor. Haarlem, Nat. Lab. van Teylers Stichting.) ASCHERMANN.

**R. Mercier**, *Über den Paramagnetismus des gelösten Kobaltions*. Vf. bestimmt das magnet. Moment des  $Co^{++}$  durch Messungen an  $\frac{1}{1000} - \frac{2}{100}$  n. Lsgg. von  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  in  $CH_3OH$ . Er findet bei  $273^\circ K$  23,9,  $259^\circ K$  22,3,  $228^\circ K$  21,3,  $210^\circ K$  20,6,  $193^\circ K$  19,1 u. bei  $177^\circ K$  18,1 WEISSsche Magnetonen. Innerhalb der Fehlergrenze, die bei  $177^\circ K \pm 1$  Magneton erreicht, stimmen diese Zahlen mit der Theorie von VAN VLECK u. STONER überein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 164—66. 16/1. 1933.) L. ENG.

**Richard M. Bozorth**, *Die Theorie der ferromagnetischen Anisotropie von Einkristallen*. Vf. gibt eine Theorie der Abweichung der Magnetisierungsrichtung von der Richtung des Magnetfeldes bei ferromagnet. Einkristallen unter Zugrundelegung von Annahmen, die sich im allgemeinen mit den von HEISENBERG (C. 1931. II. 392) gemachten decken. Während für starke Felder nach GANS (C. 1932. II. 681) langsame Drehung der Magnetisierungsrichtung des zur Sättigung magnetisierten Krystals angenommen wird, wird für schwache Felder angenommen, daß das Feld nur die zum Felde parallele Komponente der Magnetisierung beeinflußt. Da mit diesen Annahmen gute Übereinstimmung mit den Verss. von HONDA u. KAYA (C. 1927. I. 1918) an *Fe-Einkristallen* erhalten wird, sind die komplizierten Annahmen von AKULOV (C. 1930. I. 1908) überflüssig. Die Theorie kann ohne weiteres auch auf Ni angewendet werden. (Physic. Rev. [2] 42. 882—92. 15/12. 1932. Bell Telephone Lab.) L. ENGEL.

**A. Van Itterbeek**, *Die Erreichung tiefer Temperaturen, eine der bedeutendsten Entdeckungen*. Vf. gibt einen kurzen geschichtlichen Überblick über die Herst. tiefer Temp. u. bespricht die Bedeutung tiefer Temp. für verschiedene physikal. u. techn. Gebiete. (Naturwetensch. Tijdschr. 15. 21—27. 15/1. 1933.) ASCHERMANN.

**Gerhard Dietrichson, Louis J. Bircher und John H. O'Brien**, *Die Normaldichte von Ammoniak*. Die Angaben über die Normaldichte von  $NH_3$  schwanken zwischen 0,7708 u. 0,7720g; die Ursache wird nicht Unreinheit des Gases, sondern die Arbeitsmethode u. Adsorption durch W.-Haut oder Wand sein. Vff. wägen das kondensierte Gas bei verschieden großen Restdrucken unter Variation der Voll. des Ballons u. des Kondensationsgefäßes. Vff. untersuchen synthet.  $NH_3$ , das mehrfach fraktioniert wird. Eine kondensierte Menge gab nacheinander 15 übereinstimmende Werte, so daß auf absol. Reinheit geschlossen werden kann. Vff. arbeiten mit einem 5-Literballon aus Pyrexglas u. einer im Vakuum hochehitzten 1-Literkugel aus Jenaglas. Die Drucke werden auf 0,01 mm genau bestimmt. In den definitiven Verss. wird das Gas in Pyrexgefäßen mit eingeschmolzenem Pt-Röhrchen gewogen. Nach Anstehen des Pt entweicht das Gas u. das leere Gefäß wird zurückgewogen ( $\pm 0,01$  mg). Für  $p \cdot v$  (für 1 g  $NH_3$ ) wird die Formel abgeleitet  $p v = 1316,19 - 21,675 \cdot p + 1,485 \cdot p^2$  ( $p = \text{at}$ ,  $v = \text{cm}$ ). 119 Bestst. werden ausgeführt, davon 23 bei Drucken unter 1 at. Im 5-Litergefäß sinkt die Normaldichte von 0,77168 bei dem Restdruck Null auf 0,77149 bei 40 mm Restdruck; mit dem zuvor hochehitzten 1-Litergefäß wird als definitiver Wert (bei ständiger Änderung der Vers.-Bedingungen)  $0,77126 \pm 0,00001$  erhalten (vgl. nachst. Ref.). (J. Amer. chem. Soc. 55. 1—13. Jan. 1933. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Lab. of phys. Chem.) W. A. ROTH.

**Gerhard Dietrichson, C. W. Orleman und Charles Rubin**, *Die Dichte von Ammoniak bei verminderten Drucken und ihre Beziehung zum Atomgewicht des Stickstoffes, der Gaskonstante R und dem Grenzmolarvolum  $V_0$* . (Vgl. vorst. Ref., wo die Einzelheiten der Arbeitsweise gegeben sind.) Vff. arbeiten bei  $\frac{2}{3}$  u.  $\frac{1}{3}$  at u. finden für die D. bei 0° 0,51161 bzw. 0,25458 g/Liter (Unsicherheit 0,00001). Da  $d_0 = M(1 + \lambda)/RT_0$  ist, muß auch  $\lambda$ ,  $R$  u.  $T_0$  genau bekannt sein. Es ist die Frage, ob  $p \cdot v$  eine lineare oder quadrat. Funktion von  $p$  ist; letzteres scheint bei  $\text{NH}_3$  der Fall zu sein. Vff. rechnen mit  $p \cdot v = 1315,403 - 17,707 \cdot p - 1,054 \cdot p^2$  (pro g  $\text{NH}_3$ ,  $p = \text{at}$ ,  $v = \text{ccm}$ ). Aus den eigenen Daten u. denen von MOLES u. BATUECAS (1930) folgen merklich verschiedene At.-Geww. von N (14,0666 u. 14,0138);  $1 + \lambda$  ist bei den Vff. 1,014901, bei MOLES u. BATUECAS 1,01540. Die Gasdichtemethode ist wegen der Unsicherheit in den Werten von  $\lambda$ ,  $R$  u.  $T_0$  den modernen Bestst. aus gravimetr. Analysen unterlegen. Für R folgen aus den genannten D.-Bestst. Werte zwischen 82,015 u. 82,081 (ccm·at), für  $V_0$  solche zwischen 22,4032 u. 22,4213 Liter. (J. Amer. chem. Soc. 55. 14—21. Jan. 1933. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Lab. of phys. Chem.) W. A. ROTH.

**A. L. Marshall und Francis J. Norton**, *Dampfdruck und Verdampfungswärme von Graphit*. Vff. haben die Gewichtsverluste von Kohleringen bestimmt, die im Vakuum bis 2350—2800° K. mittels Hochfrequenzinduktion erhitzt waren. 92—96% des Dampfes sind dabei monatom. Es wird eine Formel für den Gewichtsverlust pro qcm u. Sek. in Abhängigkeit von  $T$  abgeleitet. Setzt man die Schmelzwärme von Graphit = 8,00 kcal die Verdampfungswärme zu monatomem C-Dampf = 177 kcal, die Dissoziationswärme ( $C_2$ )  $\rightarrow$  2(C) = 150 kcal, so gibt die Formel der Vff. auch die Daten von KOHN u. GUCKEL (1924) bei 4200 u. 4700° K. gut wieder. (J. Amer. chem. Soc. 55. 431—32. Jan. 1933. Schenektady, N. Y., Gen. El. Co., Res. Lab.) W. A. ROTH.

**Frän Bošnjaković**, *Wärmeprozesse bei Salzlösungen*. Graph. Darstst. der therm. Vorgänge in Lsgg., namentlich von  $\text{CaCl}_2$  in W. unter bevorzugter Benutzung des Wärmeinhalt-Zus.-Diagramms. (Z. ges. Kälte-Ind. 39. 165—68. 181—85. Sept./Okt. 1932. Dresden.) W. A. ROTH.

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

**St. v. Bogdandy, M. Polanyi und G. Veszi**, *Über eine Methode zur Herstellung von Kolloiden und zur Hydrierung mit atomarem Wasserstoff*. (App. vgl. folg. Ref.) Dämpfe verschiedener Metalle zeigen beim Beaufschlagen organ. Fl.-Oberflächen im „Mol.-Vermenger“ verschiedene Fähigkeit, in die Fl. einzudringen. Die leichter flüchtigen Metalle werden stark reflektiert (vgl. VESZI, C. 1931. I. 1066) u. bilden lockere Ndd., während die schwerer flüchtigen (von Pb ab, Ausnahme Sb) äußerst stabile, ultramkr. kaum auflösbare Kolloide ergeben, Beispiel: 0,3% Au in Olivenöl. — Bei der Hydrierung von Olivenöl, Ölsäure, m-Kresol, Chinolin, Nitrobenzol, Zimtaldehyd u. Zimtsäureäthylester mit atomarem H wird neben der Hydrierung u. Red. auch Polymerisation beobachtet, ferner stets Bldg. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  (50—200 ccm pro Liter aufgenommenen H). Die bei der Behandlung von Paraffinöl mit atomarem H beobachtete Druckzunahme läßt auf (langsame) oxydierende Wrkg. der H-Atome durch Vereinigung mit dem an C gebundenen H schließen (vgl. BONHOEFFER u. HARTECK, C. 1929. II. 152). Bei Ölsäure werden auf ein zu Stearinsäure hydriertes Mol. 2 andere Moll. polymerisiert, unabhängig vom  $\text{H}_2$ -Druck u. der Größe des atomaren Anteils; Vff. stellen ein Rk.-Schema auf, nach dem die Gabelung der Rkk. erst bei Bldg. der Endprodd. eintritt. Der für die Polymerisation verbrauchte H-„Überschuß“ bleibt stets erheblich unter 100%, evtl. infolge der bei Paraffinöl beobachteten oxydierenden Wrkg., die H frei macht. (Angew. Chem. 46. 15—17. 7/1. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER.

**St. v. Bogdandy, M. Polanyi und G. Veszi**, *Ein „Molekülvermenger“ zur Herstellung von Kolloiden und zur Hydrierung mit atomarem Wasserstoff*. (Verss. vgl. vorst. Ref., ferner vgl. C. 1931. II. 1726. 1933. I. 274.) Prinzip des „Mol.-Vermengers“: In eine becherförmige Trommel, die in einem doppelwandigen Gefäß (W.-Kühlung im Mantel) rotiert, wird durch den als Zentrifugalpumpe ausgebildeten Boden die im Gefäß befindliche Fl. angesaugt. Diese steigt an der Innenwand der Trommel aufwärts bis zu Überlauflöchern, die unter dem oberen Rand der Trommel angebracht sind. Die so ständig erneuerte Fl.-Oberfläche wird aus einem zentralen Einsatzrohr mit einem Gas- bzw. Dampfstrahl beaufschlagt. Durch 3 im Außenraum um die Trommel angeordnete Rippen wird Rotation der äußeren Fl.-Menge verhindert. Es wird berechnet, daß

der App. die Herst. einer monomolekularen Schicht auf der Fl. ermöglicht, wodurch koll. Lsgg. großer Feinheit erhalten werden. Vff. beschreiben Einzelheiten der Konstruktion u. Einsatzgeräte, die mit dem Ofen (Widerstands- oder bei Metallen Lichtbogenofen) zur Verdampfung der beaufschlagenden Substanz in den App. eingeführt werden. Die Verss. können im Hochvakuum ( $10^{-4}$  mm Hg) oder in Ggw. eines indifferenten Gases ( $H_2$ ) durchgeführt werden. Für die Hydrierung mit atomarem H wird  $H_2$  bei ca. 50 mm Druck mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Sek. durch den App. geleitet u. durch einen Niederspannungs-W-Bogen (mit Bimetallstreifen) 15 mm vor der Fl.-Oberschicht aktiviert. (Chem. Fabrik 6. 1—4. 4/1. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER.

**Robert Wintgen und Willy Hacker**, *Die spezifische Leitfähigkeit der intermicellaren Flüssigkeit bei Goldsoln.* In einer früheren Arbeit (C. 1927. I. 865) war schon darauf hingewiesen worden, daß die dort experimentell gefundene spezif. Leitfähigkeit  $\kappa_m$  des micellaren Anteils eines Sols sich als größer erweist, als sie in Wirklichkeit sein kann. Zur weiteren Klärung dieser Frage werden zunächst Formolgoldsole in einem besonders konstruierten Filtrierapp. ultrafiltriert, um das  $\kappa_m$  als die Differenz der Leitfähigkeit des Sols u. der des Filtrats zu bestimmen. Hiernach beträgt  $\kappa_m$  nur wenige Einheiten der Größenordnung  $10^{-6}$ . Die aus diesem Wert nach der Formel  $Q = t/(n + v)/1000 N \kappa_m$  (worin  $t$  die Anzahl der Teilchen pro l,  $N$  die AVOGADROSCHESCHE Zahl,  $u$  u.  $v$  die Beweglichkeiten von Micellion u. Gegenion bedeuten) berechnete Ladung  $Q$  eines Teilchens ist nun um das  $\sim 150$ -fache größer als die, die man zufolge einer Berechnung nach V. HEVESY auf Grund der HELMHOLTZ-V. SMOLUCHOWSKISCHEN Theorie erhält. Die bei der Methode der Ultrafiltration gefundenen Ergebnisse können also nicht zutreffen; denn auch weiterhin zeigt sich bei einer Ausgleichsdialyse, daß die Differenz der Leitfähigkeiten von Sol u. Außenfl. um einen Endwert schwankt, der aber nicht mit dem bei der Ultrafiltration gefundenen  $\kappa_m$  übereinstimmt. Nun gelingt es, durch vorsichtiges Zentrifugieren die intermicellare Fl. von dem micellaren Anteil zu trennen, ohne daß dabei der Rückstand koaguliert, oder auch nur die Teilchen in ihrer Größe verändert werden. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich selbst bei hochkonz. Soln zwischen den Leitfähigkeiten der einzelnen Fraktionen kein meßbarer Unterschied erkennen. Nach einem Überschlag hat man einen solchen erst bei einer — bisher noch nicht erreichten — Konz. von  $\sim 25$  g Au pro l zu erwarten. Außerdem ist nach der Gefrierkoagulation nicht zu konz. Sole die Leitfähigkeit der überstehenden Fl. fast unverändert. (Kolloid-Z. 61. 335—44. Dez. 1932. Köln, Inst. f. physikal. Chem. u. Kolloidchem. d. Univ.)

ROGOWSKI.

**Nic. Peskoff und Elisabeth Preis**, *Über die Kinetik der CuO-Solbildung.* Kupfersuccinimid, eine innere Komplexverb. des Cu mit Succinimid, zerfällt in wss. Lsg. in Succinimid u. CuO unter Solbildg. An der diese Hydrolyse begleitenden Farbänderung tiefblau  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  dunkelbraun läßt sich die Kinetik der Rk. spektrophotometr. verfolgen. Es zeigt sich, daß sie autokatalyt. als Rk. I. Ordnung nach der Gleichung  $Cu(Suc)_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2 HSuc$  unter dem katalyt. Einfluß der Gefäßwände verläuft. Für die Richtigkeit der Gleichung spricht die merkliche Hemmung der Rk. bei Zugabe kleiner Mengen Succinimid. — Die wss.  $Cu(Suc)_2$ -Lsgg. zeigen allgemein das Verh. eines hydrophoben Sols mit sehr hohem Dispersitätsgrad. So werden sie von Anionen unter Fällung von  $Cu(OH)_2$  koaguliert, wobei überschüssiges Succinimid schützend wirkt, während andererseits der molekulare Dispersitätsgrad auch durch den Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit gefordert wird. — Die spezif. Leitfähigkeit wächst mit fortschreitender Bldg. von CuO; da aber die des entstehenden Succinimids geringer ist als die des Cu-Salzes, nehmen die Vff. mit A. I. RABINOWITSCH an, daß die schwache Säure eine größere Dissoziationskonstante erhält, wenn sie an einem Kolloidteilchen adsorbiert ist, als wenn sie sich in molekular gel. Zustand befindet. — Beim Stehen geht das innere Komplexsalz in ein gewöhnliches Komplexsalz über. (Kolloid-Z. 61. 328—35. Dez. 1932. Moskau, Kolloid-chem. Lab. d. MENDELEJEWSCHEN Chem.-technolog. Inst.)

ROGOWSKI.

**Paul Bary**, *Über die Ursachen der Thixotropie gewisser Sole.* Da alle Sole, die Thixotropie zeigen, lyophobe u. lyophile Teilchen enthalten, wie es Vf. (C. 1928. II. 526. 2443) beim Eisenoxydsol gezeigt hat, u. die lyophilen Teilchen in diesem Falle Ketten bilden können, nimmt Vf. an, daß die Thixotropie in der Ausbildg. eines Netzes aus diesen Ketten besteht. Dadurch würde eine feste M. entstehen, weil das W. durch Oberflächenkräfte festgehalten würde. Durch Schütteln müßte das Netz zerstört werden. Durchrechnung eines Beispiels ergibt die Notwendigkeit der Aneinander-

reihung von 45 Teilchen zu einer Kette. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 183—84. 16/1. 1933.)

L. ENGEL.

**René Audubert**, *Die Debye-Hückelsche Theorie und die Elektrophorese*. Vff. leitet für die Beweglichkeit  $u$  der Teilchen eines dispersen Systemes die Gleichung ab  $u = E/6\pi\eta a(1 + \kappa a)$ , worin  $E$  die Ladung des Teilchens,  $a$  seinen Radius,  $\kappa$  die charakterist. Größe seiner Ionenatmosphäre u.  $\eta$  den Viscositätskoeff. des benutzten Elektrolyten bedeuten.  $\kappa$  ist definiert durch die Gleichung  $\kappa = (4\pi\epsilon^2/DkT \sum n_i z_i^2)^{1/2}$  mit der Elementarladung  $\epsilon$ , der DE.  $D$ , der BOLTZMANNschen Konstanten  $k$ , der absol. Temp.  $T$ , der Anzahl der Ionen pro Vol.-Einheit  $n_i$  mit der Wertigkeit  $z_i$ . Bei kleiner Korngröße u. für niedrige Konz. ergibt sich für den hieraus gebildeten Ausdruck  $1 - u/u_0$  ( $u_0 =$  Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung) Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der Konz. Die Theorie wurde an Suspensionen von Gummigutt u. Mastix u. den Solen von Schwefelarsen u. Eisenoxyd für verschiedene Elektrolyte geprüft. Bei niedrigen Konz. decken sich die Kurven der relativen Änderung der Beweglichkeit bzw. des elektrokinet. Potentials für alle Elektrolyte; bei höheren Konz. treten Abweichungen auf, namentlich bei mehrwertigen Ionen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195. 210—12. 18/7. 1932.)

ETZRODT.

**René Audubert**, *Die Berechnung des mittleren Teilchenradius in einem dispersen System*. Die vorst. gegebene Beziehung zwischen dem mittleren Teilchenradius von Suspensionen u. der Veränderung des  $\zeta$ -Potentials durch zugesetzte Elektrolyte (in starker Verdünnung) wird exakt ausgewertet u. an Mastix-, Gummigutt-, Arsensulfid- u. Eisenoxysuspensionen geprüft. Die aus der Veränderung des  $\zeta$ -Potentials berechneten Werte zeigen Übereinstimmung mit denen, die man durch Auszählung erhält. — Mkr. Bestst. nach fraktionierter Zentrifugierung ergaben abweichende Resultate. Diese Methode scheint sich also nicht für mkr. Dimensionen zu eignen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195. 306—07. 25/7. 1932.)

J. LANGE.

**D. L. Talmud**, **B. A. Talmud** und **S. E. Bresler**, *Lineare Erscheinungen*. I. *Lineare Benetzung und lineare Adsorption; Micellargewichte und micellare Dimensionen lyophiler Kolloide*. (Vgl. C. 1933. I. 196.) Vortrag. Vff. berechnen die Bedingungen, unter denen sich ein Fl.-Tropfen entlang der Grenzlinie dreier Phasen zu einem Faden ausbreitet. (Infolge eines Übersetzungsfehlers wurde diese Grenzlinie in der Arbeit C. 1931. II. 3314 Grenzfläche genannt.) Die Berechnung wurde von **L. E. Gurevitch** durchgeführt. In das Ergebnis gehen neben den Grenzflächen-spannungen auch die Winkel ein, die die Grenzflächen miteinander einschließen. Vff. betrachten nur Fälle, in denen eine der 3 Phasen, die die Grenzlinie bilden, die Gasphase, also Luft ist. In diesem Falle ergibt die Rechnung, daß Ausbreitung eines Fl.-Tropfens immer erfolgt, wenn die die Luft begrenzenden Flächen an der Grenzlinie einen Winkel von 0 oder 180° einschließen u. die Fl. des Tropfens beide Oberflächen benetzt. Zwischen diesen Winkeln kann ein Gebiet liegen, in dem keine Ausbreitung des Tropfens erfolgt. Ein solches Gebiet wurde an der *Grenzlinie Glas—W.—Luft* mit Tropfen von *Anilin* u. *Bzl.* beobachtet. Wenn ineinander l. Fl. miteinander in Berührung kamen, z. B. *Anilin* u. *W.*, so wurden immer gesätt. Lsgg. verwendet, also z. B. mit *Anilin* gesätt. *W.* verwendet u. mit *W.* bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung eines Tropfens entlang einer Grenzlinie hängt außer von den Grenzflächen-spannungen u. Winkeln auch von der Zähigkeit der zerfließenden Fl. ab. Als zerfließende Fl. wurden untersucht: *Anilin*, *Bzl.*, *Paraffinöl*, *Hexan*, *Isosamylalkohol*, *Chlf.*,  $\text{CCl}_4$  u. a. u. als Phasen der Grenzlinie Luft, *W.* kombiniert mit *Glas*, *Hg*, *Ni*, *Fe*, *Quarz*, *Ebonit* oder *Paraffin*. Von besonderem Interesse sind die Fälle, in denen der durch Zerfließen eines Tropfens entstehende Faden fest wird. Durch Aufbringen von *S* auf die *w.* Grenzlinie  $\text{Hg} \mid \text{Glas} \mid \text{Luft}$  gelang die Herst. feiner *S-Fasern*. Durch Aufbringen von *Lsgg.*, von *Celluloseäthern* (Äthylcellulose, Acetylcellulose u. Nitrocellulose gel. in *Ä.* oder *Aceton*) auf dieselbe Grenzlinie gelang die Herst. von *Fäden* bis zu 1  $\mu$  Dicke, die unter dem Mikroskop zylindr. Form zeigten. Da zur Herst. von *Fäden* der Dicke eines Moleküls eine sehr lange Grenzlinie nötig ist, gehen Vff. zur Betrachtung der Grenzlinien über, die von kolloiddispersen Teilchen, Dispersionsmittel u. Luft gebildet werden. Durch Aufbringen einer linearaktiven Substanz entsteht ein monomolekularer Adsorptionsfaden (*lineare Adsorption*), der die Micellen unl. macht, eine Erscheinung, die durch Messung des Flächendruckes mit der LANGMUIRSchen Waage (C. 1918. I. 984) quantitativ verfolgt werden kann. Die Oberfläche einer Reihe lyophiler Sole, z. B. *Saponinlsgg.*, *Gelatine*, *Casein*, *Agar-Agar*, *Nachtblau* u. *Kongorot*, verhielt sich wie eine feste Platte. Das Auftreten dieses Effektes wurde durch Verwendung ent-

sprechend verd. Lsgg. vermieden. Quantitativ untersucht wurde die Adsorption von *Cetylalkohol* u. *Paraffin* auf der Oberfläche von *Tannin*lsgg., von *Cetylalkohol* auf *Agar-Agar*lsgg. u. von *Myristinsäure* u. *Cetylalkohol* auf nicht gesätt. *Filmen aus Athylcellulose*. Mittels der Daten der linearen Adsorption gelingt die Berechnung des Micellendurchmessers u. des micellaren Gewichtes lyophiler Koll. Für die Micellen von *Tannin* wird ein Durchmesser von 9,5 Å u. ein Micellargewicht von ca. 500 berechnet. (Z. physik. Chem. Abt. A. 168. 91—106. Jan. 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik., Lab. f. Oberflächenerscheinungen.) L. ENGEL.

E. Berl und B. Schmitt, *Über Adsorptions- und Benetzungsvorgänge in Technik und Biologie*. Die Zusammenhänge zwischen selektiver Adsorption u. selektiver Benetzbarkeit bei den für die Flotation verwendeten u. bei biolog. wirksamen Stoffen (Heilmittel, Narkotika, Vitamine, Hormone) werden besprochen. (Naturwiss. 20. 943—44. 23/12. 1932. Darmstadt, Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

E. N. Fox, *Über Kohäsionskräfte in Böden*. Einwand gegen die von POKROWSKI u. BULYTSCHEW (C. 1932. II. 2946) angegebene Auswertung ihrer Vers.-Ergebnisse. (Kolloid-Z. 61. 383. Dez. 1932. Garston, Building Res. Stat.) ROGOWSKI.

G. I. Pokrowski, *Über Kohäsionskräfte in Böden*. (Vgl. vorst. Ref.) Zurückweisung des vorst. ref. Einwandes. (Kolloid-Z. 61. 383—84. Dez. 1932. Moskau, Forschungsinst. f. Tiefbau.) ROGOWSKI.

## B. Anorganische Chemie.

H. Seifert, *Neue Untersuchungen an Fluorverbindungen und zur Krystalchemie von Doppelsalzen und „anomalen Mischkristallen“*. Zusammenfassender Vortrag über frühere Arbeiten (vgl. C. 1932. I. 2927; II. 350 u. 3053). (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 448—49. 1932. Berlin.) ENSZLIN.

J. W. Greig, H. E. Merwin und E. S. Shepherd, *Bemerkungen über die Verflüchtigung der Kieselsäure*. In Quarzkolben wurden verschiedene Silicate unter stark vermindertem Druck längere Zeit auf Temp. von 600 bis 1200° erhitzt, wobei sich in manchen Fällen an einem in den Kolben gebrachten Pt-Blech erhebliche Mengen Cristobalit nachweisen ließen. Die SiO<sub>2</sub> wird durch W. u. andere Mineralisatoren in erheblichem Maße zur Verflüchtigung gebracht u. schlägt sich als Cristobalit nieder. Magnetit befördert die Verflüchtigung der SiO<sub>2</sub> nicht. Auf dieses Verh. der SiO<sub>2</sub> ist bei Dampfdruck- u. anderen Unters. in Quarzglasern bei 600° u. darüber Rücksicht zu nehmen. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 25. 61—73. Jan. 1933. Washington, Carnegie Inst.) ENSZLIN.

K. H. Scheumann, *Über Hornblendesynthesen bei niederen Drucken*. Kurzer Hinweis ohne genauere Angaben. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 447. 1932. Leipzig.) ENSZLIN.

W. Noll, *Synthese des Kaolins*. Die Synthese des Kaolins erfolgt in 2 Phasen. In der ersten Phase werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. SiO<sub>2</sub>-Sole im Verhältnis 1:6 zur Rk. gebracht, wobei sie sich zu einem Bodenkörper Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·aq ausflocken. Die 2. Phase besteht in der Erhitzung dieses Bodenkörpers in einer Bombe bei 250—300° u. 40 bzw. 90 at W.-Dampfdruck. Der so erhaltene Kaolin ist sehr feinkörnig (Korngröße < 0,5 μ). Nach dem Debyediagramm, der Entwässerungskurve, der HCl-Löslichkeit der Tonerde u. der Lichtbrechung ist das so erhaltene synthet. Prod. mit dem natürlichen Kaolin ident. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 443—44. 1932.) ENSZLIN.

Robert Schwarz und Georg Trageser, *Zur Kenntnis des Kaolins*. Die Vers. zur Darst. des Kaolins führen über den Prokaolin, welcher durch Flockung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Solen durch SiO<sub>2</sub>-Sole entsteht u. innerhalb weiter Grenzen der Konz. der angewandten Sole die Zus. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·aq hat. Da derselbe beim Stehen infolge SiO<sub>2</sub>-Flockung SiO<sub>2</sub>-reicher wird, wurden Vers. mit den SiO<sub>2</sub>-Solen verwandten GeO<sub>2</sub>-Solen, welche erheblich stabiler sind, ausgeführt. Selbst bei sehr hohem Überschuß an GeO<sub>2</sub> erhält man Bodenkörper mit maximal 2GeO<sub>2</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so daß die Annahme einer Verb. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·aq bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub>·aq berechtigt ist. Der Prokaolin geht beim Behandeln unter W.-Druck bei erhöhter Temp. in Kaolin über. Die Entwässerungskurve des nach NOLL (vgl. vorst. Ref.) hergestellten synthet. Kaolins stimmt mit der des natürlichen Kaolins überein, während eine hydrothermale Behandlung bei 150° nach NIEUWENBURG nicht zur Bldg. des Kaolins ausreicht. Bei der dilatometr. Unters. des Kaolins zeigte sich, daß eine Kontraktion des Kaolins erst eintritt, nachdem bereits ein Teil des Konst.-W. entwichen ist. Der W.-Geh. am Kontraktionspunkt betrug 9,8

bis 11,1%. Bei der Abgabe des Konst.-W. bleibt das Gitter zunächst erhalten infolge einer Hysteresis. Dabei bildet sich der Anhydrokaolin. Die Umwandlung des Anhydrokaolins in Metakaolin ist mit einem Einsturz des Kaolingitters verbunden. Nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel berechnet sich die Dissoziationswärme des Kaolins in Metakaolin u. W.-Dampf bei 475—490° zu —33,8 kcal u. zwischen 490 u. 505° zu —33,1 kcal. (Chem. d. Erde 7. 566—85. 1932. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

**J. Salauze**, *Die Einwirkung des Aluminiums auf Metallsalzlösungen*. Vf. diskutiert die verschiedenen Möglichkeiten, Al-Pulver für die Verdrängung elektropositiver Metalle aus Lsgg. ihrer Salze (z. B.  $\text{CuSO}_4$ ) zu aktivieren: verd.  $\text{HCl}$ , sauer reagierende Salze, wie  $\text{FeSO}_4$ , Alkali- oder Erdalkalichloride beim Kp., Zusatz von  $\text{HgCl}_2$ , das schon in 1%<sub>00</sub>g. Verd. wirkt. Es wird auf theoret. Wege gezeigt, daß je höher die Überspannung des  $\text{H}_2$  bei dem zu verdrängenden Metall ist, desto geringer die bei der Einw. von Al auf W. entwickelte Wärme, desto geringer also auch die Wahrscheinlichkeit der Nebenrk.  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  ist. Dies kommt in der verhältnismäßig leichten Verdrängbarkeit des Cd im Vergleich mit Fe trotz der Nachbarstellung in der Spannungsreihe zum Ausdruck. Das Verh. des Al in Lsgg. von Pt-, Cu-, Pb-, Ni-, Cd- u. Fe-Salzen wird unter dem Gesichtspunkt der prakt. Verwendbarkeit von Al-Pulver zur Verdrängung geprüft. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1346—52. Okt. 1932. Romainville, Soc. d'Accumulateurs.)

R. K. MÜLLER.

**W. D. Treadwell**, **G. Szabados** und **E. Haimann**, *Über die optische Aktivität von Aluminiumbrenzcatechinat*. Vff. stellen die koordinative 6-Wertigkeit von Al im Al-Brenzcatechinat fest u. bestätigen damit die von WEINLAND (Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 737) in Metall(III)tribrenzcatechinaten angenommene Anwesenheit des Komplexes  $\left[ \text{Me} \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right)_3 \right]^{+++}$ . Der Beweis dafür wird erbracht durch die im einzelnen beschriebene Darst. der 2 opt. Antipoden des Strychninsalzes des Al-Brenzcatechinates. Das wl. 1-Strychnin-1-Al-brenzcatechinat zeigte eine spezif. Drehung  $[\alpha]_D = 39,2^\circ$ , das 1-K-Al-Brenzcatechinat eine solche von  $61,7^\circ$ . (Helv. chim. Acta 15. 1049 bis 1052. 1/10. 1932. Zürich, Lab. f. anorg. Chemie d. Eidgen. T. H.) WOECKEL.

**J. Newton Friend**, *Die Löslichkeit von Praseodymselenat in Wasser*. (Vgl. C. 1932. II. 851.) Die Löslichkeiten der Sulfate von Pr, Nd u. La sind weitgehend voneinander verschieden, so daß die Trennung dieser Elemente durch fraktionierte Krystallisation der Sulfate möglich wäre, die Methode hat sich aber nicht eingebürgert, da die absol. Löslichkeit der Sulfate zu gering ist. Die Löslichkeit der Selenate ist wesentlich größer, u. Vff. untersuchen, ob die fraktionierte Krystallisation über die Selenate möglich ist. Neu bestimmt wird die Löslichkeit des  $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3$  in W. zwischen 0 u.  $100^\circ$ , es wird das Hydrat  $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aufgefunden, ferner wird die Beeinflussung der Löslichkeit durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  untersucht. Eine fraktionierte Krystallisation über die Selenate ist aber nicht möglich, da sich die Löslichkeiten der drei Salze zu wenig unterscheiden u. die Selenatlg. zu leicht reduziert wird. (J. chem. Soc. London 1932. 2410—13. Sept. Birmingham, Technical College.)

JUZA.

**A. Ferrari** und **G. Trampetti**, *Untersuchungen über das Verhalten von Gemischen von Zinkoxyd und wasserfreiem Zinkchlorid bei hoher Temperatur*. (Vgl. C. 1931. I. 2716.)  $\text{ZnO}$  löst sich in geschm. reinstem  $\text{ZnCl}_2$  (F.  $304^\circ$ ) nur wenig, nie mehr als 5 Mol.-%. Bei  $240^\circ$  zeigen die Gemische stets einen Haltepunkt. Dafür, daß dieser einem Eutektikum von  $\text{ZnCl}_2$  mit  $\text{ZnO}$  u. nicht mit einem Oxychlorid zukommt, spricht die Tatsache, daß aus der auf  $750^\circ$  erhitzten Schmelze von Oxychloridhydrat beim Abkühlen  $\text{ZnO}$  ausgeschieden wird, bis dessen Konz. im  $\text{ZnCl}_2$  3,82% beträgt. Die Existenz wasserfreier Oxychloride ist daher sehr fraglich. (Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. [6] 16. 343—45. Nov. 1932. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physik. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**Wilhelm Geilmann**, **Friedr. Wilhelm Wrigge** und **Wilhelm Biltz**, *Rheniumtrichlorid*. Die niedrigste bisher beobachtete Valenzstufe des Rheniums ist die vierwertige, von den Vff. wird nun die Darst. einer dreiwertigen Re-Verb. beschrieben. Durch Erhitzen von Re im  $\text{Cl}$ -Strom erhält man ein Rohsublimat, das nach BRISCOE, ROBINSON u. STODDART, C. 1931. II. 3452, aus  $\text{ReCl}_4$  besteht. Wenn man dieses Präparat im  $\text{Cl}$ -Strom dest., geht es ohne wesentliche Veränderung über; dagegen wird beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom das Chlorid therm. zers., u. man erhält einen Rückstand, der aus ziemlich reinem  $\text{ReCl}_3$  besteht. Durch Umsublimieren im Vakuum bei  $500$ — $550^\circ$  kann das  $\text{ReCl}_3$  gereinigt werden. Bei der Chlorierung des vermutlich

etwas alkalihaltigen Re blieb als nichtflüchtiger Rückstand ein hellgelbes Salz zurück, dessen Zus. wahrscheinlich  $K_2ReCl_6$  ist. Bei den Verss. wird neben  $ReCl_3$  u.  $ReCl_4$  noch ein höheres Chlorid beobachtet, das in hellbraunen Nadeln krystallisiert, leicht schm. u. in gelbgrünen Dämpfen sublimiert, es ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Die analyt. Re-Best. in dem  $ReCl_3$  wird nach vier verschiedenen Methoden durchgeführt, unter anderem auch mit der von GEILMANN u. HURD ausgearbeiteten Titrationsmethode, bei der das  $ReCl_3$  in schwefelsaurer  $Fe_2(SO_4)_3$ -Lsg. gel. u. das durch Red. entstandene  $FeSO_4$  mit Permanganat titriert wird. In der so erhaltenen Lsg. konnte auch das Cl bestimmt werden. —  $ReCl_3$  bildet schwarzrote, flächenreiche, stark glänzende Krystalle, es hat wahrscheinlich ein trigonales Gitter; die magnet. Suszeptibilität bei  $20^\circ$  ist  $-0,13 \cdot 10^{-6}$ , unabhängig von der Feldstärke.  $ReCl_3$  zerfällt in der wss. Lsg. nicht, oder nur zum geringen Teil in Ionen, so erhält man z. B. mit  $AgNO_3$  zunächst keine Fällung, erst nach langem Erwärmen einer mit  $HNO_3$  angesäuerten Lsg. fällt  $AgCl$ . Die wss. Lsg. ist tief dunkelrot. Das Verh. gegen organ. Lösungsm. u. das Verh. der wss. Lsg. gegen  $H_2S$ ,  $(NH_4)_2S$  u.  $Na_2S_2O_3$  wird angegeben. Ferner werden sehr charakterist. Farbrrk. der wss.  $ReCl_3$ -Lsg. mit  $NH_3$  (blau),  $NH_4CNS$  (gelbrot),  $K_4Fe(CN)_6$  (blau) angegeben. Oxydationsmittel in saurer Lsg. wirken auf  $ReCl_3$  sehr langsam ein, dagegen führt  $Fe_2(SO_4)_3$  u.  $Ce(SO_4)_2$   $ReCl_3$  quantitativ in  $HReO_4$  über. In alkal. Lsgg. verläuft die Oxydation auch glatt.  $SnCl_2$  ist ohne Wrkg., Zn scheidet einen schwarzen, noch Cl-haltigen Beschlag ab. Als mikrochem. Nachweis ist die Doppelsalzbldg. mit  $RbCl$ , orange bis tiefrote Prismen, sechseckige Tafelchen u. Sternchen, geeignet. Beim Erhitzen von  $KCl$  u.  $ReCl_3$  im Vakuum auf  $600^\circ$  geht folgende Rk. vor sich:  $6 KCl + 4 ReCl_3 = 3 K_2ReCl_6 + Re$ . Es wird schließlich darauf hingewiesen, daß zwischen  $ReCl_3$  u.  $MoCl_3$  zahlreiche Parallelen bestehen, u. daß wahrscheinlich über das  $ReCl_3$  zumindest ein hydratisiertes Sesquioxyd des Re dargestellt werden kann, das auf anderem Weg nicht erhalten werden konnte. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1932. 579—87. Dez., Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem., Göttingen, Univ.)

JUZA.

**Elisabeth Rona**, *Über das Polonium*. Einleitend zur Arbeit der Verfasserin wird die Darst. des Po aus alten Ra-Salzen mittels analyt. oder elektrochem. Methoden besprochen. Die stärksten, bis jetzt erhaltenen Po-Präparate entsprachen einem Sättigungsstrom von etwa 100000 elektrostat. Einheiten, d. h.  $1-2 \cdot 10^{-5}$  g Menge. Die Rkk. des Po lassen sich neuerdings objektiv nachweisen. Wird ein Po-haltiger Tropfen auf eine photograph. Platte gebracht, so zeigt die Platte nach dem Entwickeln eine durch die  $\alpha$ -Strahlen des Po hervorgerufene diffuse Schwärzung, wenn der Tropfen das Po in gel. Form enthält, was für alle starken Säuren bis zu einer Konz. von 0,001-n. der Fall ist. In Säuren geringerer Konz. ist das Po kolloidal. Wird die Lsg. ammoniakal. gemacht, so fällt das Po aus; die photograph. Platte zeigt dem ausgefallenen Po entsprechende kleine Schwärzungszentren. Mittels elektrochem. Methoden durch Zentrifugieren sowie nach obigem Verf. ist der chem. Charakter des Po sichergestellt worden. Die Rkk. des Po sind teils denen des Bi, teils denen des Te ähnlich. Weiter wird die bevorzugte Anwendung des Po zur Erforschung biol. Probleme beschrieben. Sehr wesentlich sind in dieser Hinsicht die Verss. über die Einw. der  $\alpha$ -Strahlen auf das Blutbild. Die Zahl der roten Blutkörperchen nimmt anfänglich zu, um dann wieder beträchtlich abzunehmen. (Pharmaz. Presse 37. Wiss.-prakt. Heft. 168—70. Dez. 1932. Wien.)

G. SCHMIDT.

**I. M. Korenman**, *Mikrochemische Reaktion der Kupfersalze*. Reagens: Einem Gemisch gleicher Voll. Anilin u. W. unter Umschütteln verd.  $HCl$  bis zur völligen Lsg. des Anilins zusetzen, diese Lsg. mit  $NH_4SCN$  sättigen. — Verf.: Von dieser — völlig klaren u. mehrere Tage haltbaren — Lsg. u. der zu untersuchenden Fl. je einen Tropfen mischen: u. Mk. bei Ggw. von bis zu  $0,05 \gamma$   $Cu^{++}$  Dendriten oder lange, schmale Krystalle (Abb.). Den letzten ähnliche nur noch mit  $Cd$  (Abb.) bis zu  $3 \gamma$ . Der Ag-Nd. ist im Überschuß des Fällungsmittels l.,  $Hg^+$   $\rightarrow$   $Hg$ , größere Mengen Ag oder  $Hg^+$  werden zweckmäßig vorher durch  $HCl$  gefällt u. abfiltriert;  $Fe^{++}$   $\rightarrow$  Rotfärbung, stört nicht; Bi-, Sb- u. Sn-Salze geben keine Ndd., hindern aber die Rk. mit  $Cu$ ; Zn-, Mn-, Co-, Ni-, Pb- u.  $Hg^{++}$ -Salze geben keine Ndd., u. hindern die Rk. mit  $Cu$  nicht. — Bei konz.  $Cu$ -Lsgg. (1 : 1000—5000) empfiehlt sich eine neutrale Modifikation des Reagens: gesätt. wss. Anilinslg. + gesätt. wss.  $NH_4SCN$ -Lsg. — Ein anderes ähnliches Reagens, salpetersaure Cinchoninslg. +  $NHSCN$  ist bei Ggw. anderer Metallionen nicht brauchbar, sondern nur zur Identifizierung des  $Cu$  allein in sehr verd. (1 : 3000—4000) Lsgg. seiner Salze. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 738—41. 24/11. 1932. Odessa.) DEG.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**G. Kalb**, *Die minerogenetische Bedeutung der Vizinalerscheinungen natürlicher Krystallarten*. Durch Projektion der Vizinalpyramiden auf die Grundflächen treten gewisse Gesetzmäßigkeiten auf, nach denen eine minerogenet. Auswertung möglich ist. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 428—31. 1932. Köln.) ENSZLIN.

**Fr. Hegemann** und **H. Steinmetz**, *Über die Thermoluminescenz der Mineralien in ihrer minerogenetischen Bedeutung*. Der Grad der Thermoluminescenz von Calcit, Aragonit, Apatit, Fluorit, Baryt, Quarz u. Orthoklas sowie verschiedener Eruptivgesteine wurde untersucht u. in Beziehung zur Bldg. gebracht. Dabei ergab sich, daß bei Mineralien derselben Lagerstätte aber verschiedener Bildungsstufen immer die älteren die intensivste Thermoluminescenz aufweisen. Die Mineralien bas. Magmen zeigen jedoch keine oder nur sehr geringe Thermoluminescenz. Vermutlich kommt als anregender Stoff das Uran u. in syenit. Magmen das häufigere Th in Frage. Bei der Unters. einer Reihe anderer Mineralien ergab sich, daß die Ca-Mineralien besonders intensiv leuchten, während Mineralien mit kleineren Metallionen keine oder sehr geringe Thermoluminescenz zeigten (Beryll, Korund, Topas). Da die Mineralien sich durch Kathodenstrahlen ebenfalls zur Thermoluminescenz anregen lassen, wurde auch dieser Vers. vorgenommen mit dem Ergebnis, daß Mineralien mit ausgeprägter natürlicher Thermoluminescenz sich durch Kathodenstrahlen am stärksten anregen lassen. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 24—38. München, Mineralog.-Geol. Inst. d. Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

**Tim Gebhardt**, *Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Magnetit vom Greiner in Tirol*. Eine Pulverdiagramm-Präzisionsmessung am Magnetit vom Greiner mit NaCl als Vergleichssubstanz ergab eine Kantenlänge des Elementarwürfels von  $a = 8,367 \pm 0,008 \text{ \AA}$ . (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 40—41. Tübingen, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**C. Gottfried**, *Die Raumgruppe des Afwillits,  $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$* . Drehkrystall-, WEISZENBERG- u. LAUE-Aufnahmen.  $a = 11,39$ ,  $b = 5,47$ ,  $c = 13,09 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98^\circ 26'$ . D. 2,630 (18°). 4 Moll. im monoklinen Elementarkörper. Translationsgruppe  $\Gamma_m$ . Raumgruppe  $C_2^2$ . Die Krystalle zeigen Piezoelektrizität. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 84. 172—73. Dez. 1932. Heidelberg, Mineralog. petrograph. Inst. d. Univ.) SKALKS.

**Georg O. Wild**, *Mitteilungen über ein anscheinend neues Berylliumsilicat*. (Vgl. C. 1932. I. 1508.) Sogenannte „blaue Berylle“ von der Grube Maxixe, welche als Maxixe-Aquamarine gehandelt wurden, zeigten ihre tiefste Farbe in Richtung der c-Achse, während sie senkrecht dazu nahezu farblos waren. Am Tageslicht verblaßten die Steine leicht u. wurden fast farblos. Eine spekt. Unters. ergab, daß es sich um ein Be-Silicat handelt, welches aber gegenüber Aquamarin kein Fe enthält. Ebenso ist es frei von Mg u. Mn. Es enthält aber größere Mengen Li u. besonders Na u. Spuren Co. In der Hitze verfärbt das Mineral sich nach Gelb. Es ließ sich die Farbe durch Bestrahlen mit  $\text{RaBr}_2$  (0,05 mg Ra) eines durch Licht entfärbten Stücks nicht regenerieren. Vielleicht handelt es sich um ein bis jetzt unbekanntes Be-Silicat. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 38—39. Idar, Inst. f. Edelsteinforschung.) ENSZLIN.

**William M. Agar**, *Bemerkungen über den Danbury-Granodioritgneiß von Connecticut*. Der Granodioritgneis ist kein einheitliches Gestein, sondern enthält noch Biotit-schiefer u. Quarz-Oligoklas-Biotitgneise u. ist stellenweise stark von Granit u. Pegmatiten durchsetzt. Petrograph. Beschreibung der Gesteine. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 25. 1—19. Jan. 1933. New York City, Columbia Univ.) ENSZLIN.

**Fr. Buschendorf**, *Über Itacolomit*. Der Itacolomit, ein biegsamer Sandstein, ist ein unvollkommen elast. Körper mit deutlich elast. Hysterese. Sein Gefüge verkörpert einen stark geregelten B-Tektoniten. Der Gefügeplan ist bei Umfassung von Quarz u. Glimmer triklin. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 407—10. 1932.) ENSZ.

**K. Chudoba** und **J. Jakob**, *Über den Labrador von Tamatave, Madagaskar*. Ein Labrador von Tamatave, Madagaskar, besteht nach der Analyse aus 54,25% An, 41,5% Ab u. 4,25% Or. D.  $2,698 \pm 0,002$ . Lichtbrechung  $n_\alpha = 1,5552$ ,  $n_\beta = 1,5587$  u.  $n_\gamma = 1,5630$ . (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 1—9. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**W. Faber**, *Beobachtungen am Rotnickelkies*. Rohnickelkies vom Hohendahltschacht bei Eisleben der Zus. 43,25% Ni, 0,49% Co, 0,05% Fe, 0,02% Cu, 55,10% As, 0,15% Sb, 0,15% S, 0,35%  $\text{CaCO}_3$ , 0,23%  $\text{SiO}_2$  wurde kristallograph. untersucht. Das Achsen-



verhältnis ist  $a : b = 1 : 1,397$ . Der Rotnickelkies wird in die trigonale Klasse eingeordnet, u. zwar gehört er nach den Ätzfiguren einer der Symmetrieklassen  $C_3$ ,  $D_3$  oder  $C_{3v}$  an. Zwillingsbildg. nach (10 $\bar{1}$ 1) u. (1311) konnten gemessen werden, während solche nach (2023) wahrscheinlich sind. Auffällig an derben Anschliffen sind eisblumenartige Wachstumsgebilde, welche zwischen gekreuzten Nicols zu beobachten sind. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 413—14. 1932. Freiberg, Sa.) ENSZLIN.

**H. Jung**, *Beiträge zur Kenntnis von Thuringit und Chamosit*. Unters. von geblühtem u. ungeblühtem Thuringit u. Chamosit nach der DEBYE-SCHERRER-Methode ergaben, daß die Diagramme beider Mineralien nicht miteinander übereinstimmen. Bei 420° an der Luft entwässert Thuringit ist nicht mit dem Ausgangsmaterial ident. (Metathuringit). Ebenso haben Chamosit u. Metachamosit verschiedenen Bau. Auch bei höherer Temp. (1000°) bildet sich n. Metathuringit bzw. Metachamosit. Nach einer neuen Analyse des Thuringits von Schmiedefeld läßt sich derselbe in die Orthochloritgruppe einordnen. Er besteht aus 76,4% Amesit u. 23,6% Serpentin, während beim Chamosit für den Serpentin ein Mol. mit höherem  $\text{SiO}_2$ -Geh. eingeführt werden muß. Danach besteht letzterer aus 64,3% Amesit u. 35,7%  $\text{H}_8(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . (Chem. d. Erde 7. 594—608. 1932. Jena, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**Park Lovejoy Turrill**, *Untersuchungen über die Vorkommen von Mineralien und chemischen Rohstoffen in der Mojawewüste*. III. (II. vgl. C. 1932. II. 2308.) Bericht über einige Exkursionen. (J. chem. Educat. 9. 2040—64. Dez. 1932. Glendale, Calif., Glend. Jr. Coll.) R. K. MÜLLER.

**A. J. Mikej**, *Bimssteinvorkommen von Karatschajewsk*. Petrograph.-chem. Unters. des Bimssteines von Karatschajewsk, der eine deutliche Verwandtschaft mit den Laven des Elbruß zeigt. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyryje] 6. 1028—43. 1931. Dnjepropetrowsk, Berg-Inst.) KLEVER.

**E. Blanck**, *Verwitterungs- und Umwandlungserscheinungen an südthüringischen Basaltvorkommnissen*. (Unter Mitwrkg. von W. Dörfeldt u. F. Laves.) Chem. Unters. von 2 Profilen vom unverwitterten Basalt bis zu den aus demselben gebildeten Böden u. Besprechung der äußeren Einflüsse, insbesondere der Humusstoffe auf den Gang der Verwitterung. Die rezente Verwitterung verläuft ganz anders als bei den früher gebildeten roten Böden. Allgemein enthalten die rezenten Verwitterungsprodd. bezogen auf glühverlustfreies Material erheblich mehr  $\text{SiO}_2$  u. weniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als die fossilen Böden. (Chem. d. Erde 7. 540—52. 1932. Göttingen.) ENSZLIN.

**E. Blanck**, *Über Granitverwitterung vom Schenkenberg bei Lindensfels im Odenwald*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Granit zeigt unter dem Einfluß der Humusstoffe einen anderen Verlauf seiner Verwitterung als dies bei der Kaolinisierung der Fall ist. Während der  $\text{SiO}_2$ -Geh. der Proben mit zunehmender Verwitterung beinahe gleich bleibt, nimmt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  u.  $\text{Na}_2\text{O}$  ab, während  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  u.  $\text{K}_2\text{O}$  zunehmen. Eine Zunahme erfährt auch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Geh. (Chem. d. Erde 7. 553—65. 1932.) ENSZLIN.

**E. Blanck, E. v. Oldershausen und G. Maurmann**, *Über Roterdebildungen im und auf Zechsteinkalk im mittleren Deutschland*. Die Bldg. einer Roterde (Terra rossa) zwischen Bad Sooden u. Kammerbach an einem Zechsteinkalk wird an Hand von Profilen verfolgt. (Chem. d. Erde 7. 620—40. 1932.) ENSZLIN.

**C. Gottfried**, *Über endogene basische Einschlüsse in sauren Tiefengesteinen*. I. Die basischen Einschlüsse im Tonalit des Adamello. Petrograph. Beschreibung des Tonalits u. der bas. Einschlüsse mit Angabe von Analysen. Daß es sich bei diesen bas. Einschlüssen um endogene Einschlüsse handelt, geht daraus hervor, daß der Mineralbestand einschließlich der Accessorien im Einschluß u. Normaltonalit derselbe ist, daß keine Einschmelzerscheinungen u. kein Tonerdeüberschuß vorhanden ist. Außerdem wachsen ab u. zu Hornblenden u. Plagioklase in den Einschluß hinein. Auch konnte keine Anreicherung von Einschlüssen nach dem Kontakt zu nachgewiesen werden. (Chem. d. Erde 7. 586—93. 1932. Heidelberg, Mineralog. Petrograph. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

**K. Holler**, *Rote Zersetzungszone in grönländischen Basalten*. Vom Lyngemarkenfeld bei Godthavn auf der Insel Disko (Grönland) wurde ein Profil roter Zers.-Zonen, welche kontinuierlich in frischen Basalt übergehen, chem. u. mineralog. untersucht. Das vollkommen zers. Material zeigt alle Eigg. eines Bauxits. Die roten Zers.-Prodd. zeichnen sich durch starke Zeolithführung aus, so daß eine Einw. hydrothermalen Lsgg. auf den Basalt wahrscheinlich ist. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 426—27. 1932. Darmstadt.) ENSZLIN.

**F. Bernauer**, *Rezente Erzbildung auf der Insel Vulcano*. An dem Krater von Vulcano finden sich sowohl Blöcke mit Sulfiden aus Zeiten vor der letzten Ausbruchs-

periode, also auch rezente Erzblg. in folgenden 5 Typen: 1. Pyritisierung oxyd. Überzüge auf engen Klüften in aufgeschalteten Brokrustenbomben. 2. Sublimation von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in Verb. mit S—Te—Bi u. Steinsalz an den h. Fumarolen. 3. Absatz von schaligem  $\text{FeS}_2$  auf festen Klippen im Meeresniveau. 4. Absatz von krystall. Pyrit oder  $\text{FeS}_2$ -Schlamm im Bereich des Grundwassers u. Umwandlung von basalt. Magnetit in Pyrit. 5. Bldg. von Limonit u. erdigem Eisencarbonat. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 17. 406. 1932. Berlin-Charlottenburg.) ENSZLIN.

**Adolf Dittmann**, *Kurze Mitteilungen über Zinnerzlagerstätten in Spanien und Portugal*. Schürfungen auf Zinnstein in den Flußtälern bei Vilar Formoso ergaben Zinnschmelzen mit Geh. bis zu 1280 g Zinnstein/cbm, welche aus einem Granit stammten. Der Zinnstein ist jedoch sehr fein (bis unter 0,25 mm), so daß seine wirtschaftliche Gewinnung erhebliche Schwierigkeiten bietet. (Metall u. Erz 30. 6—10. Jan. 1933.) ENSZ.

**Helge Goetrik Backlund** und **D. Malmqvist**, *Zur Geologie und Petrographie der nordost-grönlandischen Basaltformation*. Tl. I. København: Reitzel 1932. 4°. = Meddelelser om Grønland. Bd. 87, Nr. 5.

1. Die basische Reihe. (61 S.) nn Kr. 4.—

## D. Organische Chemie.

**Wilh. Schlenk jun.**, *Die Fortschritte der organischen Chemie 1929—1931. V. Organoverbindungen*. (IV. vgl. OPPENAUER u. REICHSTEIN, C. 1933. I. 923.) (Angew. Chem. 45. 779—82. 17/12. 1932. Berlin, Univ.) BEHRLE.

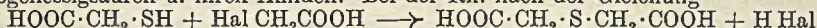
**Costin D. Nenitzescu** und **Constantin N. Ionescu**, *Arbeiten mit präparativem Zweck*. (Vgl. C. 1932. I. 799.) Vff. beschreiben einen App. zur bequemeren Herst. von vollkommen wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$ . — 3-Methylcyclopentanone wird aus  $\beta$ -Methyladipinsäure in guter Ausbeute (83%) erhalten, wenn als Katalysator Kupferoxyd angewandt wird. — Bei der Herst. von Cyclopentanol u. von 3-Methylcyclopentanol durch Red. der entsprechenden Ketone mit Na u. wasserhaltigem Ä. wird durch Zusatz von Methanol die Ausbeute bedeutend verbessert, indem die Bldg. des als Nebenprod. entstehenden Pinakons dadurch verhindert wird. (Bul. Soc. Chim. Romania 14. 65—68. 1932. Bukarest, Univ.) FIEDLER.

**T. Batuecas**, *Über das Methylfluorid. Erwiderung auf die Arbeit von Patterson, Whyllaw Gray und Cawood*. Vff. bespricht krit. die Resultate der genannten Autoren (vgl. C. 1932. I. 367) über das Mikrogleichgewicht von  $\text{CH}_3\text{F}$  mit  $\text{O}_2$ , u. die Berechnung derselben des At.-Gew. des F auf 19,000. Vff. kommt zu dem Ergebnis, daß der von MOLES u. Vff. (vgl. C. 1921. III. 1153) ermittelte Wert für das At.-Gew. des F von 19,013 als der wahrscheinlichere zu gelten hat. (J. Chim. physique 29. 269—79. 1932. Madrid.) KLEVER.

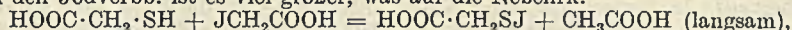
**D. Matthew Williams**, *Die Reaktion zwischen Äthylen und Brom in Tetrachlorkohlenstoff*. Nach DAVIS (C. 1928. II. 2638) verläuft die Rk. sehr langsam, ist bimolekular, wird durch W. katalysiert, durch HBr nicht beeinflusst u. hat einen Temp.-Koeff.  $< 1$ . Da diese Befunde in verschiedener Beziehung von den Resultaten abweichen, die WILLIAMS u. JAMES (C. 1928. I. 2089) u. HANSEN u. WILLIAMS (C. 1930. II. 908) bei der Bromierung von ungesätt. Säuren fanden, wurde die Rk. erneut untersucht. Hierbei könnten die Angaben von DAVIS nicht bestätigt werden. In verd. Lsgg., in denen stets überschüss. Br anwesend ist, kann man übereinstimmende Resultate erhalten. Die Rk. ist im wesentlichen autokatalyt., in genügend verd. Lsgg. läßt sich die Inhibitionsperiode ziemlich lang ausdehnen; in konz. Lsgg. verschwindet dieselbe, doch ist auch dann die Rk. anfangs langsamer. Die Rk. ist, wie DAVIS angibt, außerordentlich empfindlich gegen katalyt. Einflüsse, diese sind aber nicht, wie DAVIS annimmt, dem W. zuzuschreiben, da die Rk. auch bei Ggw. konstanter W.-Mengen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper) noch deutlich autokatalyt. verläuft. Im Sonnenlicht verläuft sie außerordentlich rasch u. unter HBr-Entw.; auch im Dunkeln werden Spuren HBr entwickelt u. diese bewirken, wie bei allen Bromadditionen, auch die Autokatalyse. Setzt man den Rk.-Lsgg. während der Inhibitionsperiode eine geringe Menge einer Lsg. von HBr in  $\text{CCl}_4$  zu (die Löslichkeit ist sehr gering), so beginnt sofort eine außerordentlich rasche Rk., bei der 70% des Äthylens in 2 Min. verbraucht sind. Die Autokatalyse ist auf eine primäre Substitution zurückzuführen. Die Rk. verläuft bei 18° langsamer als bei 0° (vgl. auch G. WILLIAMS, C. 1932. II. 2785). Diese Erscheinung wird wahrscheinlich durch Bldg. von Mol.-Verbb. aus  $\text{C}_2\text{H}_4$

u. HBr verursacht, deren Existenz bei tiefen Temp. aus den von MAASS u. WRIGHT (C. 1925. I. 2279) ermittelten Gefrierpunktskurven hervorgeht. (J. chem. Soc. London 1932. 2911—15. Dez. Aberystwyth, Univ. College of Wales.) OSTERTAG.

Nils Hellström, *Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 337.) Vf. untersucht weiter kinet. die Umsetzung von Thioglykolsäure mit den Halogenessigsäuren u. ihren Amiden. Bei der Rk. nach der Gleichung

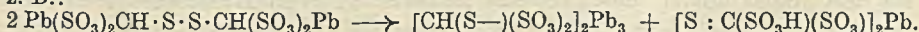


entsteht pro verschwindendes Mol. Thioglykolsäure 1 Mol. H Hal. Bei den untersuchten Bromverb. ist in der Tat das Verhältnis Abnahme der (jodometr. bestimmten) Thioglykolsäurekonz.: Zuwachs der (alkalimetr. bestimmten) Säurekonz. annähernd 1; bei den Jodverb. ist es viel größer, was auf die Nebenrk.



zurückgeführt werden konnte; die Sulphydrylgruppe wirkt also — in neutraler Lsg. schwach, in genügend saurer bis zu 90% — auf die Jodverb. reduzierend; Essigsäure u. Dithiodiglykolsäure konnten in annähernd den theor. Mengen isoliert werden. — Die Ergebnisse der im einzelnen hier nicht wiederzugebenden Verss. sind die folgenden: Thioglykolsäure reagiert mit Chloressigsäure u. Chloracetamid in neutraler oder saurer Lsg. für eine kinet. Messung zu langsam. Auch die an sich n. verlaufenden Umsetzungen mit Bromessigsäure u. Bromacetamid sind noch recht langsam. Die Säure reagiert in neutralen oder schwach sauren Lsgg. etwa gleich schnell; bei starker Acidität nimmt die Rk.-Geschwindigkeit ab. Bromacetamid in (anfangs) neutraler Lsg. reagiert etwa 100% schneller als die Säure; auch hier nimmt die Rk.-Geschwindigkeit mit steigender Acidität ab. Daraus wird geschlossen, daß die Umsetzung bevorzugt zwischen dem Ion der Thioglykolsäure u. dem Ion der Bromessigsäure oder deren ungeladenem Mol. abläuft; undissoziierte Thioglykolsäure scheint nicht reaktionsfähig zu sein. Die Sulfidldg. mit Jodessigsäure zeigte dieselbe  $p_H$ -Abhängigkeit wie die mit Bromessigsäure, während die Geschwindigkeit der Disulfidldg. (s. oben) bis zu einer oberen Grenze mit der Acidität zunahm. Es handelt sich dabei nicht um eine spezif. Wrkg. der H-Ionen, sondern nur darum, daß eine Vergrößerung der  $H^+$ -Konz. sich nicht mehr auswirken kann, wenn sie erst so groß geworden ist, daß die Dissoziation der reagierenden Säuren prakt. Null ist. — Bei der Rk. Thioglykolsäureion + Halogenessigsäureion ist eine gewisse Kationenkatalyse zu erwarten u. — im Fall der Jodessigsäure, natürlich in neutraler Lsg. — auch beobachtet worden: Die Geschwindigkeit bei den Ba-Salzen war etwa 20% größer als bei den Na-Salzen. — Jodacetamid verhält sich bzgl. der Sulfidldg. wie Bromacetamid, bzgl. der Disulfidldg. wie Jodessigsäure. Doch ist hier die Geschwindigkeit der Disulfidldg. relativ sehr klein, so daß die Gesamtumsatzgeschwindigkeit in sauren Lsgg. kleiner ist als in neutralen. Auch hier nimmt die Wrkg. der  $[H^+]$ -Vergrößerung nur bis zu einer gewissen Grenze zu. (Z. physik. Chem. Abt. A. 163. 33—52. Dez. 1932. Stockholm, Organ.-chem. Labor der Techn. Hochschule.) BERGMANN.

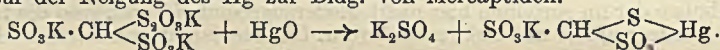
H. J. Backer, *Die Dithiodimethionsäure*. Während bei der Oxydation des K-Salzes der Mercaptomethionsäure mit Cl oder Br *Methantrisulfostäure* entsteht (vgl. C. 1933. I. 43), erhielt Vf. bei der Oxydation mit Jod das K-Salz der *Dithiodimethionsäure*,  $\text{CH}(\text{SK})(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{J} \longrightarrow \text{KJ} + (\text{KSO}_3)_2 \cdot \text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH} : (\text{SO}_3\text{K})_2$ . Die Säure zeigt keine Mercaptaneigg., gegen Indicatoren wirkt sie als starke Säure. Zum Konstitutionsbeweis wurde im Cl-Strom weiteroxydiert, wobei in fast theor. Ausbeute Methantrisulfosäure entstand. Die Säure ist in saurer u. neutraler Lsg. ziemlich beständig, wird aber durch Alkali zers. Es tritt Hydrolyse ein,  $(\text{HSO}_3)_2 \cdot \text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH} : (\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{HSO}_3)_2\text{CH}\cdot\text{SOH} + \text{HS}\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , unter Bldg. von Mercaptomethionsäure u. einer unbeständigen Sulfensäure, die mit Alkali eine gelbe, mit Ferrisalzen eine blaue Färbung zeigt u. in alkal. Lsg. leicht 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  verliert. Ebenso wird die S—S-Bindung der Dithiodimethionsäure leicht durch Schwermetalle angegriffen. Während das K- u. Tl-Salz beständig sind, bilden die Schwermetalle wegen ihrer Verwandtschaft zum Schwefel leicht zersetzliche Salze, die schon durch Erhitzen der wss. Lsg. zerfallen, z. B.:



Versuche. Zur Darst. der Säure u. ihrer Salze eignet sich am besten das Ba-Salz der Mercaptomethionsäure (l. c.), dessen wss. Lsg. man mit gut gepulvertem Jod behandelt. Nach Zers. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Trennen der Rk.-Prodd. wird die wss. Lsg. der *Dithiodimethionsäure*  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{12}\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im Vakuum eingeengt u. als langsam krystalli-

sierendes Öl erhalten. *Tetra-K-Salz*  $C_2H_2O_{12}S_8K_4 \cdot 2H_2O$  aus der Säure u. KOH, Blättchen aus 30°/ig. A. *Tetra-Tl-Salz*  $C_2H_2O_{12}S_8Tl_4$ , Nadeln aus W. Das *Ba-* u. *Pb-Salz* bildet eine blättrige hygroskop. M. *Ag-, Cu-, u. Hg-Salze* sind l. in W., aber wenig stabil. *Strychnin-Salz*  $C_2H_6O_{12}S_8 \cdot 4C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot 6H_2O$  aus der Säure u. Strychninacetat, Nadeln aus W. — Bei Oxydation des K-Salzes der Dithiodimethionsäure mit Cl entsteht Methantrisulfosäure, mit  $H_2O_2$  Schwefelsäure. Mit  $NaNO_2$  u. etwas Zn tritt eine gelbrote Färbung auf, die wohl auf der Mercaptanrk. der gebildeten Mercaptomethionsäure beruht. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 981—87. 15/10. 1932. Groningen, Univ.) STOLPP.

**H. J. Backer**, *Die Reaktion des Kaliumsalzes der Methionthioschwefelsäure mit Quecksilberoxyd*. In Fortsetzung seiner Verss. untersuchte Vf. die Einw. von *Methionthioschwefelsäure*,  $(S_2O_3H)CH(SO_3H)_2$  [vgl. C. 1931. I. 2739] auf HgO. Das K-Salz der Säure löst Quecksilberoxyd zunächst auf, doch scheidet sich bald das K-Hg-Salz der *Mercaptomethionsäure* ab, die freigemacht u. identifiziert wurde (C. 1933. I. 43). Die Zers. des zunächst entstehenden Quecksilbersalzes der Methionthioschwefelsäure beruht auf der Neigung des Hg zur Bldg. von Mercaptiden.



**Versuche**. Man löst das K-Salz der Methionthioschwefelsäure in der 20fachen Menge W. u. behandelt bei 30° mit gelbem HgO, das in wenigen Minuten fast völlig gel. wird. Beim Abkühlen auf 0° scheidet sich das *K-Hg-Salz* der *Mercaptomethionsäure* ab,  $CH_6S_3KHg$ , welches durch schnelles Umkristallisieren aus w. W. gereinigt wird. Aus der Mutterlauge wurde die entsprechende Menge  $K_2SO_4$  isoliert. Aus dem K-Hg-Salz wurde durch Behandeln mit  $H_2S$  das Monokaliummercaptopmethionat u. aus diesem wurden die charakterist. Tri-Tl-, -K- u. -Ba-Salze dargestellt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 988—90. 15/10. 1932. Groningen, Univ.) STOLPP.

**R. C. Menzies und Irene S. Cope**, *Die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Thallochlorid und auf Thalloäthylat*. Erhitzt man 1 Mol.  $TlCl$  mit ca. 2 Moll.  $C_2H_5 \cdot MgBr$  in Ä. 3 Stdn. unter Rückfluß, so erhält man quantitativ schwammiges Tl; läßt man bei gewöhnlicher Temp. stehen, so werden 28,1% des Tl zum Metall reduziert, 12,4% gehen in  $(C_2H_5)_2TlBr$  über.  $TlCl$  ist unl. in organ. Fl., die Rk. mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  verläuft dadurch langsam, so daß wahrscheinlich der zunächst alkylierte Anteil weiterhin durch  $C_2H_5 \cdot MgBr$  reduziert wird. Behandelt man eine äth. Lsg. von  $TlOC_2H_5$  mit 2 Moll.  $C_2H_5 \cdot MgBr$ , so werden 22—24% des angewandten Tl alkyliert, u. etwa die Hälfte reduziert; vermehrt man das  $C_2H_5 \cdot MgBr$ , so wird die Ausbeute an alkyliertem Tl nicht erhöht. Theoret. lassen sich maximal 33,3% alkylieren. — Bei den Verss. mit  $TlCl$  u.  $TlOC_2H_5$  befindet sich  $(C_2H_5)_2TlBr$  in der äth. Lsg., während es bei der Behandlung von  $TlCl_3$  mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  sofort ausfällt. — Die Rk. mit  $TlCl$  verläuft zunächst nach  $3TlCl + 3C_2H_5 \cdot MgBr \rightarrow Tl(C_2H_5)_3 + 3MgBrCl$  (analog der Umsetzung mit  $PbCl_2$  u.  $HgCl$ );  $Tl(C_2H_5)_3$ , von dessen  $C_2H_5$ -Gruppen eine sehr reaktionsfähig ist, geht bei der Aufarbeitung mit verd. Essigsäure in  $(C_2H_5)_2Tl \cdot OCOCH_3$  u. Äthan über; das Acetat wird bei der Umsetzung mit  $NaBr$  als wl. Bromid gefällt. Bei der Rk. mit  $TlOC_2H_5$  erfolgt zunächst doppelte Umsetzung zu  $TlBr$ , mit dem sich das übrige  $C_2H_5 \cdot MgBr$  wie oben umsetzt. (J. chem. Soc. London 1932. 2862—66. Dez. Bristol, Univ.) OG.

**J. S. Vhay und A. T. Williamson**, *Die Herstellung von Thalloformiat*.  $HCOOTl$  findet wegen der hohen D. seiner wss. Lsg. mannigfache Verwendung bei petrograph. Unters. Vff. beschreiben folgende prakt. Darst.: Tl wird in verd.  $H_2SO_4$  gel. u. mit einer Lsg. von Ba-Formiat (Herst. aus  $BaCO_3 + HCOOH$ ) umgesetzt. (Amer. Mineralogist 17. 560—63. Dez. 1932. Princeton Univ.) L. ENGEL.

**O. J. Magidson und I. G. Silberg**, *Zur Herstellung von Malonester*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 842—48. 1931. — C. 1932. I. 1362.) SCHÖNFELD.

**Kazimierz Smoleński und Walery Pardo**, *Über das Diacetat und Dinatrium der Polygalakturonsäure*. IX. (VIII. vgl. C. 1930. II. 1527.) Die nach früheren Angaben aus dem „Galakturonid“ durch Verseifen hergestellte Polygalakturonsäure (l. c.) hatte die  $[\alpha]_D^{20} = +279,0^\circ$ . l. in W. zu 0,10 g/100 ccm; SZ. 542 ccm n. NaOH/100 g, Galakturonidgruppen 94,1%. Die Acetylierung der Säure ist schwierig u. konnte durch Erhitzen des Kohlenhydrats mit Eg. + Acetanhydrid in Ggw. von  $H_2SO_4$  durchgeführt werden (Ausbeute 65%). Die *Diacetylverb.* ist ein weißes Pulver, zers. sich gegen 300°; l. in W. u. Lauge, wss. A. Zeigt die TOLLENS-Rk. mit Naphthoresorcin. Enthält

45,86% C, 4,76% H. EZ. 768,7. Reduziert sehr schwach FEHLINGSche Lsg.  $[\alpha]_D^{20}$  in W. oder Aceton ca. + 250°. Mol.-Gew. etwa 2105; bei  $n = 8$  ergibt sich für die Formel  $[C_6H_6O_6(CH_2CO)_2]_n$  das Mol.-Gew. 2080.  $p_H = 2,40$  für die Konz. 0,6/100 u. 2,20 für 2,4/100 W. Viscosität etwa wie beim Na-Salz der Polygalakturonsäure. Das Diacetat ist oberflächenakt. Ein höheres Acetat der Polygalakturonsäure konnte nicht erhalten werden. — Die Nitrierung der Polygalakturonsäure mit rauchender  $HNO_3$  unter Kühlung ergab das Dinitrat  $[C_6H_6O_6(NO_2)_2]_n$ ; explodiert beim Erhitzen u. zers. sich langsam bei Zimmertemp.; unl. in W., l. in Lauge. Sehr schwaches Red.-Vermögen. Oxydation mit verd.  $HNO_3$  ergibt Schleimsäure. Laßt sich zur Polygalakturonsäure verseifen (mit  $NH_4SH$ ).  $[\alpha]_D^{20}$  in Aceton + 294,8°, in  $CH_3OH$  + 276,4°, in Eg. + 278,6°. Mol.-Gew. 2062,5. (Roczniki Chem. 12. 902—12. 1932. Warschau, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

W. C. Austin und Fred L. Humoller, Die Darstellung von *l*-Arabinose und *l*-Ribose durch Oxydation von *l*-Arabinal mit Benzopersäure. Schüttelt man nach MEISENHEIMER u. JUNG (C. 1927. II. 1017) hergestelltes *l*-Arabinal in wss. Lsg. mit einer Essigesterlsg. von Benzopersäure, so werden 78% des Arabinals zu Aldopentosen oxydiert (Titration mit Jod nach GOEBEL). Es konnten 10,3% des Ausgangsmaterials an roher *l*-Arabinose u. 54% an *l*-Ribose gewonnen werden, so daß der letztere Zucker nun leichter zugänglich gemacht ist. — *l*-Arabinose, F. 159—160°,  $[\alpha]_D^{20-25} = +104,6^\circ$  (W.). — *l*-Ribose, F. 85—87° aus A.,  $[\alpha]_D^{20-25} = +23,85^\circ$  (W.). *p*-Bromphenylhydrazon, F. 171—172°. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4749—50. Dez. 1932. Chicago, Physiol.-chem. Inst. Loyala Univ.)

ERLBACH.

Karl Freudenberg und Karl Soff, Die Acetolyse der Cellulose. 20. Mitt. über Lignin und Cellulose. (19. vgl. C. 1932. I. 3169.) In der 1. Mitt. (C. 1921. I. 860) wurde unter der Voraussetzung, daß in der Cellulose die Glucosereste nach dem Prinzip der Cellobiosebindung zu einheitlichen langen Ketten gebunden seien, die Ausbeute an Cellobiose diskutiert. Wenn alle Bindungen eines einzelnen Spaltstückes gleichschnell reagieren, kann maximal eine Ausbeute von 67% Cellobiose gefunden werden, was der Vers. ergeben hat. Dabei dürfen die Konstanten des Dreierstückes, des Viererstückes usw. voneinander verschieden sein. Die experimentell festgestellte Kurve des Celluloseabbaues kann mit Hilfe dieser Vorstellung befriedigend gedeutet werden (C. 1930. II. 1545). Das kann aber auch geschehen, wenn man annimmt, daß die eine Endbindung eines Spaltstückes mit der Geschwindigkeit der Cellobiose, die anderen Bindungen des Spaltstückes mit der mittleren Geschwindigkeit der unversehrten Cellulose reagieren (C. 1930. II. 545. 1932. I. 3167). Unter diesem Gesichtspunkt wird in der vorliegenden Arbeit die Ausbeute an Octacetylcellobiose bei der Acetolyse der Cellulose geprüft. Auf polarisationsopt. Wege wird die acetylyt. Zerfallskonstante der Octacetylcellobiose festgestellt, sowie unter den gleichen Bedingungen die Geschwindigkeit des Anfangs der Acetolyse der Cellulose ermittelt. Mit der von W. KUHN (C. 1932. II. 2140) gefundenen Konstanten wird die zu erwartende Ausbeute berechnet. Als wahrscheinlichster Wert wird 70% gefunden; auch dieser Wert stimmt mit dem Vers. innerhalb der Fehlergrenzen überein. — Im SCHOLLER-TORNESCH-Verf. verläuft die Hydrolyse der Cellulose scheinbar entsprechend einer monomolekularen Rk. (LUERS, C. 1932. II. 1718), u. zwar unter techn. Bedingungen mit einer Halbwertszeit von 2 oder mehr Stdn. Die Vf. berechnen aus ihren Messungen u. denen von E. A. MOELWYN-HUGHES (C. 1928. II. 1076. 1929. I. 2874. 1930. I. 817), daß die Halbwertszeit der Cellulosehydrolyse unter den Bedingungen von SCHOLLER-TORNESCH zwischen 1 u. 5 Min. liegen muß. Sie deuten diesen Vorgang damit, daß der monomolekulare Verlauf durch einen langsam sich vollziehenden Auflösungs Vorgang von der Oberfläche der Fibrillen her vorgetauscht wird, dem in sehr schnellem u. daher nicht wahrnehmbarem Ablauf die eigentliche Hydrolyse nachfolgt. — Beachtenswert ist die Tatsache, daß bei der Acetolyse das Polysaccharid rascher aufgespalten wird als das Disaccharid, während in 50%ig. Schwefelsäure das Umgekehrte der Fall ist. Hieraus u. aus früheren Messungen an Polypeptiden (C. 1932. II. 1116) wird geschlossen, daß die Cellulose bei der Acetolyse mehr aus der Mitte heraus, in 50%ig. Schwefelsäure mehr vom Rande her abgebaut wird. Die Tatsache, daß Acetobrommaltose, sowie Maltose selbst gegen Acetylbromid resistenter sind als Acetylstärke oder Stärke, ist danach verständlich. Die Annahme, daß in der Stärke neben  $\alpha$ -Bindungen auch  $\beta$ -Verknüpfungen vorkommen (VAN KLINKENBERG, C. 1932. II. 3568), wird abgelehnt, insbesondere wegen des opt. Verh. der Methylstärke (C. 1932. I. 3167). Entweder findet bei gewissen Fermenten bei dem Aufbruch der Stärkeketten WALDENsche Umkehr statt, oder der Aufbruch

vollzieht sich unter Bldg. eines anhydr. Endes, das dann zu  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Zucker aufgespalten werden kann. Die so zu deutenden SCHARDINGERSCHEN Amylasen u. das Auftreten von Lävoglucosan bei der alkal. Spaltung mancher Glucoside steht damit im Einklang. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 19—27. 4/1. 1933. Heidelberg, Univ.) LEMBERG.

**Karl Freudenberg** und **Willy Nagai**, *Die Synthese der Cellobiose*. XXIII. Mitt. über *Acetonzucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate*. (XXII. vgl. C. 1930. II. 2769.) Zu dem Ref. über die vorläufige Mitt. (C. 1932. II. 2633) ist nachzutragen: Die Geschwindigkeit der Aufspaltung von Lävoglucosan ist in verd. Säure von derselben Größenordnung, wie die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Cellobiose u. Maltose, in 50%ig. Schwefelsäure jedoch 11-mal schneller als die der Cellobiose, noch größer ist der Unterschied der Aufspaltung im Acetolysengemisch (vgl. die voranstehende Mitt.). — Lävoglucosan wird in reinem Dioxan mit Acetobromglucose in Ggw. von Silbercarbonat umgesetzt. Die halogenfreie Rk.-Masse wird in 50%ig.  $H_2SO_4$  eingetragen, u. darin 20 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach der Entfernung der Schwefelsäure u. des W. wird das Rk.-Prod. in Acetolysengemisch eingetragen. Nach 7—10 Tagen scheidet sich Octacetylcellobiose in einer Ausbeute von wenigen % ab. — Durch diese Synthese u. die inzwischen von IRVINE u. RUTHERFORD vollzogene Synthese der 2,3,6-Trimethylglucose (C. 1932. II. 3079) ist die früher von den Vff. beschriebene Synthese des krystallisierten Dekamethylmethylcellotriosids (C. 1932. I. 3169) von Naturstoffen unabhängig geworden. Entgegen HESS u. ULLMANN (C. 1932. II. 3081) halten die Vff. an der von ihnen aufgestellten u. durch die Synthese bewiesenen Konst.-Formel der krystallisierten methylierten Cellotriose fest. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 27—29. 4/1. 1933. Heidelberg, Univ.) LEMBERG.

**W. N. Haworth**, **E. L. Hirst** und **O. Ant-Wuorinen**, *Polysaccharide*. XII. *Acetolysenprodukte von Cellulose*. (XI. vgl. C. 1932. II. 3223.) Das von HESZ u. FRIESE (C. 1926. II. 2892) durch milde Acetylierung von Cellulose erhaltene „*Cellobiosanacetat*“ ist in Wahrheit kein einheitliches Prod. u. hat ein höheres Mol.-Gew. Es liefert bei der Acetolyse *Cellodextrinacetate* verschiedener F.F., Drehungen u. Mol.-Geww. (640—1600). Auch die Methylierung des Cellobiosans zeigte, daß die Mol.-Größe um 2000 herum liegen muß. — Bei stärkerer Acetylierung von Cellulose erhält man „*Procelulose*“ (vgl. BERTRAND u. BENOIST, C. 1923. III. 1604), die durch die Ergebnisse der Methylierung als ein *Trisaccharid* aus 3 Moll. Glucopyranose aufgeklärt wird, obgleich das Acetat — wie übrigens auch *Raffinoseacetat* — in Campher das Mol.-Gew. eines Disaccharides zeigt. Die „*Celloisobiose*“ von OST (vgl. C. 1920. I. 856) ist ein Gemisch von Cellobiose u. Procellose.

Versuche. „*Cellobiosanacetat*“ nach HESZ u. FRIESE dargestellt, hatte F. 268 bis 270°,  $[\alpha]_D^{20} = -14,5^{\circ}$  (Chlf.), ließ sich aber durch Verdunstenlassen einer Chlf.- $CH_3OH$ -Lsg. noch zerlegen. Mol.-Gew. in Campher  $> 3000$ . — *Methylcellobiosan*. Amorphes weißes Pulver, F. 213—215°,  $[\alpha]_D^{20} = -7,2^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 1,6$ ). Mol.-Gew. in Campher 1600—2100. — *Acetolyse von Cellobiosan*. Cellobiosanacetat wird kurze Zeit mit Acetanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$  auf 105° erhitzt, dann in W. gegossen. Fraktionierte Krystallisation aus A. ergab 4 Prodd. mit F.F. von 172 bis 185°,  $[\alpha]_D^{22} = +8^{\circ}$  bis  $+28^{\circ}$  (Chlf.), Mol.-Geww. 640—1300 (nach Rast). Mildere Acetolyse in Eg.-Lsg. lieferte eine Substanz vom F. 164—165°,  $[\alpha]_D = -8,6^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 2,7$ ), Mol.-Gew. 1600. — *Procellose*. Nach den Angaben von BERTRAND u. BENOIST. Ausbeute 1,6% der angewandten Cellulose. Hygroskop. weißes Pulver. *Triacetat*, weißes Pulver aus wss. A., F. 120°,  $[\alpha]_D^{19} = +5,0^{\circ}$  (Bzl.,  $c = 3,8$ ), Mol.-Gew. 690 (in Campher). — *Methylprocellose*. Durch Behandeln des Acetats in Aceton mit Dimethylsulfat u. NaOH u. Nachmethylieren mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$ . Sirup Kp.<sub>0,03</sub> ca. 300° (Badtemp.),  $[\alpha]_D^{17} = +27^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 0,9$ ). Bei der Hydrolyse mit 5%ig. HCl, die in 2 Stdn. bei 95—100° beendet ist, wird *Tetramethylglucopyranose*, F. 85—87°, u. *2,3,6-Trimethylglucopyranose*, F. 106 bis 108°, erhalten. (J. chem. Soc. London 1932. 2368—71. Sept.) ERLBACH.

**W. N. Haworth** und **Hans Machemer**, *Polysaccharide*. XIII. *Die Kettenlänge von methylierten Cellodextrinen*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Vff. zerlegen milde acetylierte Cellulose durch häufig wiederholtes fraktioniertes Fällen aus verschiedenen Lösungsmm. in fünf Hauptfraktionen, die sich in ihren physikal. Eigg. unterscheiden u. anscheinend einheitlich sind. Die Kettenlänge wird mittels der „Jodzähl“-Methode ungefähr zu 12—21 *Glucoseresten* in den einzelnen Prodd. bestimmt. — Die Acetate werden dann in die Methylderiv. übergeführt, die weiter fraktioniert werden. Nach Hydrolyse ergibt die Best. des Geh. an *Tetramethylglucose* die Kettenlänge der ursprünglichen Cellodextrine. Die Hauptfraktionen enthalten 20—25 *Glucosebausteine*, daneben sind auch

solche mit 11—14 *Glucoseresten* vorhanden. Das Mol.-Gew. ist also in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher 3000—4000.

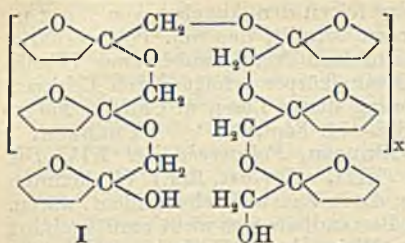
**Versuche.** Acetylierung u. Fraktionierung folgen den Angaben von HESZ u. FRIESE. Die zuerst erhaltenen Fraktionen wurden verseift, das unl. Polysaccharid reacetyliert u. weiter fraktioniert. Die Eigg. der einzelnen Prodd. sind in einer Tabelle zusammengestellt. — Die Umwandlung in die Methylkörper erfolgt durch Erhitzen mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. NaOH in Aceton. Fraktionierung durch Lösen in Chlf. u. Fällen mit Ä. Tabelle. (J. chem. Soc. London 1932. 2372—74. Sept.) ERLBACH.

**E. L. Hirst, M. M. T. Plant und M. D. Wilkinson, Polysaccharide. XIV. Die Molekularstruktur von Amylose und Amylopektin.** (XIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. konnten Präparate von *Amylose* u. *Amylopektin* darstellen, die in Zus. u. Drehung ident. waren. Auf den P-Geh. kann der Unterschied der beiden Bestandteile also nicht zurückgeführt werden. Die Mol.-Größe wurde in der üblichen Weise durch Hydrolyse der völlig methylierten Derivv. u. Best. des Geh. an Tetramethylglucose ermittelt. Sie wird für beide gleich zu etwa 24 Glucosemoll. (Mol.-Gew. ca. 5000) gefunden. Diese nahen Beziehungen lassen Übergänge zwischen *Amylose* u. *Amylopektin* vermuten. Tatsächlich verliert auch *Amylose* langsam ihre *Löslichkeit* schon beim Aufbewahren, u. von *Amylopektin* konnte eine Reihe von Acetyl- u. Methylderivv. gewonnen werden, die in Löslichkeit u. Viscosität der Lsgg. verschieden waren. Die leichter l. Acetate liefern bei der Verseifung amyloseähnliche Prodd. Die nahe Verwandtschaft der Stärkebestandteile macht es erklärlich, daß Stärke in gewissen Fällen ganz als *Amylose* reagiert. — Die Struktur der Stärke erscheint festgelegt durch die Isolierung von *Tetra-* u. *Trimethylglucose*, bis auf die Unsicherheit bzgl. der einen endständigen Gruppe. Da die verwendeten Prodd. FEHLINGSche Lsg. nicht reduzieren u. gegen Alkali u. Jod stabil sind, kann eine evtl. vorhandene reduzierende Gruppe nicht ihre n. Rk.-Fähigkeit zeigen. — Die Fähigkeit von Polysacchariden, sich ineinander umzuwandeln, scheint von der Kettenlänge abhängig zu sein. Glykogen, das sonst der Stärke weitgehend analog gebaut ist, zeigt die Eigentümlichkeit nicht. — Zur Erklärung der Unterschiede zwischen *Amylose* u. *Amylopektin* nehmen Vff. an, daß im *Amylopektin* die lockeren Makromoleküle — das Vorliegen  $\alpha$ -glucosid. Bindungen verhindert die Ausblgd. von Fadenmolekeln — sich hydratisieren unter Ausblgd. von Micellen, während bei der *Amylose* die Hydratation schwerer eintritt.

**Versuche.** Trennung von *Amylose* u. *Amylopektin* nach LING u. NANJI (C. 1924. II. 313). Die Präparate enthielten lufttrocken 10% W. u. 0,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +151^\circ$  (5%ig. NaOH,  $c = 0,6-0,9$ ). Stärke, *Amylose* u. *Amylopektin* verhielten sich vollkommen gleich gegen Diastase. — *Amyloseacetat*. *Amylose* wird mit Acetanhydrid in Eg.-Lsg. in Ggw. von Cl u.  $\text{SO}_2$  bei 55° oder in Pyridinlsg. bei 60° behandelt. Weißes Pulver, l. in Chlf. u. Aceton, unl. in W., A., Ä. Zers.-Punkt 173°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +170^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,7$ ). — *Amylopektinacetat*. Je nach der Erhitzungsdauer werden Prodd. verschiedener Viscosität erhalten, die u. U. gar nicht von *Amyloseacetat* zu unterscheiden sind. Ein Präparat, das viscose Lsgg. lieferte, hatte  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +170^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,74$ ). Nach Abspaltung der Acetylgruppen zeigten die Polysaccharide teilweise völlige Löslichkeit in W. — *Methylierte Amylose*. Aus dem *Amyloseacetat* nach früher beschriebenen Methoden mit geringen Änderungen, um Abbauprodd. zu vermeiden. Weißes Pulver, F. 143°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +207^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,4$ ), Mol.-Gew. 3—4000. Die Hydrolyse wurde mit konz. HCl bei 0° vorgenommen. Nach 36 Stdn. wird neutralisiert u. die Lsg. nach den bekannten Verff. aufgearbeitet. Es werden etwa 5% *Tetramethylglucopyranose* u. 80% der Theorie an *Trimethylglucose* erhalten. — *Methylierung des Amylopektins*. Bei den schwerst l. Acetate war es unmöglich, den OCH<sub>3</sub>-Geh. über 30—32% zu steigern. Die Prodd. waren noch unl. in Chlf. Die leichter l. Acetate gaben Methylderivv. mit der gleichen Drehung wie Methylamylose, die aber schwerer l. waren u. eine größere Viscosität in Lsg. zeigten. F. 160°. Ein solches Präparat ließ sich durch fraktionierte Fällung der Chlf.-Lsg. mit verschiedenen Lösungsm. in mehrere Fraktionen zerlegen, deren leichtest l. (u. am wenigsten viscose) von Methylamylose nicht zu unterscheiden war. Alle Fraktionen zeigten aber bei der Hydrolyse mit konz. HCl die gleichen Ausbeuten an *Tetramethyl-* u. *Trimethylglucose*, 5 bzw. 85—90%. (J. chem. Soc. London 1932. 2375—83. Sept.) ERLBACH.

**W. N. Haworth, E. L. Hirst und E. G. V. Percival, Polysaccharide. XV. Die Molekularstruktur von Inulin.** (XIV. vgl. vorst. Ref.) Das Verf. der Vff., die Kettenlänge von Polysacchariden durch Hydrolyse der völlig methylierten Derivv. zu bestimmen, ist auch auf *Inulin* übertragbar. Die Isolierung von 1,3,4,6-*Tetramethylfructose*

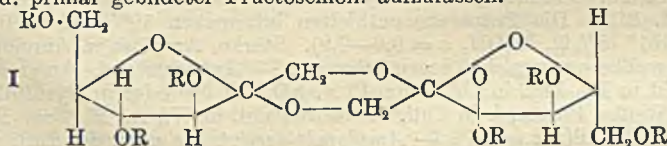
neben 3,4,6-Trimethylfructose zeigt, daß das Inulin aus einer langen Kette von Fructofuranosemoll. etwa nach Schema I aufgebaut ist. Aus dem Geh. an Tetramethylfructose (3,7%) läßt sich die Länge der Kette zu mindestens 30 Fructosebausteinen berechnen, das Mol.-Gew. ist dann rund 5000. — Irgendwelche Anzeichen für eine Zerlegbarkeit des methylierten Inulins in Fraktionen konnten nicht gefunden werden. Das Inulin scheint also einheitlich zu sein.



Versuche. *Inulinacetat*. Durch Acetylierung von Inulin mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 80°. Weißes Pulver von  $[\alpha]_D^{20} = -33^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,4$ ). — *Methylinulin*. Aus dem vorigen nach dem bekanntesten Verf.  $[\alpha]_D^{20} = -54^\circ$  (Chlf.,  $c = 1$ ), F. 140°. Fraktionierte Fällung aus Acetonlsg. mit W. oder PAe. gab keine Aufteilung. — *Hydrolyse von Methylinulin*. Sie erfolgt mit 1,6% Oxalsäure in 75%ig. CH<sub>3</sub>OH, um die Bldg. von *Oxymethylfurfural* möglichst hintanzuhalten. Nach 18 Stdn. neutralisieren u. eindampfen. Der Sirup wird getrocknet, mit methylalkoh. HCl behandelt, mit Chlf. extrahiert u. schließlich im Hochvakuum fraktioniert. Es werden 3,7% *Tetramethylfructose* in Form des Methylglykosides vom Kp.<sub>0,05</sub> 84—87° isoliert,  $[\alpha]_{5780}^{17} = +59^\circ$ ,  $n_D^{17} = 1,4465$ . Der freie Zucker hatte  $[\alpha]_{5780}^{17} = +33^\circ$  (W.,  $c = 1$ ). Außerdem war *Trimethylmethylfructofuranosid*, Kp.<sub>0,025</sub> 90—94°,  $n_D^{17} = 1,4555$ , vorhanden u. ein *Hexamethylfructofuranosid* C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub>, das unter 0,03 mm bei 190—210° sd.  $n_D^{10} = 1,4704$ ,  $[\alpha]_{5780}^{18} = +42^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,1$ ),  $+56^\circ$  (W.,  $c = 1,99$ ). Es gab bei der Hydrolyse 3,4,6-Trimethylfructofuranose. — Aus einem synthet. Gemisch von 95% Tri- u. 5% Tetramethylmethylfructosid konnten 95% des letzteren zurückgewonnen werden. (J. chem. Soc. London 1932. 2384—88. Sept.)

ERLBACH.

E. W. Bodycote, W. N. Haworth und C. S. Woolvin, *Polysaccharide*. XVI. Die Molekularstruktur von Inulin und dem daraus entstehenden *Difructofuranoseanhydrid*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Die von IRVINE u. STEVENSON (C. 1930. II. 905) durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Inulinacetat erhaltene krystallisierte Verb. vom F. 123° war noch nicht reines *Hexaacetyldifructofuranose-1,2-anhydrid* von der Formel I. Es ist als ein Stabilisierungsprod. primär gebildeter Fructosemoll. aufzufassen.



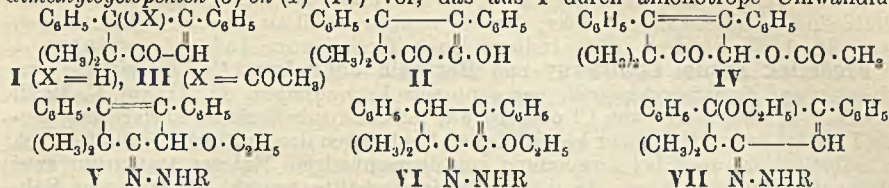
Versuche. Nach den Angaben von IRVINE hergestelltes *Hexaacetyldifructofuranoseanhydrid* schm. rein (aus A.) bei 128°, bzw. beim zweiten Schmelzen bei 137°. Die zweite Form hat nach dem Umkrystallisieren aus A. wieder den F. 128°.  $[\alpha]_D^{16} = +0,65^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,5$ ). In dem bei 123° schm. Rohprod. wurden röntgenograph. zwei Substanzen nachgewiesen. — *Difructofuranoseanhydrid*. Aus dem vorigen durch Verseifen mit Dimethylamin oder Ba(OH)<sub>2</sub>. F. 163—164° aus A.,  $[\alpha]_D = +27^\circ$  (W.). (J. chem. Soc. London 1932. 2389—91. Sept. Edgbaston, Birmingham, Univ.) ERLB.

N. A. Puschin und J. J. Rikovski, *Verbindungen des Harnstoffs und Urethans mit Säuren und Phenolen*. Unters. des Zustandsdiagramms von Harnstoff u. Urethan mit Essigsäure, Mono- u. Dichloressigsäure, Brenzcatechin u. 1,2,4-Dinitrophenol. — Mit Harnstoff wurde die Existenz folgender Verbb. festgestellt:  $CO(NH_2)_2 \cdot 2CH_3 \cdot CO_2H$ , F. 41°, hygroskop. —  $CO(NH_2)_2 \cdot 2CH_2Cl \cdot CO_2H$ , F. 37°. —  $CO(NH_2)_2 \cdot CHCl_2 \cdot CO_2H$ , F. 47,5°. —  $CO(NH_2)_2 \cdot o-C_6H_4(OH)_2$ , F. 72,5°. — Mit 1,2,4-Dinitrophenol bildet Harnstoff keine Doppelverb. Ferner wurde in den Zustandsdiagrammen die Existenz der unstabilen Verbb.  $CO(NH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot ClCO_2H$  u.  $CO(NH_2)_2 \cdot 2CHCl_2 \cdot CO_2H$  nachgewiesen. — Urethan gibt keine Verb. mit Essigsäure, mit Mono-, Di- u. Trichloressigsäure bildet es äquimolekulare Verbb. Die Stabilität dieser Verbb. nimmt zu mit der Anzahl der Cl-Atome im Mol. der Säure. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 3. 65—74. 1932.) SCHÖN.

H. Burton und C. W. Shoppee, *Anionotrope und prototrope Umwandlungen bei 4-Oxycyclopentenonen*. Vff. untersuchten die von GRAY (J. chem. Soc. London 95. [1909]. 2131. 2138) beschriebene Umwandlung von 4-Oxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopenten-(2)-on-(I) ( $\beta, \beta$ -Dimethylanhydroacetonbenzil, I) in das Isomere II. Durch

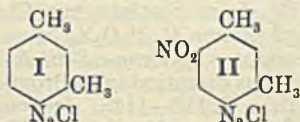


Acetylieren von I mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$  erhält man ein Acetat (F. 137°), das GRAY als III formuliert hat. Nach Ansicht der Vff. liegt aber 2-Acetoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopenten-(3)-on-(I) (IV) vor, das aus I durch anionotrope Umwandlung



hervorgeht. Bei der Hydrolyse von IV mit alkoh. KOH entsteht durch prototrope Umwandlung 2-Oxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopenten-(2)-on-(I) (II). Diese Auffassung konnte durch Darst. von 3 isomeren 2,4-Dinitrophenylhydrazonen V, VI u. VII bestätigt werden. 2-Äthoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopenten-(3)-on-(I)-2,4-dinitrophenylhydrazon (V), aus IV u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkoh.  $H_2SO_4$ . Orange Blättchen, F. 182° (Zers.). 2-Äthoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopenten-(2)-on-(I)-2,4-dinitrophenylhydrazon (VI), aus dem Äthyläther von II u. dem Hydrazin, scharlachrote Nadeln, F. 205°. 4-Äthoxy-3,4-diphenyl-5,5-dimethylcyclopenten-(2)-on-(I)-2,4-dinitrophenylhydrazon (VII), aus dem Äthyläther von I. Orange Nadeln, F. 204° (Zers.). — Die von ALLEN u. SPANNAGEL (C. 1933. I. 1122) bei einer Unters. ähnlicher Rkk. gezogenen Schlüsse sind nur teilweise richtig. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. 981. 25/11. 1932. Leeds, Univ.) OSTERTAG.

Charles C. Snow, Die Beständigkeit der Diazochloride. Vf. untersuchte den Einfluß von Temp., Konz. u. verschiedenen Substituenten auf die Beständigkeit von Diazochloriden, sowie die Beeinflussung durch andere Säurereste. Um die Zers. quantitativ verfolgen zu können, wurde die Stickstofftw. gemessen, wobei von sämtlichen untersuchten Verbb. äquivalente Mengen genommen wurden, so daß in allen Fällen bei völliger Zers. dieselbe Gesamtstickstoffmenge entwickelt werden mußte. Die Beobachtungen wurden an Lsgg. in  $CO_2$ -Atmosphäre ausgeführt. Vf. teilt die Diazochloride in drei Gruppen ein, in welchen die Zersetzlichkeit bei Zimmertemp. (22°) a) kaum bemerklich, b) von mittlerer Stärke, c) innerhalb weniger Stdn. fast völlig beendet ist. Fast alle in p-Stellung einfach substituierten Diazochloride gehören zu a), die in m- oder o-Stellung einfach substituierten je nach Art des Substituenten zu a) oder c). Bei zweifach diazotiertem *p*-Phenylendiamin ist die Zers. zunächst sehr stark, verläuft aber, wenn eine Diazogruppe völlig zers. ist, sehr langsam weiter. Die Diazochloridgruppe dirigiert stärker in m-Stellung als  $COOH \cdot SO_3H$ - u.  $NO_2$ -Gruppen. Der Einfluß des gleichen Substituenten in o-, m- oder p-Stellung ist bei der  $NO_2$ -Gruppe ziemlich dieselbe, bei der Carboxy-, Methyl-, Methoxygruppe sehr voneinander abweichend. Bei Ggw. mehrerer Substituenten ist die Wrkg. entweder additiv, z. B. bei diazotiertem *m*-4-Xylidin (I), dessen Zersetzlichkeit

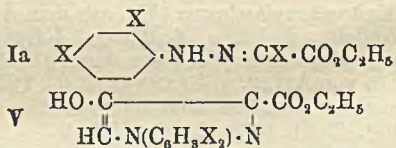
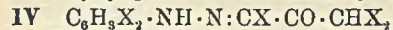
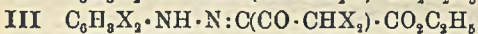
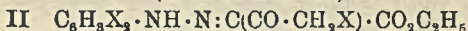
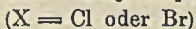
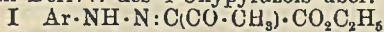


zwischen der des o- u. p-Toluidinderiv. liegt, oder der Einfluß einer Gruppe überwiegt den der anderen, z. B. bei diazotiertem *m*-4-Nitroxylidin (II), dessen Zersetzlichkeit fast die gleiche wie die des m-Nitrophenylderiv. ist.

Die Beständigkeit der Diazochloride bei Zimmertemp. entspricht nur bedingt der bei höheren Temp.; elektropositive Substituenten ergeben eine größere Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhungen als elektronegative. — Die Diazotierung verläuft bei Anwendung höherer Temp. wesentlich schneller, z. B. bei Aminoazobenzol 115 Min. in der Kälte u. 11 Min. bei 75°. Diazotierungen, die bei niedriger Temp. nur schwer verlaufen, konnten erfolgreich bei erhöhten Temp. durchgeführt werden. — Der Einfluß der Konz. auf die Beständigkeit wurde an ca. 0,025-, 0,05- u. 0,5-m. Lsgg. untersucht. Die 0,025- u. 0,05-m. Lsgg. unterliegen in allen Fällen den Gesetzen monomolekularer Rkk., die 0,5-m. zeigen häufig eine bemerkenswerte Veränderung gegen das n. Verh. Durch die erhöhte Konz. ist ihre Beständigkeit oft größer als erwartet. Das in Tabellen ausführlich geschilderte unterschiedliche Verh. ist wohl bei mehreren auf die Abscheidung einer festen Phase zurückzuführen. So gibt das sehr beständige Diazochlorid von Sulfanilsäure einen weißen Nd. (Diazoniumsalz) u. das wenig beständige Diazochlorid von *p*-Jodanilin einen dunkelroten Nd. (syn-Diazochlorid). Die Diazochloride von *o*-Anisidin u. Anthranilsäure sind sehr beständig, scheiden aber

keinen Nd. ab. Vf. führt dies auf einen Zwischenzustand zurück, der zwischen Diazoniumsalz u. syn-Diazochlorid, aber näher zum Diazoniumsalz liegt. — Durch Ändern des Säurerestes konnte die Beständigkeit der Diazoverbb. ebenfalls beeinflusst werden. Sulfate sind im allgemeinen stabiler, Acetate weniger stabil als Chloride. (Ind. Engng. Chem. 24. 1420—23. Dez. 1932. Indiana Univ. Bloomington, Ind.) STOLPP.

**Frederick Daniel Chattaway und Reginald Jack Lye, Die Einwirkung von Halogenen auf Arylazoacetessigester und verwandte Verbindungen.** II. (I. vgl. C. 1932. II. 3385.) Bei der Einw. von Cl oder Br auf teilweise substituierte Arylazoacetessigester I erfolgt außer den früher beschriebenen Spaltungen der Acetessigesterhälfte auch Kernsubstitution; auch bei Anwendung von überschüssigem Halogen treten nur zwei Halogenatome in den Kern. In der Acetessigesterhälfte bewirkt Br entweder Substitution oder Verdrängung des  $\text{COCH}_3$ , zuletzt auch des  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , u. liefert die Verb. Ia, II, III u. IV. Cl liefert nur die Stufen I u. II; die zur Bldg. von III u. IV nötige stärkere Einw. bewirkt Zers. Benzolazoacetessigester wird in ähnlicher Weise substituiert u. gespalten, liefert aber meist Gemische verschiedener Prodd. — Die Verb. II u. III spalten bei Einw. von K-Acetat in A. Halogenwasserstoff ab u. gehen in Deriv. des 4-Oxypyrazols über.

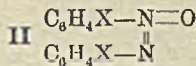
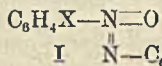


Versuche. Bromierungen erfolgten in Eg., meist in Ggw. von Na-Acetat. Wo nichts anderes angegeben ist, bilden die Verb. Prismen aus A.  $\alpha$ -Bromglyoxylsäureäthylester-p-bromphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ , aus Benzolazo- oder p-Brombenzolazoacetessigester u. 2 bzw. 1 Mol. Br. F. 149—150°. Gibt mit alkoh.  $\text{NH}_3$   $\alpha$ -Aminoglyoxylsäureäthylester-p-bromphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ , F. 154—155°, wird am Licht grün. —  $\alpha$ -Bromglyoxylsäureäthylester-2,4-dibromphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$  (Ia, X = Br), aus Benzolazoacetessigester oder  $\alpha$ -Bromglyoxylsäureester-p-bromphenylhydrazon u. 3 bzw. 1 Mol. Br. F. 120°. Mit  $\text{NH}_3$   $\alpha$ -Aminoglyoxylsäureäthylester-2,4-dibromphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2$ , F. 108—109°. —  $\alpha$ -Bromglyoxylsäureäthylester-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ , aus 2,4-Dichlorbenzolazoacetessigester u. 1 Mol. Br. F. 117°, wird am Licht gelb. —  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureäthylester-p-chlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus p-Chlorbenzolazoacetessigester u. 1 Mol. N-Chlor-p-toluolsulfamid in Eg. F. 146—147°. Analog  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureäthylester-p-bromphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$ , F. 163°. —  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureäthylester-2,4-dichlorphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ , aus 2,4-Dichlorbenzolazoacetessigester in Eg. beim Sättigen mit Cl. F. 98°. Analog  $\alpha$ -Chlorglyoxylsäureäthylester-2,4-dibromphenylhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}_2$ , Nadeln aus A., F. 108°. — p-Brombenzolazo- $\gamma$ -bromacetessigester ( $\gamma$ -Brom- $\alpha,\beta$ -diketobuttersäureäthylester- $\alpha$ -p-bromphenylhydrazon),  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus diazotiertem p-Bromanilin u.  $\gamma$ -Bromacetessigester. Gelbliche Prismen aus Bzl., F. 113—114°. Analog wurden erhalten: Benzolazo- $\gamma$ -bromacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ , goldgelb, F. 81°. 2,4-Dibrombenzolazo- $\gamma$ -bromacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_3$  (auch aus 2,4-Dibrombenzolazoacetessigester u. 1 Mol. Br in Eg.), goldgelbe Prismen aus Bzl., F. 144—145°. Benzolazo- $\gamma$ -chloracetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ , goldgelb, F. 92°. p-Chlorbenzolazo- $\gamma$ -chloracetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ , gelb, F. 102—103°. 2,4-Dichlorbenzolazo- $\gamma$ -chloracetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$  (auch aus dem Acetessigester u. Cl in Chlf.), gelblich, F. 105°. — Benzolazoacetessigester gibt mit 3 Moll. Br in Eg. ohne Na-Acetat in der Kälte p-Brombenzolazo- $\gamma,\gamma$ -dibromacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_3$  (hellgelb, F. 135—136°), bei 60—70° p-Brombenzolazo- $\gamma,\gamma$ -dibromacetessigsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_3$  (goldgelb, F. 205° [Zers.]), die bei der Red. mit Sn + HCl p-Bromanilin liefern. — 2,4-Dichlorbenzolazo- $\gamma$ -bromacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ , aus 2,4-Dichlorbenzolazoacetessigester u. Br in Eg., gelbliche Prismen aus Bzl., F. 113°. — 2,4-Dibrombenzolazo- $\gamma,\gamma$ -dibromacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_4$ , aus 2,4-Dibrombenzolazoacetessigester u. 2 Moll. Br in Eg. bei 100°. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 153—154°. Analog 2,4-Dichlorbenzolazo- $\gamma,\gamma$ -dibromacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 128°. —  $\alpha,\gamma,\gamma$ -Tribrommethylglyoxal-2,4-dibromphenylhydrazon,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br}_5$  (IV, X = Br), durch Einw. von überschüssigem Br in Eg. bei 100° auf Benzolazoacetessigester u. dessen niedrige Bromierungsstufen u. auf die folgende Verb. Tiefgelbe Nadeln aus Eg., F. 140—141°. Gibt mit Sn + HCl 2,4-Dibromanilin. — Methylglyoxal- $\alpha$ -2,4-dibromphenylhydrazon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$ , aus diazo-

tiertem 2,4-Dibromanilin u. Acetessigester + Na-Acetat in W. bei 0°. Schwach gelblich, F. 165°. — Die folgenden Verbb. V wurden aus den entsprechenden Arylazo- $\gamma$ -halogenacetessigestern mit K-Acetat in sd. A. erhalten. 4-Oxy-1-[2,4-dibromphenyl]-pyrazol-3-carbonsäureäthylester,  $C_{12}H_{10}O_3N_2Br_2$ , aus 2,4-Dibrombenzolo- $\gamma$ -bromacetessigester, Nadeln aus A., F. 160°. Acetylverb.,  $C_{14}H_{12}O_4N_2Br_2$ , F. 103—104°. Benzoylverb.,  $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ , F. 137°. 5-Bromderiv.  $C_{12}H_9O_3N_2Br_3$ , mit Br in sd. Eg., F. 189°. Acetylverb.  $C_{14}H_{11}O_4N_2Br_3$ , F. 91—92°. — 4-Oxy-1-phenylpyrazol-3-carbonsäureäthylester,  $C_{12}H_{12}O_3N_2$ , aus Benzolazo- $\gamma$ -brom- u. - $\gamma$ -chloracetessigester, F. 85°; vgl. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 313 [1900]. 1; die von FAVREL (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156. [1913]. 1912) unter diesem Namen beschriebene Verb. (F. 258—260°) ist etwas anderes gewesen. — 4-Oxy-1- $\gamma$ -bromphenylpyrazol-3-carbonsäureäthylester,  $C_{12}H_{11}O_3N_2Br$ , F. 136 bis 137°. 5-Bromderiv.  $C_{12}H_{10}O_3N_2Br_2$ , F. 103°; Acetylverb.  $C_{14}H_{12}O_4N_2Br_2$ , Blättchen aus A., F. 134°. — 4-Oxy-1- $\gamma$ -chlorphenylpyrazol-3-carbonsäureäthylester,  $C_{12}H_{11}O_3N_2Cl$ , F. 137—138°. — 4-Oxy-1-[2,4-dichlorphenyl]-pyrazol-3-carbonsäureäthylester,  $C_{12}H_9O_3N_2Cl_2$ , aus 2,4-Dichlorbenzolo- $\gamma$ -chlor- u. - $\gamma$ -bromacetessigester, F. 154—155°. Acetylverb.  $C_{14}H_{12}O_4N_2Cl_2$ , Nadeln aus A., F. 85°. 5-Chlorderiv.  $C_{12}H_9O_3N_2Cl_3$ , F. 161°. 5-Bromderiv.  $C_{12}H_9O_3N_2Cl_2Br$ , F. 176—177°. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 137. 489—503. 1/9. 1932.)

OSTERTAG.

**K. v. Auwers, Spektrochemie und Konfiguration von Azoxybenzolen und Stilbenen.** (Vgl. AUWERS u. HEIMKE, C. 1928. I. 3035.) Die von MÜLLER (C. 1932. I. 2023; II. 525) in 2 Formen erhaltenen Azoxybenzole, die er als *cis*- u. *trans*-Deriv. auffaßte, werden spektrochem. untersucht. — Die Isomerenpaare, die alle unter 100° schm., wurden nicht im Schmelzfluß untersucht, da zu befürchten war, daß sich die labilen Formen bei den höheren Temp. in die stabilen Isomeren umlagern würden, sondern in Chinolin. In folgender Zusammenstellung (Tab. I) bezeichnen die Werte nacheinander: F. in °; D.<sup>20</sup>; n.<sub>D</sub><sup>20</sup>; E<sub>D</sub> $\alpha$ ; E<sub>D</sub> $\beta$ ; E( $\Sigma\beta - \Sigma\alpha$ ) in %; die DD. u. Brechungsindizes sind nach der Mischungsregel berechnet: 1. Azoxybenzol, 36; 1,159; 1,652; +2,05; +2,31; +155. — 2. Isoazoxybenzol, 86; 1,166; 1,633; +1,02; +1,11; +69. — 3. o-Azoxytoluol, 59—60; 1,120; 1,607; 0,94; +1,07; +80. — 4. Iso-o-azoxytoluol, 81—82; 1,134; 1,612; +0,68; +0,70; +65. — 5. m-Azoxytoluol, 37—39; 1,116; 1,631; +2,00; +2,31; +172. — 6. Iso-m-azoxytoluol, 88—89; 1,117; 1,606; +0,91; +1,02; —. — 7. p-Azoxytoluol, 70—71; 1,113; 1,644; +2,64; +3,02; +218. — 8. Iso-p-azoxytoluol, 83—85; 1,128; 1,617; +1,10; +1,20; —. — 9. o-Azoxyanisol, 81 (91); 1,220; 1,625; +1,20; +1,33; +98. — 10. Iso-o-azoxyanisol, 97—98; 1,219; 1,608; +0,55; +0,68; +66. — 11. o-Dichlorazoxybenzol, 55—56; 1,314; 1,624; +0,46; +0,53; +78. 12. Iso-o-dichlorazoxybenzol, 93; 1,323; 1,626; +0,23; +0,31; +52. — Die spektrochem. Zahlen der Tab. I zeigen, daß innerhalb einer Körpergruppe die spezif. Exaltationen sehr stark schwanken können. — Der Schluß von MÜLLER (l. c.), daß beide Arten von Azoxyverb. die gleiche Struktur besitzen u. sich nur räumlich voneinander unterscheiden, besteht zu Recht. Die Exaltationen im Brechungsvermögen sind bei den Isoverb. durchschnittlich halb so groß, wie bei den Isomeren; im Zerstreuungsvermögen schwankt das Verhältnis, doch sind auch hier die Überschüsse bei den Iso-deriv. geringer. Nach allgemeinen Erfahrungen deutet dies darauf hin, daß sich in



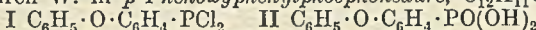
den Isoazoxybenzolen die Benzolkerne in Nachbarstellung befinden. Man kann also die n. Formen als anti- (I), die iso als

syn-Azoxybenzole (II) bezeichnen. — Die beiden Reihen von Isomeren unterscheiden sich danach in ihrem Bau so wie die beiden Stilbene; dementsprechend sind auch die opt. Verhältnisse bei diesen KW-stoffen ganz ähnlich. — Mit den Formeln im Einklang steht, daß die iso-Azoxykörper labil sind u. sich leicht in die gewöhnlichen umlagern, ferner die von MÜLLER (l. c.) mitgeteilten Dipolmessungen; nicht ganz so eindeutig sind die Absorptionsspektren. — In spektrochem. Hinsicht ist der starke Einfluß von o-Substituenten in den Moll. der Azoxybenzole besonders merkwürdig u. vorläufig nicht zu erklären. — Der deprimierende Einfluß der o-Substituenten fehlt bei den Azokörpern, was jetzt durch eine Unters. des o-Chlor-o'-bromazobenzols (I, 13) bestätigt wurde; der für E<sub>D</sub> $\alpha$  erhaltene Wert ist hier +2,45, während er beim Azobenzol +3,10 u. beim o-Azotoluol +3,0 beträgt. — Über Diskussion der anderen Konstanten der Tab. I vgl. das Original. — In einer Tab. II werden die aus Beobachtungen an einigen Stilbenen u. a. KW-stoffen her. Konstanten zusammengestellt, die einestils das Ergebnis der besprochenen Unters. bestätigen, anderenteils die Grenzen der spektrochem. Kon-

figurations- u. Konst.-Best. erkennen lassen. — In folgender Zusammenstellung bezeichnen die Werte nacheinander:  $t^0$ ;  $E\Sigma_\alpha$ ;  $E\Sigma_D$ ;  $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$  in %;  $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$  in %;  $E\Sigma_{20}$ . — 1. *Stilben* in Chinolin, 20,8; +3,24; +3,57; +142; +173; +3,55. — 2. *Isostilben* (Fraktion I), Öl, 15,9; +1,26; +1,52; +48; +58; +1,5. — *Isostilben* (Fraktion II), Öl, 15,9; +1,24; +1,36; +52; +60; +1,35. — 3. *trans- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben* (F. 107), in  $\alpha$ -Methylnaphthalin, 24,7; +1,01; +1,07; +28; —; +1,05. — 4. *cis- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben* (F. 64—66<sup>o</sup>), Schmelzfluß, 77,8; +1,02; +1,09; +36; —; +0,9. — Desgleichen in  $\alpha$ -Methylnaphthalin, 24,3; +0,85; +0,91; +45; —; +0,9. — 5.  $\beta,\gamma$ -*Diphenylbutadien*, F. 46—48<sup>o</sup>; Schmelzfluß, 65,8; +1,13; +1,22; +36; +42; +1,0. — Desgleichen, F. 47—49<sup>o</sup>; Schmelzfluß, 65,9; +1,09; +0,16; +36; +42; +0,95. — 6.  $\beta,\gamma$ -*Diphenylbutan*, Öl, 20,7; +0,11; +0,11; +10; +12; +0,1. — Die Verschiedenheit der spezif. Exaltationen des gewöhnlichen *trans*-Stilbens u. der *cis*-Form, des Isostilbens beruht auf der ungleichen Lage der Phenylgruppen in ihren Moll. ebenso, wie anscheinend auch bei den Azoxybenzolen. — Das untersuchte Isostilben war nicht ganz einheitlich, die  $E\Sigma$ -Werte sind also nicht ganz sicher. — Daß bei den  $\alpha,\beta$ -Dimethylstilbenen die Unterschiede in den spez. Exaltationen nahezu verschwunden sind, liegt daran, daß durch die beiden störenden Substituenten die absolute Höhe der Exaltationen herabgedrückt wird u. daß die verschiedene Lage von  $\text{CH}_3$ -Gruppen zueinander das spektrochem. Verh. in stärkerer Weise beeinflußt, als man bei der Kleinheit des Radikals erwarten sollte. — Das an den Substanzen I, 1—13 u. II, 2—6 erhaltene Beobachtungsmaterial wird in einer Tab. III zusammengestellt (vgl. Original); sämtliche Azoxykörper waren in Chinolin so ll., daß bei Zimmertemp. Lsgg. von genügender Konz. hergestellt werden konnten u. die Unters. keine Schwierigkeiten bot. (Liebigs Ann. Chem. 499. 123—33. 1932. Marburg, Univ.)

BUSCH.

**W. Cule Davies und Colin J. O. R. Morris**, *p*-Phenoxyphenyldichlorphosphin. P-Derivv. des Diphenyläthers sind bisher nicht bekannt. Einw. von  $\text{PCl}_3$  auf  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  bei Siedtemp. liefert ausschließlich *p*-Phenoxyphenyldichlorphosphin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OCl}_2\text{P}$  (I), Kp.<sub>12</sub> 200<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup> 1,3122. Wird durch W. in A. zers., gibt beim Erhitzen auf 270<sup>o</sup> oder beim Kochen mit Pyridin  $\text{HCl}$  ab. Liefert mit  $\text{Cl}$  ein unbeständiges Dichlorid, das durch W. in *p*-Phenoxyphenylphosphonsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$  (II) übergeht.

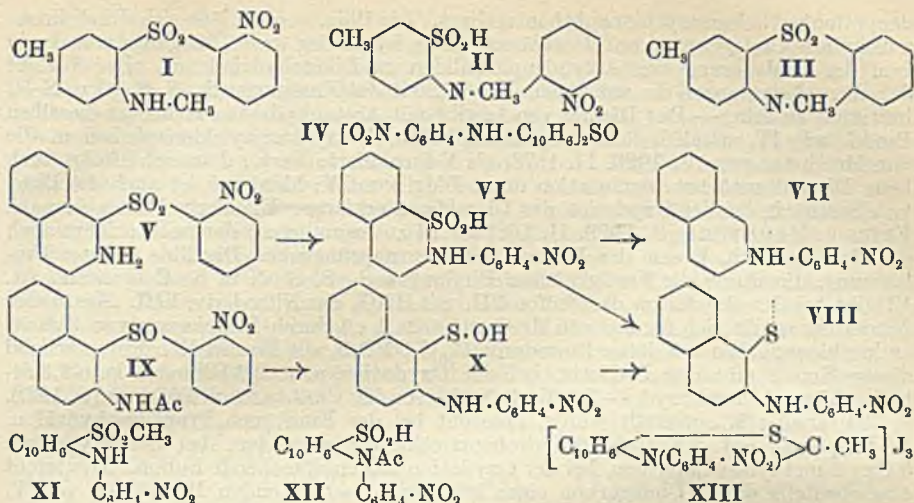


Tafeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  aus Eg., wird bei 169<sup>o</sup> wasserfrei, F. 185<sup>o</sup>. — 4-Brom-4'-phosphonodiphenyläther,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{BrP}$  [*Phosphono* =  $\text{PO}(\text{OH})_2$ ], aus II u. Br in sd.  $\text{CCl}_4$ . Tafeln aus Eg., F. 209<sup>o</sup>. Liefert beim Erhitzen mit Br u. W. auf 160<sup>o</sup> 4,4'-Dibromdiphenyläther, F. 58<sup>o</sup>. — 4,4'-Diphenoxydiphenyl,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus  $p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$  beim Kochen mit  $\text{AgBr}$  in Ä. + Bzl. Nadeln aus A., F. 150<sup>o</sup>. — Quecksilberbisdiphenyläther,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Hg}$ , aus  $p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$  u.  $\text{HgCl}_2$  in sd. Ä. Kristalle aus Bzl., F. 192<sup>o</sup>. — *p*-Phenoxyphenyldimethylphosphin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{PO}$ , aus I u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä. Kp.<sub>13</sub> 183<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup> 1,1037. Gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  *p*-Phenoxyphenyltrimethylphosphoniumjodid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OJP}$ , Stäbchen aus A., F. 242<sup>o</sup>. Daraus Chloroplatinat,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OP})_2\text{PtCl}_6$ , orange Kristalle aus W. oder A., F. 226<sup>o</sup>. — *p*-Phenoxyphenyldiäthylphosphin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{OP}$ , aus I u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , Kp.<sub>13</sub> 208<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup> 1,0711. — *p*-Phenoxyphenylmethyläthylphosphoniumjodid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OJP}$ , Tafeln aus A., F. 163<sup>o</sup>.  $(\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O})_2\text{PtCl}_6$ , F. 222<sup>o</sup>. — *p*-Phenoxyphenyldipropylphosphin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{OP}$ , Kp.<sub>13</sub> 218<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup> 1,0562. — *p*-Phenoxyphenylmethylpropylphosphoniumjodid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OJP}$ , Oktaeder, F. 126<sup>o</sup>.  $(\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OP})_2\text{PtCl}_6$ , F. 221—222<sup>o</sup>. — *p*-Phenoxyphenyldibutylphosphin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{OP}$ , Kp.<sub>13</sub> 235<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup> 1,0310. — *p*-Phenoxyphenylmethyltributylphosphoniumjodid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{OJP}$ , Stäbchen aus A., F. 227<sup>o</sup>.  $(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{OP})_2\text{PtCl}_6$ , F. 225<sup>o</sup>. — *Tris-p*-phenoxyphenylphosphin,  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$ , aus I u.  $p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ , Tafeln aus Bzl.-A., F. 111<sup>o</sup>. — *Tris-p*-phenoxyphenylmethylphosphoniumjodid,  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{OJP}$ , F. 115<sup>o</sup>, aus dem vorigen u.  $\text{CH}_3\text{J}$ ; entsteht auch beim Behandeln des Prod. aus  $\text{PCl}_3$  u.  $p\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$  mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . — Vers. zur Darst. von Arylphosphonsäuren aus Diazoverbb. u.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  waren erfolglos. (J. chem. Soc. London 1932. 2880—83. Dez. Cardiff, Univ. College.)

OSTERTAG.

**Leonard A. Warren und Samuel Smiles**, *Eine Umlagerung von o-Aminosulfonen*. (Vgl. LEVI u. SMILES, C. 1932. II. 529.) Es wird die intramolekulare Umlagerung von *o*-Aminosulfonen (I u. V) durch Alkali in Sulfinate (II u. VI) untersucht; außerdem das Verh. des Acetaminosulfoxyds IX gegen Alkalihydroxyd, wobei über X das Disulfid VIII entsteht, das auch aus VI durch Red. erhalten wird.

Versuche. *o*-Nitrobenzolsulfo-*p*-toluidid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus A., F. 116<sup>o</sup>. — Gibt mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  in wss. Lsg. *o*-Nitrobenzolsulfo-*p*-methyltoluidid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus A., F. 84<sup>o</sup>. Gibt in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100<sup>o</sup> *o*-Nitrophenyl-4-methylamino-*m*-tolylsulfon,

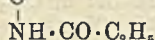
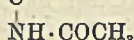
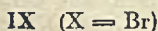
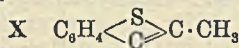
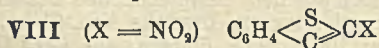
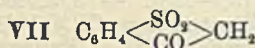
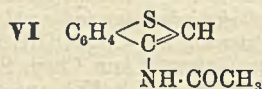
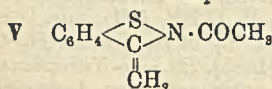
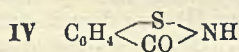
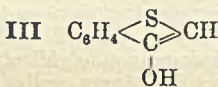
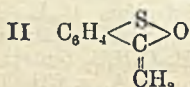
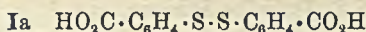
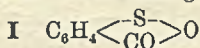


$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (I), gelbe Prismen, aus A. u. Essigsäure, F. 122°. — Gibt mit 50% ig. KOH bei 70–80° das K-Salz von 4-*o*-Nitrophenylmethylamino-*m*-tolylsulfinsäure (II) neben wenig III. — 4-*o*-Nitrophenylmethylamino-*m*-tolylmethylsulfon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (entspr. II), aus dem K-Salz von II + sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  + W. +  $\text{CH}_3\text{J}$ ; gelbe Prismen aus A., F. 120°. — 4-*o*-Nitrophenylmethylamino-*m*-tolylldisulfid,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$  (entspr. II), aus II in A. +  $\text{SO}_2$  u. wenig HJ bei Siedetemp. gelbe Platten, aus A. u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 132–133°. — 3,6-Dimethylthiodiphenylamindioxyd,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$  (III), aus dem Sulfinat II in w.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; Prismen, aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 153°; gibt in h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaue Färbung (vgl. BERNTHSEN, LIEBIGS Ann. Chem. 230 [1885]. 92). — *o*-Nitrophenyl-2-acetamino-1-naphthylsulfoxyd,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (IX), aus dem entsprechenden Acetaminosulfid (F. 187°; das Aminosulfid hat F. 188°; vgl. ZINCKE, LIEBIGS Ann. Chem. 391 [1912]. 82) in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 30% ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 100°; gelbe Platten, aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 198° (Zers.). — *o*-Nitrophenyl-2-acetamino-1-naphthylsulfon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$  (entsprechend V), aus IX in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 30% ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 100°; orange Platten, aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 160°. Gibt in sd. A. + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *o*-Nitrophenyl-2-amino-1-naphthylsulfon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (V); gelbbraune Platten, aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 171°. — 2-*o*-Nitrophenylaminonaphthyl-1-sulfinsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (VI), aus dem Sulfon V in sd. n. NaOH-Lsg. in W. u. A.; orange Platten, F. 210° (Zers.); l. in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; gibt eine purpurne Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 2-*o*-Nitrophenylamino-1-naphthylmethylsulfon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (XI), aus VI in  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CH}_3\text{J}$  +  $\text{CH}_3\text{ONa}$  bei Siedetemp.; orange Platten, aus A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 125°. — 2-*o*-Nitrophenylacetamino-1-naphthylmethylsulfon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$  (entspr. XII); aus dem Acetaminosulfon (entspr. V) in 2 n. NaOH +  $\text{CH}_3\text{J}$  in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 195°. — Hydrolyse dieses Acetylderiv. mit NaOH in sd. A. gibt das Methylsulfon XI, F. 125°. — Die Sulfinsäure XII gibt in sd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + HJ ein Perjodid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}_3\text{S}$  (XIII), braune Nadeln, F. 183°. — 2-*o*-Nitrophenylamino-1-naphthylldisulfid,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$  (VIII), aus der Sulfinsäure VI in sd. Aceton + HJ oder aus dem Acetaminosulfoxyd (IX) mit sd. 2 n. NaOH; orange Nadeln, aus  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , F. 235° (Zers.). — Eine Lsg. der Sulfinsäure VI gibt in sd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{SO}_2$  u. Bis-2-*o*-nitrophenylamino-1-naphthylsulfoxyd,  $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$  (IV); rote Nadeln, F. 225° (Zers.) u. *o*-Nitrophenyl-2-naphthylamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (VII), orange Nadeln, F. 110°. — Das Amin VII entsteht auch durch Red. des Sulfoxyds IV oder des Disulfids VIII in sd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit HJ. (J. chem. Soc. London 1932. 2774–78. London. King's Coll.)

BUSCH.

J. L. D'Silva und E. W. McClelland, *Die Dismutation einiger Disulfide*. II. (I. vgl. McCLELLAND u. WARREN, C. 1930. II. 910.) Die Anwesenheit einer Gruppe O: (C)<sub>n</sub>—S— in einem Disulfid verringert die Stabilität der S—S-Bindung u. begünstigt die Dismutation. Dementsprechend ist anzunehmen, daß 2,2'-Dithiobenzoesäure (Ia) unter bestimmten Bedingungen mit I u. 2-Mercaptobenzoesäure im Gleichgewicht steht. I sollte analog Phthalsäureanhydrid mit Acetanhydrid u. Na-Acetat eine Methylenverb. (II) liefern; man erhält 3-Oxy-2-acetylthionaphthen (III) u. ein Öl in

dem offenbar 3-Acetoxythionaphthen vorliegt. Die Bldg. von III läßt sich durch intramolekulare Umlagerung von II erklären; diese ist analog dem Übergang von Ia in I u. der Umlagerung von Alkylidenphthaliden zu Diketohydrindenen. Der Verlauf der Rk. scheint durch die zunehmende Festigkeit der Bindungen S—S, S—O u. S—C bestimmt zu sein. — Das Diamid von Ia gibt mit Acetanhydrid u. K-Acetat dieselben Prodd. wie IV, nämlich 3-Acetoxythionaphthen, 3-Oxy-2-acetylthionaphthen u. die von MC CLELLAND (C. 1929. II. 1678) als V formulierte Verb.; demnach erfolgt auch beim Diamid zunächst Dismutation unter Bldg. von IV; hierdurch ist auch die Bldg. von Saccharin bei der Oxydation des Diamids zu erklären. Die Verb. V ist aber nach FRIES u. HEMMECKE (C. 1929. II. 168) als VI zu formulieren; demnach erfährt auch die Methylenverb. V eine der Dismutation des ursprünglichen Disulfids analoge Umlagerung, die durch die Festigkeit der Bindungen S—S, S—N u. S—C bestimmt ist. VI gibt bei der Oxydation das Sulfon VII, mit HNO<sub>3</sub> das Nitroderiv. VIII. Aus dieser Nitrierung ergibt sich für das von MC CLELLAND (l. c.) durch Bromierung von 3-Acetaminothionaphthen erhaltene Bromderiv. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONBrS, die Formel IX. Entsprechend dieser Konst. gibt das Br-Deriv. bei der Oxydation u. a. 2,2-Dibrom-3-keto-2,3-dihydrothionaphthendioxyd. — Die Verb. X, die von MC CLELLAND u. D'SILVA (C. 1932. I. 389) analog V aufgefaßt wurde, entsteht bei der Einw. von Propionanhydrid u. Na-Propionat auf 2-Keto-1,2-dihydrobenzisothiazol; sie liefert bei der Hydrolyse 3-Oxy-2-methylthionaphthen, bei der Oxydation das entsprechende Sulfon. X entsteht also ebenfalls durch Umlagerung eines intermediär auftretenden Homologen von V.

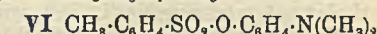
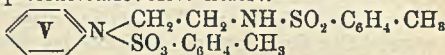
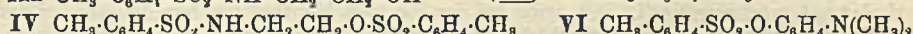
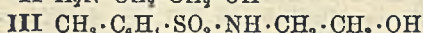
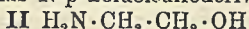


Versuche. Bei der Kondensation von Ia mit (CH<sub>3</sub>·CO)<sub>2</sub>O u. Na-Acetat bei 120—125° entstehen 3-Oxy-2-acetylthionaphthen u. ein Öl, das bei der Hydrolyse 3-Oxythionaphthen, mit Phenylhydrazin Thionaphthindol, mit Anilin Acetanilid liefert u. ein Semicarbazon vom F. 234—235° (Zers.) gibt. — 3-Propionyloxy-2-methylthionaphthen, aus Ia mit Propionaldehyd u. Na-Propionat bei 150°. F. 75—76°. — 2,2'-Dithiobenzamid (Diamid von Ia) gibt mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 3-Oxy-2-acetylthionaphthen, 3-Acetoxythionaphthen u. 3-Acetaminothionaphthen (VI; F. 168—170°). — 3-Propionyloxy-2-methylthionaphthen, aus 2,2'-Dithiobenzamid, Propionanhydrid u. Na-Propionat bei 145—150°. F. 75—76°. — 3-Oxythionaphthen-1-dioxyd (VII), aus VI u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. bei 100°. — 2-Nitro-3-acetaminothionaphthen, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (VIII), aus VI u. verd. HNO<sub>3</sub> bei 100°. Gelbe Nadeln aus A., F. 205—206°. Daraus mit sd. verd. NaOH 2-Nitro-3-oxythionaphthen, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS, orange Tafeln aus verd. A., F. 104 bis 105° (Zers.), gibt in A. weinrote FeCl<sub>3</sub>-Rk. NaC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>NS. Durch Red. mit Fe u. HCl u. nachfolgende Oxydation mit KCl<sub>3</sub> entsteht Thionaphthenchinon (Phenylhydrazon, F. 164—165°). — 2,2-Dibrom-3-keto-2,3-dihydrothionaphthendioxyd, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, bei der Oxydation von IX mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. bei 100°. F. 146°. — 3-Propionylamino-2-methylthionaphthen (X) gibt bei der Hydrolyse mit HCl u. nachfolgender Oxydation mit alkal. K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 2,2'-Bis-3-oxy-2-methylthionaphthen (F. 150—151°), bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. 3-Propionylamino-2-methylthionaphthendioxyd, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS (Nadeln aus Bzl., F. 173°), beim Bromieren in Chlf. Verb. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ONBrS, Nadeln aus A., F. 195—196°. (J. chem. Soc. London 1932. 2883—87. Dez. London, Kings College.)

OSTERTAG.

K. H. Slotta und R. Behnisch, Umsetzung von primären und sekundären Aminoalkoholen und Aminophenolen mit Arylsulfonsäurechloriden. Während p-Toluolsulfonchlorid (I) mit Dialkylaminoäthanolen Piperazinderivv. liefert (C. 1932. II. 2187), erhält man bei der Einw. auf Aminoäthanol (II) nicht das erwartete Piperazindi-p-

toluolsulfonat, sondern je nach den Vers.-Bedingungen verschiedene Verbb. Erhitzt man je 1 Mol. I u. II ohne Verdünnungsmittel mehrere Stdn. auf 130°, so erhält man bei Zusatz von W. p-Toluolsulfonsäure-β-chloräthylamid. Erhitzt man 2 Moll. II mit 1 Mol. I oder äquimolekulare Mengen in Pyridin auf 100°, so entsteht p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthylamid (III) u. das Hydrochlorid von II. Analog erhält man auch Benzolsulfonsäure-β-oxyäthylamid. Die Einführung eines zweiten Arylsulfonsäurerestes in III läßt sich nur in überschüssigem Pyridin bewirken; der entstehende Ester (IV) alkyliert sofort das Pyridin unter Bldg. von V. Dieses kann man auch direkt aus I, II u. Pyridin erhalten, wenn man diese Verbb. in geeigneten Mengenverhältnissen miteinander erhitzt. Es interessierte nun, festzustellen, ob Arylsulfochloride mit sek. Oxyaminen, z. B. Methylaminoäthanol, Piperazinderiv. u. Arylsulfonsäureester oder Sulfamide liefern. Vff. erhielten aus Methylaminoäthanol u. I nur das III entsprechende Sulfamid, dessen Konst. durch Synthese bestätigt wurde. — Bei der Einw. von I auf 4-Dimethylaminophenol, das aus p-Anisidin durch Methylierung u. Erhitzen mit HBr erhalten wurde, entsteht der Ester VI; entsprechend verläuft nach Literaturangaben die Einw. auf 4-Methylaminophenol, während 4-Aminophenol je nach Bedingungen das N-p-Toluolsulfoderiv. oder das O,N-Di-p-toluolsulfoderiv. liefert.



Versuche. Darst. von β-Aminoäthanol (II): Man leitet 200 g Äthylenoxyd langsam durch einen Jenaer Gasrührer unter Eis-NaCl-Kühlung u. Rühren in 8 l konz. NH<sub>3</sub>, läßt 2 Tage stehen, dampft ein u. dest. zweimal. Ausbeute 150 g II u. 36 g Bis-u. Trisoxäthylamin. — p-Toluolsulfonsäure-β-chloräthylamid, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NSCl, aus 10 g I u. 3 g II bei 130°. Blättchen aus Lg., F. 101°. — p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthylamid, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NS (III), aus I u. überschüssigem II oder aus je 1 Mol. I u. II in Pyridin auf dem Wasserbad. Wachsartige M., F. 56°, Kp.<sub>10</sub> 250°, Kp.<sub>0,06</sub> 200—210°. KC<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NS, Blättchen aus A. NaC<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NS, Blättchen. — Benzolsulfonsäure-β-oxyäthylamid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, aus II u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>2</sub>Cl auf dem Wasserbad. Kp.<sub>10</sub> 247—248°, kristallisiert nicht. Das Präparat von KNORR u. RÖSSLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1278) war mit Alkali verunreinigt. — β-p-Toluolsulfamidoäthylpyridinium-p-toluolsulfonat, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (V), aus I u. III in sd. Pyridin oder aus I u. II in Pyridin, erst bei Siedetemp., dann bei 130°. Nadeln aus W. u. A., F. 193—194°. Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S, gelbe Nadeln aus A., F. 165°. Analog β-Benzolsulfamidoäthylpyridiniumbenzolsulfonat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, Nadeln aus absol. A., F. 180°. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>S, gelbe Nadeln aus A., F. 110°. — Methylaminoäthanol, durch Einleiten von Äthylenoxyd in 25% ig. Methylaminlg. unter starker Kühlung u. Rühren. Kp. 159°. — p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-[β-oxyäthyl]-amid, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS, aus I mit 2 Moll. Methylaminoäthanol oder mit 1 Mol. Methylaminoäthanol u. NaOH auf dem Wasserbad oder aus p-Toluolsulfonsäuremethylamid u. Äthylenchlorhydrin in A. bei 170°. Öl, Kp.<sub>20</sub> 250°, Kp.<sub>3,5</sub> 180—185°. Gibt mit sd. Acetanhydrid p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-[β-acetoxyäthyl]-amid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS, Nadeln aus Lg., F. 58°, Kp.<sub>0,3</sub> 150°. — p-Dimethylaminophenol, aus Dimethyl-p-anisidin beim Kochen mit HBr (D. 1,49). Nadeln aus Lg., F. 76°. Gibt mit I in Pyridin p-Toluolsulfonsäure-p-dimethylaminophenylester, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS (VI), Nadeln aus A., F. 130°. HCl-Salz, F. 146°. Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>5</sub>S, gelbe Nadeln, F. 146°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 135. 225—36. 6/12. 1932. Breslau, Univ.) OSTERTAG.

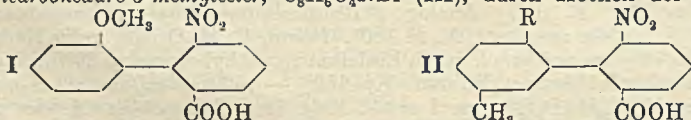
Ramart-Lucas und M. Grumez, Farbe und Struktur der Oxime und der Semicarbazone. (Vgl. C. 1932. II. 3872.) Die Oxime der Ketone R·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I) haben innerhalb der Vers.-Fehler dieselbe Ultraviolettabsorption. Ebenso besitzen die Oxime von R<sub>3</sub>C·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II) unter sich die gleiche Absorption; die Absorption der beiden Oximreihen weicht aber stark voneinander ab; die Kurven haben nicht nur verschiedene Lagen, sondern auch völlig verschiedene Formen, während sich in anderen bisher untersuchten Fällen der Eintritt von Alkylgruppen R sich nur durch Bandenverschiebungen u. Intensitätsänderungen ohne wesentliche Deformierung bemerkbar gemacht hat. Man kann also nicht annehmen, daß die Unterschiede durch die Zahl der eingetretenen Radikale bedingt sind. Ebenso ist es nicht möglich, die Unterschiede durch verschiedene Konfiguration der beiden Oximreihen zu erklären. Nun ist die Absorption der Oxime von I analog der von Verbb. mit der Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CR=, z. B. α-Methylstyrol, während

III C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CX < O > NH die Absorption der Oxime von II der von Aryläthylenoxyden analog erscheint. Man wird dadurch veranlaßt, diesen Oximen

die alte BECKMANNsche Formel III zuzuschreiben. — Absorptionsspektren von *Acetonoxim*, *Pinakolinoxim*, *Butylphenylketoxim*, *Trimethylacetophenonoxim*,  $\alpha$ -*Methylstyrol* u.  $\alpha$ , $\beta$ -*Dimethyl- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyläthylenoxyl* s. Original. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 195. 959—62. 21/11. 1932.) OSTERTAG.

**J. H. Kollitowska**, *Über die Reduktion des  $PCl_4Br$  und  $PCl_5$  während ihrer Einwirkung auf Menthol und Natriummentholat*. (Vgl. C. 1931. I. 1423.) Ob bei Einw. von  $PCl_4Br$  auf Menthol u. dessen Na-Verb. das Halogenid zu  $POCl_3 + HCl$  bzw.  $POCl_3 + HBr$  oder  $POCl_2Br + HCl$ , unter Bldg. von  $C_{10}H_{19}Br$  oder  $C_{10}H_{19}Cl$  führt, konnte nicht einwandfrei ermittelt werden. Die Rk. mit Menthol scheint vorwiegend nach  $PCl_4Br + C_{10}H_{19}OH \rightarrow POCl_3 + HCl + C_{10}H_{19}Br$  u. teilweise unter Bldg. von  $POCl_3 + HBr + C_{10}H_{19}Cl$  zu verlaufen. Bei der Rk. wurden 0,14 g-Atom  $P^V$  zu  $P^{III}$  reduziert, so daß hierbei auch eine Halogenierung bzw. Oxydation des Menthols durch das in Freiheit gesetzte Hlg. stattfinden muß. Dieses Verh. der  $PCl_nBr_{5-n}$ -Verbb. ist auf ihr Autored.-Vermögen bei erhöhter Temp., unter Bldg. von Koordinationsverbb. mit über 5 Hlg-Atomen zurückzuführen (vgl. MIŁOBEDZKI, KRAKOWIECKI, C. 1930. I. 3418). Aus der untersuchten P-Verb. der Zus.  $PCl_{4,2}Br_{0,8}$  bilden sich hierbei Tri- u. Polyhalogenide:  $5PX_5 = PX_3 + 3PX_5 + PX_5 \cdot X_2$ . Nach komplizierter Verflief die Einw. des  $PCl_4Br$  auf  $C_{10}H_{19}ONa$ ; etwa 29% des  $P^V$  wurden zu  $P^{III}$  reduziert. Das entwickelte Gas bestand übrigens bei Menthol ausschließlich aus  $HCl$ , aus dem Mentholat entstand nur  $NaCl$ .  $PCl_5$  wird bei der Rk. mit Menthol nicht reduziert; bei der Rk. mit Menthol-Na unterliegen 0,14 g-Atome des  $P^V$  der Red. zu  $P^{III}$  (Roczniki Chem. 12. 896—901. 1932. Warschau, Techn. Hochsch.) SCHÖNFELD.

**R. W. Stoughton und Roger Adams**, *Stereochemie von Diphenylen*. 25. *Die relativen Interferenzwirkungen der Gruppen F,  $OCH_3$ , Cl, Br bestimmt durch die relativen Racemisationsgeschwindigkeiten der 2'-substituierten 2-Nitrodiphenylcarbonsäuren-6*. (24. vgl. C. 1932. II. 1444.) Die Racemisationsgeschwindigkeiten der akt. Formen steigt in der Reihenfolge 2'-Brom-, 2'-Chlor-2-nitro-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6 (vgl. II), 2'-Methoxy-2-nitrodiphenylcarbonsäure-6 (I), 2'-Fluor-2-nitro-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6 (vgl. II). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbb. sind sehr ausgeprägt u. führen zum Schluß, daß die Interferenzwrkg. der 2'-Substitution in folgender Ordnung sich äußert:  $Br > Cl > OCH_3 > F$ . Der aus Röntgenmessungen unter der Annahme, daß die Ringe jederzeit koaxial sind, errechnete Minimuminterferenzwert im Mol. ergibt sich für F zu 0,05 Å,  $OCH_3$  zu 0,11 Å, Cl zu 0,55 Å, Br zu 0,78 Å. — 1-Nitro-2-brombenzolcarbonsäure-3-methylester,  $C_8H_6O_4NBr$  (III), durch Kochen der Säure mit



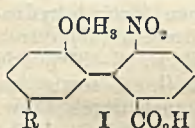
$CH_3OH$  (+  $HCl$ ), F. 78—78,5°. — 1-Methyl-5-jod-4-chlorbenzol,  $C_6H_3BrJ$ , durch Diazotieren von 1-Methyl-3-jod-4-aminobenzol (IV) u. Behandeln mit  $CuBr$ , Kp.<sub>20</sub> 145—150°. — 1-Methyl-3-jod-4-fluorbenzol,  $C_6H_3JF$ , durch Zers. des Diazoniumborfluorids von IV, Kp.<sub>30</sub> 122—125°; D.<sub>20</sub> 1,8337,  $n_D^{18} = 1,5757$ . — Durch Erhitzen von III mit den entsprechenden halogenierten Benzolen in Ggw. von Cu-Bronze wurden in gelben Krystallen dargestellt: 2-Nitro-2'-fluor-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6 (II, R = F), F. 187—188°, korr.; 2-Nitro-2'-chlor-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6 (II, R = Cl), F. 234 bis 234,5°, korr.; 2-Nitro-2'-brom-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6 (II, R = Br), F. 228 bis 229°, korr.; 2-Nitro-2'-methoxydiphenylcarbonsäure-6 (I), F. 196,5—197°, korr. — Als Nebenprod. der Darst. von II (R = Cl) wurde 2,2'-Dichlor-5,5'-dimethyldiphenyl,  $C_{14}H_{12}Cl_2$ , F. 85—86°, isoliert. — Die opt. Spaltung von I ergab nur e in Alkaloidsalz. Dieses zeigte Mutarotation. *Brucinsalz* von I,  $C_{37}H_{37}O_8N_3 \cdot 0,5H_2O$ , F. 219—220°, wasserfrei F. 223—224°. — d-2-Nitro-2'-methoxydiphenylcarbonsäure-6, F. 196—197°, Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{26} = +29,5^\circ$  (in A.). Die opt. Drehung der Säure, ihres Na- u. Brucinsalzes u. deren Racemisationsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmm. sind gegeben. — *Brucinsalz* von II (R = Cl),  $C_{37}H_{36}O_8N_3Cl \cdot 0,75H_2O$ , aus A., F. 200°, wasserfrei F. 215—217°. l- u. d-2-Nitro-2'-chlor-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6, l-Säure, F. 234,5°; d-Säure, F. 234°, letztere  $[\alpha]_D^{20} = +18,6^\circ$  (in A.); Anfangsdrehung der l-Säure,  $[\alpha]_D^{20} = -40,8^\circ$  (in Butylalkohol). Die Racemisationsgeschwindigkeit der l-Säure u. ihres Na-Salzes in verschiedenen Lösungsmm. sind gegeben. — *Brucinsalz* von II (R = Br),  $C_{37}H_{36}O_8N_3Br \cdot H_2O$ , F. 203°; wasserfrei F. 219°. — l- u. d-2-Nitro-2'-brom-5'-methyl-diphenylcarbonsäure-6, l-Säure, F. 227—228°; d-Säure, F. 226,5—228°; letztere



$[\alpha]_D^{20} = +27,5^{\circ}$  (in A.); Anfangsdrehung der l-Säure  $[\alpha]_D^{20} = -37,1$  (in Butylalkohol). Die l-Säure u. ihr Na-Salz racemisieren sich bedeutend langsamer als die entsprechende Chlorverb. — Trotz aller Mühe konnte von II (R = F) selbst bei Zers. des Brucinsalzes bei  $-5^{\circ}$  keine akt. Säure erhalten werden, da diese sich wohl zu schnell racemisiert. Das *Brucinsalz von II* (R = F),  $C_{37}H_{36}O_3N_3F \cdot 0,25H_2O$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -3,2^{\circ}$  (in Chlf.), wasserfrei F. 214—215 $^{\circ}$ , zeigt bei Zimmertemp. keine Mutarotation. Diese läßt sich nur bei niedriger Temp. beobachten, da das Brucinsalz bei  $0^{\circ}$  in Chlf. im Polarimeterrohr gehalten von einer Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D^0 = +13^{\circ}$  auf eine konstante Enddrehung von  $[\alpha]_D^0 = -3,4^{\circ}$  absank. — *Chininsalz von II* (R = F),  $C_{34}H_{31}O_8N_5F \cdot 2H_2O$ , F. 135 bis 140 $^{\circ}$ , wasserfrei F. 138—140 $^{\circ}$ . Zeigt wie das Brucinsalz bei 20 $^{\circ}$  konstante Drehung, bei  $0^{\circ}$  Mutarotation, während das *Strychninsalz von II* (R = F),  $C_{35}H_{32}O_6N_3F$ , F. 194 bis 196 $^{\circ}$ , bei  $0^{\circ}$  keine Mutarotation aufwies. — *1-Methyl-4-fluor-5-nitrofluorenon*,  $C_{14}H_8O_3NF$ , durch Erwärmen von II (R = F) mit konz.  $H_2SO_4$ ; gelbe Nadeln aus A., F. 204—205 $^{\circ}$ . (J. Amer. chem. Soc. 54. 4426—34. 1932.)

BEHRLE.

**H. C. Yuan und Roger Adams, Stereochemie von Diphenylen.** 26. Die Wirkung von Substitution auf die Racemisationsgeschwindigkeit einiger optisch aktiver Diphenyle. (25. vgl. vorst. Ref.) Die Racemisierungsgeschwindigkeiten (Rac.-Geschw.) von 5 in 5'-Stellung substituierten 2-Nitro-2'-methoxydiphenylcarbonsäuren-6 (I), nämlich mit R =  $OCH_3$  (II),  $CH_3$  (III), Cl (IV), Br (V) u.  $NO_2$  (VI), in absol. A. u. ihrer Na- bzw. Brucinsalze in verschiedenen Lösungsmm. bei 26—27 $^{\circ}$  werden ermittelt (Tabellen) u. die Gründe erörtert, warum sie nicht einander gleich sind. Vielleicht besteht eine



Beziehung zwischen Rac.-Geschw. u. Dipolmoment bzw. Polarität. Am langsamsten racemisiert sich VI, etwas schneller u. unter sich prakt. gleich V u. IV, bedeutend rascher u. wieder unter sich prakt. gleich III u. II. Die 5 Verbb. liefern immer nur je ein Brucinsalz der akt. Form, das zweite wurde zweifellos während des Konz.-

Prozesses der Lsg. durch Mutarotation in die weniger l. Form übergeführt. Die Brucinsalze haben gleiche Rac.-Geschw. außer dem von VI, welches 2-mal so rasch mutarotiert als die andern. — *2-Nitro-2'-methoxy-5'-methyldiphenylcarbonsäure-6*,  $C_{16}H_{13}O_5N$  (III), durch Erhitzen von 1-Jod-2-methoxy-5-methylbenzol u. 1-Nitro-2-brombenzolcarbonsäure-3-methylester in Ggw. von Cu-Bronze u. nachfolgendes Kochen des Rk.-Prod. mit 5 $\frac{1}{2}$ %ig. NaOH, grünlichgelbe Krystalle aus 50 $\frac{1}{2}$ %ig. A., F. 182 bis 183 $^{\circ}$ . Opt. Spaltung erfolgt über das *Brucinsalz*,  $C_{35}H_{33}O_9N_3$ , F. 146—150 $^{\circ}$ . — *l-Form von III*, F. 180—182 $^{\circ}$ . — *2-Nitro-2'-methoxy-5'-chloridiphenylcarbonsäure-6*,  $C_{14}H_{10}O_5NCl$  (IV), entsprechend mit 1-Jod-2-methoxy-5-chlorbenzol, F. 174—175 $^{\circ}$  (Nebenprod. *2,2'-Dimethoxy-5,5'-dichloridiphenyl*,  $C_{14}H_{12}O_4Cl_2$ , F. 144,5—145,5 $^{\circ}$ ). *Brucinsalz*,  $C_{37}H_{36}O_9N_3Cl \cdot H_2O$ , F. 148—153 $^{\circ}$ . — *l-Form von IV*, F. 173—175 $^{\circ}$ . — *2-Nitro-2'-methoxy-5'-bromdiphenylcarbonsäure-6*,  $C_{14}H_{10}O_5NBr$  (V), mit 1-Jod-2-methoxy-5-brombenzol, F. 186—187 $^{\circ}$  (Zwischenprod. *2-Nitro-2'-methoxy-5'-bromdiphenylcarbonsäure-6-methylester*, F. 148—149 $^{\circ}$ ). *Brucinsalz*,  $C_{37}H_{36}O_9N_3Br$ , F. 162—165 $^{\circ}$ . — *l-Form von V*, F. 185—187 $^{\circ}$ . — *2,5'-Dinitro-2'-methoxydiphenylcarbonsäure-6*,  $C_{14}H_{10}O_7N_3$  (VI), mit 1-Jod-2-methoxy-5-nitrobenzol, F. 202—203 $^{\circ}$ . *Brucinsalz*,  $C_{37}H_{36}O_{11}N_4 \cdot 3H_2O$ , F. 179 bis 183 $^{\circ}$ . — *l-Form von VI*, F. 201—202 $^{\circ}$ . (J. Amer. chem. Soc. 54. 4434—43. 1932. Urbana, Univ. of Ill.)

BEHRLE.

**C. R. Noller, W. E. Grebe und L. H. Knox, Die reduzierende Wirkung des Grignardreagens.** III. Bei der Reduktion gebildete Kohlenwasserstoffe. (II. vgl. C. 1932. II. 2037.) Bei der Red. von *Benzophenon* durch  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot MgBr$  entstand auf 1 Mol Benzhydrol 1 Mol *Isobutylen*. Das Isobutylen enthält  $< 0,1\%$  Isobutan; Benzpinakon wurde bei der Red. nicht erhalten. Dieser Befund zeigt, daß die verschiedentlich (z. B. von BLICKE u. POWERS, C. 1930. I. 663) angenommene intermediäre Bldg. freier Radikale bei der Red. von Aldehyden u. Ketonen durch R·MgX-Verbb. sehr unwahrscheinlich ist. Der Rk.-Verlauf wird am besten durch Bldg. eines primären Additionsprod. erklärt, bei dessen Umlagerung die Red. erfolgt. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4690—96. Dez. 1932. Stanford Univ.)

OSTERTAG.

**Alex. McKenzie, Robert Roger und William B. Mc Kay, Über die Dehydratation der  $\alpha$ -Formen des racemischen und des (+)-p-Tolylhydrobenzoin.** (Vgl. C. 1930. I. 3549.) Vff. setzen die Unters. der Dehydratation von *p-Tolylhydrobenzoin* ( $\alpha$ -Form) fort. Früher (l. c.) wurde aus der  $\alpha$ -Form des *rac. p-Tolylhydrobenzoin* mit konz.  $H_2SO_4$  *p-Tolyl-[diphenylmethyl]-keton* (I) vom F. 98,5—99,5 $^{\circ}$  in geringer Ausbeute erhalten. Diese Beobachtung wurde von KOELSCH (vgl. C. 1932. II. 369) bestätigt, der dieselbe Verb. vom F. 100—101 $^{\circ}$  isolierte. Bei der Dehydratation von *rac. p-Tolylhydrobenzoin*

( $\alpha$ -Form) mit Oxalsäure wird *rac. p-Tolyldesoxybenzoin* (II) vom F. 96—97° erhalten. Bei dem Vers. jedoch, die Ausbeute an I bei der Dehydratation des Glykols mit konz.  $H_2SO_4$  zu verbessern, entstand ebenfalls fast reines II. Die Dehydratation von (+)-*p-Tolyldesoxybenzoin* ( $\alpha$ -Form) mit Oxalsäure u. mit verd.  $H_2SO_4$  führte zu *rac. II*, was am besten durch Annahme der „Vinyldehydratation“, die keine Wanderung einer Phenylgruppe zur Folge hat u. Racemisierung bewirkt, erklärt werden kann. Die Dehydratation des *rac. Glykols* mit konz.  $H_2SO_4$  liefert I u. II, letzteres überwiegend. — Angeblich wurde *p-Tolyldesoxybenzoin* (II) von MC KENZIE u. WIDDOWS (vgl. J. chem. Soc. London 107 [1915]. 702) nach FRIEDEL u. CRAFTS aus *Phenyl-p-tolylacetylchlorid* u. *Bzl.* (+  $AlCl_3$ ) gewonnen mit dem F. 159—160°. Die Vers. wurden wiederholt, die Verb. vom F. 159—160° konnte nicht wieder erhalten werden, anstatt dessen entstand *Triphenylmethan*. Eine noch vorhandene Probe der Verb. vom 159—160° erwies sich bei der Nachprüfung als *Triphenylcarbinol*.

I  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$  II  $(C_6H_5)(C_7H_7)CH \cdot CO \cdot C_6H_5$   
**Versuche.** Die  $\alpha$ -Form des *rac. p-Tolyldesoxybenzoin*s wird 12 Stdn. gelinde mit geschmolzener  $C_2H_5O_4 \cdot 2H_2O$  gekocht. Es entsteht *rac. p-Tolyldesoxybenzoin*,  $C_{21}H_{18}O$  (II), F. 96—97°. Liefert weder ein Semicarbazon noch ein *p-Nitrophenylhydrazon*. Dieselbe Verb. entsteht bei der Dehydratation des Glykols mit  $H_2SO_4$ . (+)-*p-Tolyldesoxybenzoin* ( $\alpha$ -Form) wird ebenso wie die *rac. Verb.* mit Oxalsäure u. mit verd.  $H_2SO_4$  behandelt. Bei beiden Verss. entstand *rac. p-Tolyldesoxybenzoin* vom F. 96—97°. — *p-Tolyl-[diphenylmethyl]-keton* (I), durch Einw. von *p-Tolylmagnesiumbromid* auf *Diphenylacetonitril* u. nachfolgende Hydrolyse des zuerst entstandenen Ketiminhydrochlorids. Das Keton schm. bei 99—99,5°. — *rac. p-Tolyldesoxybenzoin* (II) durch Einw. von *Phenylmagnesiumbromid* auf *rac. Phenyl-p-tolylacetonitril*, F. 96—97°. Die Verb. wurde auch aus *Desylchlorid*,  $C_7H_8$  u.  $AlCl_3$  nach KOELSCH (l. c.), sowie aus *rac. Benzoin*,  $C_7H_8$  u.  $AlCl_3$  hergestellt. Schließlich stellten Vff. II auch durch Einw. von *p-Tolylmagnesiumbromid* auf *Desylchlorid* her. — Bei der Einw. von *Bzl.* (+  $AlCl_3$ ) auf *rac. Phenyl-p-tolylacetylchlorid* konnte die Verb. vom F. 159—160° nicht erhalten werden, sondern nur *Triphenylmethan*, F. 91—91,5°. (J. chem. Soc. London 1932. 2597—2604. Okt. Dundee, St. Andrews Univ.) FIEDLER.

Masao Migita, Untersuchungen über Molekularumlagerungen von  $\alpha$ -Glykolen.  
 6. Relative Elektronegativitäten der *p-Anisyl- und Naphthylradikale*. (5. vgl. C. 1933. I. 773.) *p-Anisyl- $\beta$ -naphthylketon*,  $C_{16}H_{14}O_2$  (I), aus  $\beta$ -Naphthoylechlorid u. Anisol nach FRIEDEL-CRAFTS, F. 93°. Daraus durch 5-tägiges Stehen mit Zn-Staub u. Eg. bei Zimmertemp. *symm. Di-p-anisyl-di- $\beta$ -naphthylglykol*,  $C_{36}H_{30}O_4 = [(p-CH_3OC_6H_4)(\beta-C_{10}H_7)(OH)C-]_2$  (II), Krystalle aus *Bzl.* u. *PAc.*, F. 160°, löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelbrauner Farbe, die sich allmählich nach rötlich entwickelt. — *Di-p-anisyl- $\beta$ -naphthyl- $\beta'$ -naphthoylemethan*,  $C_{36}H_{28}O_3 = (p-CH_3OC_6H_4)_2(\beta-C_{10}H_7)C \cdot CO \cdot \beta-C_{10}H_7$  (III), aus II durch Kochen mit Essigsäure oder durch Behandeln mit Acetylchlorid u. Eg. in *Bzl.*-Lsg. bzw. aus I durch Red. mit Eg. u. Zn-Staub bei höherer Temp., F. 185°. Die Konst. ergibt sich daraus, daß bei Hydrolyse mit sd. 20%ig. alkoh. KOH  $\beta$ -Naphthoesäure neben *Di-p-anisyl- $\beta$ -naphthylemethan*,  $C_{25}H_{22}O_2$ , F. 89—90°, entsteht. — Wird I in absol. A. im verschlossenen Rohr 1 Monat dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so ändert sich die Krystallform von dicken Prismen in dünne Blättchen. — Aus der abschließlichen Wanderung des Anisylradikals bei der Pinakolinumlagerung von II ergibt sich, daß *p-Anisyl* bedeutend negativer ist als das  $\beta$ -Naphthylradikal. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 377—82. Dez. 1932.) BEHRLE.

Masao Migita, Untersuchungen über Molekularumlagerungen von  $\alpha$ -Glykolen.  
 7. Relative Elektronegativitäten der  $\beta$ -Naphthyl- und Diphenylradikale. (6. vgl. vorst. Ref.)  $\beta$ -Naphthyl-diphenylketon,  $C_{23}H_{16}O = \beta-C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (I), aus  $\beta$ -Naphthoylechlorid u. Diphenyl nach FRIEDEL-CRAFTS, Krystalle aus Aceton, F. 136°. Red. von I mit Zn-Staub u. Eg. unter Kochen führt zu  $\beta$ -Naphthyl-diphenylmethan,  $C_{23}H_{18}$ , F. 111°, bei Zimmertemp. zu  $\beta$ -Naphthyl-diphenylcarbinol,  $C_{23}H_{18}O$ , F. 118°, in konz.  $H_2SO_4$  intensiv violett l. — *symm. Di- $\beta$ -naphthylbisdiphenylglykol*,  $C_{46}H_{34}O_2 = [(\beta-C_{10}H_7)(C_6H_5 \cdot C_6H_5)(OH)C-]_2$ , durch Red. von I mit Mg  $J_2$  in *A.*-*Bzl.*, beginnt sich bei 156° zu zers. u. schm. bei 163° zu einer gelben Fl., die beim Wiederschmelzen bei 90° zu sintern beginnt u. bei 123° klar schm. Behandlung dieses Pinakons mit Acetylchlorid u. Essigsäure in sd. *Bzl.* u. nachfolgende Hydrolyse des Rk.-Prod. mit 10%ig. alkoh. KOH ergab  $\beta$ -Naphthoesäure, F. 182°, u. *p-Phenylbenzoesäure*, F. 224°, zu prakt. gleichen Mengen, was bedeutet, daß zwischen dem  $\beta$ -Naphthyl- u. dem Diphenylradikal in bezug auf ihre Elektronegativität kein ausgeprägter Unterschied

besteht. (Bull. chem. Soc. Japan 7. 382—88. Dez. 1932. Tokyo, Univ., Chem. Inst.)

BEHRLE.

**G. Charrier und Elisa Ghigi**, *Einwirkung von Ammoniak auf Acenaphthenchinon*. Wenn durch eine Lsg. von *Acenaphthenchinon* in sd. Tetralin ca. 20 Stdn. ein Strom von trockenem  $\text{NH}_3$  geleitet wird, so scheiden sich beim Erkalten 2 Verb. aus: *Acenaphthazin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2$  (vgl. GRAEBE u. GFELLER, Liebigs Ann. Chem. 276 [1893]. 9 u. SCHÖNBERG u. NEDZATI, Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 238) u. *Naphthalimid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , F. 300°. Bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf *Phenanthrenchinon* entsteht analog *Phenanthrazin* u. geringe Mengen *Diphensäureimid*. Bessere Resultate werden hierbei erhalten, wenn man *Phenanthrenchinon* mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr 8—10 Stdn. auf 125—135° erhitzt. Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf *2-Phenyl- $\alpha,\beta$ -naphtho-1,2,3-triazolchinon* im Einschlußrohr unter 10-std. Erhitzen auf 130—140° wird ein gelbes Prod. erhalten, wahrscheinlich das *Azin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$ , neben einem noch zu untersuchenden Prod. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 16. 262—65. 1932. Bologna, Univ.)

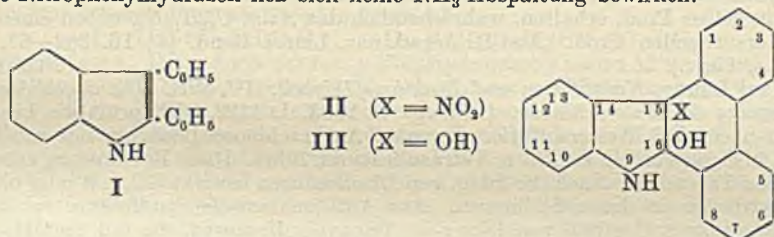
FIEDLER.

**Karl Lauer**, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit*. IV. Mitt. *Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons*. (III. vgl. C. 1933. I. 1128.) Vf. prüft die Literaturangabe nach, daß Weitersulfurierung von  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäuren mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Hg zu Tri- u. Tetrasulfosäuren führt. Diese Behauptung entspricht nicht den Tatsachen. Nach der Bldg. von Disulfosäuren bewirkt  $\text{SO}_3$  mit oder ohne Hg nur Oxydation in den  $\alpha$ -Stellungen. Aus Anthrachinon-2,6-disulfosäure erhält man ein untrennbares Gemisch von Dioxy- u. Trioxydisulfosäuren, die mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  unter Druck in die korrespondierenden Oxyanthrachinone verwandelt wurden. Deren Trennung durch Krystallisation u. Vakuumsublimation lieferte 1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon (Anthrachrysin, aus 1,5-Dioxy-3,7-disulfosäure), 1,2,4,6-Tetraoxyanthrachinon (Oxyflavopurpurin, aus 1,4-Dioxy-2,6-disulfosäure), bei energischerer  $\text{SO}_3$ -Einw. noch 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon (Anthracenblau WR, aus 1,4,5,8-Tetraoxy-2,6-disulfosäure). — Analog entstand aus 2,7-Anthrachinondisulfosäure die 1,4-Dioxyverb. bzw. 1,2,4,7-Tetraoxyanthrachinon (Oxyanthrapurpurin) u. die 1,4,5,8-Tetraoxyverb. bzw. 1,2,4,5,7,8-Hexaoxyanthrachinon (Alizarinhexacyanin). Entsprechend wurde auch aus 1,5- u. 1,8-Anthrachinondisulfosäure nur ein Gemisch von Oxydisulfosäuren erhalten, aus der 1,6-Disulfosäure 1,3,8-Trioxanthrachinon 1,2,4,5,8-Pentaoxyanthrachinon (Alizarinpentacyanin) u. Alizarinhexacyanin, aus der 1,7-Disulfosäure Anthracenblau WR. — Da die  $\alpha$ -Sulfurierung über eine Hg-organ. Stufe geht, ist anzunehmen, daß diese unter Bindung des Schwefels im  $\text{SO}_3$  an das  $\alpha$ -C-Atom zerstört wird. Wenn in meta-Stellung zum betrachteten  $\alpha$ -Atom schon ein (meta-dirigierendes)  $\text{SO}_3\text{H}$  sitzt, so zers. sich die Hg-Verb., indem sich der Sauerstoff des  $\text{SO}_3$  an das  $\alpha$ -C-Atom bindet u. so primär einen Schwefligsäureester eines Oxyanthrachinons liefert. (J. prakt. Chem. [N. F.] 135. 361—68. 30/12. 1932. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) BERGMANN.

**Henry Gilman und Raymond A. Franz**, *Allylsysteme im Furan*. (Vgl. C. 1932. I. 2023. 1933. I. 610.) Im Zusammenhang mit Unterss. über die Orientierung von Substituenten im Furankern erschien es notwendig, zu untersuchen, ob die neuerdings zugänglich gewordenen Furyl-MgX-Verbb. für Konst.-Ermittlungen verwendbar sind, oder ob sie entsprechend manchen Furanformeln ein Allylsystem enthalten, das Umlagerungen unterworfen ist. Die Verss. ergaben, daß *Furyl-(2)-magnesiumjodid* n. reagiert; es liefert mit  $\text{CH}_2\text{O}$  *Furfurylalkohol* (Kp.<sub>0</sub> 69—70°;  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 130°), mit  $\text{ClCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  *Athylfuroat*, mit Orthoameisensäureester *Furfurol* (Kp.<sub>0</sub> 60°). Furanformeln mit Allylsystemen sind also zu verwerfen. — *2-Methylfuran* liefert bei Einw. von Natriumäthyl u. nachfolgender Behandlung mit  $\text{CO}_2$  *2-Methylfuran-5-carbonsäure*. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51 ([4] 13). 991—95. Ames [Iowa], State College.) Oc.

**R. C. G. Fennell und S. G. P. Plant**, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf die 1-Acyl-2,3-diphenylindole*. Wie früher gezeigt worden ist, liefern die N-Acylderivv. von Tetrahydrocarbazol u. Dihydropentindol bei der Nitrierung leicht Prodd., die durch Addition von 2 OH oder von OH u.  $\text{NO}_2$  an die Doppelbindung entstehen; dagegen ist die Tendenz zur Bldg. derartiger Verb. stark vermindert, wenn der Indolkern komplizierteren Systemen angehört (vgl. BRYANT u. PLANT, C. 1931. I. 2477 u. früher). Um festzustellen, in welchem Umfang sich solche Additionsrkk. beim einfachen Indolkern realisieren lassen, untersuchen Vff. das Verh. von Acylderivv. der Verb. I gegen  $\text{HNO}_3$ . Die Rkk. verliefen aber sehr kompliziert, so daß das Ziel der Unters. nicht erreicht wurde. 1-Acetyl-2,3-diphenylindol gab 4 (oder 6)-Nitro-1-acetyl-2,3-diphenylindol als einfachstes Rk.-Prod.; das Hauptprod. der Rk. war eine Verb.

$C_{20}H_{14}O_3N_2$ , die wie die früher beschriebenen  $HNO_3$ -Additionsprodd. farblos ist u. unter Entw. von N-Oxyden schm. u. aus diesen Gründen wohl als II formuliert werden muß. Unter etwas anderen Rk.-Bedingungen entstand eine Verb.  $C_{20}H_{13}O_4N_2$ , in der wahrscheinlich das 9-Nitrosoderiv. von II vorliegt. Außerdem wurden 2 Verbb.  $C_{20}H_{14}O_4N_2$  u.  $C_{20}H_{13}O_6N_3$  isoliert, die vermutlich als Mono- u. Dinitroderiv. von III anzusehen sind. Diese Prodd. entstehen aus Acetyldiphenylindol durch Addition von  $HNO_3$ , Abspaltung von Acetyl u. oxydative Bldg. des Phenanthrenringes; die Reihenfolge dieser Rkk. ist unbekannt. 1-Benzoyl- u. 1-Carbäthoxy-2,3-diphenylindol liefern hauptsächlich die 4 (oder 6)-Nitrosoderiv., 1-Cinnamoyl-2,3-diphenylindol gibt außerdem die Verb. II u. deren Nitrosoderiv. — Mononitroderiv. von I wurden aus dem m- u. p-Nitrophenylhydrazon des Phenylbenzylketons nach FISCHER dargestellt; beim o-Nitrophenylhydrazon ließ sich keine  $NH_3$ -Abspaltung bewirken.

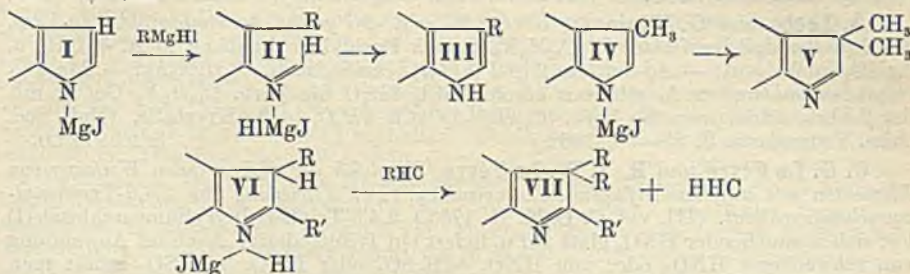


Versuche. 2,3-Diphenylindol (I). Man erhitzt Benzoin mit Anilin u. Anilin-HCl, so daß W. u. etwas Anilin abdest. Prismen aus A., F. 123°. 1-Acetyl-2,3-diphenylindol,  $C_{22}H_{17}ON$ , fast farblose Nadeln aus Eg., F. 138°. — Phenylbenzylketon-p-nitrophenylhydrazon,  $C_{20}H_{17}O_2N_3$ , orangefarbene Tafeln aus A., F. 158—160°. Gibt beim Kochen mit Eg. u. konz. HCl 5-Nitro-2,3-diphenylindol, goldgelbe Tafeln aus Eg., F. 211°. 5-Nitro-1-acetyl-2,3-diphenylindol,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$ , bräunlichgelbe Tafeln aus A., F. 158°. — Phenylbenzylketon-m-nitrophenylhydrazon, rote Nadeln aus Lg., F. 157—158°. Liefert mit Eg.-HCl 4 (oder 6)-Nitro-2,3-diphenylindol,  $C_{20}H_{14}O_2N_2$  (goldbraune Tafeln aus A., F. 227—228°) u. 6 (oder 4)-Nitro-2,3-diphenylindol (gelbe Nadeln aus Bzl., F. 205°; 1-Acetylderiv., gelbe Nadeln aus A., F. 187°). — Nitrierung von 1-Acetyl-2,3-diphenylindol: 1. Nitrierung mit  $HNO_3$  (D. 1,5) in Eg. bei 80° u. nachfolgendes Abkühlen liefert 4 (oder 6)-Nitro-1-acetyl-2,3-diphenylindol, gelbe Nadeln aus A., F. 210°. 2. Nitrierung in Eg. bei 80° u. nachfolgendes Kochen gibt 15-Nitro-16-oxy-15,16-dihydrophenanthracarbazol (II),  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , Nadeln aus Aceton, F. 262° (Zers.). Geht beim Kochen mit Eg. über in x-Nitro-16-oxy-15,16-dihydrophenanthracarbazol,  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , rote Prismen aus A., F. 227°; Acetylverb.  $C_{22}H_{16}O_4N_2$ ; gelbe Prismen aus A., F. 175—176°. 3. Nitrierung in Eg. bei 50° führt zu 15-Nitro-9-nitroso-16-oxy-15,16-dihydrophenanthracarbazol,  $C_{20}H_{13}O_4N_3$  (Nitrosoderiv. von II; Tafeln aus Methanol, F. 170° [Zers.]), x-Nitro-15,16-dioxy-15,16-dihydrophenanthracarbazol,  $C_{20}H_{14}O_4N_2$  (gelbe Nadeln aus A., F. 192°) u. x,x-Dinitro-15,16-dioxy-15,16-dihydrophenanthracarbazol,  $C_{20}H_{13}O_6N_3$  (fast farblose Nadeln aus Aceton, F. 215°). — 1-Benzoyl-2,3-diphenylindol,  $C_{27}H_{19}ON$ , aus I u.  $C_6H_5 \cdot COCl$ , citronengelbe Nadeln aus A., F. 153°. Liefert mit  $HNO_3$  in Eg. erst bei 80°, dann bei Siedetemp. 4 (oder 6)-Nitro-1-benzoyl-2,3-diphenylindol,  $C_{23}H_{18}O_4N_2$ , gelbe Nadeln aus Aceton, F. 215°. — 2,3-Diphenylindol-1-carbonsäureäthylester,  $C_{23}H_{19}O_2N$ , aus I u.  $ClCO_2C_2H_5$ , Prismen aus A., F. 110°. Liefert mit  $HNO_3$  4 (oder 6)-Nitro-2,3-diphenylindol-1-carbonsäureäthylester,  $C_{23}H_{18}O_4N_2$ , gelbe Nadeln aus Aceton, F. 184°. — 1-Cinnamoyl-2,3-diphenylindol,  $C_{26}H_{21}ON$ , aus I u. Cinnamoylchlorid, gelbe Prismen aus Eg., F. 192°. Gibt mit  $HNO_3$  in Eg. erst bei 80°, dann bei Siedetemp. II, bei 50° 4 (oder 6)-Nitro-1-cinnamoyl-2,3-diphenylindol,  $C_{26}H_{20}O_3N_2$  (gelbe Nadeln aus Xylol, F. 254°) u. geringe Mengen des Nitrosoderiv. von II. (J. chem. Soc. London 1932. 2872—76. Dez. Oxford, DYSON PERRINS Labor.)

OSTERTAG.

Toshio Hoshino, *Synthetische Versuche in der Indolgruppe*. IX. Über eine neue Synthese von Indoleninen. (VIII. vgl. AKABORI u. SAITO, C. 1930. II. 2902.) Kurzes Ref. vgl. C. 1932. II. 1782; nachzutragen ist folgendes: Bei der Rk. zwischen Indolylmagnesiumjodid u. Halogenalkyl entsteht  $\beta$ -Alkylindol als Hauptprod., indem zuerst nach der Rk.-Folge I—III ein Indolenin entsteht, das sich nach der Spaltung mit W. wieder in ein Indolderiv. umwandelt. — Diese Annahme hat sich durch die Isolierung stabiler  $\beta,\beta$ -Dialkylindoleninderiv. beweisen lassen (vgl. IV, V). — Da bei der Herst.

von  $\alpha,\beta$ -Dimethylindol u.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzylindol aus  $\text{CH}_3\text{J}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  +  $\alpha$ -Methylindolylmagnesiumjodid auch schon  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylindolenin bzw.  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -dibenzylindolenin entstehen, muß man annehmen, daß das in  $\beta$ -Stellung stehende Indolenin sehr reaktionsfähig ist u. durch Halogenalkyl leicht substituiert wird entsprechend VI  $\rightarrow$  VII.



Versuche.  $\beta,\beta$ -Dimethylindolenin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ ; Prismen, aus Bzl., F. 185—186°; der F. verändert sich bei weiterem Umkrystallisieren u. liegt dann zwischen 160° u. 210°. — Mol.-Gew.-Best. ergab den 3-fachen Wert; depolymerisiert sich beim Aufbewahren. — Pikrat, F. 142—143°. —  $N$ - $\beta$ -Dimethylindol, Pikrat, aus A., F. 144—145°. —  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylindolenin, Jodmethylat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NJ}$ , Prismen, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 256 bis 257°. — Pikrat, aus dem Jodmethylat, Prismen oder Nadeln, aus W., F. 147—148°. — Pikrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$ , aus dem freien Indolenin, Prismen, aus A., F. 160—161°. — Chloroplatinat, Prismen, aus W., F. 211—212° (Zers.). —  $N$ - $\beta$ -Dibenzyl- $\alpha$ -methylindol,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$ , Kp.<sub>1</sub> 180° ohne Zers.; Nadeln, aus A., F. 96—97°. (Liebigs Ann. Chem. 500. 35—42. 21/12. 1932.) BUSCH.

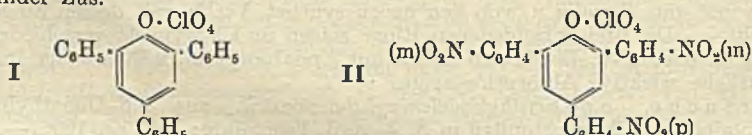
Toshio Hoshino und Kunisaburo Tamura, Synthetische Versuche in der Indolgruppe. X. Über die Synthese des Eserinringsystems. (IX. vgl. vorst. Ref.) Kurzes Ref. vgl. C. 1932. II. 1782; nachzutragen ist folgendes: Die opt. Spaltung von *Dinordesoxy-9-methyleserolin* gelang durch abwechselnde Anwendung von *d*-Weinsäure u. *d*-Camphersulfonsäure; die *d*-Base konnte aus dem *d*-weinsauren Salz, die *l*-Base aus dem Filtrat als Salz der *d*-Camphersulfonsäure isoliert werden. Die Base hat 2 asymm. C-Atome, aber es gibt nur 1 Paar opt. Isomerer, wie beim Campher; durch Mischung von gleichen Mengen der beiden akt. Formen entsteht die *d,l*-Base, die ident. mit der ungespaltenen ist. — Es werden die Absorptionskurven von einigen Indol- u. Indoleninderiv., sowie von Eserolin u. von den neuen synthet. Verbb. mit dessen Ringsystem dargestellt. — Die drei verschiedenen Ringe zeigen im Ultraviolett verschiedene Absorption. Indolenin -u. Eserinkern haben nur Endabsorption, während der Indolring eine deutliche selektive Absorption zeigt.

Versuche.  $\alpha,\beta$ -Dimethylindoleninyl- $\beta$ -acetonitril, aus  $\alpha,\beta$ -Dimethylindolylmagnesiumjodid + Chloracetonitril in Ä. + verd. Essigsäure; Kp.<sub>1</sub> ca. 150°. — Pikrat  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_5$ ; Rhomben, aus A., F. 177—178°. — Daraus mit Alkali das Acetonitril  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , Prismen, aus Ä., F. 81—83°. — Gibt bei Red. mit Na u. A.  $\alpha,\beta$ -Dimethylindol. —  $\alpha$ -Methylindolyl- $\beta$ -acetonitril,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , aus  $\alpha$ -Methylindol +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$  + Chloracetonitril u. Zers. mit verd. Essigsäure; Kp.<sub>1</sub> ca. 190°; Lamellen, aus Bzl., F. 85 bis 86°. Wird durch sd. 20%<sub>0</sub>ig. KOH verseift unter Bldg. der Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle, F. 198—199° (Zers.). —  $\alpha$ -Methylindolyl- $\beta$ -acetonitril gibt in sd. absol. A. + Na  $\alpha$ -Methylindolyl- $\beta$ -äthylamin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , neben  $\alpha,\beta$ -Dimethylindol; aus Bzl., F. 107 bis 108°. — Chlorhydrat, F. 194—195°. — Acetat, F. 158—159°. — Pikrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_5$ , rote Nadeln, aus A., F. 218—219° (Zers.). — Benzalverb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , Lamellen, aus A., F. 94—95°. — *Dinordesoxy-9-methyleserolin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , aus  $\alpha$ -Methylindolyl- $\beta$ -äthylamin +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$  +  $\text{CH}_3\text{J}$  in sd. Bzl. u. Zers. mit verd. Essigsäure; Kp. im Hochvakuum 110—115°; Rhomben, aus PAe., F. 78—79°. — Salicylat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ , Prismen, aus Essigester, F. 178°. — Benzoat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , Prismen, aus Essigester, F. 133—133,5°. — Formiat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}_2$ , Prismen, aus Essigester, F. 119°. — Oxalat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Krystalle, aus A., F. 250° (Zers.). — Nitrosodinordesoxy-9-methyleserolin, Bldg. mit Isoamylnitrit; harzig; zeigt LIEBERMANNsche Nitrosaminrk., gibt mit Zn-Staub in Essigsäure die Ausgangsbase zurück. — *Desoxy-9-methyleserolin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . — *Dinordesoxy-9-methyleserolin, d*-weinsaures Salz,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , Krystalle, aus A., F. 205°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +79,4^\circ$  (in W.). — Freie *d*-Base, Kp. ca.

110° im Hochvakuum;  $[\alpha]_{D^{30}} = +55,7^{\circ}$  (in A.). — *d*-Camphersulfonsaures Salz der *l*-Base,  $C_{12}H_{16}N_2 \cdot C_{10}H_{15}OSO_3H$ , Rhomben, aus A. + A. (1:1), F. 189°, aus A. + Ä. (1:2), F. 219°; nach Trocknen bei 150° im Vakuum schm. die Krystalle vom F. 189° auch bei 219°;  $[\alpha]_{D^{30}} = -21,5^{\circ}$  (in W.). — *Freie l*-Base,  $[\alpha]_{D^{30}} = -54,1^{\circ}$  (in A.) (Liebigs Ann. Chem. 500. 42—52. 21/12. 1932. Tokyo-Ookayama. Techn. Univ.) Bv.

A. Lecco und G. Wlainatz, Über 2-( $\alpha$ - und - $\beta$ -Pyridyl)-benzimidazole. *Ag*-Verb. des 2-( $\alpha$ -Pyridyl)-benzimidazols,  $C_{12}H_8N_3Ag$ , aus Pyridylbenzimidazol in A. +  $NH_3$  u.  $AgNO_3$  in W. + A. — *Ag*-Salz des 2-( $\beta$ -Pyridyl)-benzimidazols,  $C_{12}H_8N_3Ag$ . — 2-( $\alpha$ -Pyridyl)-benzimidazol in A. gibt mit alkoh.  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  die Verb.  $C_{12}H_9N_3 \cdot CuCl_2$ , mit der  $\beta$ -Verb. erhält man die Verb.  $(C_{12}H_9N_3)_2CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , blaue Krystalle. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 3. 85—89. 1932.) SCHÖNFELD.

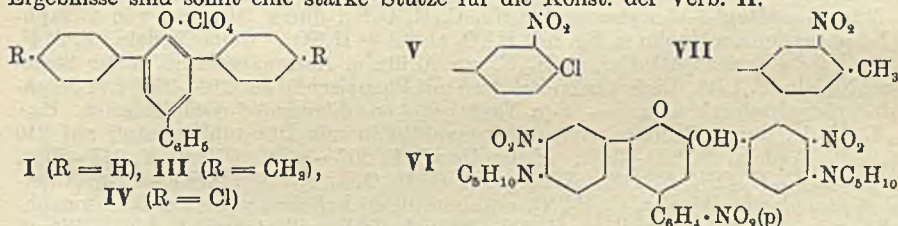
C. G. Le Fèvre und R. J. W. Le Fèvre, Vergleich der dirigierenden Wirkung von Elementen mit aufeinanderfolgenden Atomzahlen. IV. Nitrierung von 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat. (III. vgl. C. 1932. II. 1783.) 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat (I) löst sich in rauchender  $HNO_3$  glatt auf, liefert ein Trinitroderiv. Auch bei Anwendung von schwächerer  $HNO_3$  oder von  $HNO_3 + H_2SO_4$  oder  $KNO_3 + H_2SO_4$  erhält man entweder das Trinitroderiv. oder unverändertes Ausgangsmaterial. Angesichts der schweren Nitrierbarkeit von 2-Phenylbenzopyryliumsalzen war der Eintritt von 3  $NO_2$  nicht zu erwarten. Das Trinitroderiv. besteht zu mindestens 70% aus einer Verb. vom F. 276—278°, die wahrscheinlich als II anzusehen ist; Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert wenig 4-Nitrobenzoesäure. Diese Auffassung ließ sich durch synthet. Verss. bestätigen; das Trinitroderiv. (F. 276—278°) entstand bei der Nitrierung von 4-*p*-Nitrophenyl-2,6-diphenyl-, von 2-*m*-Nitrophenyl-4,6-diphenyl- u. von 2,6-Di-*m*-nitrophenyl-4-phenylpyryliumperchlorat. — In der Verb. I sind die 1-Atome der 3 Phenyle weniger positiv als das des 2-ständigen Phenyls in den 2-Phenylbenzopyryliumsalzen, weil die Ladung des O in I durch die —J-Effekte der Phenyle teilweise neutralisiert wird. Die Nitrierung verläuft wahrscheinlich in 3 Stufen u. beginnt mit der *p*-Nitrierung des Phenyls in 4. Der Verlauf der weiteren Nitrierung läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben; es ist zu erwarten, daß in den 2- u. 6-Phenylen auch etwas *o*- u. *p*-Substitution eintritt. — Die Konst. II ist etwas unsicher; die Misch-FF. sind bei den hohen, mit Zers. verbundenen Schmelztemp. nicht besonders beweiskräftig; außerdem ließ sich von den Oxydationsprodd. nur *p*-Nitrobenzoesäure isolieren. Die Konst. von II wurde deshalb durch die im folgenden Ref. mitgeteilten Verss. weiter gestützt. — 2,4,6-Triphenylpyridin ließ sich nicht in quaternäre Salze überführen. Nitrierung in  $H_2SO_4$ -Lsg. lieferte Gemische von Tri-, Tetra- u. Pentanitroderivv. von je nach Vers.-Bedingungen wechselnder Zus.



Versuche. 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat,  $C_{23}H_{17}O_5Cl$  (I). Man schüttelt das entsprechende Ferrichlorid (DILTHEY, J. prakt. Chem. 94 [1916]. 53) mit Na-Acetatlg. u. behandelt das Pyranol (F. 118—119°) mit  $HClO_4$  in sd. A. Gelbe Krystalle, F. 288—290°. Gibt mit  $HNO_3$  (D. 1,52) bei 0° 2,6-Di-*m*-nitrophenyl-4-*p*-nitrophenylpyryliumperchlorat,  $C_{29}H_{14}O_{11}N_3Cl$  (II), gelbe mkr. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 276 bis 278°. — *p*-Nitrochalkon, aus Acetophenon u. *p*-Nitrobenzaldehyd in wss. alkoh. NaOH, cremefarbige Nadeln aus Eg., F. 157—159°. *m*-Nitrochalkon, mit *m*-Nitrobenzaldehyd, F. 138—140°. *p*-Nitrobenzal-*m*-nitroacetophenon, F. 176—179°. *m*-Nitrobenzal-*m*-nitroacetophenon, F. 210°. — 4-*p*-Nitrophenyl-2,6-diphenylpyryliumferrichlorid,  $C_{23}H_{16}O_5N \cdot Cl_4Fe$ , aus *p*-Nitrochalkon u. Acetophenon in Acetanhydrid beim Sättigen mit  $HCl$  u. Erhitzen mit  $FeCl_3$  auf dem Wasserbad. Rotbraune Nadeln, aus Eg., F. 209—212°. Perchlorat,  $C_{23}H_{16}O_7N_2Cl$ , goldgelbe Blättchen, F. >300°. Gibt mit  $HNO_3$  (D. 1,52) II (F. 270—271°). — 4-*m*-Nitrophenyl-2,6-diphenylpyryliumferrichlorid, analog aus *m*-Nitrochalkon u. Acetophenon, rote Krystalle aus Eg., F. 237°. Perchlorat, hellbraune Tafeln, F. 241—242°. Gibt mit  $HNO_3$  ein bei 150—210° schm. Prod. — 2-*m*-Nitrophenyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat, aus Chalkon, *m*-Nitroacetophenon u.  $FeCl_3$  in Acetanhydrid, goldgelbe Nadeln, F. 216—218°. Perchlorat, gelbe Krystalle, F. 277—278°. Gibt mit  $HNO_3$  II (F. 265—270°). — 2,6-Di-*m*-nitrophenyl-4-phenylpyryliumferrichlorid,  $C_{23}H_{16}O_5N_2Cl_4Fe$ , aus *m*-Nitroacetophenon, Benzaldehyd u.  $FeCl_3$

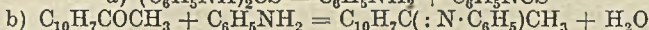
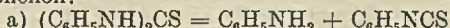
in Acetanhydrid, gelbes Pulver, F. 229—232°. *Perchlorat*,  $C_{23}H_{15}O_7N_2Cl$ , orangebraune Tafeln, F. 291°. Gibt mit  $HNO_3$  II (F. 268—270°). (J. chem. Soc. London 1932. 2894 bis 2899. Dez. London W. C. 1, Univ. College.) OSTERTAG.

H. E. Johnston und R. J. W. Le Fèvre, *Nitrierung von Di-p-tolyl- und Di-p-chlorphenylphenylpyryliumperchloraten*. (Vgl. vorst. Ref.) Toluol wird leichter, Chlorbenzol schwerer nitriert als Bzl. Es war darnach zu erwarten, daß die Verb. III u. IV entsprechend rascher oder langsamer nitriert werden als die Verb. I. Wenn sich bei den Verb. III u. IV eine Nitrierung in der freien p-Stellung des 4-Phenyls nachweisen läßt, ist auch bei der Nitrierung von I ein gleichartiger Rk.-Verlauf anzunehmen. Dies ist in der Tat der Fall. Man erhält einheitliche Trinitroderivv., die  $NO_2$  in den gleichen Stellungen wie II (s. vorst. Ref.) enthalten. Beide geben bei der Oxydation p-Nitrobenzoesäure. Das Prod. aus IV enthält Gruppen V, da es mit Piperidin unter Bldg. von VI reagiert. Das Prod. aus III entsteht auch bei der Nitrierung des aus 3-Nitro-4-methylacetophenon u. Benzaldehyd über die  $FeCl_3$ -Verb. erhaltenen Pyryliumperchlorats, u. enthält also 2 Gruppen VII. Demnach ist der orientierende Einfluß des Oxoniumpols in I, III u. IV stark genug, um in den 2- u. 6-Phenylen m-Substitution zu bewirken. Wäre der Einfluß so schwach, daß auch o- u. p-Substitution in diesen Kernen möglich wäre, so hätte aus IV kein einheitliches Prod. entstehen können. Die Vers.-Ergebnisse sind somit eine starke Stütze für die Konst. der Verb. II.



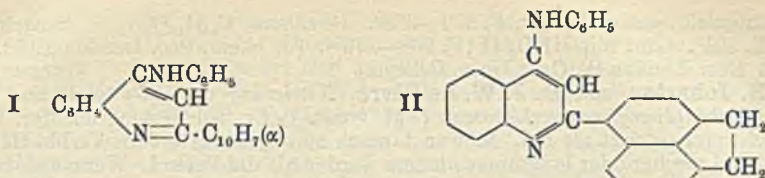
Versuche. 4-Phenyl-2,6-di-p-tolylpyryliumferrichlorid, aus p-Methylacetophenon, Benzaldehyd u.  $FeCl_3$  in Acetanhydrid auf dem Wasserbad. Tiefrote Prismen, F. 257—258°. Gibt in Aceton mit Na-Acetatlg. 4-Phenyl-2,6-di-p-tolylpyryliumperchlorat,  $C_{35}H_{21}O_5Cl$  (III), aus dem Pyranol u.  $HClO_4$  in A., gelbe Krystalle, F. 278—280°. — 2,6-Bis-(3-nitro-4-methylphenyl)-4-p-nitrophenylpyryliumperchlorat,  $C_{25}H_{15}O_{11}N_3Cl$ , aus III u. aus der folgenden Verb. mit  $HNO_3$  (D. 1,5) bei 0°. Gelbe Krystalle, F. 271—273°. — 2,6-Bis-(3-nitro-4-methylphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat, aus 3-Nitro-4-methylacetophenon u.  $C_6H_5 \cdot CHO$  über die  $FeCl_3$ -Verb. Gelb, F. 275—276°. — 3-Nitro-4-methylacetophenon, F. 60—61°. — 2,6-Di-p-chlorphenyl-4-phenylpyryliumferrichlorid, aus p-Chloracetophenon,  $C_6H_5 \cdot CHO$  u.  $FeCl_3$  in Acetanhydrid, rote Prismen, F. 295°. *Perchlorat* (IV), gelbe Tafeln aus Eg-Nitroblz., F. > 300°. Gibt mit  $HNO_3$  2,6-Bis-(4-chlor-3-nitrophenyl)-4-p-nitrophenylpyryliumperchlorat,  $C_{23}H_{12}O_{11}N_3Cl_3$ , gelbe Krystalle, F. 240—245° (Zers.). Daraus mit Piperidin bei 100° 4-p-Nitrophenyl-2,6-bis(3-nitro-4-piperidinophenyl)-pyranol,  $C_{33}H_{33}O_8N_5$  (VI), rote, glasige M., F. 76—78°; läßt sich nicht umkrystallisieren, l. in Pyridin u. A. dunkelrot, in Eg.  $KMnO_4$ -farben. (J. chem. Soc. London 1932. 2900—3002. Dez. London W. C. 1. Univ. College.) OSTERTAG.

K. Dzięwoński, J. Moszew, G. Dortheimerówna und E. Różycki, *Über eine neue Methode zur Synthese von Verbindungen der Chinolinreihe*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 3401.) Bei Einw. von Phenylisothiocyanat auf Acetophenon-o-methylanil entsteht 2-Phenyl-4-phenylamino-8-methylchinolin. Die Rk. zwischen Thio-carbanilid u.  $\alpha$ -Acetonaphthalin verläuft in drei Phasen, analog der I. c. beschriebenen Einw. von Thio-carbanilid auf Acetophenon:



c)  $C_6H_5N : C(CH_3)C_{10}H_7 + C_6H_5NCS \rightarrow$  2-(1'-Naphthyl)-4-phenylaminochinolin (I)  
Die Rk. zwischen Di-p-tolilthioharnstoff u.  $\alpha$ -Acetonaphthalin führt zu 2-(1'-Naphthyl)-4-(1''-tolilamino)-6-methylchinolin. 2-(2'-Naphthyl)-4-phenylaminochinolin erhält man aus Thio-carbanilid u.  $\beta$ -Acetonaphthalin; die Einw. von Thio-carbanilid auf  $\alpha$ -Acetonaphthalin führt zur Bldg. von 2-(4'-Acenaphthyl)-4-phenylaminochinolin (II).

Versuche. 2-Phenyl-4-phenylamino-8-methylchinolin,  $C_{22}H_{18}N_2$ , erhalten durch Erhitzen von 20 g o-Tolil u. 14 g Phenylsenföhl auf 230—260°; gelbe Säulen, F. 171°.



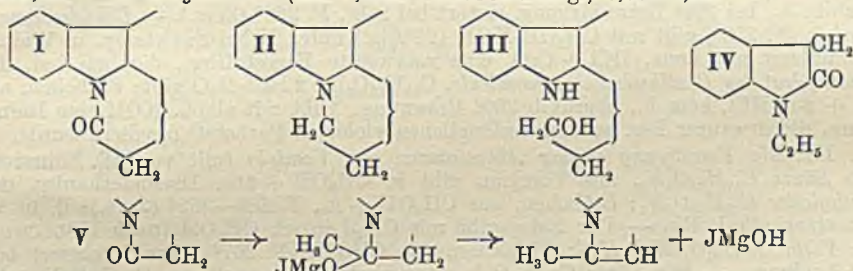
*Hydrochlorid*, F. 191° (Zers.). *Pikrat*, F. 260—261°. — 2-Phenyl-4-nitrosophenylamino-8-methylchinolin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ , aus der vorst. Verb. ( $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ) in Eg. mit  $\text{NaNO}_2$ . Gelbe Krystalle, F. 194° (Zers.). — 2-Phenyl-4-oxy-8-methylchinolin (2-Phenyl-8-methyloxykynurin),  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ , durch Zugabe von 2-Phenyl-4-phenylamino-8-methylchinolin zu geschmolzenem KOH bei 240° u. Erhitzen bis auf 270—290°. Blättchen aus A.; F. 245 bis 246°. *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 228°. — 2-( $\alpha$ -Naphthyl)-4-phenylaminochinolin,  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , aus 10 g  $\alpha$ -Acetonaphthalin u. 15 g Thiocarbanilid bei 200—280°; Krystalle, F. 219°. *Hydrochlorid*, F. 200—201°. *Nitrat*, F. 163—164° (Zers.). *Verb. mit Äthylendibromid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ; grünelbe Krystalle, F. 258°. — 2-( $\alpha$ -Naphthyl)-4-nitrosophenylaminochinolin,  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ ; gelbe Krystalle aus A.; F. 199—200° (Zers.). — 2-( $\alpha$ -Naphthyl)-4-acetylphenylaminochinolin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ ; Blättchen aus A., F. 132—133°. — *Nitro-2-naphthyl-4-phenylaminochinolin*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , durch Nitrieren von 2-Naphthyl-4-phenylaminochinolin in Eg. mit  $\text{HNO}_3$  (1,52) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Nadeln, F. 314°. — *Anil des  $\alpha$ -Acetonaphthalins*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ , aus Anilin u. Acetonaphthalin in der Siedehitze; Nadeln, F. 134°. Liefert beim Erhitzen mit Phenylsenföhl auf 210—250° 2-( $\alpha$ -Naphthyl)-4-phenylaminochinolin. — 2-( $\alpha$ -Naphthyl)-4-(*p*-tolilamino)-6-methylchinolin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , Bldg. durch Erhitzen von  $\alpha$ -Acetonaphthalin mit Di-*p*-tolilarnstoff auf 210 bis 260°. Nadeln, F. 229—230°. *Hydrochlorid*, F. 297—298°. *Pikrat*, F. 247—248°. *Acetylverb.*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ON}_2$ , F. 218°. *Nitrosoverb.*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , F. 220° (Zers.). — 2-( $\beta$ -Naphthyl)-4-phenylaminochinolin,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , erhalten durch Erhitzen von 10 g  $\beta$ -Acetonaphthalin mit 15 g Thiocarbanilid auf 200—260°; hellgelbe Blättchen, F. 176°. *Pikrat*, F. 264—265°. — 2-(4-Acenaphthyl)-4-phenylaminochinolin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , aus  $\alpha$ -Acetocenaphthen u. Thiocarbanilid bei 200—280°; farblose rhomb. Säulen aus A., F. 230°. *Hydrochlorid*, F. 236—237°. *Pikrat*, F. 263—265° (Zers.). *Acetylverb.*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ ; Nadeln, F. 178—179°. — 2-(4-Acenaphthyl)-4-nitrosophenylaminochinolin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , hellgelbe Nadeln aus A., F. 193—194° (Zers.). (Roczniki Chem. 12. 925—35. 1932. Krakau, Univ.)

SCHÖNFELD.

**Heinrich Wieland und Friedrich Hölscher**, *Über die Umsetzung mit Grignard'schem Reagens und über einige andere Reaktionen der Strychnosalkaloide*. XII. (XI. vgl. C. 1932. II. 67.) I. *Das Verb. der Strychnosalkaloide gegen Methylmagnesiumjodid*. Die Nachprüfung früherer Angaben, nach denen im *Strychnin*, *Brucin* u. *Vomicin* kein akt. H nachgewiesen wurde, hat für die drei natürlichen Alkaloide einen Geh. an akt. H sichergestellt. In Anisol als Lösungsm. wurden mit einer 2,5-m. Methylmagnesiumjodidlsg. im Durchschnitt folgende H-Werte für die Alkaloide u. für ihre Dihydroderivv. gefunden: *Strychnin* 1,3 (0,7); *Brucin* 1 (1); *Vomicin* 2 (1); *Dihydrostrychnin* 1; *Dihydrobrucin* 1; *Dihydrovomicin* 1,5. — Die Mikrobest. nach FLASCHENTRÄGER (C. 1925. II. 2220) in Pyridin hat die in Klammern angeführten Werte ergeben. — *Derivv. der Gruppe* ergaben: *Strychnidin* 0; *Tetrahydrostrychnidin* 1,7; *Vomicidin* 1; *Desoxyvomicin* 1,7. — Im *Strychnidin* (II) ist das CO der Lactamgruppe des *Strychnins* (I) in  $\text{CH}_2$  umgewandelt, wonach die Methanbldg. von der Lactamgruppe ausgeht; *Tetrahydrostrychnidin* (III) zeigt mit genügender Übereinstimmung die beiden akt. H-Atome an, die in dem charakterist. Teil seiner Formel enthalten sind. — Sicher ist, daß *Strychnin* u. *Brucin* mit  $\text{H}_3\text{CMgJ}$  so reagieren, als ob sie ein Atom akt. H enthielten; beim *Vomicin* sind es deren 2. Während aber die Zers. der Ansätze mit *Vomicin* das Alkaloid unverändert zurückgibt, sind *Strychnin* u. *Brucin* mit dem Reagens in anderer Weise in Rk. getreten, als es bei der Erfassung von akt. H zu erwarten ist. In beiden Fällen wurden die Jodmethylate von Basen isoliert, die je 1 at O u. H weniger, aber 1  $\text{CH}_3$  mehr als das Ausgangsmaterial enthalten. Der Annahme, daß sich das CO des Lactamringes mit dem Reagens umgesetzt hat, entspricht das Schema V; danach wäre die  $\text{CH}_3$ -Entw. bei der ZEREWITINOFF-Best. nicht durch akt. H, sondern durch die Rk. intermediär gebildeten W. verursacht. — In den neuen Verb. liegen Jodmethylate vor; die vollständige Entfernung von überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  aus dem Reagens gelang nicht; es scheint aber auch, als ob die Bldg. des quartären Salzes die Voraus-



setzung für das Zustandekommen der neuartigen Rk. sei, denn Vomycin, das kein Jodmethylat bildet, gibt auch keine Desoxymethylverb. — Dagegen ließ sich aus Strychnin mit  $C_2H_5MgBr$  das Bromäthylat des Desoxyäthylstrychnins erhalten, während  $C_6H_5MgBr$  nicht reagierte. — Als einfaches Modell wurde *N*-Äthylloxindol (IV) auf akt. H untersucht u. darin erwartungsgemäß ein akt. H-Atom festgestellt; nach Zers. der Lsg. wurde auch hier das Ausgangsmaterial unverändert wiedergefunden. — Die neuen Derivv. von Strychnin u. Brucin sind prächtig krystallisierende Salze von auffallender Unbeständigkeit. — Bei Best. des akt. H nach GATTERMANN-WIELAND (22. Aufl. S. 77) wurde unter N gearbeitet; als Lösungsm. dienten Anisol u. Xylol (unter Na gekocht); bestimmt wurde die Menge des bei 20° u. des bei 80° entbundenen  $CH_4$ , die bei der höheren Temp. eine geringe Steigerung zeigte. Die erhaltenen Werte wurden durch Mikrobest. nach FLASCHENTRÄGER bestätigt. Die Ergebnisse sind von der Konz. der GRIGNARD-Lsg. abhängig; bei Verwendung einer 2,5-m. GRIGNARD-Lsg. wurden gut stimmende Werte erhalten. — Außer den oben angegebenen H-Werten wurden noch bestimmt: Base  $C_{16}H_{22}O_3N_2$  (vgl. C. 1932. I. 951) 1,08; 1,02. — Base  $C_{16}H_{26}O_3N_2$  (vgl. l. c.) 1,08; 1,20. — Jodbase  $C_{22}H_{25}O_3N_2J$  (vgl. C. 1929. I. 2885) 1,10 bis 1,24. — *N*-Äthylloxindol (mit 1,5-m. GRIGNARD-Lsg.) 0,90—1,11.



*Desoxymethylstrychninjodmethylat*,  $C_{22}H_{21}ON_2 \cdot CH_3J$ , aus Strychnin in Anisol + GRIGNARD-Lsg. im Überschuß unter N bei Siedtemp. u. Zers. mit HCl; Nadeln, aus A., F. 245—246° (Zers. unter Braunfärbung;  $[\alpha]_D^{18} + 137,3^{\circ}$  (in W.)). Aus der wss. Lsg. fällt  $AgNO_3$  J-Ion aus; durch verd. Laugen wird das quart. Salz nicht zers. — Mit Thalliumhydroxyd entsteht die Base, deren Carbonat aus W.-Aceton Blättchen gibt, F. 183—184° (Zers.). — In verd.  $H_2SO_4$  gibt die entjodete Substanz mit verd. Bichromatlg. kirschrote Färbung; Fehlen des Lactamrings (C. 1932. I. 947). — Gibt bei katalyt. Red. mit Pt-Oxyd in A. *Tetrahydrodesoxymethylstrychninjodmethylat*,  $C_{22}H_{28}ON_2 \cdot CH_3J$ ; glasklare Polyeder, aus A., F. 287° (Zers.);  $[\alpha]_D^{19} - 69^{\circ}$  (in W.). — *Desoxymethyl Dihydrostrychninjodmethylat*,  $C_{22}H_{26}ON_2 \cdot CH_3J$ ; aus Dihydrostrychnin; Polyeder, aus A. + Chlf., ab 200° Braunfärbung, bei 231° starkes Sintern, Zers. bei 241°;  $[\alpha]_D^{18} + 736^{\circ}$ ,  $+ 741^{\circ}$  (in 20%ig. A.). — Gibt bei der Hydrierung mit  $PtO_2$  die mit obiger Tetrahydroverb. isomere Verb.  $C_{22}H_{28}ON_2 \cdot CH_3J$ , Tafeln, aus verd. A., sintert ab 285°, F. 295° (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} + 93^{\circ}$  (in 20%ig. A.). — *Desoxymethylbrucinjodmethylat*,  $C_{21}H_{25}O_3N_2 \cdot CH_3J$ ; Nadeln, aus absol. A. + Chlf., F. 263° (Zers.);  $[\alpha]_D^{18} + 173^{\circ}$  (in W.). — *Tetrahydrodesoxymethylbrucinjodmethylat*  $C_{21}H_{32}O_3N_2 \cdot CH_3J \cdot H_2O$ , Stäbchen, aus A., F. 262—264° (Zers.), stets etwas violett gefärbt;  $[\alpha]_D^{19} - 31,5^{\circ}$  (in 20%ig. A.). Das wasserfreie Jodmethylat  $C_{21}H_{32}O_3N_2 \cdot CH_3J$  hat  $[\alpha]_D^{21} - 36,2^{\circ}$ . — Dihydrobrucin +  $CH_3MgJ$  geben *Dihydrobrucinjodmethylat*,  $[\alpha]_D^{21} + 12,9^{\circ}$  (in 20%ig. A.); daneben erfolgt Rk. im gleichen Sinn wie beim Brucin unter Bldg. harziger Prodd. — *Desoxyäthylstrychninbromäthylat*,  $C_{22}H_{26}ON_2 \cdot C_2H_5Br$ ; Tafeln oder Stäbchen, aus A., F. 235° (Zers.), sintert ab 220°. — Die spez. Drehung von Brucin- u. *Strychninjodmethylat* ist fast gleich Null. — *Dihydrostrychninjodmethylat*, durch Hydrierung in 50%ig.  $CH_3OH$  mit  $PtO_2$ ;  $[\alpha]_D^{21} + 30,3^{\circ}$  (in 50%ig.  $CH_3OH$ ). — Präparat aus Dihydrostrychnin +  $CH_3J$ ;  $[\alpha]_D^{22} + 33,6^{\circ}$  (in 30%ig. Aceton). — *Dihydrobrucinjodmethylat*, durch Hydrierung von Brucinjodmethylat,  $[\alpha]_D^{20} + 29,4^{\circ}$  (in 50%ig.  $CH_3OH$ ). — Aus den Komponenten erhalten,  $[\alpha]_D^{22} + 27,1^{\circ}$  (in 50%ig.  $CH_3OH$ ).

II. *Einige neue Bis-Derivv. der Vomicingruppe*. Die charakterist. Farbkr. zahlreicher Basen kommt dadurch zustande, daß 2 Molekeln in der p-Stellung des Benzolkerns zu chinoiden Immoniumsalzen der Biphenylreihe zusammenoxydiert werden (vgl. C. 1932. I. 947). Die durch Red. der Farbstoffe entstehenden Basen sind die um 2 H ärmeren Bis-Derivv. der Ausgangsstoffe. — *Dihydrovomicingensäure*,  $C_{22}H_{28}O_5N_2$ .

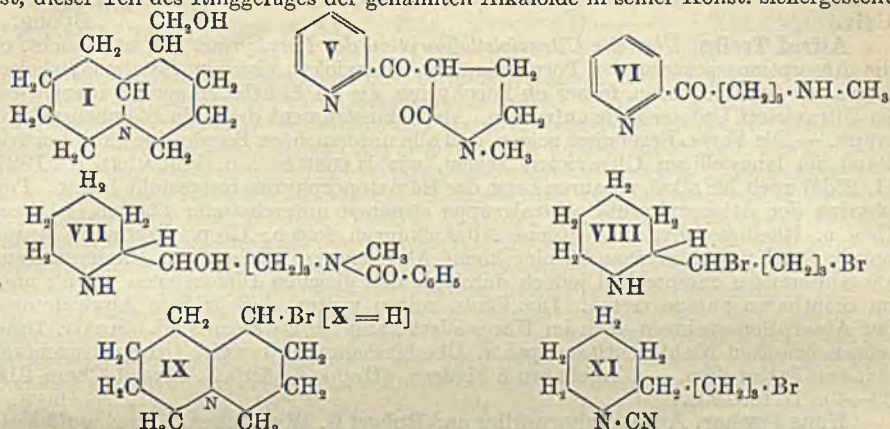
H<sub>2</sub>O; aus Dihydrovomisin in 20%ig. sd. methylalkoh. KOH unter N; Stäbchen, aus 20%ig. A., sintert bei 165°, F. 291°; in alkal. Lsg. mit grüner Farbe autoxydabel. — Gibt in 2-n. HCl + CrO<sub>3</sub> eine rotviolette Lsg., diese + SO<sub>2</sub> + konz. HCl das *Chlorhydrat von Bisdihydrovomicyl*, C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> · 2 HCl; Nadeln, aus verd. HCl; gibt mit Soda die freie Base; Nadeln, aus Pyridin, färbt sich von 260° ab braun, ist bei 310° noch nicht geschm.; sehr schwer verbrennlich. Gibt mit alkoh. KOH aufgespalten mit CrO<sub>3</sub> in saurer Lsg. wieder den rotvioletten Farbstoff. — *Desoxyvomicensäure*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, aus Desoxyvomycin + 20%ig. KOH · CH<sub>3</sub>OH; Nadeln, aus 20%ig. A., sintert bei 165°, F. 205°; läßt sich wie die Dihydroensäure aus h. W. ohne Lactamblgd. umkrystallisieren. Gibt bei 120° i. V. die beiden Moll. Krystall-W. u. gleichzeitig ein drittes unter Lactamblgd. ab. — Das Dihydrat gibt in 2-n. HCl + CrO<sub>3</sub> eine permanganatfarbene Lsg., diese mit SO<sub>2</sub> usw. das Chlorhydrat des *Bisdesoxyvomicyls*, Nadeln, aus W. + 2-n. HCl; die freie Base C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> gibt Krystalle, aus sd. Pyridin + W., oberhalb 200° Braunfärbung, bei 300° noch nicht geschm. Zeigt beim Vers., sich mit CH<sub>3</sub>OH-KOH aufzuspalten, geringe Empfindlichkeit gegen Luft-O; gibt nach Ansäuern mit FeCl<sub>3</sub> nur schwache Rotfärbung. — *Bromdesoxyvomycin*, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Desoxyvomycin in 2-n. HCl + W. + Br-Lsg.; schwach gelbliche Prismen, aus Pyridin-A., bei 200° Braunfärbung, sintert bei 260°, F. 266° (Zers.). — *Dihydrodesoxyvomycin*, F. 212°, gibt mit CH<sub>3</sub>OH-KOH (20%ig.) unter N bei Siedetemp. u. Weiterbehandlung mit konz. HCl + CrO<sub>3</sub> eine rotviolette Farbstofflsg., die bei Red. das *Chlorhydrat des Bisdihydrodesoxyvomicyls*, C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> · 2 HCl · H<sub>2</sub>O gibt; Stäbchen, aus W. + 2-n. HCl, kein F., oberhalb 200° Bräunung. Gibt mit alkoh. KOH eine Iminosäure, die in saurer Lsg. zu dem anfänglichen violetten Farbstoff oxydiert wurde.

III. Die Veresterung einiger Abbausäuren von Vomisin (mit von W. Münster). Die Säure C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Vomisin, gibt in CH<sub>3</sub>OH + äth. Diazomethanlsg. den *Methylester* C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>; Stäbchen, aus CH<sub>3</sub>OH + Ä., F. 261—262° (Zers.); ll. in W. mit stark alkal. Rk. — Der Ester gibt mit CH<sub>3</sub>J in sd. CH<sub>3</sub>OH (nach HÖLSCHER) die *Verb.* C<sub>37</sub>H<sub>51</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>J · H<sub>2</sub>O; Tafelchen, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 207° (Zers.); reagiert bas. auf Lackmus. — Die *Säure* C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (das Hydrierungsprod. von C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>) gibt ebenso bei der Veresterung den *Methylester* C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>; Stäbchen, aus CH<sub>3</sub>OH + Ä., sintert ab 176°, F. 178—179°; reagiert stark bas. gegen Lackmus; sehr hygroskop. — Gibt mit CH<sub>3</sub>J *Verb.* C<sub>37</sub>H<sub>55</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>J, schwach gelbliche Krystalle, aus CH<sub>3</sub>OH-Ä., sintert ab 183°, Aufschäumen bei 184°, später schm. zu gelber Fl., noch bas. gegen Lackmus. — Die Bldg. dieser dimolekularen, quartären Jodide ist zu erklären durch spontane Aufspaltung des primären Jodmethylats des Esters u. Anlagerung des Aufspaltungsprod. =N RHCJ mit der J-haltigen Gruppe an ein 2. Mol. des Esters, ähnlich, wie bei dem nachstehenden quartären Bromid aus Brucin u. BrCN. — *Säure* C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (aus Vomisin) gibt bei der Veresterung mit Diazomethan den *Ester eines Methylbelains* C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 283—285° (Zers.); die wss. Lsg. reagiert stark alkal.; von den beiden eingetretenen CH<sub>3</sub>-Gruppen ist die eine nach ZEISEL bestimmbar.

Die Anlagerung von Bromcyan an Brucin u. Dihydrobrucin. Im Gegensatz zu LEUCHS u. SCHULTE OVERBERG (C. 1932. II. 715) werden die Angaben von WIELAND u. GÜMLICH (C. 1932. II. 67) im wesentlichen bestätigt. — *Verb.* C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · BrCN, aus Dihydrobrucin + BrCN in Chlf.; F. 239—240° (Zers.); reagiert mit AgNO<sub>3</sub> nicht sofort; [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> +36,9° (in Chlf.). — Die F.-Best. des *Brucin-Bromcyans* C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · BrCN ist von WIELAND u. GÜMLICH anscheinend versehentlich mit einem anderen Präparat, nicht dem analysierten, vorgenommen worden, u. zwar vermutlich mit dem *quartären Bromid* C<sub>47</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Br, das von LEUCHS u. SCHULTE-OVERBERG (l. c.) isoliert, von WIELAND u. HÖLSCHER aber nicht erkannt wurde. — Die *Verb.* C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · BrCN entsteht auch aus Brucin in sd. Chlf. + BrCN, aus verd. A., F. 170—171° (Zers.); aus dem Filtrat wird noch quartäres Bromid erhalten. (Liebig's Ann. Chem. 500. 70—91. 21/12. 1932. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

Karl Winterfeld und Fritz Holschneider, *Über die Alkaloide der Lupinen*. VII. Mitt. Die Synthese des *Norlupinans*. (Vgl. C. 1931. I. 1290.) Die *Lupininformel I* (vgl. KARRER u. VOGT, C. 1930. II. 3291) wird durch Synthese des ihr zugrunde liegenden *Norlupinanringes*, des *Octahydroxyridocolins* (X, vgl. CLEMO u. a., C. 1932. I. 1538) aus V über VI, VII, VIII u. IX bestätigt. — Die synthet. dargestellte bicycl. Base X ist mit dem *Norlupinan* ident., das auf demselben Wege wie von CLEMO u. RAMAGE (l. c.) aus Lupininsäure durch Natronkalkdest. oder aus Lupininsäure durch Abbau nach CURTIUS erhalten wurde. — Daß es CLEMO nicht gelang, die Identität

des natürlichen Norlupinans mit Octahydropyridocolin zu beweisen, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der verhältnismäßig hohen Temp., die er anwendet, Ringänderung stattgefunden hat. — Daß auch bei der Octahydropyridocolinsynthese nach DIELS u. ALDER (vgl. C. 1932. II. 2966) Ringänderung stattgefunden hat, geht anscheinend aus der Verschiedenheit der FF. des von ihnen u. in vorliegender Arbeit hergestellten Octahydropyridocolinpikrates hervor. — Durch die Synthese des Norlupinans ist auch, da der Lupinanring im *Sparteïn*, im *Lupanin* u. im *Matrin* enthalten ist, dieser Teil des Ringgefüges der genannten Alkaloide in seiner Konst. sichergestellt.



Versuche. *Picolinsäureäthylester* (Kp.<sub>12</sub> 120—121°) gibt mit Na-Äthylat u. *N-Methyl-α-pyrrolidon* in Bzl. bei Siedetemp. + 25°/ig. Essigsäure u. CO<sub>2</sub> *α-Pyridyl-β'-N'-methyl-α'-pyrrolidonylketon*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (V); Nadeln, aus w. Aceton + W., F. 75—80°, Prismen, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 82—84° (sintert vorher); l. in verd. HCl unter Gelbfärbung; + wenig FeCl<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH Rotbraunfärbung, die sich sofort verdunkelt u. mit W. in ein grünstichiges Grau umschlägt; Pyrrolrk. am Fichtenspan positiv. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 137—138°. — Hg-Salz, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HgCl<sub>2</sub> · 2 HCl, gelblich blaßgrüne Prismen, aus W. + HCl, F. 212—213° (Zers.). — Das Keton V gibt mit rauchender HCl bei Siedetemp. unter Einleitung von CO<sub>2</sub> unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus der primär entstandenen Carbonsäure das *Dichlorhydrat des α-Piperidyl-γ'-methyl-amino-n-propylketons*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>, 2 HCl (VI); Prismen aus A., F. 183—184° (Zers.); nimmt an der Luft 1 Mol. H<sub>2</sub>O auf. — *Salzsaures Phenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> · HCl; leicht gelb gefärbte Prismen, aus 92°/ig. CH<sub>3</sub>OH, F. 221—222° (Zers.). — Die *Benzoylverb.* wird bald grünbraun; gibt mit Phenylhydrazinsulfosaure eine Verb., Prismen, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 210—212° (Zers.). — Die benzoylierte Ketobase gibt in Eg. mit Pt-Oxyd u. H<sub>2</sub> das Carbinol VII; zeigt grüne Fluorescenz; spaltet mit HCl bei 130—140° die Benzoylgruppe ab. — Das hydrierte Benzoylprod. gibt mit PBr<sub>5</sub> u. bei 150—160° im Vakuum Benzonitril, CH<sub>3</sub>Br u. das Bromhydrat des *α-Piperidyl-1,4-dibrom-n-butans* VIII neben einer ungesätt. Base. Die Br-haltige Base selbst, ein hellrötliches Öl von coniinähnlichem Geruch, geht schon beim Stehen ihrer äth. Lag., rascher noch bei mäßigem Erwärmen mit Na-Äthylat in absol. alkoh. Lag. Ringschluß ein unter Bldg. des *9-Bromoctahydropyridocolins* (IX), das katalyt. entbromt wurde. Die Hauptmenge des Hydrierungsprod., leicht gelbgefärbte Fl., lupinanähnlicher Geruch, dest. bei 92—93° (14,5 mm), eine geringe Menge erst bei 108—110° (14 mm). Aus beiden Fraktionen wurde ein *Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> vom F. 192—193°, prismat. Nadeln, aus absol. A., erhalten, das mit dem aus der Lupininsäure erhaltenen *Norlupinanpikrat* ident. ist. — *Au-Salz des Octahydropyridocolins*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N · HAuCl<sub>4</sub>, rotgelbe Prismen, aus wss. A., F. 168°. — *Jodmethylat*, Tafeln, aus Aceton, F. 333—335° (Zers.). — *Hydrobromid*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N · HBr, Prismen, aus Chlf. + Essigester, F. 265—266°. — Au-Salz u. Jodmethylat sind ident. mit denen des natürlichen Norlupinans. — Das synthet. Norlupinan gibt bei der BrCN-Aufspaltung in sd. Bzl. *1-Cyan-2-ω-brom-n-butylpiperidin* (XI), aus dem durch Hydrieren mit Pd-CaCO<sub>3</sub> in KOH-CH<sub>3</sub>OH u. Verseifen mit sd. A.-HCl *α-n-Butylpiperidin*, Kp. 190—191°, erhalten wird; *Chlorhydrat*, Prismen, F. 185 bis 186°. — Das aus dem synthet. Norlupinan erhaltene *α-n-Butylpiperidin* u. sein Cl-u. Br-Hydrat ist ident. mit dem durch katalyt. Hydrierung des *α-n-Butylpyridins*

(Kp. 191—193°; Kp.<sub>11</sub> 74—76°; vgl. ZIEGLER u. ZEISER, C. 1930. II. 1376) nach HAMILTON u. ADAMS (C. 1928. II. 1566) erhaltenen  $\alpha$ -*n*-Butylpiperidin C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, Kp.<sub>13</sub> 71—72°. — Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·HCl; Nadeln, aus Chlf. + Essigester, F. 186 bis 187°. — Bromhydrat, Prismen, aus Chlf.-Essigester, F. 196—197°. — Die Darst. des natürlichen *Norlupinans* C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N erfolgte durch Erhitzen von Lupininsäurechlorhydrat + Natronkalk in einer beiderseits offenen Hartglasröhre u. Hydrieren mit Pd-CaCO<sub>3</sub>; die Salze der gereinigten Base stimmen vollkommen mit denen des synthet. *Norlupinans* überein. (Liebigs Ann. Chem. 499. 109—22. 1932. Freiburg i. B., Univ.)

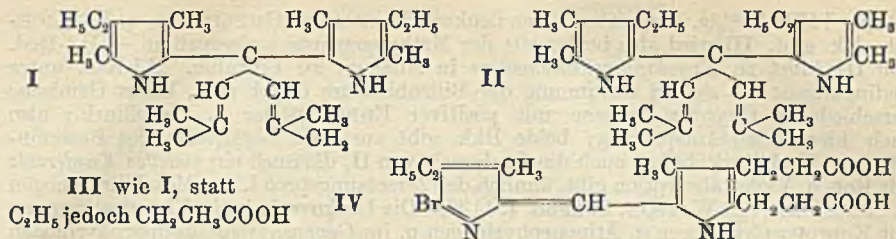
BUSCH.

Alfred Treibs, *Über die Ultraviolettabsorption der Porphyrine*. Vf. untersucht, ob die Absorptionsspektren der Porphyrine im Ultraviolett gleichen Gesetzmäßigkeiten folgen wie im Sichtbaren, ferner ob Porphyrine, die im Sichtbaren spekt. ident. sind, im Ultraviolett Unterschiede aufweisen. Als Meßinstrument dient ein Steinchenspektrograph. — Die Verss.-Ergebnisse zeigen, daß alle untersuchten Porphyrine ein intensives Band im langwelligen Ultraviolett zeigen, wie HAUSMANN u. KRUMPEL (C. 1927. II. 2534) auch bei alkal. u. sauren Lsgg. des Hamatoporphyrins festgestellt haben. Porphyrine der Atioporphyrin-Spektralgruppe stimmen untereinander überein, während Uro- u. Rhodoporphyrine deutliche Abweichungen zeigen; Uroporphyrin u. Isouroporphyrin II weisen zueinander eine kleine Abweichung der Lage des Maximums auf. Die Differenzen entsprechen jedoch durchaus den gleichen Dimensionen wie sie auch im Sichtbaren zutage treten. Die Verss. zeigen weiter, daß größere Abweichungen der Absorptionsspektren auch im Ultraviolett kaum zu erwarten sind. Spekt. Differenzen beweisen Nichtidentität; spekt. Übereinstimmung beweist Gruppenzugehörigkeit von Farbstoffen. — 2 Tafeln mit 8 Figuren. (Hoppe-Seyley's Z. physiol. Chem. 212. 33—40. 11/10. 1932.)

ORTII.

Hans Fischer, Anton Schormüller und Robert E. Windecker, *Über Acetaldehyd-, Aceton- und Phoronkondensationsprodukte von Pyrrolen*. Die Einw. von zwei u. drei Mol Brom auf 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxyethylpyrromethan läßt nicht Oxydation zum entsprechenden Methylpyrromethan eintreten, sondern führt unter Abspaltung der Methylgruppe an der Methinbrücke u. gleichzeitigen Ersatz durch Wasserstoff zum 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxy-pyrromethan. Drei Mol Brom läßt ein gebromtes Pyrromethenbromhydrat entstehen, das nach Überführung in das freie Methen ident. ist mit dem 4,3',5'-Trimethyl-3,4'-dicarbäthoxy-5-brompyrromethen. Bromüberschuß bewirkt also Sprengung der Methinbrücke vermutlich unter intermediärer Bldg. von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-brompyrrol. — Es werden weiter durch Acetaldehydkondensation aus den entsprechenden  $\alpha$ -freien Pyrrolen das 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionylmethylmethan u. das 3,3'-Diäthyl-4,4'-diacetyl-5,5'-dimethyldipyrrolylmethan erhalten. Methylpyrromethane wurden gewonnen zwecks direkter Synthese an der Methingruppe substituierter Porphyrine. Aus gleichem Grunde wurde auch das Acetylkryptopyrrol u. die Acetylhämopyrrolcarbonsäure dargestellt, um auf diesem Wege zu methylsubstituierten Methanen zu gelangen, was indes nicht möglich ist. — BAYER hat aus Pyrrol durch Kondensation mit Aceton das kristallisierte Acetopyrrol erhalten (Ber. dtsh. chem. Ges. 19. 2184 [1886]), Krypto-, Hämopyrrol u. Kryptopyrrolcarbonsäure führen, der gleichen Kondensation unterzogen, überraschenderweise nicht zu analog gebauten Körpern, sondern vielmehr zu Kondensationsprodd. der Pyrrole mit Phoron (I, II, III), was bewiesen wird dadurch, daß sowohl Mesityloxyd wie auch Phoron mit den ersteren ident. Kondensationsprodd. liefern. — Es wird weiter Synthese eines Porphyrins angeführt, entstanden durch Verschmelzen von 3,3'-Dipropionsäure-4,4'-dimethyl-5,5'-dibrompyrromethenbromhydrat u. 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxy-pyrromethenbromhydrat. Entstandenes Porphyrin, das 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3-dipropionsäure-5,8-dicarbäthoxy-porphin, ist spektral nahezu ident. mit Chloroporphyrin e<sub>8</sub> und nur in der Intensität davon unterschieden. Als Vorvers. zur Synthese des Chloroporphyrins e<sub>8</sub> (Rhodoporphyrin- $\gamma$ -essigsäure) wird das 3,3'-Dimethyl-4-äthyl-4,5'-dipropionsäure-5-brompyrromethen (IV) aus 3-Methyl-4,5-dipropionsäurepyrrol-2-carbonsäure, 2-Formyl-3-methyl-4-äthylpyrrol-5-carbonsäure u. nachfolgender Bromierung dargestellt. Bei Verschmelzung mit 3,4,5'-Trimethyl-3'-äthyl-4-carbäthoxy-5-brompyrromethen tritt lediglich eine geringe Menge Mesoporphyrin auf, entstanden durch Selbstkondensation von IV unter Abspaltung der Essigsäurereste an den Methingruppen u. weiter ein Dicarbäthoxy-porphyrin, entstanden aus dem letzteren Methen.

Versuche. 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionylmethylpyrromethan, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

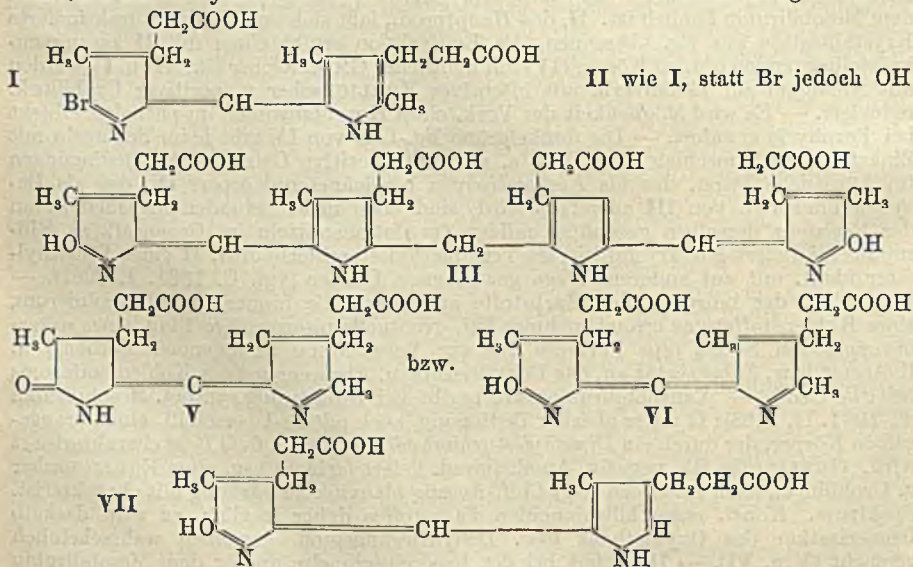


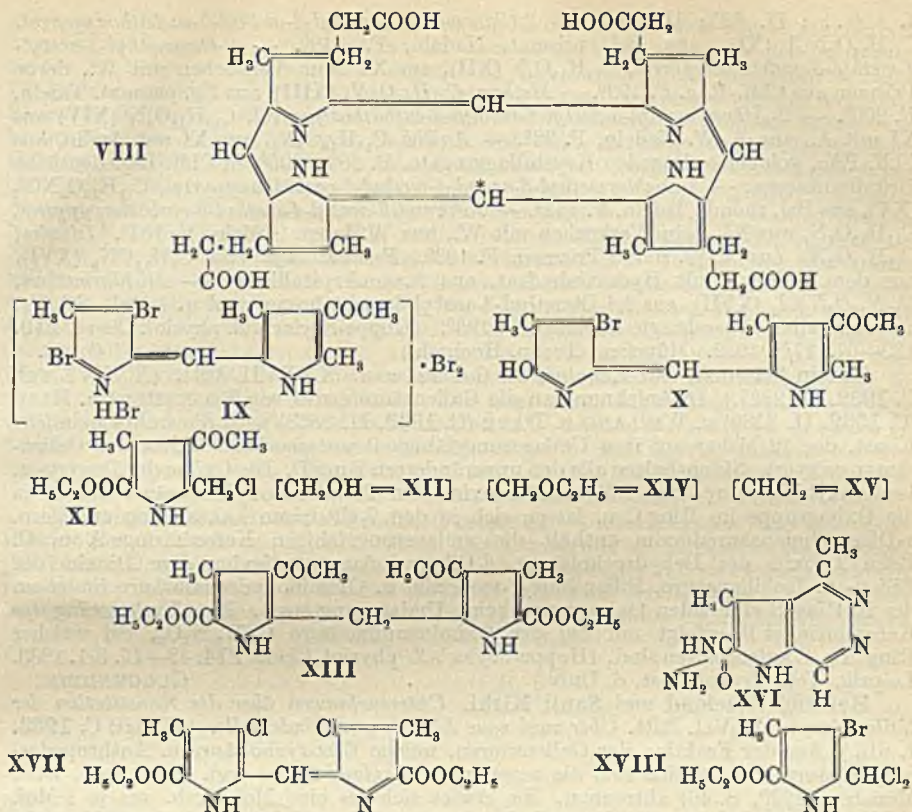
aus 2,4-Dimethyl-3-propionylpyrrol mit Acetaldehyd aus A. derbe Prismen, F. 180°. — 3,3'-Diäthyl-4,4'-diacetyl-5,5'-dimethylmethylpyrromethan C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Methyl-4-äthyl-3-acetylpyrrol mit Acetaldehyd, aus Pyridin-A. rechteckige, glasklare Blättchen. — Acetylkrptopyrrol, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON, aus Kryptopyrrol mit Essigsäureanhydrid, aus Lg.-P.A. silberglänzende Blättchen, F. 112°. — Acetylhämopyrrolcarbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus A. lange, feinnadlige Krystalle, F. 171°; — Kondensatoin von Kryptopyrrol mit Aceton bzw. Mesityloxyd bzw. Phoron: *Verb.* I, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>, aus A. umkrystallisiert F. 148°; Paraldehyd-kondensationsprod. der Hämopyrrolcarbonsäure C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus A. lange, seidenglanzende Nadeln, Zers. 283°; 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dipropionsäurediisobutylpyrromethan, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (III); aus A.-W. glasglänzende, prismat. Stäbchen, F. 177°. — 4,5,4',5'-Tetramethyl-3,3'-dipropionsäurediisobutylpyrromethan, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A.-W. umkrystallisiert F. 280°. Dimethylester, F. 110°. — 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dicarboäthoxyäthylpyrromethan, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 2,4-Dimethyl-3-carboäthoxyrpyrrol mit Propionaldehyd, aus A. umkrystallisiert F. 139°. — 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3-dipropionsäure-5,8-dicarboäthoxyporphin, HCl-Zahl 12—15 für den Diäthylester. Tetramethylester C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 282°; Spektrum in Pyridin-Ä.: IV 514,5, II 587,3, III 547,3, I 637,1; E.-A. 445. — 3,3'-Dimethyl-4-äthyl-4',5'-dipropionsäure-5-brompyrromethenbromhydrat, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Eg.-Ä. blaurote Krystalle, Zers. 203°. (Liebigs Ann. Chem. 498. 284—96. 3/10. 1932.)

ORTH.

Hans Fischer und Erich Adler, *Synthese eines Koprobilirubins und Vorarbeiten zur Bilirubinsynthese*. VIII. Mitt. über synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffes. (VII. vgl. C. 1932. II. 384.) Synthese eines Koprobilirubins wird durchgeführt im Hinblick auf natürlich vorkommenden Porphyrin analog gebaute bilirubinoide Farbstoffe. — Als Ausgangsmaterial dient das früher (C. 1927. I. 456) dargestellte Brompyrromethenbromhydrat (I). Die Umsetzung mit Silber- oder K-Acetat führt jedoch nicht zu Oxymethen II allein, sondern in geringer Ausbeute auch zu dem gut krystallisierten Koprobilirubin (III) mit positiver GMELINScher Rk., das dem Mesobilirubin ähnlich ist. II, das Hauptprod., läßt sich von III durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. abtrennen, die Endfraktion ergibt einen mit II zusammenkrystallisierenden grünen Körper (IV) mit deutlicher GMELINScher Rk. III u. IV werden mit Amalgam zur Leukoverb. mit intensiver EHRLICHscher u. positiver Urobilinrk. reduziert. — Es wird Möglichkeit des Vork. eines Koprobilirubins im patholog. Objekt bei Porphyrie erwähnt. — Die dunkelgrüne Eg.-Lsg. von IV gibt beim Schütteln mit Zinkstaub Farbumschlag nach Gelb u. weiterhin positive GMELIN-Rk. Bedingungen für künstliche Darst. des als *Koprobiliverdin* bezeichneten Körpers IV, das als Dehydrierungsprod. von III aufgefaßt wird, sind noch nicht gefunden u. scheitern an der Resistenz derselben gegenüber milden Oxydationsmitteln im Gegensatz zu Bilirubin. III liefert gut krystallisiertes Tetramethylesterchlorhydrat, II einen Dimethylester ident. mit auf anderem Wege gewonnenen Diester (vgl. C. 1931. I. 3361). — Was Bldg. der bilirubinoide Farbstoffe anbelangt, die immer unter Eliminierung eines Kohlenstoffatoms erfolgt, nehmen Vff. eventuelle intermediäre Bldg. eines unterbromigsauren Salzes (aus Perbrom des zur Verwendung gelangenden Methens) u. K-Acetat bzw. Silberacetat an, das Dehydrierung u. Abspaltung des Kohlenstoffatoms bewirken soll. — Xanthobilirubinsäure ergibt bei Bromierung synthet. Mesobilirubin (C. 1931. II. 2468); II unter gleicher Bedingung, auch mit Br-Überschuß, einen orangefarbenen Körper, der durch ein Dimethylesterchlorhydrat u. dessen freie Base charakterisiert wird. GMELINSche Rk. negativ, Amalgamred. liefert farblose Lsg. ohne EHRLICHscher u. Urobilinrk., nach Ansäuern zeigt Chlf.-Auszug blauviolette Färbung mit charakterist. Spektrum. Konst. eines bilirubinoide Farbstoffes daher fraglich, es wird deshalb Isomerisation des Oxymethens bzw. Dehydrierungsprod. desselben wahrscheinlich gemacht (V u. VI). — III liefert bei der Resorcin-schmelze analog dem Mesobilirubin

Körper VII in 70%ig. Ausbeute, dessen Leukoverb. intensive GMELINSche- u. EHRlich-sche Rk. gibt. III wird also beiderseits der Methylengruppe aufgespalten. — HJ-Red. von III führt zu *Kryptopyrrolcarbonsäure* in Analogie zu Bilirubin. HJ-Red. unter Bedingungen, wie sie bei Gewinnung der Bilirubinsäure üblich sind, liefert Gemische verschiedener Oxyppyromethene mit positiver EHRlich-scher u. Urobilinrk.; also auch hier keine Aufspaltung; beide Rkk. gibt auch die Leukoverb. des Resorein-körpers. Urobilinrk. liefert auch die *Leukoverb.* von II, die auch ein *violettes Kupfersalz* mit Rot- u. Violettab-sorption gibt, ähnlich den Zersetzungsprodd. von Mesobilirubinogen u. Stercobilin (vgl. WATSON, C. 1933. I. 1139). Die Leukoverb. ist in Übereinstimmung mit Koproporphyrinogen u. Ätioporphyrinogen u. im Gegensatz zu Mesoporphyrinogen durch Unstabilität ausgezeichnet. — VII liefert bei der Kondensation mit Formaldehyd wieder III, womit Konst. eines Äthans für III widerlegt wird; Anordnung der Seitenketten entspricht dem Bilirubin, III leitet sich daher wie dieses von Koproporphyrin IV (Formel VIII) ab, wenn man in letzterem die mit Stern versehene Methingruppe sich abgespalten denkt u. dafür 2 Oxygruppen in die offene Kette einsetzt. — Resorcinschmelze u. milde HJ-Red. werden zum Vergleich mit III auch auf Ätiomesobilirubin übertragen u. liefern hier analoge Prodd. Erstere ergibt das gut kristallisierte 4,3'-Dimethyl-3,4'-diäthyl-5-oxypyromethen, das mit Formaldehyd wieder Ausgangsmaterial regeneriert. Die HJ-Red. liefert die der Bilirubin- u. Neobilirubinsäure analogen Spalt-prodd.: Die Leukoverb. des 4,3',5'-Trimethyl-3,4'-diäthyl-5-oxypyromethens u. 4,3'-Dimethyl-3,4'-diäthyl-5-oxypyromethan. — Im Anschluß an die Konstitutionsfrage des Bilirubins werden Vorvers. zu seiner Synthese durchgeführt: Einführung der Vinylgruppe in Häm in gelang durch Red. der Acetylgruppen u. nachträgliche W.-Abspaltung. Gleiche Rk. konnte auch auf Bilirubin übertragbar sein. Vff. haben deshalb versucht, ein Diacetyldibilirubinoid aus Pyyromethen IX darzustellen, dessen Bromatom in  $\beta$ -Stellung ersetzbar sein konnte. Umsetzung mit K-Acetat in Eg. liefert entsprechendes Oxymethen, dessen Analysen jedoch einen Mehrgeh. von 50% Brom anzeigen. Nachweis von Perbrom gelingt nicht, bei Behandlung mit Zinkstaub in Eg. läßt sich jedoch Brom entfernen u. es resultiert X, bei dem Stellung des  $\beta$ -Bromatoms, der Acetylgruppe u. Lage der Doppelbindung noch offen steht. — Zur Synthese von  $\beta$ -acetylhaltigem Pyyromethen werden weitere Vers. angeführt: Einw. von 1 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbathoxyppyrol liefert der Hauptmenge nach XI, das beim Verkochen mit W. zu XII u. XIII, mit A. zu XIV führt. Einw. von 3 Moll.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ergibt in 50%ig. Ausbeute Körper XV, letzterer beim Verkochen mit W. den entsprechenden Aldehyd u. dieser mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  das Dioxim, während Hydrazinhydrat zum gut kristallisierenden Pyridazinhydrasid (XVI) führt. 4 Moll.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  liefern nach Verkochen mit A. Pyyromethen XVII. — XV liefert bei weiterer Bromierung XVIII. —





Es wird weiter Komplexsalzbdg. der bilirubinoiden Farbstoffe untersucht u. von der blauen Stufe des Ätiomesobilirubins, sowie von Kopro- u. synthet. Mesobilirubin gut kristallisierte Kupfersalze erhalten.

Versuche. 4,3',5'-Trimethyl-3,4'-dipropionsäure-5-oxypyromethen, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (II), gelbgrüner Körper aus Eg. F. 265°. Fraktionierte Krystallisation aus Eg. ergibt weiter Koprobilirubin, C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (III), feine, gebogene, gelbe Nadeln. Zers. 291°, u. IV in grünen, ründlichen Blättchen kristallisierend. — Koprobilirubintetramethylesterdichlorhydrat, C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>·2HCl, durch Veresterung von III mit CH<sub>3</sub>-HCl, aus 10%ig. CH<sub>3</sub>OH-HCl lange Prismen F. 199—200°, ll. in Chlf., wl. in CH<sub>3</sub>OH. — Bromierungsprod. von II, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (V bzw. VI), aus Pyridin-CH<sub>3</sub>OH kleine, ründliche Blättchen, Zers. 271°. Esterchlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus CH<sub>3</sub>OH-HCl kleine Rhomben bzw. schlanke Prismen, ll. in Chlf. Freie Esterbase, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH feine Stäbchen, F. 243°. — 4,3'-Dimethyl-3,4'-dipropionsäure-5-oxymethen, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (VII), aus Chlf. extrahiert, hellgelbe Prismen, F. 225°, ll. in Eg., CH<sub>3</sub>OH u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH k., sl. h., wl. in Chlf., Ä. u. PAe., ll. in verd. NaOH u. NaHCO<sub>3</sub>. — 4,3',5'-Trimethyl-3,4'-diäthyl-5-oxypyromethan, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH-W. lange prismat. Krystalle, F. 149°; sil. in A., Chlf., Eg., ll. in Ä. u. h. PAe., unl. in W. — 4,3'-Dimethyl-3,4'-diäthyl-5-oxypyromethen, durch Resorcinschmelze der blauen Stufe des Ätiomesobilirubins (C. 1931. II. 2428), aus CH<sub>3</sub>OH gelbe, glänzende, abgeschragte Prismen, F. 197°, ll. in Chlf., l. in Ä. Oxymethen X aus IX mit Zinkstaub-Eg. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Chlf. Extraktion längliche, gelbe Blättchen, Zers. 297°. — Kupfersalz der blauen Stufe des Ätiomesobilirubins mit konz. Cu-Acetatlg. in Eg. C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cu, violette, glänzende Prismen. Spektrum in Eg.-Ä.: I. 700; II. 655...; III. 585. — Kupfersalz des Koprobilirubins, C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Cu; aus Eg., blauviolette, glänzende Nadeln, F. 300°. Spektrum in Chlf.-Eg. I. 690; II. 635; III. 585. — Kupfersalz des synthet. Mesobilirubins, C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cu, aus Pyridin-Eg. blaugrüne Nadeln mit violettem Glanz. Spektrum in Chlf.-Eg.:

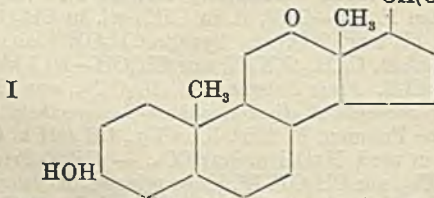
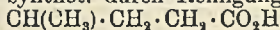
I. 690...; II. 635; III. 585. — 2-Chlormethyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{11}H_{14}O_3NCl$  (XI), aus Bzl. prismat. Nadeln, F. 119°. — 2-Oxymethyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{11}H_{15}O_4N$  (XII), aus XI beim Verkochen mit W., derbe Prismen aus Chlf.-P.Ac. F. 123°. — Methan,  $C_{21}H_{26}O_6N_2$  (XIII), aus Eg. prismat. Tafeln, F. 200°. — 2-Äthoxymethyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{13}H_{18}O_4N$  (XIV), aus XI mit A., aus A.-W. Nadeln, F. 92°. — Anilid,  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ , aus XI mit Anilin, aus Chlf.-P.Ac. goldgelbe, kugelige Krystallaggregate, F. 204—205°, in Chlf.-Lsg. deutliche Grünfluorescenz. — 2-Dichlormethyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{11}H_{13}O_3NCl_2$  (XV), aus Bzl. rhomb. Tafeln, F. 158°. — 2-Formyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol,  $C_{11}H_{13}O_4N$ , aus XV beim Verkothen mit W., aus W. lange Nadeln, F. 103°. Dioxim,  $C_{11}H_{15}O_4N_3$ , aus A.-W. derbe Prismen, F. 193°. Pyridazinhydrasid,  $C_9H_{11}ON_5$  (XVI), aus dem Aldehyd mit Hydrazinhydrat, aus A. umkrystallisiert. — Dichlormethan,  $C_7H_{18}O_4N_2Cl_2$  (XVII), aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrol u. 4 Moll.  $SO_2Cl_2$ , aus Eg. gelbe, abgeschrägte Prismen, F. 193°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 210. 139—67. 17/8. 1932. München, Techn. Hochsch.)

ORTE.

Martin Schenck, Zur Kenntnis der Gallensäuren. XXXVII. Mitt. (XXXVI. vgl. C. 1932. II. 2827.) In Anlehnung an die Gallensäureformel von ROSENHEIM u. KING (C. 1932. II. 2189) u. WIELAND u. DANE (C. 1932. II. 2828) wird die wahrscheinliche Konst. der 12 bisher auf ihre Umlagerungsfähigkeit untersuchten Oxime der Gallensäuren erörtert. Sie enthalten alle den unveränderten Ring D. Die Oxime der Desoxy- u. Isodesoxybiliansäure, das Biliobansäureoxim, die Pseudodesoxybiliansäure enthalten die Oximgruppe im Ring C u. lassen sich in den 7-gliedrigen Laktamring umlagern.  $\alpha$ -Diketocholansäuredioxim enthält die umlagerungsfähigen Ketoximringe A u. C. Beim Trioxim der Dehydrocholsäure,  $\beta$ -Diketocholansäuredioxim, dem Dioxim der Bilian- u. Isobiliansäure, Biliansäure-7-monoxim u. Oximinohydroxamsäure findet an der in Ring B stehenden Oximgruppe keine Umlagerung statt. Eine Umlagerung des Ketoximringes B erfolgt nur bei der Oximinoaminosäure  $C_{24}H_{35}N_2O_6$ , bei welcher Ring A u. C aufgespalten sind. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 214. 42—46. 3/1. 1933. Leipzig, Vet.-physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Heinrich Wieland und Sanji Kishi, Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren. XLVII. Mitt. Über zwei neue Säuren aus Rindergalle. (46. vgl. C. 1933. I. 618.) Aus der Fraktion der Gallensäuren, welche Desoxycholsäure u. Anthropodesoxycholsäure enthält, ließ sich die sogenannte Weyland-Säure (vgl. WEYLAND, Diss. München, 1920, S. 46) abtrennen. Sie erwies sich als eine Mol.-Verb. aus je 1 Mol. Anthropodesoxycholsäure (3,7-Dioxycholsäure) u. 3-Oxy-12-ketocholansäure (I), welche nach Art der Choleinsäure miteinander verbunden sind. Die Anwesenheit von I ließ sich feststellen durch die Bldg. von Dehydrodesoxycholsäure mit  $H_2CrO_4$ , von Desoxybiliansäure mit  $HNO_3$  u. die Bldg. einer ungesätt. Ketosäure bei der therm. Zers., die sich zu 12-Ketocholansäure hydrieren ließ. I ließ sich aus der Doppelverb. als schwer 1. Semicarbazon abtrennen u. erwies sich ident. mit der Säure, die früher von BORSCHÉ (C. 1923. I. 167) durch partielle Hydrierung von 3,12-Diketocholansäure erhalten worden war. WEYLAND-Säure läßt sich auch synthet. durch Reinigung von I mit

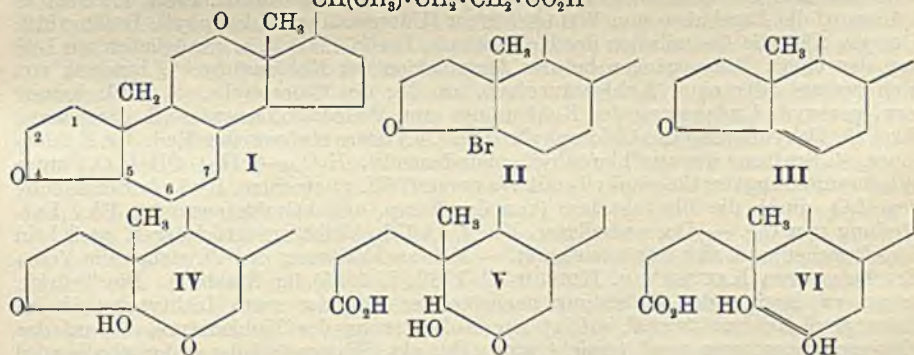


1 Mol. Anthropodesoxycholsäure erhalten. — Aus den gallertigen Na-Salzen, die beim Ausschütteln der schwachen Säuren aus Gallensäuren-Mutterlaugen mit NaOH erhalten werden, ließ sich die den Sterinen nahestehende 1-bas. Sterocholsäure,  $C_{28}H_{46}O_4$ , isolieren. — Die Weylandsäure,  $C_{24}H_{35}O_4 \cdot C_{24}H_{40}O_6$  findet sich in den von Cholsäure befreiten Rohsäuren, die außer Desoxycholsäure Säuren derselben Stärke u. Fettsäuren enthalten. Aus dem mit verd. NaOH gel. Prod. werden die freien Säuren in Ä. übergeführt u. nach dem in den Dissertationen von MEISER u. von DORRER (München, 1930, 1932) beschriebenen Verf. mit Alkalipufferlsgg. von steigendem  $pH$  fraktioniert in wss. Lsg. gebracht. Aus der wss. Lsg. von  $pH = 7,6$  scheidet sich beim Stehen das Na-Salz der Sterocholsäure ab. Aus der hiervon filtrierten Lsg. fällt man die Säuren mit HCl, l.



mit verd.  $\text{NH}_3$  u. fällt h. fraktioniert mit  $\text{BaCl}_2$ -Lsg., wobei sich zuerst schmierige, dann kristallisierte u. schließlich wieder schmierige Ndd. absetzen. Die kristallisierten Ba-Salze werden mit Soda ausgekocht, die Säuren in Ä. übergeführt. Beim Eindunsten scheidet sich zuerst Desoxycholsäure ab, aus der Mutterlauge die Weyland-Säure in federartig angeordneten Spießen. Die vollständige Reinigung erfolgt am besten über das Na-Salz aus verd.  $\text{NaOH}$ ; F. 164—65°. Mit  $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  Rotfärbung. Na-Salz in verd.  $\text{NaOH}$  unl. (Unterschied von Desoxy- u. Anthropodesoxycholsäure). Ba-Salz, lange dünne Nadeln. Methyl ester  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4 \cdot \text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$ . Aus Ä.-Gasolin Prismen, F. 109—110°. 12-Ketocholsäure  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_3$ . Aus Ä.-Gasolin Nadeln, F. 167°. LIEBERMANN-Rk. rötlich gelb. — Sterocholsäure  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$  wird als Na-Salz bei der Darst. der Weylandsäure abgetrennt. Die Hauptmenge findet sich bei den schwächeren Säuren, die der äth. Lsg. nicht mit Phosphatlg.  $\text{pH} = 7,6$  entzogen werden. Extraktion mit k. gesätt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder n.  $\text{NaOH}$ , nach Ansäuern mit  $\text{HCl}$  Entfernung der Fettsäure mit Gasolin, Überführung in die Na-Salze, Abscheidung der freien Säuren durch Lösen in Eg. u. Eingießen in verd.  $\text{HCl}$ , Entfernung von Beimengungen durch Extraktion mit Ä. Die ungel. Sterocholsäure wird in alkoh. Lsg. in das kristallisierte K-Salz übergeführt. Die freie Säure kristallisiert aus verd. Eg. oder A. in Nadeln, F. 256°. Die Alkalisalze sind in W. auch in der Hitze wl. Methyl ester  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_4$ . Aus Essigester + Gasolin, F. 210°. Mit  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  entsteht ein Dehydrierungsprod. vom F. 223°. Schuppen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . (Hoppe-Scyler's Z. physiol. Chem. 214. 47—58. 3/1. 1933. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) GUGGENHEIM.

Heinrich Wieland und Theodor Posternak, Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren. XLVIII. Mitt. Die Bromierung der Brenzdesoxybilansäure. (XLVII. vgl. vorst. Ref.) Brenzdesoxybilansäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (I) verwandelt sich bei vorsichtiger Bromierung in II, welches durch Hydrolyse mit  $\text{NaOH}$  in die entsprechende Oxyssäure übergeht. Mit Pyridin entsteht aus II die Diketosäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7$  (III), daraus  $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$



mit  $\text{KMnO}_4$  die Oxytriketosäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$  (IV). Mit Alkali erfolgt Aufspaltung zu Oxydiketocarbonsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$  (V) bzw. deren Enolform VI. — 5-Brombrenzdesoxybilansäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Br}$  (II). Nadeln aus Ä., F. 174—176°. — 5-Oxybrenzdesoxybilansäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ . Aus Eg. + W. 6-seitige glänzende Tafeln, F. 272°. — Diketosäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (III). Breite Nadeln aus 50%ig. A., F. 214—216°. Oxyketobrenzdesoxybilansäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$  (IV). Aus 50%ig. Eg. kleine Nadeln, F. 228°, Sintern bei 215°. — Oxydiketodicarbonsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$  oder  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7$  (V u. VI). Nadeln aus Eg. + W., F. 218—219°. In alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  blutrot. (Hoppe-Scyler's Z. physiol. Chem. 214. 59—62. 3/1. 1933.) GUGGENHEIM.

Sin'iti Kawai, Die Überführung von Cholsäure in Anthropodesoxycholsäure. (Vgl. C. 1924. II. 2765.) In der Dehydrocholsäure = 3,7,12-Triketocholsäure hydrieren sich bei der katalyt. Red. mit  $\text{PtO}_2$  u.  $\text{H}_2$  zuerst die 3- u. 7-ständige Ketogruppe. Die entstehende 3,7-Dioxy-12-ketocholsäure läßt sich über das Hydrazon in 3,7-Dioxycholsäure = Anthropodesoxycholsäure verwandeln. — 3,7-Dioxy-12-ketocholsäure  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_5$ . Die katalyt. Hydrierung der Dehydrocholsäure wurde nach Aufnahme von 2 Mol.  $\text{H}_2$  unterbrochen. Die isolierte u. aus Essigester kristallisierte Säure erwies sich ident. mit der von WIELAND u. KAPITEL (C. 1933. I. 618) beschriebenen. Ausbeute 30% der berechneten. Aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  4-seitige Tafeln der Zus.  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Aus 2,65 g Semicarbazon  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{N}_3$  wurden nach dem Erhitzen

mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in alkoh. Lsg. 2,04 g Anthropodesoxycholsäure erhalten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 214. 71—74. 3/1. 1933. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) GÜG.

Einar Büllmann, Laerebog i organisk Kemi. 5. Udg. Kobenhavn: Gad 1933. (268 S.) 8°. Indb. 8.00.

Ludwig Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 23. Aufl. bearb. von Heinrich Wieland. Berlin u. Leipzig: de Gruyter 1933. (XII, 417 S.) gr. 8°. Lw. M. 13.50.

## E. Biochemie.

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

**F. E. Lloyd und T. Cunliffe Barnes**, *Mit der Gegenwart von Polymeren des Wassers verbundene Veränderungen an Spyrogyzellen*. Es werden die Verss. im einzelnen beschrieben, die zu den bereits C. 1932. II. 2669 veröffentlichten Resultaten geführt haben. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 18. 422—27. 15/6. 1932.) G. V. SCHULTZ.

**P. Strebeyko**, *Einfluß der Temperatur auf die physiologische Reaktion des Ammoniumnitrats*. Unter dem Index der physiol. Salzrk.  $\alpha$  ist das Verhältnis der in der gleichen Zeit von der Pflanze aufgenommenen Kationen ( $V_k$ ) zu Anionen ( $V_a$ ) zu verstehen:  $\alpha = V_k/V_a$ . Die Rk. ist physiol. sauer, wenn  $V_k/V_a > 1$ , neutral, wenn  $V_k/V_a = 1$  u. bas., wenn  $V_k/V_a < 1$  ist. Verss. an W.-Kulturen mit Mais haben gezeigt, daß die physiol. Rk. des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sich sehr leicht verändert. Neben dem pH des Mediums wird diese Rk. sehr stark von der Temp. beeinflußt; sie ist um so stärker bas., je höher die Temp., das heißt die  $\text{NO}_3$ -Ionen wurden um so schneller im Vergleich zu den  $\text{NH}_4$ -Ionen aufgenommen, je höher die Temp. war. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 28. 357—70. 1932. Warschau, Landw. Hochsch.) SCHÖNFELD.

**Arthur Stoll**, *Über den chemischen Verlauf der Photosynthese*. Die Verss. des Vf. über den Bau der beiden Chlorophyllkomponenten *a* u. *b* (vgl. C. 1932. II. 3721 u. früher) u. die Ergebnisse von WILLSTÄTTER (Unterss. über Chlorophyll, Berlin 1913; Unterss. über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918) u. a. ermöglichen ein Bild von den chem. Teilvorgängen bei der Assimilation der Kohlensäure: 1. Bindung von Kohlensäure oder einer Kohlensäureverb. am Mg des Chlorophylls. 2. Auflockerung bzw. peroxyd. Umlagerung der Kohlensäure zum Wasserstoffacceptor (I. photochem. Rk.). 3. Dehydrierung des Chlorophylls (vgl. I. c.) unter stufenweiser Red. der Kohlensäure. 4. Spaltung des an Chlorophyll gebundenen W.  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)$  unter Wiederaufladung des Chlorophylls mit Wasserstoff (II. photochem. Rk.). 5. Beseitigung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch die Blattkatalase (von der Temp. unabhängige enzymat. Rk., Entbindung von  $\text{O}_2$ ). — Der assimilator. Koeff.  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  bleibt unverrückbar 1, weil kein Rk.-Zwischenprod. sich anhäufen kann. — Mit der Erklärung des Vf. stehen die Vers.-Ergebnisse von KAUTSKY u. HIRSCH (C. 1932. I. 1255) im Einklang. Die Teilrkk. setzen zu Beginn der Belichtung nacheinander ein; der erste Lichtverbrauch im Chlorophyll-Kohlensäuremol. erfolgt zur Auflockerung der Kohlensäure, worauf das Fluoreszenzmaximum rasch erreicht wird. Der akt. Wasserstoff des Chlorophylls wird nun verbraucht; das dehydrierte Chlorophyllmol. kann sich nun in der II. photochem. Rk. unter Spaltung des W. wieder mit Wasserstoff aufladen. Die Fluoreszenz geht zurück; die beiden photochem. Vorgänge überdecken sich, die Fluoreszenz sinkt auf ein Minimum. Der Absolutbetrag der Fluoreszenzintensität hängt von der Leistungsfähigkeit des peroxydspaltenden Enzyms ab, da überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Hydrierung des Chlorophylls verhindern würde. — Die Auffassung des Vf. teilt also dem Chlorophyll zwei verschiedene photochem. Funktionen zu: die photochem. aktivierte Kohlensäure ist der Acceptor des akt. Wasserstoffs, der aus dem an Chlorophyll gebundenen, dann photochem. zerlegten W. stammt, u. der durch einen reversiblen Hydrierungs-Dehydrierungsmechanismus im Chlorophyllmol. übertragen wird. (Naturwiss. 20. 955—58. 23/12. 1932. Basel.) LORENZ.

**C. E. Zo Bell**, *Photochemische Nitrifikation in Seewasser*. Vf. hat in Seewasser keine nitrifizierenden Bakterien gefunden u. auch in Gemischen von WINOGRADSKY-Lsg. mit Seewasser geringere nitrifizierende Wrkg. von *B. nitrosomonas* festgestellt, die bei einem Seewassergeh. von 90% im Gemisch völlig aufhört. Dagegen wird bei Einw. von Sonnenlicht oder noch rascher mit ultraviolettem Licht in Seewasser eine wesentliche Umwandlung von 0,005%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in Nitrate u. Nitrite beobachtet, die auch nach Filtration des W. durch Berkefeldfilter auftritt, durch Sterilisation (30 Min. bei 120° im Autoklaven) aber völlig unterbunden wird. Vf. schließt aus seinen Verss., daß mindestens

ein Teil der Nitrifikation im Meer auf photochem. Aktivierung zurückzuführen ist. (Soience, New York [N. S.] 77. 27—28. 6/1. 1933. La Jolla, Calif., Univ.) R. K. M.

**Niels Nielsen und Vagn Hartelius**, *Über die Bildung eines Wuchsstoffes (Gruppe B) auf chemischem Wege*. Vff. haben früher (C. 1932. II. 389. 2477) beobachtet, daß Nährsgg., auf denen *Rhizopus sinuis* gezüchtet worden ist, einen Stoff enthalten, der die Trockensubstanzproduktion von *Aspergillus niger* stimuliert. Unter gewissen Bedingungen kann nach den vorliegenden Beobachtungen der Vff. ein Stoff gleicher Eigg. in den Nährsgg. auch dann entstehen, wenn kein *Rhizopus* u. überhaupt keine Pilze auf ihr kultiviert worden sind. Die systemat. Unters. ergab, daß dieser Stoff immer gebildet wurde, wenn Zuckerarten (*Glucose, Fructose, Arabinose*) mit verschiedenen organ. Säuren (*Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Oxalsäure*) oder deren  $\text{NH}_4$ -Salzen bei Ggw. von Filtrierpapier oder dessen Asche erhitzt wird. Es ist also anzunehmen, daß dieser auf rein chem. Wege entstandene Wuchsstoff N-frei ist. Er teilt mit dem von *Rhizopus sinuis* erzeugten Wuchsstoff die Eigg. der Unlöslichkeit in Ä. u. der Unempfindlichkeit gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ob die beiden Wuchsstoffe ident. sind, läßt sich noch nicht entscheiden. (Biochem. Z. 256. 2—10. 7/12. 1932. Kopenhagen, Carlsberg-Lab.)

WILLSTAEDT.

**K. Schloßmann**, *Über das Vorkommen von Bakteriophagen im Wasser*. Es wird der *Bakteriophagengeh.* von W. aus Fluß, See, Teich u. Brunnen untersucht. Bakteriophagen gegen zahlreiche Bakterienarten wurden immer dann gefunden, wenn eine fäkale Verunreinigung des W. in Betracht kam. Brunnenwasser enthielt keine Bakteriophagen. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 114. 65—76. 23/6. 1932. Tartu (Dorpat), Bakt. Inst. d. Univ.)

CHARGAFF.

**Guido Bossa**, *Über die antigenen Eigenschaften des bakteriophagen Lysins*. Man kann zu einem wirksamen, fast völlig eiweißfreien *bakteriophagen Lysin* gelangen. Der so gereinigte Bakteriophage vermag antilyt. Antikörper, jedoch keine spezif. Komplementbindungsantikörper mehr zu erzeugen. Nach den bisherigen Ergebnissen läßt sich noch nicht entscheiden, ob der Bakteriophage ein Lysin, Enzym oder Ultravirus ist. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 114. 77—91. Berlin, Inst. ROBERT KOCH.)

CHARGAFF.

**James Basset und M.-A. Macheboeuf**, *Biologische Wirkung hoher Drucke; Immunitätsstudien: Wirkung sehr hoher Drucke auf Antigene und Antikörper*. Unverdünntes *Tetanustoxin*, 45 Min. einem Druck von 13 500 at ausgesetzt, ist ungiftig geworden, hat aber keine antigene Eig. mehr, ist also kein Anatoxin. Werden antitox. Sera den gleichen Drucken ausgesetzt, so kommt es zu einer Erstarrung des Serums. In diesem Gel bleibt aber mehr als 10% der antitox. Wrkg. erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 67—69. 3/1. 1933. Paris.)

SCHNITZER.

**F. M. Burnet und Mavis Freeman**, *Der Vorgang der Formalinentsgiftung: Versuche mit gereinigtem Staphylokokkentoxin*. Durch Fällung mit Essigsäure kann ein konz., gereinigtes u. stabiles *Staphylokokkentoxin* hergestellt werden. Die Unters. des Mechanismus der Entgiftung des gereinigten Toxins durch Formaldehyd ergab, daß in ziemlich weitem Bereich die Entgiftungsgeschwindigkeit der Formaldehydkonz. proportional ist. Sie verändert sich proportional der Quadratwurzel der OH-Ionenkonz. u. besitzt einen hohen Temp.-Koeff. In langsam entgifteten Präparaten, besonders bei alkal. Rk., bildet sich ein Zwischenprod., welches geringere hamolyt. Wrkg. u. keine akute tödende Wrkg. besitzt, jedoch weiterhin Nekrose der Haut hervorzurufen vermag u. durch Entfernung des Formaldehyds wieder in Toxin umgewandelt werden kann. (J. Pathol. Bacteriology 35. 477—93. Juli 1932. Melbourne, WALTER u. ELIZA HALL-Inst.)

CHARG.

**C. G. Pope und Margaret Llewellyn Smith**, *Die Herstellung von hochwertigem Diphtherietoxin*. Es wird unter Anführung aller Einzelheiten eine Methode beschrieben, die es gestattet, hochwertiges *Diphtherietoxin* herzustellen. (J. Pathol. Bacteriology 35. 573—88. Juli 1932. Beckenham, Kent, Wellcome Physiol. Research Lab.)

CHARG.

**Florence B. Seibert und Betty Munday**, *Die chemische Zusammensetzung des aktiven Bestandteils des Tuberkulins*. XV. Ein gefälltes gereinigtes *Tuberkulineiweiß*, das zur Bereitung eines Standardtuberkulins geeignet ist. (XIV. vgl. C. 1931. II. 2626.) Vff. geben eine Übersicht über die Methoden, die ihnen zur Herst. eines akt. *Proteins aus Tuberkulin* empfehlenswert erscheinen. Die besten Ergebnisse liefert der folgende Weg: Virulente Tuberkelbacillen werden 8—12 Wochen auf LONGScher Nährsgg. gezüchtet, filtriert, die Lsg. durch eine Nitrocellulose-Eg-Membran ultrafiltriert (unter Zusatz von 0,5% Phenol). Aus dem Filtrat wird das Protein durch 10% ig. Trichloroessigsäure gefällt u. oftmals auf der Zentrifuge mit Trichloroessigsäure gewaschen. Durch Trocknen im Vakuum u. unter Ä. wird ein schwach gelbes, ca. 15% N u. 2% Poly-

saccharid enthaltendes Pulver erhalten. Zur Herst. einer akt. Tuberkulinlg. wird das Prod. in W. unter Zusatz von etwas Alkali gel. u. mit HCl neutralisiert. Eine durch Phenol konservierte Lsg. ist lange Zeit haltbar. Das hier beschriebene Protein wirkt als Antigen. (Amer. Rev. Tubercul. 25. 724—37. 1932. Chicago, Dep. of Pathol. u. OTHO S. A. SPRAGUE Memorial Inst. d. Univ.) CHARGAFF.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

**Jas. Johnstone**, *Chemische Zusammensetzung des tierischen Körpers*. Die chem. Aktivität der Elemente ist nicht durch die Kernmasse, sondern durch die äußeren Valenzelektronen gegeben. Vf. empfiehlt daher, Resultate von Gesamtanalysen besser durch die Atomzahlen wiederzugeben (wie z. B. die Analyse von Clupein durch C<sub>30</sub>H<sub>57</sub>N<sub>17</sub>O<sub>6</sub>) u. nicht durch Gewichtsprocente. Bei dieser Darst. ist Wasserstoff das charakterist. (überwiegende) organ. Element. — Es ergeben sich dann eine Reihe von Problemen, die angedeutet, aber nicht näher behandelt werden. (Nature, London 130. 890. 10/12. 1932. Univ. of Liverpool.) SKALIKS.

**Yoshikuni Yokoyama und Bunsuke Suzuki**, *Phosphatide des Menschenhirns*. II. *Die Trennung der Lecithine der α-Reihen*. (I. vgl. C. 1932. II. 3570.) 245 g CdCl<sub>2</sub>-Doppelsalze von α-Lecithin lieferten nach der früher beschriebenen Methode 181 g freie Lecithine. Diese wurden in äth. Lsg. bromiert u. die Bromierungsprod. in Chlf. l. u. unl. u. diese wieder in Aceton l. u. unl. Fraktionen zerlegt. Es wurden erhalten: 146,94 g Tetrabromid von *Dioleo-α-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>)·CHO·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>)·CH<sub>2</sub>O·PN, wobei PN = HO·PO·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH. Dunkelbraune halbf. M., hygroskop., l. in Chlf. u. in Aceton. 9,21 g Dibromid von *Palmitooleo-α-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)·CHO·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>)·CH<sub>2</sub>O·PN. Braun, ölig, l. in Chlf., unl. in Aceton. 3,65 g Decabromid von *Oleoarachidono-α-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>)·CHO·(OC·C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>)·CH<sub>2</sub>O·PN. F. 189° (Zers.), unl. in Chlf., l. in Aceton. 1,11 g Octabromid von *Palmitoarachidono-α-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)·CHO·(OC·C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>)·CH<sub>2</sub>O·PN. Braunes Prod., F. 112° (Zers.), in Chlf. u. Aceton unl. Die Bromlecithine wurden mit alkoh. HCl gespalten u. die bromierten Fettsäuren fraktioniert kristallisiert. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 8. 358—60. Okt. 1932.) GUGGENHEIM.

**Yoshikuni Yokoyama und Bunsuke Suzuki**, *Phosphatide des Menschenhirns*. III. *Die Trennung der Lecithine der β-Reihen*. (II. vgl. vorst. Ref.) 164 g CdCl<sub>2</sub>-Doppelsalze von β-Lecithin entsprechend 118,4 g freie Lecithine wurden bromiert u. mit Ä., A. u. Aceton in verschiedenen l. Fraktionen zerlegt. Es wurden erhalten: 4,37 g Dodecaborid von *Linoleoarachidono-β-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>)·CHO·(PN)·CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>). Unl. in Ä., F. 124° (Zers.). 2,01 g Decaborid von *Oleoarachidono-β-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>)·CHO·(PN)·CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>). L. in Ä., unl. in Ä., F. 119°. 26,82 g Dibromid von *Palmitooleo-β-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)·CHO·(PN)·CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>). L. in Ä. u. A., unl. in Aceton, ölig. 81,53 g Tetrabromid von *Dioleo-β-lecithin*, CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>)·CHO·(PN)·CH<sub>2</sub>O·(OC·C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>). L. in Ä., A. u. Aceton, ölig. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 8. 361—63. Okt. 1932. Kyoto, Imperial Univ. Biochem. Lab., Fac. of Agriculture.) GUGGENHEIM.

**Ho Doc An**, Contribution à l'étude des protéines sériques et en particulier de la myxoprotéine. Paris: Le François 1933. (146 S.) Br.: 30 fr.

#### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**C. M. Yonge**, *Über die Natur und die Permeabilität des Chitins*. I. *Über das sich an den Vordarm bei Decapoda Crustacea anschließende Chitin und über die Funktion der tegumentalen Drüsen*. Das Integument besteht bei Decapoda Crustacea aus einer hyalinen Cutisschicht u. einer dickeren Schicht darunter liegenden Chitins. Die Methode zur Anfärbung beider Schichten wird besprochen u. die Morphologie u. Histologie der tegumentalen Drüsen eingehend dargelegt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 111. 298—329. 1/9. 1932. Plymouth Labor.) WADEHN.

**Norman Evers**, *Die Hormone*. Kurzer Bericht über die neuen Forschungen. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 4. 7—9. Jan. 1933.) WAD.

**Probodh Chandra Das**, *Die weiblichen Sexualhormone*. (Indian med. Gaz. 68. 39—42. Jan. 1933. Howrah, India, General Hosp.) WADEHN.

**Armando Novelli**, *Über die chemische Konstitution der Follikelovariumhormone*. Übersichtsreferat. (An. Farmac. Bioquim. 3. Suplemento Nr. 8. 113—17. 30/11. 1932.) WILLSTAEDT.

**Philip A. Katzman und Edward A. Doisy, Herstellung von Extrakten des gonadotropen Faktors aus Schwangerenhamn.** (Vgl. C. 1932. II. 1644.) Noch besser als die bereits von BIEDL angegebene Methode der Adsorption des gonadotropen Hormons an Tierkohle u. seine Elution aus dem Adsorbat mit 90%ig. Phenollsg. bewährte sich die Adsorption des Hormons an Benzoesäure. Der Harn wird zur Konservierung mit etwas  $\text{CHCl}_3$  versetzt u. bei 1—5° gehalten. Er wird mit Eg. gegen Methylrotmethylblau angesäuert, filtriert oder geschleudert. Unter kräftigem Rühren wird mit Benzoesäure gesätt. Aceton (50 ccm pro 1 Harn) zugefügt, über Nacht in einem kühlen Raum stehen gelassen, der Nd. abgesaugt u. in 50 ccm Aceton pro 1 Harn gel. Das wenige unl. flockige Material setzt rasch ab; es wird abgeschleudert, sorgfältig mit Aceton gewaschen, um Benzoesäure u. Theelin zu entfernen, u. 3 mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  (25 ccm) ausgezogen, wobei das Unlösliche jedesmal abgeschleudert wird. Es werden so etwa 50—70% des Hormons aus dem Harn gewonnen, gelegentlich aber auch erheblich weniger. Durch erneute Fällung mit in Aceton gel. Benzoesäure, wobei die aus der ersten Fällung gewonnene Benzoesäure mit verwendet werden kann, erhält man eine Steigerung der Hormonausbeute um 10—300%. Auch andere organ. Säuren: Cinnaminsäure, Stearinsäure, Salicylsäure u. Phtalsäure adsorbieren das Hormon; Cinnaminsäure etwa mit der gleichen Ausbeute an Hormon wie Benzoesäure; die andern Säuren mit geringerer Ausbeute. Die mit Hilfe der Benzoesäuremethode erhaltenen Extrakte können durch Wiederholung des Vorganges erheblich gereinigt werden. Zu je 100 ccm des Extraktes werden 5—10 ccm des benzoesäurehaltigen Acetons gegeben. Die Ausbeute ist nicht quantitativ, es werden aber Präparate erhalten, die 1250 Mäuseeinheiten in 1 mg Trockensubstanz enthalten können. Es ist zweckmäßig, nicht zu hoch konz. Lsgg. des Hormons zur Fällung zu benutzen, da z. B. aus Lsgg., die 1650 Einheiten im ccm enthalten, nur ein geringer Betrag von der Benzoesäure ausgefällt wird. Eine weitere Reinigung gelingt durch fraktionierte Fällung mit Aceton; die zwischen 50% u. 60% an Aceton ausfallenden Ndd. enthalten den akt. Faktor; 1 mg der so gewonnenen Präparate entsprach 3000 Mäuseeinheiten. Die reinsten Präparate geben positive MILLON- u. Biuretrkk. — Als eine Mäuseinheit wurde diejenige kleinste Menge Material bezeichnet, die 19 Tage alten Mäusen subcutan in 6 gleichen Anteilen innerhalb von 3 Tagen verabfolgt, die Öffnung der Vagina u. Brunst am 22. bis 24. Lebenstag erzeugt. (J. biol. Chemistry 98. 739—54. Nov. 1932. St. Louis, St. Louis Univ., School of Med., Labor. of Biol. Chem.)

WADEHN.

**Willard M. Allen, Die Herstellung gereinigten Progestins.** (Vgl. C. 1930. I. 3802.) Es wurde versucht, statt des A. Bzl. zur Extraktion des frischen Gewebes zu benutzen; die Extraktion mit Bzl. hatte den Vorteil, eine geringere Menge von Ballaststoffen zu lösen, aber den Nachteil einer häufig schlechten Ausbeute an Wirksubstanz. — Es genügt zum vollständigen Herausholen des Hormons aus dem Gewebe die dreimalige Extraktion mit sd. A. im BLOORSchen App., vorausgesetzt, daß nach jeder Extraktion die Gewebsmasse sorgfältig durchgeknetet wird. Der A.-Extrakt wird zum Sirup eingengt u. mit Ä. (500, 300 u. 300 ccm auf 1500 g Corpus luteum-Gewebe) ausgezogen; zur eingengten Ä.-Lsg. (150 ccm) kommen 800 ccm Aceton + 10 ccm gesätt. alkoh.  $\text{MgCl}_2$ -Lsg., die Fällung wird unter starkem Rühren vorgenommen. Der Nd. wird nach einigen Stdn. abfiltriert u. einer erneuten Umfällung wie vor unterzogen. Die vereinten Acetonlsgg. werden zu einem dicken Öl eingengt; das Öl wird mit 140 ccm sd. absol. Methylalkohol unter kräftigem Schütteln zu einer Emulsion aufgerührt, diese Mischung mit 60 W. versetzt, nochmals zum Sieden erhitzt, nach erneutem heftigen Schütteln für 12 Stdn. bei —4° aufbewahrt u. dann in der Kälte filtriert. Diese Ausfällung wird 3 mal wiederholt, der Nd. enthält dann kein Hormon mehr. In diesem Stadium der Reinigung beträgt die Trockensubstanz für 1 Kanincheneinheit 30—40 mg, die Ausbeute 50—65 Kanincheneinheiten. Zur weiteren Verarbeitung wird die methylalkoh. Lsg. im Vakuum auf 20 ccm eingengt u. das Eingengte mit Ä. (100, 50, 50 ccm) ausgeschüttelt. Die vereinten äth. Lsgg. werden 4 mal mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (je 20 ccm) ausgezogen, 2-mal mit W., 2-mal mit 0,2-n.  $\text{HCl}$  (10 ccm) u. erneut mit W. bis zur Neutralität gewaschen. Die gesamten Waschlfl. werden vereint, mit  $\text{HCl}$  angesäuert, mit Ä. wie vor ausgezogen u. die äth. Extraktionen wie vor behandelt. Nach dem Verjagen der äth. Auszüge bleibt ein hellgelbes Öl, das beim Abkühlen auf —4° eine kristalline Substanz absetzt. 1 Kanincheneinheit 6—8 mg. Eine weitere Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkristallisieren aus h. Pae., aus dem beim Abkühlen oder langsamen Verdunsten bei 0° schöne große Kristalle erhalten werden. Kristalle werden auch erhalten, wenn das gelbe Öl in h. absol. A. gel., die Lsg. mit W. auf 35—40% an

A. gebracht, aufgeköcht. 24 Std n. bei  $-4^{\circ}$  gehalten wird. Federförmige Krystalle setzen sich ab; beim Filtrieren bleiben sie auf dem Filter, während das Öl das Filter als Emulsion passiert. Nach zweimaliger Wiederholung des Vorganges haben die jetzt farblosen Krystalle in 2,5 mg eine Kanincheneinheit. Die Verluste an Hormon bei dieser Umkrystallisation sind nicht unerhebliche. — Gereinigtes Hormon (8,7 mg 1 Kanincheneinheit) wurde der Dest. im hohen Vakuum (0,002 mm Hg) unterworfen; die Dest. erfolgte bei etwa  $150^{\circ}$ . Die zweite Fraktion enthielt den größten Teil des Hormons in angereichertem Zustand (4 mg/1 Einheit), aber auch die 1. Fraktion u. der Rückstand waren hormonhaltig. — Progesterin wurde ausschließlich mit Hilfe der prägraviden Umwandlung des Uterus des reifen Kaninchens austestiert. Es wirkt auf die Beckenbänder nicht erschlaffend zum Unterschied von Relaxin. Progesterin ließ sich bis jetzt nur aus den Gelbkörpern gewinnen. (J. biol. Chemistry 98, 591—605. Nov. 1932. Rochester, New York, Univ. of Rochester School of Med. and Dent., Dep. of Anat.) WADEHN.

**Klara Molnar**, *Über die Beeinflussbarkeit des Angehens und Wachstums von Impftumoren durch östrogene Substanzen.* Das Angehen u. das Wachstum von Impfcarcinom bei mit Menformon (1 ME/pro Tag) behandelten Mäusen war gegenüber Kontrollen nicht verändert, wohl aber war die Lebensdauer der Tiere durch die Menformonbehandlung merklich verlängert. (Z. Krebsforschg. 38, 188—93. 8/12. 1932. Wien, Univ., Inst. f. allgemeine u. exp. Pathol., u. S. CANNING Childs Hosp. u. Forschungsinst.) WADEHN.

**G. F. Marrian** und **W. H. Newton**, *Die Wirkung des Östrins auf den isolierten Uterus.* Am isolierten Uterus des virginellen Kaninchens u. des vor 3 Monaten kastrierten Kaninchens hemmt Östrin (Trihydroxyöstrin u. Ketohydroxyöstrin) die Wrkg. des Oxytocins. Am Uterus des schwangeren Kaninchens bewirkt Östrin eine raschere Erschlaffung des Uterusstreifens nach jeder Kontraktion, Rückkehr zu einer größeren Dehnung in der Ruheperiode u. eine Beschleunigung des Rhythmus. Es ist anzunehmen, daß Östrin dem Bestreben des Oxytocins, eine Dauerkontraktion des Uterus zu erzeugen, entgegenarbeitet. (J. Physiology 77, 4 P—6 P. 19/12. 1932.) WADEHN.

**Elsa R. Orent** und **E. V. McCollum**, *Der östrale Cyclus bei Ratten auf manganfreier Kost.* Auf manganfreier Kost gehaltene Ratten wuchsen in n. Weise, der Östrus war nicht beeinflusst. (J. biol. Chemistry 98, 101—02. Okt. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., School of Hygiene and Publ. Health, Biochem. Labor.) WADEHN.

**Annie M. Hain**, *Die Physiologie der Schwangerschaft bei der Ratte. I. Die Verlängerung und die Unterbrechung der Schwangerschaft.* Die Einpflanzung von Prähypophyse oder die Injektion von Alkaliextrakten der Prähypophyse u. von Extrakten aus Schwangerenharn u. von „gereinigten“ Lsgg. des Wachstumshormons bewirkten eine Verlängerung der Tragzeit bei der Ratte um 4—10 Tage. In den Fällen einer geringen Überschreitung der Tragzeit kam es zur Geburt besonders kräftiger Tiere, in den anderen Fällen zum Absterben u. zur Resorption der Föten. Die Injektion von Extrakt aus Schwangerenharn im ersten Teil der Schwangerschaft hat eine Unterbrechung der Schwangerschaft zur Folge. Diese Erscheinungen werden ausführlich besprochen. Es ist anzunehmen, daß außer dem Corpus luteum noch ein anderer wichtiger Faktor bei der Aufrechterhaltung der Schwangerschaft mitwirkt. (Quart. J. exp. Physiol. 22, 249—67. 13/12. 1932. Edinburgh, Univ., Dep. of Animal Genetics.) WADEHN.

**J. M. Robson**, *Veränderungen am Kaninchenuterus durch die Schwangerschaft und ihre Beziehungen zur endokrinen Aktivität.* (Vgl. C. 1932. II. 1644.) Die tägliche Injektion von Prähypophysensubstanz erzeugt die bekannten prägraviden Änderungen am Uterus; die Einw. von Pituitrin hat aber eine Kontraktion, nicht wie sonst im prägraviden Stadium eine Erschlaffung zur Folge. Wird außer der Prähypophyse noch Corpus-luteum-Extrakt gegeben, so bleibt die abnorme Reaktionsart erhalten. Die reguläre Rk. gegenüber Pituitrin tritt erst auf, wenn neben der Prähypophysen auch Östrin injiziert wird. Der Eintritt der Pituitrinhemmung ist also an die Ggw. von Östrin gebunden. (Quart. J. exp. Physiol. 22, 209—17. 13/12. 1932. Edinburgh, Univ., Inst. of Animal Genet., Macaulay Labor.) WADEHN.

**Walter H. Hartung**, *Adrenalin und verwandte Verbindungen; der Einfluß der Struktur auf die physiologische Aktivität.* Das vorliegende Material über Konst. u. physiol. Wrkg. der adrenalinähnlichen Verb. wird ausführlich besprochen u. in einem übersichtlichen Schaubild wiedergegeben. Einige allgemeine Leitsätze werden aufgestellt: Die pressor. Wrkg. bei peroraler Verabfolgung ist gering in Verb. mit der

Konfiguration  $\text{Ar}-\underset{|}{\text{C}}-\underset{|}{\text{C}}-\text{N}-$ . Bei Verlängerung der C-Seitenkette auf 3 C-Atome wird

die Verb. bei peroraler Verabfolgung wirksam auf den Blutdruck. Wird die Seitenkette über 3 C-Atome hinaus verlängert, so geht die nützliche Wirksamkeit auf den Kreislauf verloren, tox. Eigg. treten in den Vordergrund. Die Hydroxylgruppe in der Seitenkette dürfte zur Entgiftung der Phenylalkanolamine beitragen, sie verstärkt bei den Catecholderivv. die pressor. Aktivität. Der Ersatz des Methyls in der Aminogruppe durch höhere Alkyle führt zur Abnahme der fördernden Wirksamkeit auf den Kreislauf u. zur Vermehrung der Toxizität. Der arom. Kern braucht keine Phenylgruppe zu sein; Naphthalinderivv. u. heterocycl. Derivv. sind ebenfalls kreislaufwirksam. Substitutionen des Phenylkerns modifizieren die Wrkg., können aber im allgemeinen die physiol. Aktivität nicht beseitigen. Durch Eintritt von OH-Gruppen in die m- u. p-Stellung u. von Cl in die p-Stellung wird die Wirksamkeit erhöht, während der Eintritt von Methylgruppen den entgegengesetzten Effekt hat. (Chem. Reviews 9. 389—465. 1931. Philadelphia, Sharp and Dohne, Inc.)

WADEHN.

**Elsie Hill und Alfred E. Koehler**, *Die Wirkung des Adrenalins auf die Fettausscheidung*. Nach Injektion von Adrenalin ( $3 \times 0,02$  mg pro 100 g Körpergew. pro Tag) stieg der Fettstoffgeh. der Faeces bei auf niedriger Fettdiät gehaltenen Ratten sehr stark (100%) an; die Ursachen für diese Erscheinung sind noch nicht zu erklären. (J. biol. Chemistry 98. 185—92. Okt. 1932. Santa Barbara, Santa Barbara Cottage Hosp., Potter Metabol. Clin.)

WADEHN.

**G. Stella**, *Die Wirkung des Adrenalins auf die Herz-Vaguszentren*. (Vgl. C. 1932. II. 3434.) Eine Adrenalindose (0,02—0,05 mg pro kg), die gerade groß genug ist, den arteriellen Blutdruck zu steigern u. eine Verlangsamung des Herzschlages hervorzurufen, hat anscheinend keine direkte Reizwrkg. auf die cardio-inhibitor. Zentren. Diese Adrenalindosis steigert aber die Reizbarkeit der cardio-inhibitor. Zentren gegenüber Impulsen, die ihm aus den Nerven des Carotissinus zufließen. Die Bradykardie nach Adrenalin ist reflektor. Ursprungs. Sie ist dem arteriellen Druck zuzuschreiben, der auf die sensitive Region des Carotissinus einwirkt. Das Ausmaß der Bradykardie ist aber abhängig von dem Zustand erhöhter Reflexreizbarkeit der Vaguszentren im Herzen, die durch das injizierte Adrenalin verursacht ist. (J. Physiology 77. 68—80. 19/12. 1932. London, Univ. Coll., Dep. of Physiol. a. Biochem.)

WADEHN.

**M. Louisa Long und Fritz Bisehoff**, *Kohlehydratbilanz bei der adrenalisierten hungernden Ratte in der Wiederherstellungsphase*. 16 Stdn. bzw. 20 Stdn. hungernde Ratten erhielten 0,02 mg bzw. 0,1 mg Adrenalin pro 100 g Körpergewicht injiziert u. wurden in der 24. Stde. getötet. Der Geh. an nicht vergärbaren Kohlehydraten in Muskel, Leber u. in den übrigen Organen war bei den adrenalisierten Tieren ebenso groß wie bei den 24 Stdn. hungernden Kontrollen. Der Milchsäuregeh. im Muskel ist ebenfalls unverändert; der Milchsäuregeh. im Harn steigt auf das 2—3-fache, ist aber wegen der absol. sehr geringen Größe für die Gesamtbilanz ohne Bedeutung. Im Harn der mit 0,02 mg Adrenalin behandelten Tiere fand sich kein Zucker. Die vergärbaren Kohlehydrate betragen im Muskel bei den Kontrollen 181 mg pro 100 g Ratte, bei den mit 0,02 mg Adrenalin behandelten Tieren 106 mg u. bei den mit 0,1 mg Adrenalin gespritzten Ratten 84 mg pro 100 g Ratte, in der Leber 17, 39 u. 19 mg pro 100 g Ratte; in den übrigen Organen ist kein Unterschied aufzufinden (21—23 mg pro 100 g Ratte); der Blutzucker war in allen 3 Serien der gleiche. Bei Aufstellung der Kohlehydratbilanz zeigt sich, daß nur 30—40% der in den peripheren Geweben verschwundenen Kohlehydrate sich in der Leber wiederfinden oder als Harnzucker ausgeschieden werden. Von den gesamten vergärbaren Kohlehydraten, die sich im Körper der Kontrollen befinden, erscheinen 82% bei den mit 0,02 mg Adrenalin u. 76% bei den mit 0,1 mg Adrenalin behandelten Tieren wieder. (J. biol. Chemistry 98. 85—91. Okt. 1932. Santa Barbara, Santa Barbara Cottage Hosp., Chem. Labor. of the Potter Metabolic Clin.)

WADEHN.

**David Marine, Emil J. Baumann, Bruce Webster und Anna Cipra**, *Über das Vorkommen einer kropfhemmenden Substanz in Pflanzen*. (Vgl. C. 1931. I. 3478.) Die Fütterung von Kaninchen fast ausschließlich mit Kohl erzeugte kropfhähnliche Erscheinungen an der Schilddrüse. Wird der Kohl gedämpft u. ausgepreßt, so kommt es nach Verfütterung des Preßrückstandes besonders schnell u. kräftig zur kropfigen Hyperplasie der Schilddrüse. Diese kropferregende Wrkg. wird durch Waschen des Preßrückstandes mit W. noch erheblich verstärkt. Es folgt aus diesem Vers., daß die kropferregende Substanz in W. swl. ist. Die durch das Verfüttern derartiger Preßrückstände an der Schilddrüse erkrankten Kaninchen wurden durch Zufütterung von verschiedenen Pflanzen, z. B. Luzerne u. *Symplocarpus foetidus* geheilt, die Hyperplasie

bildete sich zurück. Die kropfbeseitigende Wrkg. von *Symplocarpus foetidus* wird nur von KJ übertroffen. Sowohl der gedämpfte Kohl selbst als auch der Preßsaft von *Symplocarpus* haben kropfbeseitigende Wrkg. Diese Wrkg. beruht nicht oder doch nur zum Teil auf dem hohen J-Geh. von *Symplocarpus*. Die kropfbeseitigende Wrkg. hängt eng mit dem J-Bindungsvermögen der Pflanzenauszüge zusammen u. kann durch die J-Titration annähernd gemessen werden. Es wurde angenommen, daß die kropfhemmende Substanz mit der Hexuronsäure von SZENT-GYÖRGYI ident. sei. Es wurde Preßsaft mit Bleiacetat gefällt, der Nd. mit  $H_2SO_4$  zerlegt u. das Filtrat mit 4 Voll. Methylalkohol versetzt. Die methylalkoh. Lsg. wurde im Vakuum eingengt. Diese eingengte Lsg., die J-frei sein mußte, hatte eine starke kropfbeseitigende Wrkg., wie sie ihrem J-Bindungsvermögen zukam. Die kropfbeseitigenden Wirkstoffe sind ll. in W. u. A.; sie werden teilweise durch Erhitzen auf 100° u. durch Lufteinw. zerstört. Sie sind mit Glutathion nicht ident., vielleicht aber mit Hexuronsäure. (J. exp. Medicine 57. 121—37. 1/1. 1933. New York, Montefiori Hosp., Labor. Div.) WADEHN.

**Karl Julius Anselmino und Friedrich Hoffmann, Darstellung, Eigenschaften und Vorkommen einer antithyreoiden Schutzsubstanz aus Blut und Geweben.** Der ungewöhnlich niedrige  $O_2$ -Verbrauch des Fötus im Uterus ließ die Vermutung zu, daß der fötale Organismus über Schutzmechanismen verfügt, um Hormonwrkgg., insbesondere solche des Schilddrüsenhormons abzuschwächen. Diese Vermutung bestätigte sich weitgehend; es wurde darüber hinaus nicht nur im fetalen Blut u. in den fetalen Organen, sondern auch in Blut u. Organen erwachsener Menschen u. Tiere eine antithyreoiden Schutzsubstanz aufgefunden. — Als Testmethode zum Nachweis der antithyreoiden Substanz dient die Aufhebung der Thyroxinwrkg. bei Ratten. Die  $CO_2$ -Produktion von Ratten erfährt durch Injektion von 5-mal 0,028 mg Thyroxin — verteilt auf 3 Tage — am Tage nach der letzten Injektion eine Zunahme von 25—35%. Als volle Schutzseinheit wird die zur völligen Unterdrückung der Grundumsatzsteigerung — bei täglicher Zuführung — notwendige Menge der antithyreoiden Substanz bezeichnet. Die Schutzsubstanz wird in wenig Olivenöl gel. u. dem Futter in geeigneter Weise beigemischt. Die Fütterung mit Schutzsubstanz wird 8 Tage lang fortgesetzt, am 6., 7. u. 8. Tage erhalten die Tiere die Thyroxininjektionen. — Zur Gewinnung des antithyreoiden Schutzstoffes wurde das Ausgangsmaterial zweimal mit der doppelten Menge A. je 1 Stde. unter kräftigem Schütteln extrahiert. Der Rückstand vom A. wurde mit 60%ig. alkoh. KOH verseift; die Wirksubstanz ist in den Fettsäuren enthalten; das Unverseifbare ist völlig unwirksam. Es gelang durch diese u. nicht weiter beschriebene Reinigungsmaßnahmen die antithyreoiden Substanz des Blutes auf das 1000-fache des ursprünglichen Ausgangsmaterials anzureichern. — Die Menge des im Blut u. in den Organen verschiedener Tierarten vorhandenen antithyreoiden Schutzstoffes wurde bestimmt. Es fanden sich z. B. in 100 ccm Serum: Fetus 7—9 Einheiten, Erwachsene 5, Schwangere 3, Basedowkranke <4, Schwein <3, Rind, Hammel <2,5. Beim Rind in 100 g Gewebe: Knochenmark 100—130 Einheiten, Ovar >50, Muskel, Leber, Thymus, Gehirn etwa 25, Milz, Pankreas <25, Niere u. Schilddrüse <20 Einheiten. — Die Zufütterung der Schutzsubstanz hebt nicht nur die grundumsatzsteigernde Wrkg. des Thyroxins auf, sondern wirkt auch auf anderen Gebieten antagonist. zum Thyroxin. Die Abnahme des Leberglykogens betrug bei Tieren, die täglich Extrakt aus 30 ccm Serum erhielten, nur 50%, der ohne Schutzstoff mit Thyroxin behandelten Ratten. Der durch Thyroxin sonst bewirkte Anstieg der Acetonkörper im Blut wird durch den Schutzstoff sogar völlig unterdrückt. — Der Grundumsatz n. Tiere erfährt durch die Zuführung der Schutzsubstanz keine Veränderung; hingegen war eine Zunahme des Leberglykogens um etwa 50% zu beobachten, die Blutacetonkörper wurden wenig, aber eindeutig vermindert. — Bei Ratten, deren Schilddrüsen durch Gaben von Thyreotropin (SCHERING-KAHLBAUM) in Überfunktion versetzt worden waren u. deren Grundumsatz um 20—40% anstieg, wurde diese Wrkg. des thyreotropen Hormons durch Zufütterung von Extrakt aus 30—40 ccm Serum pro Tag vollkommen aufgehoben. Der sonst durch das thyreotropen Hormon bewirkte Glykogenschwund der Leber läßt sich durch den antithyreoiden Schutzstoff ebenfalls vollkommen unterdrücken. In dieser antagonist. Wrkg. zum thyreotropen Hormon unterscheidet sich der antithyreoiden Schutzstoff aus Blut u. Gewebe deutlich von dem Nährstoffgemisch von ABELIN, mit dessen Hilfe es wohl gelingt, die Thyroxinwrkg. bei der Ratte vollkommen zu koupieren, das aber nicht imstande ist, die Wrkg. des thyreotropen Hormons zu beeinflussen. — Die neuen über den antithyreoiden Schutzstoff gewonnenen Erkenntnisse dürften für die Behandlung der BASEDOWschen Krankheit von erheblichem Wert sein. Erste überraschend günstige



Erfolge liegen bereits vor. (Klin. Wschr. 12. 99—102. 21/1. 1933. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklin.)

WADEHN.

**Werner Rutsch**, *Der Einfluß der Schilddrüse auf die Erregbarkeit des Zentralnervensystems, geprüft mit einer Methode quantitativer Narkose*. Die Narkotisierbarkeit von Meerschweinchen in n. Zustand, nach Injektion von Thyroxin u. nach Extirpation der Schilddrüse wurde mit Hilfe einer Methode, die die zur Narkose notwendige Ä.-Menge gut zu verfolgen gestattete, bestimmt. Die mit Thyroxin behandelten Tiere waren widerstandsfähiger als n., die schilddrüsenlosen Tiere weniger resistent als n. gegenüber Ä. Es ist damit, da Ä. ein Großhirnnarkotikum ist, festgestellt, daß die Erregbarkeit des Großhirns von der Schilddrüse in Abhängigkeit steht. Die mit Paraldehyd u. Avertin durchgeführten Verss. hatten dieselben Ergebnisse. (Z. Biol. 93. 283—92. 25/1. 1933. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum].)

WADEHN.

**W. Scheringer**, *Zur Frage der Hyperfunktion der Schilddrüse in der Gravidität. Über die Wirkung des Adrenalins auf den Blutjodspiegel der Schwangeren*. Bei Basedowkranken u. bei Schwangeren bewirkt intravenöse Injektion von 0,005 mg Adrenalin ein Absinken des Blutjodspiegels, während beim Normalen nach einer solchen Injektion das Blutjod ansteigt. Diese Reaktionsart der Schwangeren ist ein weiterer Hinweis dafür, daß in der Schwangerschaft die Schilddrüse in erhöhter Tätigkeit ist. (Klin. Wschr. 12. 107—08. 21/1. 1933. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklin.)

WADEHN.

**G. S. Carter**, *Jodverbindungen und Fruchtbarkeit. VIII. Die Einwirkung von Thyroxin und Desjodothyroxin auf den Sauerstoffverbrauch des Kaninchenspermas*. Der  $O_2$ -Verbrauch von Kaninchensperma (aus Vas deferens u. Canda epididymis) wird bei  $p_H = 7,8—8,0$  am längsten auf seiner ursprünglichen Höhe gehalten. Jenseits dieser Grenzen, aber innerhalb  $p_H = 6,4—9,0$ , ist der  $O_2$ -Verbrauch im Anfang ebenso groß wie bei der optimalen  $p_H$ , sinkt dann aber rascher ab. Die Zufügung von Desjodothyroxin hat auf diese Vorgänge keinen Einfluß. Thyroxin hat auf den  $O_2$ -Verbrauch bei  $p_H = 7,8—8,0$  ebenfalls keine Einw.; die Zugabe von Thyroxin außerhalb dieser Zone verlängerte aber die Lebensdauer der Spermatozoen, wie sie sich im  $O_2$ -Verbrauch ausdrückt, erheblich. Es wird angenommen, daß im reifenden Säugetiersperma — ebenso auch wie Sperma der Echinodermaten — eine mit dem Thyroxin verwandte Substanz gebildet wird. (J. exp. Biology 9. 378—88. Okt. 1932. Cambridge, Corpus Christi College.)

WADEHN.

**Masao Ikeda**, *Über den Einfluß des Epithelkörperchenhormons auf den Golgischen Apparat der Leberzellen und über die Beziehungen zwischen Schilddrüse und Epithelkörperchen mit Rücksicht auf ihren Einfluß auf den Apparat*. Nach Entfernung der Schilddrüse erfolgt beim Kaninchen eine Vergrößerung des GOLGischen Apparates in der Leber; die Entfernung der Nebenschilddrüsen bewirkt eine Verkümmern des GOLGischen Apparates. Nach Entfernung von Nebenschilddrüse u. Schilddrüse zusammen sind die Veränderungen am GOLGI-App. so, als wenn nur die Nebenschilddrüse extirpiert worden wäre. (Arb. med. Univ. Okayama 3. 347—56. 1932. Okayama, Med. Univ., Anatom. Inst.)

WADEHN.

**C. L. Rose**, *Die pharmakologische Standardisierung von Parathormon*. Es werden die zur Durchführung der Standardisierung von Nebenschilddrüsenextrakten am Hunde notwendigen Maßnahmen ausführlich mitgeteilt. (J. Lab. clin. Med. 18. 300—04. Dez. 1932. Indianapolis, ELI LILLY and Co., LILLY Res. Lab., Dep. of Pharmacol.)

WADEHN.

**H. Jensen, E. Schock und E. Sollers**, *Untersuchungen über kristallisiertes Insulin. XVI. Die Wirkung von Ammoniumhydroxyd und von Jod auf Insulin*. (XV. vgl. C. 1932. II. 1194.) Kurz vor dem Injizieren in 0,5-n. Ammoniak gel. Insulin zeigt bei subcutaner Injektion einen verminderten Effekt; intravenös injiziert hat eine derartige Lsg. aber ungeschwächte Wirksamkeit; ebenso voll wirksam ist die ammoniakal. Insulinlsg. auch bei subcutaner Injektion, wenn sie im Verhältnis 1:15 mit  $H_2O$  verd. wird. Es handelt sich bei dieser Erscheinung nicht um eine teilweise Inaktivierung des Insulins in der ammoniakal. Lsg., sondern um eine verlangsamte Resorption der alkal. Lsg. aus dem subcutanen Gewebe. — Die Behandlung des Insulins mit 0,5-n. Ammoniak bei 22° über 6 Tage inaktiviert zum Teil; diese Inaktivierung ist im Gegensatz zu den Befunden von WITZEMANN u. LIVSHIS durch Ansäuern nicht rückgängig zu machen. Auch die Einw. von alkoh. Ammoniak 5 Tage lang bei Raumtemp. inaktiviert das Hormon teilweise. — Die Einw. von J auf Insulinpräparate [1—3 mg Insulin + 3 ccm Phosphatpuffer + 5 ccm 0,01-n. J-Lsg. (End- $p_H = 7,6$ ) sofort u. nach 17 Stdn. Stehen bei 22° mit 0,005-n. Thiosulfat nach dem Ansäuern auf 0,1-n. Säure mit Salzsäure titrieren] führt bei einer Einwirkungsdauer von 17 Stdn. zu einem Jodverbrauch,

der der physiolog. Aktivität dieser Präparate etwa parallel läuft. Der Betrag des sofort verbrauchten J zeigt eine derartige Beziehung nicht. Es erscheint kaum ratsam, die jodometr. Titration zur Grundlage einer Insulinbestimmungsmethode zu machen. Die Zufügung von 0,3 ccm 0,01-n. J-Lsg. zu 1 mg Insulin inaktiviert das Hormon sofort u. vollständig; bei einer geringeren J-Gabe ist die Inaktivierung nur teilweise. Der Betrag der zur vollständigen Inaktivierung notwendigen J-Menge (0,3 ccm) ist fast derselbe wie die J-Menge, die sofort vom Insulin aufgenommen wird (0,294 ccm 0,01-n. J pro mg kristallisiertes Insulin). Es ist wohl anzunehmen, daß die Inaktivierung des Insulins unter diesen Bedingungen hauptsächlich auf der Oxydation der Disulfidbindung im Mol. beruht. Die Möglichkeit einer Rk. des J mit einer der physiolog. wichtigen freien Aminogruppen ist weiter in Betracht zu ziehen. Wird Säure zu dem J-Reaktionsprod. gegeben, so fällt ein amorpher Nd., der saurer Natur ist, u. unl. in H<sub>2</sub>O u. in organ. Lösungsm., l. in Alkali. Er fällt aus der alkal. Lsg. beim Ansäuern wieder aus. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein Spaltprod. des Insulins, um ein Cysteinsäurepeptid, das bei der Oxydation der Disulfidbindung zur Sulfonsäuregruppe gebildet wird. (J. biol. Chemistry 98. 93—99. Okt. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., Dep. of Pharmacol.) WADEHN.

**H. Jensen und Oskar Wintersteiner**, *Untersuchungen über kristallisiertes Insulin*. XVII. *Die Hydrolyseprodukte des Insulins*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Die Aufarbeitung der Spaltungstücke von 4 g kristallin. Insulin nach Hydrolyse mit 25%<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird nochmals ausführlich beschrieben (vgl. C. 1932. II. 1647). 88% des Insulins werden in Form der Spaltungstücke wieder gefunden, u. zwar verteilt sich dieser Betrag auf Tyrosin zu 12%, Cystin 12%, Glutaminsäure 21%, Leucin 30%, Arginin 3%, Histidin 8%, Lysin 2%; die Anwesenheit von Prolin u. Valin ist noch immer zweifelhaft. (J. biol. Chemistry 98. 281—87. Okt. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., Dep. of Pharmacol., New York, Columbia Univ., Dep. of Biol. Chem., Coll. of Physic. and Surgeons.) WADEHN.

**Fritz Bischoff und L. C. Maxwell**, *Hormone bei Krebs*. V. *Die Wirkung der Drüsenexstirpation auf das Wachstum transplantabler Tumoren*. (Vgl. C. 1932. I. 251.) Die Entfernung der Milz, der Nebennieren, der Schilddrüsen-Nebenschilddrüsen oder der Gonaden hatte keinen deutlichen Einfluß auf das Wachstum des Sarkoms R 10 oder des Rattencarcinoms. Nur in einer der Serien war nach der Milzentfernung das Tumorstadium beschleunigt. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 51—58. Sept. 1932. Santa Barbara, Santa Barbara Cottage Hosp., Dep. of Cancer Res.) WADEHN.

**L. C. Maxwell und Fritz Bischoff**, *Hormone bei Krebs*. VI. *Die Wirkung der Drüsenexstirpation auf die Widerstandsfähigkeit von Tumortransplantaten*. (V. vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten, bei denen mehrfach vergeblich versucht worden war, das R 10-Sarkom zum Angehen zu bringen, u. die deshalb als immun gegenüber diesem Tumor zu bezeichnen sind, wurden die Gonaden, die Milz, die Nebennieren u. Schilddrüsen-Nebenschilddrüsen exstirpiert. Die Entfernung dieser Drüsen hatte auf das Angehen des Tumors bei einer erneuten Einpflanzung keinen begünstigenden Effekt. Die genannten Drüsen dürften also nicht in den Immunitätsmechanismus eingeschaltet sein. Andere Ratten wurden mit hohen Dosen Synthalin behandelt, um die Leber zu schädigen, oder es wurde ihnen die Hypophyse bestrahlt. Diese Maßnahmen begünstigten das Angehen des Tumors ebenfalls nicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 59—62. Sept. 1932. Santa Barbara, Cottage Hosp.) WADEHN.

**Irvine H. Page und Jasper P. Scott**, *Die Anwendung basischen Natriumphosphats als ein Antidot gegen Hypercalcämie bei Hunden*. Bei n. Hunden u. bei Hunden mit erhöhtem Ca-Spiegel infolge Injektion von Parathyroidextrakt bewirkt intravenöse Injektion von bas. Na-Phosphat eine Senkung des Serum-Ca-Geh. Na-Phosphat ist nach den Verss. zwar kein ideales, aber doch ein leidlich wirksames Antidot bei Hyperparathyroidismus. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 431—34. Dez. 1932. Indianapolis, Indiana, Res. Div. of the ELI LILLY COMP.) MAHN.

**J. Gordon und H. S. Carter**, *Die baktericide Wirkung von normalem Serum*. Zur Beantwortung der Frage, ob die baktericide Wrkg. von Serum auf einen in ihnen enthaltenen spezif. Faktor zurückzuführen sei, wurde Meerschweinchen- u. Kaninchenserum bei 0° mit Suspensionen von durch Hitze abgetöteten Bakterien behandelt. Die baktericide Wrkg. wird auf diese Weise, durch anscheinend unspezif. Adsorption, aufgehoben. Vff. nehmen an, daß die baktericide Wrkg. von n. Serum nicht auf natürlichen spezif. Antikörpern beruht, vielmehr auf unspezif. Faktoren (Komplement +

hitzebeständiger Faktor). (J. Pathol. Bacteriology **35**. 549—55. Juli 1932. Leeds, Dep. of Pathol. and Bact. d. Univ.)

CHARGAFF.

**Mario Deganello**, *Gemeinsame Wirkung von Silbernitrat und Formaldehyd auf Eiweiß und Mikroorganismen*. (Vgl. C. **1930**. I. 3205.) In Ggw. von  $\text{AgNO}_3$  u. Formalin kann Serumweiß unter gewissen Bedingungen gelatinieren. Als solche kommt vor allem der Einfluß von Licht in Frage, unter gleichzeitiger Red. des  $\text{AgNO}_3$ . Die Viscosität des Serums steigt unter Einw. von  $\text{AgNO}_3$  + Formalin stärker als bei jedem allein. Die baktericide Wrkg. von  $\text{AgNO}_3$  wird durch Formalin merklich gesteigert. (Arch. Farmacol. sperim. Sci. affini **52** (30). 269—82. 1931. Padua.) GRIMME.

**A. Pi-Suñer** und **M. Farrán**, *Über die Anwesenheit des Methylglyoxals im Harn*. Vff. isolierten aus Harn kompensierter Diabetiker Methylglyoxal nach NEUBERG u. KOBEL (C. **1929**. II. 762) als Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon. Das Vork. von Acetaldehyd u. Brenztraubensäure, die nach SIMON u. NEUBERG (C. **1931**. I. 3149) getrennt werden, wird wahrscheinlich gemacht. (Biochem. Z. **256**. 241—51; C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **110**. 214—16. 29/12. 1932. Barcelona, Univ., Physiol. Inst.) SIMON.

**K. S. Samytschkina**, *Der Einfluß qualitativ verschiedener Nahrung auf die sekretorische Speicheldrüsenfunktion*. Bei einer länger dauernden Fütterung mit einem vorwiegend Kohlehydrate enthaltenden Futtermisch wurde beim Hunde im Speichel am 4.—7. Tage dieser Diät Diastase nachgewiesen. Diese ist aber nur während einer bestimmten Periode vorhanden, worauf es zur Abnahme u. zu völligem Verschwinden kommt. Kurzdauernde Nahrungsreize führten zu keiner spezif. Rk. von Seiten der Speicheldrüse. Bei Fettdiät wurden keine Veränderungen im Lipasegeh. des Speichels beobachtet. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **230**. 680—88. 23/9. 1932. Moskau, Inst. f. Ernährungsforschung.) SCHWAIBOLD.

**Ume Tange**, *Eine Untersuchung der Wirkungen von Fettsäuren auf die Ernährung*. (Vgl. C. **1932**. II. 2672.) Sowohl durch Linolensäure, als auch durch Linolensäure konnten die spezif. Mangelerscheinungen behoben werden, die durch fettfreie Fütterung bei Ratten verursacht werden. Durch Ölsäure u. Elaidinsäure konnte das Wachstum angeregt, aber eine Heilung kranker Tiere nicht erzielt werden. Tiere, die Clupanodonsäure (Verb. unbekannter Zus.) erhielten, verlieren plötzlich an Körpergewicht u. können mit Linolensäure oder Linolensäure nicht geheilt werden. Mit Stearinsäure wurde nur geringfügige Wrkg. erzielt, vielleicht durch mangelhafte Resorption. Die Vitamine B u. G spielten bei diesen Erscheinungen keine Rolle. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **20**. 13—28. Dez. 1932.) SCHWAIBOLD.

**Hans v. Euler** und **Erika Klussmann**, *Zur Kenntnis der Rolle der Carotinoide im Tierkörper*. (Vgl. C. **1932**. II. 2201. **1933**. I. 800.) Die einem Küken während seiner Entw. im Ei zur Verfügung stehenden Carotinoide sind *Phytoxanthine* (über diese Bezeichnung vgl. KARRER u. NOTTHAFFT, C. **1933**. I. 233) u. evtl. Vitamin A. In der Leber eines frisch geschlüpften Kükens fanden Vff. bei der Unters. nur *Xanthophyll* (vielleicht mit etwas *Zeaxanthin*). Das Küken muß also, sofern es nicht in anderen Organen Carotinreserven hat, ein *Phytoxanthin* in ein *Provitamin* verwandeln oder in ein von Carotinvitamin verschiedenes Wachstumsvitamin. Nach gemeinschaftlich mit **M. Rydbom** durchgeführten Verss. an Tauben bewirkte *Xanthophyll*gabe die Bldg. eines bei 330  $m\mu$  absorbierenden Stoffes in der Leber. Vögel reichern nach den Ergebnissen der Vff. nicht nur besonders stark *Xanthophyll* in der Leber an, sondern können es auch stärker als die bisher untersuchten Säugetiere für ihre Entw. ausnutzen, während sie *Carot* in sehr schnell in Vitamin A verwandeln. Vff. weisen noch darauf hin, daß möglicherweise die Verschiedenheit des Carotinbedarfs verschiedener Tiere bzw. Tierarten mit der Verschiedenheit der Sekretion der Schilddrüse u. der Nebenniere zusammenhängt. — In Extrakten aus Hühneridotter (die Wachstumswirkung sind) läßt sich wohl die von WOLFF als charakterist. für das Vitamin A angesehene Rk. mit Indol (Absorptionsbanden bei 585 u. 625  $m\mu$ ) beobachten, aber nicht die typ. Absorptionsbande des Vitamins A bei 328  $m\mu$ . Möglicherweise existiert außer Vitamin A noch ein fettlöslicher Wachstumsfaktor. — Vff. haben schon früher (C. **1932**. I. 2970) gezeigt, daß in *Vitamin E*-Extrakten nach EVANS u. BURR *Xanthophyll* enthalten ist. Auf mögliche Zusammenhänge zwischen *Xanthophyll* u. Vitamin E deutet auch die Empfindlichkeit dieses letzteren gegen  $\text{O}_2$  u. seine Inaktivierung durch kleine Mengen von Eisenkatalysatoren. Bei Unters. der Vff. im WARBURG-App. zeigte sich, daß *Xanthophyll* Vitamin E in der  $\text{O}_2$ -Aufnahme weit übertrifft, was allerdings auf die Anwesenheit von „anti-oxydants“ in den Vitamin E-Präparaten zurückgeführt werden

kann. Die Vitamin E-Präparate waren teils nach EVANS, teils nach OLCOTT u. MATTILL dargestellt. Sie zeigten im Ultraviolett Absorption bei 349, 326, 307, 290, 271, 261, 255 m $\mu$ . (Biochem. Z. 256. 11—17. 7/12. 1932. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) WILLSTAEDT.

**Hans von Euler und Erika Klussmann**, *Carotin (Vitamin A) und Thyroxin*. (Vgl. C. 1932. I. 2970 u. vorst. Ref.) Um die Ursache für die von den Vff. festgestellte Hemmung der Carotinwrkg. durch Thyroxin zu finden, ist auf die chem. Rkk. zu achten, in die die wirksamen Substanzen der Schilddrüse direkt eingreifen. Im Institut der Vff. sind Verss. im Gang, die Wrkg. des Thyroxins auf Enzyme (besonders bei Oxydationskatalysen) festzustellen. — In mehreren Vers.-Reihen untersuchen Vff. wiederum den Einfluß gleichzeitiger Gabe von Carotin u. Thyroxin auf die Gewichtszunahme (Tabellen der Ergebnisse im Original). Als Ergebnis wird die schon früher (C. 1932. I. 2970) festgestellte antagonist. Wrkg. der beiden Verbb. bestätigt. In dieser Richtung deutet auch der Befund von v. FELLEBERG (C. 1932. II. 3266) über die gelbe Farbe der Milch thyreopriver Ziegen. Vff. untersuchen auch, ob Carotin u. Thyroxin sich in vitro beeinflussen. Eine mit Thyroxin versetzte kolloidale wss. Carotinlg. bleichte bei 48-std. Stehen beträchtlich weniger aus, als die thyroxinfreie Kontrolle. Thyroxin hat also dem Carotin gegenüber als Schutzstoff gewirkt. Vff. ziehen in Betracht, daß Thyroxin durch Carotin gebunden oder verändert u. damit teilweise inaktiviert wird. — Bei Verss. über den Einfluß von Thyroxin auf die Knochenbdg. ergab sich eine gewisse heilende Wrkg. des Thyroxins bei racht. Ratten. Bei nichtrachit. Ratten wurden drei Gruppen untersucht: 1. erhielt 0,0025 mg Carotin pro Tag; 2. kein Carotin, aber 0,01 mg, nach drei Wochen 0,015 mg Thyroxin pro Tag; 3. Carotin u. Thyroxin. Der histolog. Befund an den Epiphysenschnitten war bei 1. durchaus n., bei 2 zeigte sich nur eine äußerst schmale Wachstumszone der Epiphysen u. kein Anzeichen von Knochenbdg., bei 3 waren die Knorpel unregelmäßig, die Wachstumszone schmal u. die Knochenbalken nur schwach ausgebildet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 213. 21—34. 28/11. 1932. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) WILLST.

**Myra T. Potter**, *Über den Vitamin-A-Gehalt von gelb- und weißfleischigen Äpfeln*. Eine Sorte von Äpfeln mit weißem Fleisch zeigte gleiche Vitamin-A-Wirksamkeit, wie zwei Sorten gelber Äpfel. Die Einheit für Vitamin A war jeweils in 1,5 g der Äpfel enthalten. Sie entsprechen daher in dieser Beziehung etwa dem Orangensaft u. sind daher eine gute Quelle für Vitamin A. (J. Nutrit. 6. 99—102. Jan. 1933. Pullman, Washington, State Coll.) SCHWAIBOLD.

**Agnes Fay Morgan und Evelyn O. Madsen**, *Über einen Vergleich von Aprikosen und ihrem Carotingehalt als Quellen für Vitamin A*. (Vgl. C. 1932. II. 1246.) Unterss. an frischen, bei  $-17^{\circ}$  aufbewahrten bzw. an der Sonne getrockneten bzw. an der Sonne getrockneten u. geschwefelten (SO<sub>2</sub>) Früchten, deren Carotingeh. nach Pyridin- u. Aceton-A.-Extraktion colorimetr. bestimmt wurde. Bei den getrockneten Früchten war Pyridin geeigneter. Bei diesen fand sich ein Carotinverlust von 36 u. 41%. Die Vitamin-A-Wirksamkeit wurde biolog. bestimmt, wobei sich bei den getrockneten Früchten eine Minderung von 50 u. 75% ergab. Die Wirksamkeit des rohen Carotins (F. 162—164 $^{\circ}$ ) war geringer als diejenige von kristallin. Carotin (F. 180 $^{\circ}$ ), das aus ersterem hergestellt wurde. Die Vitamin-A-Wirksamkeit der Aprikose kommt also ihrem Geh. an Carotin nahe. (J. Nutrit. 6. 83—93. Jan. 1933. Berkeley, Calif., Univ.) SCHWAIBOLD.

**Francis H. Carr und William Jewell**, *Charakterisierung von hochaktivem Vitamin A*. Vff. haben ein noch reineres Vitamin-A-Präparat hergestellt, als bisher zugänglich war, u. zwar unter Verwendung einer geeigneten Hochvakuumapparatur (10<sup>-5</sup> mm). Kp.<sub>10</sub>-s 136—137 $^{\circ}$ . Antimontrichloridblauwert 78 000 (HEILBRON u. Mitarbeiter, C. 1933. I. 249: 65 000). Die Extinktion E bei 328 m $\mu$  betrug für 1 cm Schichtdicke einer 1%ig. Lsg. des Präparats 1600 (HEILBRON: 1370), die der SbCl<sub>3</sub>-Rk.-Lsg. bei 693 m $\mu$  465 (450), bei 617 m $\mu$  5000 (4650), bei 580 m $\mu$  2600 (2550). Die Analysen stimmen scharf auf die KARRERsche Formel C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O; das Präparat ist opt. inakt. Biol. zeigten Tagesdosen von 0,0006 mg (Ratte) etwas bessere Wachstumswrkg. als 0,001 mg des Standardcarotins. (Nature, London 131. 92. 21/1. 1933. London, N. 1, The Brit. Drug Houses, Ltd., Graham Street.) BERGMANN.

**S. B. D. Aberle**, *Dauerndes Auftreten von verhornten Zellen in der Vagina als ein Nachweis von A-Avitaminosis bei der Ratte*. Bei 100% der Tiere, die A-frei ernährt wurden, traten dauernd verhornte Zellen in der Vagina auf. Die histolog. Unters. der Vagina von 33 Tieren ergab das Bestehen einer Verhornung der peripheren Zellen.

Diese Verhornung ging allen anderen Erscheinungen der A-Avitaminose zeitlich voraus. Die Zeitdauer bis zum Auftreten der Verhornung entsprach dem Vitamin-A-Geh. des Futters. Hierbei war diese Erscheinung bei 60 Tieren das empfindlichste Zeichen einer A-Avitaminose. (J. Nutrit. 6. 1—10. Jan. 1933. New Haven, Yale Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

**R. Fikentscher, H. Fink und E. Emminger, Untersuchungen an Knochen wachsender Säugetiere nach Injektion verschiedenartiger Porphyrine.** Eingehende Beschreibung der Verss. mit Abbildungen. Die Ergebnisse wurden bereits in der vorl. Mitt. (vgl. C. 1932. I. 703) veröffentlicht. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 287. 764—83. 17/1. 1933. München, Univ., Pathol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Bengt Hamilton und Charles Schwartz, Über Wirkung der Verabreichung von Calcium an rachitische Kaninchen.** An n. u. rachit. Tiere wurden mit Magensonde Dosen von 25—200 mg von Ca-Salzen verabreicht. Während bei den n. Tieren eine Erhöhung des Blut-Ca-Spiegels um nur einige mg-% auftrat, ohne besondere Nebenwirkung, ergaben sich bei den rachit. Tieren Ca-Werte bis zu 61 mg-%, während bei n. u. rachit. Tieren der Ca-Spiegel vor der Ca-Salzzufuhr gegen 12 mg-% betragen hatte. Alle Tiere, deren Ca-Spiegel 20 mg-% überstieg (12 von 24 Tieren), starben bald nach der Eingabe. Ob diese Erscheinungen auf Hyperparathyreoidismus zurückzuführen ist, soll noch untersucht werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 528—29. 1932. Chicago, Univ., Dep. Ped.) SCHWAIBOLD.

**Glover H. Copher, J. Albert Key und Edward S. West, Über den Einfluß von Blasenextrakten und Viosterol auf die Heilung von Frakturen und Knochendefekten.** Aus Harnblasen von Hunden u. Schweinen wurden Extrakte mit n. Kochsalzlg. bzw. 70%ig. A. bzw. Chlf. hergestellt. Weder durch diese Extrakte, noch durch bestrahltes Ergosterin konnte eine Beeinflussung der Osteogenesis erzielt werden, wenn diese Substanzen in der Nachbarschaft der genannten Schädigungen injiziert wurden. Die Anregung der Osteogenesis, die bei Transplantation von Blasenepithel bei Knochendefekten festgestellt wurde, muß demnach einer lokalen Anhäufung von Ca zugeschrieben werden, die durch die lebenden Epithelzellen der Blase verursacht wird, wobei möglicherweise Phosphatase beteiligt ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 646—48. 1932. St. Louis, SHRINERS Hosp., Washington, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

**Jean Cheymol und Alfred Quinquaud, Bestrahlung des Hundes mit Ultraviolettlicht, leichte Erniedrigung des Blutcalciumspiegels; darauffolgende Entfernung der Parathyreoidea zieht die gewöhnliche Erniedrigung des Blutcalciumspiegels nach sich.** (Vgl. C. 1932. II. 1933.) Wiederholte Bestrahlung von Hunden hatte keine Erhöhung, sondern eine leichte Erniedrigung u. die darauf vorgenommene Parathyreoidektomie eine weitere starke Senkung des Blutcalciumspiegels zur Folge. Die Bestrahlung hatte also nicht die Wrkg. wie verfüttertes bestrahltes Ergosterin. (J. Pharmac. Chim. [8] 16 (124). 233—35. 16/9. 1932. Paris, Collège de France, Fac. Méd.) SCHWAIBOLD.

**Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, Über das Verhalten des Glykogens im Organismus bei Abwesenheit des Vitamin-B-Komplexes (insbesondere des Vitamins B<sub>1</sub>) in der Nahrung.** In Verss. an Tauben wurde festgestellt, daß im Zustand der B<sub>1</sub>-Avitaminose — bei Beginn der Krämpfe — in Leber u. Herzmuskulatur eine starke Anhäufung von Glykogen sich findet (Leber im Mittel 6,3%, Herz 0,30%). Hierbei war ein Abfall des Körpergewichts von durchschnittlich 27% vorhanden. Bei Hungertieren war mit einer Gewichtsabnahme von 19% ein Glykogengeh. der Leber von 0,43% ein solcher des Herzgewebes von 0,037% verbunden. Der Blutzuckergeh. ist bei der B<sub>1</sub>-Avitaminose unverändert. Die Glykogenanhäufung bei B<sub>1</sub>-Avitaminose steigt fortlaufend von Beginn des Zustandes bis zu dessen Maximum. Nach Zufuhr von Hefe fällt mit dem Verschwinden der Avitaminose (Krämpfe) der Glykogengeh. in der Leber u. im Herzmuskel wieder ab. Hefe, die 6 Stdn. auf 120° erhitzt ist, besitzt diese Wrkg. nicht. Die Verss. werden fortgesetzt. Die bis jetzt erhaltenen Befunde u. deren Bedeutung für die Charakterisierung der Wirkungsweise von Vitamin B<sub>1</sub> werden besprochen. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 230. 601—13. 23/9. 1932. Halle a. S., Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Ottar Rygh, Um das Vitamin C. Vf. stellt kurz die einander widersprechenden Ergebnisse von RYGH von KING u. SZENT-GYÖRGYI, von ZILVA u. von BEZSSONOFF zusammen. Der wesentlichste Einwand gegen die Verss. des Vf. ist der, daß das akt. Nareotindiphenol die Tiere nicht während der Versuchszeit von 50—60 Tagen am Leben erhalten kann. Vf. führt dies darauf zurück, daß die Meerschweinchen nicht imstande sind, aus der synthet. skorbuterzeugenden Kost Glucuronsäure zu bilden, u. deshalb die**

Gift- u. Abfallstoffe ihres Organismus nicht als gepaarte Glucuronsäuren auszuschleiden vermögen. Gibt man zu der Grundkost Glucuronsäure u. *Methylmorphin*, so bleiben die Tiere am Leben u. skorbutfrei. Glucuronsäure allein ist nach den Ergebnissen des Vf. weder imstande, Skorbut zu verhindern, noch die Lebensdauer der Tiere zu erhöhen. (Tidskr. Kemi Bergvaes. 12. 251—53. 1932.) WILLSTAEDT.

**William Salant** und **William M. Parkins**, *Die Reaktion des isolierten Darmes auf Cocain und Novocain bei verschiedenen p<sub>H</sub>-Höhen*. Am isolierten Katzendarm wirkt Cocain bei einem p<sub>H</sub> von 7,7—7,8 nach vorübergehender Stimulation depressiv. Bei p<sub>H</sub> 8,5 herrscht die stimulierende Wrkg. vor. Zwischen p<sub>H</sub> 7,5—7,0 sind die Bewegungen nach Cocain häufig beschleunigt, bei einem p<sub>H</sub> unter 7,0 sind sie es stets. Am isolierten Kaninchendarm bewirkt Cocain bei einem p<sub>H</sub> von 7,7 Depression. In gleicher Weise wirkt Cocain auch bei einem p<sub>H</sub> von 6,5. Allerdings ist die Wrkg. hierbei etwas schwächer als bei höherem p<sub>H</sub>. Für die Verss. an Katzen u. Kaninchen wurden gleich große Cocainmengen angewandt. Am isolierten Rattendarm beschleunigen mittlere Cocainmengen bei p<sub>H</sub> 7,7 u. 7,8 die Bewegungen. Bei p<sub>H</sub> 6,5 ist diese beschleunigende Wrkg. etwas schwächer. Auf niedrige Cocainkonz. wirken p<sub>H</sub>-Änderungen nur in geringem Maße bzw. gar nicht ein. Ebenso sind p<sub>H</sub>-Änderungen auf die *Novocain*wrkg. am Rattendarm einflußlos. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 435—46. Dez. 1932. Long Island, New York, Biolog. Labor., Cold Spring Harbor.) MAHN.

**I. Boas**, *Die Porphyrine und ihre Bedeutung für die Verdauungspathologie*. Vortrag. Vom Vf. geschilderte schwere Porphyrien machen eine weitere eingehende Beschäftigung mit der *Porphyrinurie* dringend erforderlich. (Dtsch. med. Wschr. 59. 126—28. 27/1. 1933. Berlin.) FRANK.

**E. Fuld**, *Bismoterran als Mittel zur Bekämpfung von Verdauungskrankheiten*. Vf. verwendete mit Erfolg *Bismoterran* (Herst. ALBERT MENDEL, A.-G., Berlin-Tempelhof) bei Magenleiden, besonders bei Magengeschwüren. (Klin. Wschr. 11. 2152—54. 24/12. 1932. Berlin.) FRANK.

**Eugen Bamann**, *Kohlhydrat-, Fett- und Eiweißumformungen im Stoffwechsel*. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 270. 502—11. Nov. 1932. Stuttgart.) DEGN.

**Elizabeth D. Wilson** und **Edward B. Krumbhaar**, *Die Rolle der Milz im Eisenstoffwechsel, wie sie aus den Veränderungen der Eisenbilanz nach Splenectomie zu kennzeichnen ist*. Die Kontrollhunde hatten stets eine zum Teil über 1½ Jahre sich erstreckende positive Eisenbilanz. Nach Entfernung der Milz kommt es zu Fe-Verlusten aus dem Körper, zugleich entwickelt sich eine Anämie. Es ist noch unsicher, ob die Anämie die Folge des Fe-Verlustes ist oder der Fe-Verlust durch die sich entwickelnde Anämie bedingt ist. (J. exp. Medicine 57. 65—79. 1/1. 1933. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Pathol.) WADEHN.

**R. Jürgens** und **G. Spehr**, *Zur Physiologie und Pathologie des Oxalsäurestoffwechsels*. In Verss. an Hunden zeigte sich, daß nach oraler Zufuhr von Oxalsäure trotz Erbrechens oder Magenspülung ein deutlicher Anstieg der Oxalsäurewerte im Blut eintritt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 174. 456—67. 12/1. 1933. Leipzig, Univ. Med. Poliklin.) H. WOLFF.

**Hermann O. Schroeder**, *Über die Wirkung verschiedener Harnsäureausscheider bei experimenteller Harnsäureablagerung in der Niere*. (Vgl. C. 1924. II. 1821.) An Säugetieren (Hund, Katze, Kaninchen, Ratte) wurde der Einfluß verschiedener Substanzen wie *Atophan*, *Noratophan*, *Na-Bicarbonat*, *Na-Salicylat*, *Hexamethylentetramin* u. *Piperazin* auf die Ablagerung von Harnsäure in der Niere studiert. Lediglich *Cincophen* u. *Neocincophen* zeigen eine merklliche Wrkg. Die Wrkg. des *Na-Salicylates* ist sehr gering. Die nach *Salicylat* erhöhte Harnsäureausscheidung ist wahrscheinlich in der Hauptsache auf einen gesteigerten Nucleinstoffwechsel u. weniger auf eine Renalwrkg. zurückzuführen. Auf Grund dieser Anschauung wird versucht, den Unterschied in der Wrkg. des *Cincophens* u. *Na-Salicylates* bei akuter Gicht zu erklären. Die für die Unterss. benutzte Methode wird für die Prüfung von Arzneien auf ihren therapeut. Wert bei Gicht u. verwandten Stoffwechselstörungen empfohlen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 461—69. Dez. 1932. Montreal, Departm. Pharmacol., McGill Univ.) MAHN.

**Walter J. Siebert** und **Eric W. Thurston**, *Die Wirkung des Amytals auf den Grundumsatz beim Meerschweinchen*. Bei amytalisierten Meerschweinchen war der Grundumsatz um ein kleines (2%) geringer als bei Kontrollen. Bei Meerschweinchen, deren Grundumsatz durch Zuführung von Extrakt aus der Prähypophyse oder Thyroxin gesteigert war, war der Grundumsatz unter Amytal um ein sehr geringes vermindert

gegenüber den nicht mit Amytal behandelten Tieren. Die Schwankungen der Maximal- u. Minimalwerte der amytalisierten Tiere waren kleiner als bei Kontrollen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 650—51. 1932. St. Louis, WASHINGTON Univ., School of Med., Dep. of Pathol.)  
WADEHN.

**Stefan Meyer**, *Physikalische Grundlagen der Radiumemanationstherapie*. Im Gegensatz zu den Ra-Kuren, wo Ra selbst im Körper aufgespeichert wird u. durch seine ununterbrochene Wrkg. zu starken gesundheitsschädlichen Folgen führen kann, stehen die RaEm-Kuren. Wegen des kurzen Verbleibens im Körper sind auch Mengen der aus RaEm entstehenden Zerfallsprodd., also RaA, RaB, RaC, RaD, RaE u. Po nur in verschwindend geringer Menge im Organismus ausbildbar. Bei der Aufnahme von RaEm werden Inhalations- u. Badekuren einerseits u. Trinkkuren andererseits unterschieden. Die Ra-Em-Exhalation nach Trinken von Ra-Em-W. wird graph. dargestellt u. zwar liegen die Kurvenformen für Gesunde u. für leicht u. schwer Lungenkranke vor. Schließlich wird noch das Verh. angeführt, das sich ergibt, wenn Ra-Em-haltige Kohle geschluckt wird. Im Anhang der Arbeit findet sich eine ausführliche Zusammenstellung der radioakt. Einheiten, die besonders in der Ra-Therapie Verwendung finden. (Pharmaz. Presse 37. 157—62. Dez. 1932. Wien.)  
G. SCHMIDT.

**E. Starkenstein**, *Über die Substituierbarkeit physiologisch lebenswichtiger Mineralstoffe durch andere Stoffe der gleichen chemischen Gruppe*. Ca ist durch Sr pharmakolog., aber nur sehr beschränkt pharmako-therapeut., keineswegs physiolog. ersetzbar. Fe kann durch Mn weder physiolog., noch pharmako-therapeut. substituiert werden. (Med. Klinik 28. 1375—76. 30/9. 1932. Prag, Dtsch. Univ., Pharmakolog. Inst.) OPP.

**Viktor Fischl**, *Chemotherapeutische Prüfung seltener Metalle*. Es werden die Ergebnisse der prophylakt. u. kurativen Prüfung von 18 im Handel erhältlichen Verb. 10 seltener Elemente bei experimenteller Infektion von Mäusen mit Nagana Pro w a z e k u. europäischer Recurrens zusammengefaßt. Es ergab sich, daß namentlich auch Ru, Rh u. Os zu den spiroziden Metallen zu zählen sind, womit die Zahl der gegenwärtig als chemotherapeut. wirksam bekannten Elemente auf insgesamt 16 erhöht wird; eine spezif. Wirksamkeit von V, Te u. Pt konnte bei Nagana u. Recurrens, eine solche von Pd, Ir, Ta u. Rhenium bisher überhaupt nicht nachgewiesen werden. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 114. 284—88. 22/8. 1932. Berlin, SCHERING-KAHLBAUM A.-G.)  
FRANK.

**Paolo Ravenna**, *Histologische Beobachtungen über die Wirkung des intravenös injizierten Thoriumdioxysol. Th-Verb.*, intravenös injiziert, lagern sich in allen Organen ab, in denen sich reticulo-endotheliale Zellen befinden, außerdem auch in beträchtlicher Menge in den Endothelien der Glomeruli der Nieren. Es scheint, daß Th das R. E. S. reizt, da es den Antikörpergeh. des Serums erhöht. Schwere Schädigungen der Organe wurden nicht beobachtet, sie können aber möglicherweise infolge der Radioaktivität des Th u. seiner Zersetzungsprodd. einige Jahre später entstehen. (Klin. Wschr. 11. 2151—52. 24/12. 1932. Turin, Univ.)  
FRANK.

**Th. Naegeli und A. Lauche**, *Befunde an Leber und Milz eines über zwei Jahre beobachteten mit Thorium-Dioxydsol gespritzten Hundes*. Verss. an Hunden mit dem Kontrastdarstellungsmittel für Milz u. Leber, ThO<sub>2</sub> (Thorotrast). Nach 2 Jahren waren beim Hunde noch keine nachweisbaren Ausscheidungen des Th aus dem Körper feststellbar, wohl aber eine langsame Verlagerung des Kontrastmittels in die Lymphbahnen. Nach wie vor wird vor der Anwendung des Mittels beim Menschen gewarnt. (Klin. Wschr. 11. 2029—30. 3/12. 1932. Bonn, Univ., Chirurg. Klinik, Patholog. Institut.)  
FRANK.

**W. Heubner**, *Über Reizstoffe*. Nach einer Übersicht über Art u. Wrkg. der Reizstoffe unterzieht Vf. die ARNDT-SCHULZsche Regel an Hand von früher an anderer Stelle näher beschriebenen Verss. einer Kritik. Es hat sich in den meisten Fällen gezeigt, daß beim Herabgehen mit der Konz. eines Giftes unter die Dosis, die noch eine Schädigung der betreffenden Kultur bewirkt, im Gegensatz zur ARNDT-SCHULZschen Regel keine Stimulation eintritt, sondern daß das Wachstum der behandelten Kulturen innerhalb der biolog. Variationsbreite liegt. Nur bei Leukocyten war bei sehr hohen Verdünnungen von arseniger Säure, Terpentinöl oder Strophanthin eine Beschleunigung der Auswanderungserscheinungen festzustellen. (Dtsch. med. Wschr. 59. 39—43. 13/1. 1933. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.)  
WADEHN.

**L. v. Friedrich und G. A. Bokor**, *Die Wirkung des reinen Alkohols auf die Magenmotilität*. Reiner A. beeinträchtigt die Motilität des Magens in dem Sinne, daß die Ent-

leerungszeit in geringem Maße verlängert wird. (Dtsch. med. Wschr. 59. 175—76. 3/2. 1933. Budapest, Landessozialversicherungsinstitut.) FRANK.

**Theodore Koppanyi**, *Studien über den Synergismus und Antagonismus von Arzneien. I. Der nicht-parasympathische Antagonismus zwischen Atropin und miotischen Alkaloiden.* Durch Pilocarpin oder Physostigmin an anästhesierten u. nicht anästhesierten Kaninchen hervorgerufener vestibularer Nystagmus läßt sich ebenso wie die durch Physostigmin, Pilocarpin, Acetylcholin u. Nicotin bei Katzen verursachte Stimulation des okularen sympath. Systems durch Atropin hemmen u. unterbinden. Außerdem wirkt Atropin auch der stimulierenden Wrkg. örtlich verabreichten Pilocarpins auf die sup. cervicalen Ganglien entgegen. Auf die okulare Wrkg. des Epinephrins u. auf die Wrkg. der Faradisation des cervical-symph. Systems ist Atropin dagegen ohne Einfluß. Während die sympath. stimulierende Wrkg. des Pilocarpins u. der verwandten Alkaloide durch Ergotamin gehemmt wird, ist doppelte sup. cervicale Gangliktomie u. doppelte Adrenalektomie auf diese Wrkg. einflußlos. Nicotin wirkt auf die sympath. Endigungen in der glatten Muskulatur des Auges zuerst stimulierend, dann depressiv. Nach Verss. an Hunden wirken Nicotin u. Atropin antagonist. auf die Atmung. Zum Schluß wird das Problem des Antagonismus diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 395—405. Dez. 1932. Washington, D. C., Departm. Pharmacol. a. Materia Med. Georgetown Univ., School of Med.) MAHN.

**Reginald St. A. Heathcote**, *Die pharmakologische Wirkung des Eseridins.* Die m. l. D. des Eseridins (Eseridintartrat Merck) ist für Kaninchen, Hunde u. Kröten (B. regularis) etwa 10-mal so hoch wie die des Physostigmins. Auf das isolierte Herz von Kaninchen u. Kröte wirkt Eseridin durch direkte Wrkg. auf den Muskel in der gleichen Weise wie Physostigmin ein. Die Wrkg. des Physostigmins ist jedoch 9-mal stärker als die des Eseridins. Im Gegensatz dazu wirkt Eseridin am Herzen des intakten Hundes stimulierend auf den Vagus. Das Wesen dieses Vorganges ist noch ungeklärt. Die Eseridinwrkg. auf isolierten Kaninchendarm u. auf den Darm des intakten Hundes: verstärkte Bewegung u. erhöhter Tonus, was sich durch Atropin kompensieren läßt, ist auf die Einw. auf den parasympath. Mechanismus zurückzuführen. Weitere Wrkgg. nach Eseridin, wie Verlangsamung der Herzstätigkeit, Verminderung des Blutdruckes u. Lungenvol., Zunahme des Darmvol., Verengung der Pupille u. Zunahme der Bronchialsekretion sind ebenfalls auf Stimulation der parasympath. Nerven zurückzuführen. Diese Wrkgg. werden gleichfalls durch Atropin aufgehoben. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 375—85. Dez. 1932. Cairo, Egypt, Pharmacol. Departm., Egyptian Univ.) MAHN.

**James Colman**, *Sedocalcium, ein neues Sedativum.* Sedocalcium (Herst. PHARMACOSMA G. M. B. H., Berlin) wird hergestellt aus äquimolekularen Mengen Bromcalcium u. Calcium lacticum. Verwendung mit gutem Erfolg bei nervösen Schlafstörungen u. dgl. (Med. Welt 7. 129. 28/1. 1933. Berlin.) FRANK.

**J. Segall**, *Lubrokal in der Praxis.* Bei epilept. Patienten bewährte sich Lubrokal (Herst. CHEM. WERKE ALBERT, Wiesbaden-Biebrich), ein Kombinationspräparat aus Br u. Luminal. (Med. Welt 7. 129. 28/1. 1933. Berlin.) FRANK.

**Edward E. Swanson**, *Über die relativen präanästhetischen Werte der Natriumsalze der Isoamyläthylbarbitursäure (Amytal), des Pentobarbitals, Phenobarbitals und Barbitals.* Zunächst wurde sorgfältig die Toxizität der Na-Salze von Amytal, Pentobarbital, Phenobarbital u. Barbital an Ratten u. Katzen ermittelt. Dann wurde in vergleichenden Verss. an weißen Ratten der Prämedikationswert der 4 Verbb. bei Stickoxyd-Sauerstoff- u. bei Äthylen-Sauerstoffanästhesie u. schließlich der Prämedikationswert an Katzen bei Stickoxyd-Sauerstoffanästhesie bestimmt. Na-Amytal u. Na-Pentobarbital besitzen prakt. den gleichen Wert. Na-Phenobarbital u. Na-Barbital zeigen eine niedrigere hypnot. Wrkg. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 46. 387—94. Dez. 1932. Indianapolis, Indiana, LILLY Res. Lab., ELI LILLY and Comp.) MAHN.

**Eicheler**, *Erfahrungen mit dem neuen Schlafmittel Evipan.* Evipan erwies sich als unschädliches leichtes Hypnotikum. (Med. Welt 7. 52—53. 14/1. 1933. Elberfeld.) FRANK.

**Fr. Keienburg**, *Über das neue Schlafmittel Evipan.* Vf. berichtet über günstige klin. Erfolge mit Evipan. (Fortschr. d. Therap. 9. 58—59. Jan. 1933. Bad Blankenburg, Sanator. am Goldberg.) FRANK.

**Max Ernst**, *Evipan-Natrium, ein neues Mittel zur intravenösen Allgemeinnarkose.* Intravenöse Einspritzung von Evipan-Natrium erzeugt zuverlässige Kurznarkose mit



vollständigem Toleranzstadium. (Münch. med. Wschr. 80. 128—30. 27/1. 1933. München, Chirurg. Univ.-Poliklinik.) FRANK.

**A. C. Ghose**, *Das Blutholesterin während der Anästhesie*. Nach tödlicher Chloroformvergiftung ist das Blutholesterin stark vermehrt, während einer Chloroformanästhesie ist es gering vermehrt. Nach tödlicher Urethanvergiftung ist kein Anstieg des Blutholesterins zu beobachten. (J. Physiology 77. 97—99. 19/12. 1932. Lucknow, Univ., Dep. of Surgery.) WADEHN.

**Frederick Roques**, *Narkose in der Geburtshilfe*. Übersichtsvortrag. Es werden besprochen die beruhigenden Mittel (*KBr* u. *Chloralhydrat*, *Morphin* allein oder mit *Hyoscin* kombiniert), die eigentlichen Narkotica (*A. u. Chlf.*, *N<sub>2</sub>O*), sowie die hypnot. wirkenden Mittel (*Nembutal*, *Pernocton*, *Avertin*, *Amytal-Na*). (Lancet 224. 177—82. 28/1. 1933. London, Middlesex Hospit.) H. WOLFF.

**Knud Secher**, *Behandlung von Gelenkleiden mit Sanocrysin*. Gelenkleiden, besonders chron. Gelenkrheumatismus, wurden durch *Sanocrysin* günstig beeinflusst. (Dtsch. med. Wschr. 59. 90—91. 20/1. 1933. Kopenhagen, Bispebjerg-Hospit.) FRANK.

**M. L. Grosskopf**, *Fluosan*. *Fluosan* ist ein Li-haltiges Kondensat von Terpenen u. ungesätt. Fettsäuren. Es wird als Antirheumaticum in Form lokal-percutaner Einverleibung verwendet. (Wien. med. Wschr. 83. 150. 28/1. 1933.) FRANK.

**Spitta**, *Ist peroral verabfolgtes Chinin ein Vorbeugungsmittel gegen Grippe?* Als Vorbeugungsmittel gegen Grippe empfiehlt Vf. kleine Dosen oral zu nehmendes *Chinin* (0,05 g) in Form von Dragées. (Dtsch. med. Wschr. 59. 86—88. 20/1. 1933. Berlin.) FRANK.

**Alois Luttenberger**, *Die Anwendung der Philoninsalbe in der Dermatologie*. Vf. verwendete *Philoninsalbe* mit Erfolg in der dermatolog. Praxis. (Wien. med. Wschr. 83. 88—89. 14/1. 1933. Wien, Rudolfstiftung.) FRANK.

**Carl Bruck**, *Steinkohlentearpulver (Teersulfoderm) bei der Hautbehandlung*. *Teer-Sulfoderm* ist eine Kombination von rohem Steinkohlentear mit Sulfoderm, einem 1% kolloidale S in fester Bindung an *SiO<sub>2</sub>*-Gel enthaltendem Präparat. (Dtsch. med. Wschr. 58. 1365—66. 26/8. 1932. Altona, Städt. Krankenh.) FRANK.

**Karl Sponheimer**, *Erfahrungen mit dem Harndesinfiziens Neotropin*. *Neotropin* enthält als wirksames Prinzip desinfizierende Farbstoffe u. bewährte sich bei Behandlung postoperativ aufgetretener entzündlicher Störungen des uropoet. App. (Fortschr. d. Therap. 9. 59—60. Jan. 1933. Fürth i. Bayern, Städt. Krankenh.) FRANK.

**Karl Preis**, *Über Solu-Salvarsan*. Klin. Bericht über *Solu-Salvarsan*. Es handelt sich um eine gebrauchsfertige stabile Lsg. von *Salvarsan*, die intravenös u. intramuskulär injiziert werden kann. (Wien. med. Wschr. 83. 150—51. 28/1. 1933. Csepel, Heilstätte d. Landessozialversicherungsges.) FRANK.

**Jay F. Schamberg** und **John A. Kolmer**, *Giftigkeit und physikalische Eigenschaften von Neosalvarsan verschiedener Herstellung*. (Unter Mitarbeit von **Bernard Madden**.) *Neosalvarsan* (Neoarsphenamine) verschiedener Fabriken wurde auf seine Giftigkeit im Vers. an der weißen Ratte untersucht, wobei sich zeigte, daß 28% der geprüften Präparate eine Giftigkeit aufwiesen, die deutlich größer war, als dem Standard des National Inst. of Health entspricht. Ferner zeigte sich, daß einige Präparate, die in ihrer trypanociden Wirksamkeit den zu stellenden Ansprüchen genügten, bei der Prüfung auf ihre Wirksamkeit gegenüber Syphilisprochäten unterwertig waren. Es wird daher gefordert, daß die Prüfung auf trypanocide Wirksamkeit durch Stichproben hinsichtlich der spirochätociden Wirksamkeit ergänzt wird. (J. Amer. med. Ass. 100. 180—84. 21/1. 1933.) H. WOLFF.

**A. Hellfors**, *Akute Neosalvarsanvergiftung mit letalem Ausgang bei Addisonischer Krankheit*. Eine einmalige, niedrig bemessene *Neosalvarsaninjektion* (0,15 g) führte bei einer 42-jährigen, an *ADDISON*scher Krankheit leidenden Frau zu tödlichem Ausgang. (Med. Klinik 29. 117—18. 20/1. 1933. Berlin-Lichtenberg, Städt. Krankenh.) FK.

**Edgard de Cerqueira Falcão**, *Vorübergehende spasmodische Kurzsichtigkeit durch Arsenobenzol*. Vf. berichtet über einen Fall, bei dem nach Injektion von *Neoiaacol* (stabilisiertes *Salvarsan*präparat) Kurzsichtigkeit des Patienten auftrat, die nach Erreichung eines Maximums im Laufe eines Monats wieder zurückging. (Semana méd. 39. 281—85. 28/7. 1932.) WILLSTAEDT.

**A. Krumeich**, *Klinische Prüfung der Wirkung von Arzneimitteln auf den erhöhten Blutdruck (Pacyl, Telatuten, Padutin, Nierenrindensextrakt)*. Bei genauer, krit. Prüfung mit Hilfe der therapeut. Wahrscheinlichkeitsrechnung ließ sich bei keinem der Mittel

ein blutdrucksenkender Effekt nachweisen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 174. 527—40. 12/1. 1933. Berlin, St. Hedwigs Krankenhaus.) H. WOLFF.

**J. K. Parnas und P. Ostern**, *Über die Herzwirkung von Adeninderivaten, insbesondere von Nucleosiden und Nucleotiden*. Adenylsäure aus Muskeln u. das Adeninucleotid aus Hefenucleinsäure wirken trotz ihrer chem. Verschiedenheit gleich stark; die Art der Wrkg. der Adenosintriphosphorsäure aus Muskeln ist von der der Adenylsäure etwas verschieden. Es erscheint charakterist., daß nach Zufügung der Adenosintriphosphorsäure zur Nährfl. das Herz stärkere Schläge aufzeichnet, als vorher. Adenosin hat eine etwa 2-mal stärkere Wrkg. als die Adenylsäure, die Schlagkraft des Herzens wird aber nicht beeinflußt. Guaninderiv. sind wirkungslos, ebenso die Inosinsäure. *Crotonosid* erwies sich ganz ähnlich wirksam wie Adenosin, die Wrkg. ist nur etwas schwächer. Adenin ist unwirksam u. ebenso 7-Methyladenin. — Allgemein kann man sagen, daß die Aminogruppe in 6-Stellung des Purins u. die glykosid. Bindung des 6-Aminopurins — wahrscheinlich in Stelle 7 — Bedingung für die Herzwrg. sind. Die weitere Besetzung des Purins u. der Glucidgruppe ändert die Wrkg. nicht. Die Desaminierbarkeit der Adenosinwrkg. hat mit ihrer Herzwrg. nichts zu tun: Adeninucleotid aus Hefenucleinsäure u. die Adenylsäure aus Muskeln sind ganz verschieden schwer desaminierbar, haben aber gleiche, sogar quantitativ gleiche Herzwrg. Die ebenfalls von EMBDEN aufgestellte Beziehung zwischen Herzwrg. u. Phosphorylierung des Adenosinderiv. hat für das Froschherz nicht allgemein Geltung, denn die Adenosintriphosphorsäure wirkt nicht schwächer als die Adenylsäure. (Klin. Wschr. 11. 1551 bis 1552. 10/9. 1932. Lemberg, Univ., Med.-chem. Inst.) WADEHN.

**Martin Kirschen**, *Die Behandlung der Hämorrhoiden mit Antiphlebin*. *Antiphlebin* (Herst. SÄCHS. SERUM-WERK A.-G.) ist eine hochkonz. Chininlg. mit Zusatz eines Anästhetikums. Es wurde mit Erfolg bei der Behandlung von Hämorrhoiden angewendet. (Wien. med. Wschr. 82. 1576—78. 17/12. 1932. Mariahilfer Spital.) FRANK.

**E. Lauda**, *Erfahrungen mit Transpulmin*. *Transpulmin* bewährte sich bei Behandlung entzündlicher Erkrankungen der Lunge u. der Bronchien. (Wien. med. Wschr. 83. 87—88. 14/1. 1933. Wien, II. Mediz. Univ.-Klinik.) FRANK.

**Carlos Floriani**, *Chemotherapie der Tuberkulose*. Übersicht über die bisherigen Verss. auf diesem Gebiete. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 22. 65 B bis 73 B. Aug. 1932.) WILLSTAEDT.

**Daniel Tangl**, *Die Behandlung der Tuberkulide mit Ektebin Moro*. Bei Behandlung der Tuberkulide leistete *Ektebin Moro* mehr als alle sonstigen Behandlungsarten. (Wien. med. Wschr. 83. 89. 14/1. 1933. Bodenbach.) FRANK.

**W. Griesbach**, *Symptomatologie, Diagnose und Therapie von Vergiftungen*. Klin. Bericht. (Med. Welt 7. 9—10. 7/1. 1933. Hamburg.) FRANK.

**Otfrid Ehrismann**, *Untersuchungen über die Aufnahme von Staub durch die Atemwege*. I. Mitt. *Quantitative Versuche über die Aufnahme von blei- und kupferhaltigem Staub durch die Atemwege*. In umfangreichen Verss. an Kaninchen u. Meerschweinchen konnte Vf. als wichtigstes Ergebnis feststellen, daß die Lungen bei der Inhalation von Cu u. Pb nur sehr geringe u. anscheinend einigermaßen gesetzmäßig begrenzte Mengen aufnehmen. Der Überschuß wird sehr bald wieder abgegeben, so daß eine rasche Selbstreinigung der Lungen eintritt. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 114. 224—68. 22/8. 1932. Berlin, Hygien. Inst. d. Univ.) FRANK.

**Paul Fortner**, *Vergiftung durch cadmiumhaltigen Wein*. Der Wein war durch einen App. mit 5 cadmierten Filternetzen filtriert worden. Die von der Gesamtmenge des so filtrierten Weines (12 hl) aufgenommene Cd- u. Zn-Menge wird auf 168 bzw. 12 g berechnet. — Dies ist in der Literatur der 2. Fall einer Cd-Vergiftung durch ein Lebensmittel (vgl. GRIEBEL u. F. WEISZ, C. 1932. I. 99). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 769—74. 8/12. 1932. Prag, Univ.) DEGNER.

**H. Symanski**, *Serienvergiftung durch chronische Kohlenoxydeinwirkung*. Es wird eine Serienvergiftung von 7 Fällen chron. CO-Vergiftung, entstanden in dem Forschungslaboratorium eines Industriewerks, hinsichtlich ihrer Symptome beschrieben u. mit bisher veröffentlichten Fällen in der Literatur verglichen. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 4. 199—218. 20/1. 1933. Berlin-Lichtenberg, Auguste Viktoria-Krankenhaus.) FRANK.

**Werner Weise**, *Magen-Darmerkrankungen durch chronische Schwefelkohlenstoff- und chronische Schwefelwasserstoffinhalation*. Spezielle Bearbeitung der Frage eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen chronischer Schwefelkohlenstoff- oder Schwefelwasserstoffinhalation und organischen Magen-Darmerkrankungen. Vf. konnte zeigen,

daß bereits geringe  $CS_2$ -Dosen im Tiervers., längere Zeit mit der Atemluft zugeführt, Reizwrgg. auf die Schleimhaut des Magen-Darmkanals ausüben können. Bereits bei 0,6 mg  $CS_2$  in 1 l fand sich eine deutliche katarrhal. Störung.  $H_2S$  war nicht mit voller Sicherheit als ursächliches Moment derartiger Störungen anzuerkennen, beobachtete Zirkulationsstörungen in der Dünndarmschleimhaut von mit  $H_2S$  chron. vergifteten Kaninchen weisen aber auf die Möglichkeit einer ähnlichen Schädigung hin. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 4. 219—79. 20/1. 1933. Berlin-Lichtenberg, Auguste Viktoria-Krankenh., Hygien. Inst. d. Univ.) FRANK.

**Alfredo Buzzo und Rogelio E. Carratalá**, *Toxische Wirkung der Borsäure und der als Konservierungs- und antiseptische Mittel verwendeten Borate*. Vf. stellen fest, daß ein Präparat „Preservalin“, das borsäurehaltig ist, auf verschiedene Versuchstiere tox. wirkt. (Semana méd. 39. 1258—59. 3/11. 1932.) WILLSTAEDT.

**C. Hegler**, *Benzol- und Phosgenvergiftungen*. I. Benzol. Akute Bzl.-Vergiftung betrifft das Zentralnervensystem u. verläuft etwa unter dem Bilde einer Narkose, während sich die chron. Bzl.-Vergiftung in 1. Linie durch Störungen des blutbildenden App. manifestiert. Angabe von Behandlungsmethoden der akuten u. chron. Bzl.-Vergiftungen. — II. Phosgen. Nach 4—6 Stdn. tritt das charakterist. Lungenödem auf, dann Kreislaufstörungen. Die Spätfolgen der Phosgenvergiftung sind verhältnismäßig gering. Therapeut. am wichtigsten ist absol. Ruhestellung des Körpers sofort nach der Giftaufnahme. (Med. Welt 7. 10. 7/1. 1933. Hamburg-St. Georg, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**Wilhelm Mann**, *Aspirinvergiftung mit sekundärer Herzmuskelschädigung*. Herzmuskelschädigung bei einem 38-jährigen Manne nach Selbstmordvers. mit 30 g Aspirin. (Med. Klinik 29. 85—87. 13/1. 1933. Hannover, Stadtkrankenh. I.) FRANK.

**Bennhold**, *Diagnose und erste Therapie der praktisch wichtigsten Vergiftungen*. 1. Teil. Besprochen werden Vergiftungen durch *Barbitursäure*, *Morphium*, *Codein*, *Heroin* u. *Cocain*, deren Symptome u. anzuwendende Therapie. (Med. Welt 7. 120—22. 28/1. 1933. Hamburg, Allg. Krankenh. St. Georg.) FRANK.

**José Arce**, *Durch Anilinstifte verursachte Verwundungen*. Vf. beschreibt verschiedene Fälle von Vergiftungen durch Verletzungen mit Kopierstift, die chirurg. Behandlung notwendig machten. Der in dieser Hinsicht gefährlichste Farbstoff ist das *Methylviolett*, der am wenigsten gefährliche das *Methylenblau*. In Vers. mit Hunden erwiesen sich 100 mg Methylviolett (intravenös eingespritzt) als tödlich. Bei der Sektion sind alle Organe violett gefärbt. (Semana méd. 39. 213—19. 28/7. 1932.) WILLSTAEDT.

**H. Assmann**, *Beobachtungen und Untersuchungen bei der Haffkrankheit 1932*. (Unter Mitarbeit von **H. Bielenstein**, **H. Habs** u. **B. zu Seddeloh**.) Ausgedehnte epidemiolog. u. tierexperimentelle Unters. brachten Vf. zur Erkenntnis, daß die *Haffkrankheit* durch übermäßigen bzw. dauernden Genuß von Fischen aus dem Gebiet des östlichen Frischen Haffs verursacht wird, wobei körperlicher Betätigung vielfach eine auslösende Bedeutung zuzukommen scheint. Vf. nimmt an, daß die aus den Königsberger Kanalisationswässern u. dem Abfluß zweier Cellulosefabriken gemischten Abwässer die Haffkrankheit erzeugende Schädlichkeit dem Haff zuführen. (Dtsch. med. Wschr. 59. 122—26. 27/1. 1933. Königsberg, Mediz. Univ.-Klinik.) FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Heber W. Youngken**, *Untersuchungen über Psylliumsamen des Handels*. Angaben über Asche- u. Schleimgeh., sowie Schwellungsfaktor von franzö., span. u. deutschen Psylliumsamen. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 1265—73. Dez. 1932. Boston, Mass., College of Pharmacy.) DEGNER.

**P. Dumont und A. Declerck**, *Das Kolaextrakt des Belgischen Arzneibuches IV*. Eine Nachprüfung der Klagen einiger Fabrikanten über die angebliche Unmöglichkeit, ein Kolaextrakt mit dem vom Belg. Arzneibuch (BAB.) geforderten Koffeingeh. von 10% aus gewöhnlichen Kolanüssen nach dem Verf. des BAB. herzustellen, ergab, daß die Geh.-Forderung u. Verf.-Vorschrift des BAB. berechtigt sind. (J. Pharmac. Belgique 15. 19—21. 8/1. 1933. Lab. de l'Inspection des Pharmacies.) DEGNER.

**H. Breddin**, *Standardisierte Mutterkornpräparate*. Mutterkorn sollte ausschließlich in Form der grob gepulverten, entfetteten, bei 70° getrockneten, standardisierten Droge vorrätig gehalten werden. Aus dieser läßt sich mittels des vom Vf. erfundenen Diakolationsverf. des Fluidextrakt schnell u. mit bestimmtem Geh. in so kleinen Mengen

bereiten, wie sie in der wegen geringer Haltbarkeit erwünschten kurzen Zeit verbraucht werden. (Pharmaz. Ztg. 77. 1348—49. 24/12. 1932.) DEGNER.

**J. Büchi**, *Über die Eignung wässriger Lösungen von Trockenextrakten der Pharmacopoea Helvetica V als Ersatz für einige frischbereitete Dekokte und Infuse*. Die wss. Lsg. eines nach Vorschrift der in Vorbereitung befindlichen 5. Ausgabe des Schweizer Arzneibuches (Schw. A.-B. 5) im Vakuum bereiteten u. auf einen Gesamtalkaloidgeh. von 1,95—2,05% eingestellten Trockenextraktes aus *Ipecacuanhawurzel* ist in jeder Beziehung — Verhältnis Emetin:Cephaelin, Alkaloidausbeute, Konstanz der Zus., Haltbarkeit, Einfachheit der Operationen, Sparsamkeit an App., Stoff u. Zeit — instande, das Infusum zu ersetzen, teilweise diesem sogar überlegen. Die sog. „Konzentrate“, z. B. 1:20, sind dagegen zu verwerfen. — Für die entsprechenden Zubereitungen der *Chinarinde*, Dekokt u. Trockenextraktlg., gilt das gleiche, es sei denn, daß die noch ungeklärte Frage, ob in dieser Droge den Alkaloiden oder den Gerbstoffen die ton. Wrkg. zuzuschreiben sei, zugunsten der Gerbstoffe entschieden werde. In diesem Falle müßte die Vorschrift des Schw. A.-B. 5, nach der die Gerbstoffe als „Ballaststoffe“ weitgehend entfernt werden, mit dem Ziel einer besseren Gerbstoffausbeute geändert werden. (Pharmac. Acta Helvetiae 7. 199—219. 227—49. 361—81. 31/12. 1932. Lausanne, Univ.) DEGNER.

**Wolfgang Brandrup**, *Wirkungsverluste und Trübungserscheinungen des Pepsinweines*. Ergänzende Bemerkungen zu einer früheren Arbeit des Vf. (C. 1932. II. 1471). Beim Klären von Pepsinwein durch Milch, Eiweiß oder Gelatine findet sich der größte Teil des Pepsins im Nd. — Filtration durch verzinnte Filter veranlaßt Trübung, Filtration durch versilberte Filter nicht. (Pharmaz. Ztg. 77. 1334. 21/12. 1932. Cottbus, Kronen-Apotheke.) DEGNER.

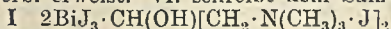
**John C. Krantz jr. und C. Jelleff Carr**, *Die Wasserstoffionenkonzentration der Rosenwassersalbe*. Bei der Bereitung der dem Unguentum leniens DAB. 6 (Coldcream) ähnlichen Rosenwassersalbe der USP. spielt die Oberflächenspannung der wss. Fl. keine erhebliche Rolle. Verss. mit verschiedenen anderen Salzen an Stelle des von der USP. vorgeschriebenen Borax ergaben deren Eignung zur Bereitung eines guten Coldcream, soweit sie ein  $pH = 9,17$  bewirken; ebenso eignen sich freie Alkalien in ca. 0,1-mol. Konz. Besonders wird das Mg-Oleat empfohlen, da es eine neutrale, haltbare W.-in-Ölemulsion u. im Gegensatz zum Borax mit anderen Arzneimitteln keine unverträglichen Mischungen ergibt. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 1291—93. Dez. 1932. Bureau of Chem. State of Maryland, Departm. of Health.) DEGNER.

**C. O. Lee und H. G. Dekay**, *Eine Untersuchung über Rosenwassersalbe*. Eine große Anzahl verschiedener Vorschriften zu Rosenwassersalbe (vgl. vorst. Ref.) der drei Typen a) mit pflanzlichen Ölen, b) mit fl. Paraffin, c) mit weißem Vaselin u. einer gemischten Salbengrundlage aus Wollfett 5, weißem Wachs 5 u. weißem Vaselin 90 werden in Tabellenform zusammengestellt u. bzgl. ihrer prakt. wichtigen Eigg., wie Haltbarkeit, Konsistenz u. Farbe, besprochen. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 1294—99. Dez. 1932. Lafayette, Indiana, Purdue Univ., School of Pharmacy.) DEGNER.

**J. Leon Lascoff**, *Unguentum aquae rosae*. (Vgl. vorst. Reff.) Für die neue USP werden die beiden folgenden Vorschriften zu Coldcream, die eine mit Pflanzen-, die andere (in Klammern) mit Mineralöl, vorgeschlagen: 125 (120) g Walrat u. 120 (146) g weißes Wachs zerkleinert auf dem Wasserbade schmelzen, 560 g gepreßtes Mandelöl (533 g fl. Paraffin) zusetzen u. unter Rühren bis zur gleichmäßigen Schmelze erwärmen, eine auf die Temp. des geschmolzenen Fettgemisches erwärmte Lsg. von 5 (10) g fein gepulvertem Borax in 190 (190) g W. zusetzen, kaltrühren u. 0,5 (0,5) g Rosenöl zusetzen. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 1299—1303. Dez. 1932.) DEGNER.

**E. V. Christensen**, *Calciumnatriumlactat*. Neben genauen Angaben zur Herst. von Na-Lactat Vorschriften für das Präparat. (Arch. Pharmac. og Chem. 40 (90). 5—15. 1/1. 1933. Kontroll-Lab. d. Apothekervereinigung Danemarks.) E. MAYER.

**G. Aurisicchio**, *Über ein neues organisches Jodwismutsalz: Jodwismutsalz des Hexamethyldiaminoisopropanoldijodids*. Hexamethyldiaminoisopropanoldijodid gibt mit dem KRAUTSchen Reagens ( $KJ \cdot BiJ_3$ ) einen karmesinroten Nd., der sich als wahres Jodwismutdoppelsalz der Verb. erweist. Vf. schreibt dem Salz die Formel I zu:



Die Darst. der Verb., deren pharmakolog. Anwendung Vorteile gegenüber dem Jodwismutsalz des Chinins bietet, wird beschrieben u. eine schnelle u. prakt. Methode zur Jod- u. Wismutbest. in der Verb. angegeben. (Ind. chimica 7. 1358—60. Okt. 1932.) FIEDLER.

**Cesare Serono**, *Die Fabrikation der organtherapeutischen und biologischen Produkte*. Beschreibung der Herst. von Drüsenextrakten mit Glycerin u. ihrer Verarbeitung in Italien. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 475—84. Rom.) R. K. MÜLLER.

**P. Dumont** und **A. De Clerck**, *Experimentelle Studie über einige neue Anästhetica der Novocaingruppe (Panthesin, Pantocain, Larocain)*. Besprochen werden Zus., chem. u. physikal. Eig. (Löslichkeitsverhältnisse), sowie charakterist. u. zur Unterscheidung der Verbb. untereinander u. von Novocain u. Cocain geeignete Rkk. (J. Pharmac. Belgique 14. 779—81. 795—98. 13/11. 1932. Lab. de l'Inspection des Pharm.) DEGENER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von chloriertem Carvacrol*. Carvacrol wird mit chlorierenden Mitteln behandelt. Z. B. läßt man 140 Teile  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in 150 Teile Carvacrol eintropfen u. erhitzt mehrere Stunden. Beim Aufarbeiten erhält man *1-Methyl-4-isopropyl-2-oxy-5-chlorbenzol* (Kp.<sub>12</sub> 135—136°, F. 42—43°). Bei Anwendung der doppelten Menge  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder beim Weiterchlorieren von Monochlorcarvacrol entsteht *1-Methyl-4-isopropyl-2-oxy-3,5-dichlorbenzol* (F. 45 bis 46°, swl. in W., l. in A. u. Alkalien). Die Chlorierung kann auch mit  $\text{Cl}_2$  in Eß. bei Ggw. eines Cl-Übertragers erfolgen. Die Prodd. dienen als *Desinfektionsmittel*. (F. P. 736 304 vom 22/8. 1931, ausg. 22/11. 1932.) NOUVEL.

**Lehn & Fink Inc.**, Bloomfield, übert. von: **Emil Klarmann**, Jersey City, und **Louis W. Gatyas**, Bloomfield, V. St. A., *Herstellung von Monoäthern des Hydrochinons*. Hydrochinon wird mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden in wss. oder alkoh. Lsg. in Ggw. von Alkali oder in Xylollsg. bei Abwesenheit von Alkali kondensiert. Z. B. erhält man folgende *Monoäther des Hydrochinons*: *n-Propyläther* (F. 56—57°), *Isopropyläther* (Kp.<sub>4</sub> 117°), *n-Butyläther* (F. 64—65°), *n-Amyläther* (F. 49—50°), *Isoamyläther* (F. 48—49°), *n-Hexyläther* (F. 48°), *n-Heptyläther* (F. 60°), *n-Octyläther* (F. 60 bis 61°), *n-Nonyläther* (F. 68,5°), *Phenyläthyläther* (Kp.<sub>4</sub> 182—184°), *Phenylpropyläther* (F. 75—76°). Die Prodd. dienen als *bactericide Mittel*. (A. P. 1 883 952 vom 17/8. 1931, ausg. 25/10. 1932.) NOUVEL.

**Lehn & Fink Inc.**, Bloomfield, übert. von: **Emil Klarmann**, Jersey City, und **Louis W. Gatyas**, Bloomfield, V. St. A., *Herstellung von Monoäthern des Resorcins*. Resorcin wird mit Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Cycloparaffinhalogeniden in wss. oder alkoh. Lsg. in Ggw. von Alkali oder in Toluol- oder Xylollsg. bei Abwesenheit von Alkali kondensiert. Z. B. erhält man folgende *Monoäther des Resorcins*: *n-Amyläther* (Kp.<sub>6</sub> 140°), *Isoamyläther* (Kp.<sub>3</sub> 132°), *n-Butyläther* (Kp.<sub>5</sub> 132°), *n-Propyläther* (Kp.<sub>1</sub> 117°), *Hexyl-, Heptyl-, Octyläther, Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyläther* (Kp.<sub>6</sub> 160°, F. 123°), *p-Chlorbenzyläther* (Kp.<sub>13</sub> 235°, F. 73°), *Benzyläther* (Kp.<sub>5</sub> 200°, F. 70°), *Phenyläther* (Kp.<sub>6</sub> 205°, F. 42°), *Naphthyl- u. Anthracenyläther*. Die Prodd. dienen als *bactericide Mittel*. (A. P. 1 888 827 vom 12/3. 1931, ausg. 22/11. 1932.) NOUVEL.

**Winthrop Chemical Co. Inc.**, New York, übert. von: **Otto Eisleb**, Hofheim a. Taunus, *Herstellung von p-Butylaminobenzoensäure-β-dimethylaminoäthylester*. Gleiche Teile *4-Butylaminobenzoensäure* (I) [erhältlich aus 4-aminobenzoensäurem Na u. *Butylbromid* (II), F. 153—154°] u. *β-Dimethylaminoäthanolhydrochlorid* werden in mit HCl gesätt. Toluol suspendiert u. unter Durchleiten eines HCl-Stromes 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Aufarbeiten erhält man *4-Butylaminobenzoensäure-β-dimethylaminoäthylester* in Form farbloser Krystalle vom F. 43° u. Kp.<sub>1</sub> 210°. Das Hydrochlorid schm. bei 147—148°, das Pikrat bei 120°, das Nitrat bei 131—132°. Mit Oxalsäure bildet der Ester ein ll. neutrales u. ein wl. saures Salz. Der Ester kann auch aus *4-Butylaminobenzoensäureäthylester* (erhältlich aus I u. A., F. 69—70°) u. *β-Dimethylaminoäthanol* unter Freiwerden von A., aus *4-Butylaminobenzoensäure-β-chloräthylester* (erhältlich aus I u. Äthylchlorhydrin, F. 64—65°) u. *Dimethylamin* oder aus *4-Aminobenzoensäure-β-dimethylaminoäthylester* u. II hergestellt werden. Er dient als *Anästheticum*. (A. P. 1 889 645 vom 22/6. 1932, ausg. 29/11. 1932. Schwz. Prior. 22/12. 1930.) NOUVEL.

**Scottish Dyes Ltd.**, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Derivaten der Benzol-, Naphthalin- und Acenaphthenreihe*. Zu dem Ref. nach E. P. 315 200; C. 1930. I. 893 ist folgendes nachzutragen: Außer der 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure (I) lassen sich als Ausgangsstoffe verwenden: *1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure*, — *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure*, — die aus letzterer durch Alkalischmelze nach D. R. P. 75 097 erhältliche *1-Amino-3,8-dioxynaphthalin-6-sulfonsäure*, — *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*, — *2-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure*, — *1-Amino-2-methylbenzol-4-sulfonsäure*, — *Sulfanilsäure*, — *4-Aminoacenaphthen-5-sulfonsäure*;

als Säurechloride: *Nitrobenzoylchloride*, — *Nitrotoluyllchloride*, — *Nitrocinnamoylchloride*, — *Nitronaphthoylchloride*, — *1-Nitronaphthalin-5-sulfonsäurechlorid* als Schlußkondensationsmittel ohne Nitrogruppen im Mol.: *Acetylchlorid*, *Benzoylchlorid* oder *p-Toluolsulfochlorid*. Man kann durch mehrmalige Kondensation mit Nitroacylchloriden u. nachfolgende Red. sowie Schlußkondensation mit Benzoylchlorid aus I eine Verb. mit einer Kette von 4-Aminobenzoylresten nachst. Zus. erhalten:  $(\text{HO}_3\text{S})_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COO}_6\text{H}_5$ . Sie ist als *Trinatriumsalz* ein braungelbes oder lederfarbenes Pulver u. findet *therapeut.* Verwendung im chron. Stadium *kokkogener Infektionen* u. *nichtmetall. Vergiftungen*. Andere Sulfonsäuren finden mit Erfolg bei *akuten baktericiden Infektionen*, besonders durch *Staphylokokken*, *Pneumokokken* oder *Influenzabakterien*, Verwendung. Sie vermeiden auch einen *Schock*, der bei der Verwendung von *Nicotin*, *Arecolin* u. *Coniin* eintritt. Injiziert man z. B. einem *Kaninchen* 0,001 g *Ergamin*, so verendet es an der gleichen 14 Tage später eingespritzten Dosis. Injiziert man jedoch das obige *Prod.* aus der *1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure* 7 Tage nach der ersten Injektion des *Ergamins* oder zu irgendeinem anderen Zeitpunkt vor der zweiten Injektion, so tritt ein Schock nicht ein. Es sind noch Beispiele angegeben für die Herst. von: *Benzoyl-m-aminobenzoyl-m-aminobenzoyl-m-aminobenzoyl-o-toluidinsulfosäure*, ausgehend von *1-Amino-2-methylbenzol-4-sulfosäure*, *m-Nitrobenzoylchlorid* u. *Benzoylchlorid*, — *Benzoyl-p-aminobenzoyl-1-aminodioxynaphthalinmonosulfosäure*, ausgehend von *1-Amino-3,8-dioxynaphthalin-6-sulfosäure*, *p-Nitrobenzoylchlorid* u. *Benzoylchlorid*, — *p-Toluolsulfonyl-p-aminobenzoyl-p-aminobenzoyl-p-aminobenzoyl-1-aminonaphthalin-3,6,8-trisulfosäure*, ausgehend von *p-Aminobenzoyl-p-aminobenzoyl-p-aminobenzoyl-1-aminonaphthalin-3,6,8-trisulfosäure* u. *p-Toluolsulfochlorid*, — *Benzoyl-p-methyl-m-aminobenzoyl-m-aminobenzoyl-p-aminobenzoyl-1-amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure*, ausgehend von *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure* sowie je 1 Mol. *p-Nitrobenzoylchlorid*, *m-Nitrobenzoylchlorid*, *p-Methyl-m-nitrobenzoylchlorid* u. *Benzoylchlorid* mit *Zwischenred.*, — *Benzoyl-p-aminobenzoyl-p-aminobenzoylaminocacnaphthensulfosäure*, ausgehend von *4-Aminoacnaphthen-5-sulfosäure*, 2 Moll. *p-Nitrobenzoylchlorid* u. 1 Mol. *Benzoylchlorid*, — *Benzoyl-o-aminobenzoyl-o-aminobenzoyl-1-aminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure*, ausgehend von I, 2 Moll. *o-Nitrobenzoylchlorid* u. 1 Mol. *Benzoylchlorid*, — sowie von *Bisbenzoyl-p-aminobenzoyl-3,5-diaminobenzoyl-1-aminonaphthalin-4,6,8-trisulfosäure* nachst. Zus., ausgehend von I; 1 Mol. *3,5-Dinitrobenzoylchlorid*, 2 Moll. *p-Aminobenzoylchlorid* u. 1 Mol. *Benzoylchlorid*. (D. R. P. 562 897 Kl. 12 o vom 21/12. 1928, ausg. 1/11. 1932. E. Prior. 3/1. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

**E. Merck**, Darmstadt, *Darstellung von Carbaminoylcholinchlorid*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 539 329; C. 1932. I. 2867 ist nachzutragen, daß man durch 4-std. Erhitzen von *Carbaminsäure-β-chloräthylester*  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  mit *Trimethylamin* u. Bzl. auf 110—120° unter Druck das *Carbaminoylcholinchlorid*  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä. Krystalle}$ , F. 205—207°, ll. mit neutraler Rk. in W., etwas schwerer l. in Alkoholen, erhält. Die wss. Lsg. ist hochbeständig u. zeigt eine ungewöhnlich starke Wrkg. auf das gesamte *parasymph. Nervensystem*. (Schwz. P. 154 952 vom 25/4. 1931, ausg. 16/8. 1932. D. Prior. 8/5. 1930.)

SCHOTTLÄNDER.

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von disubstituierten Carbaminsäureestern von aromatischen Hydroxylverbindungen*. Zu dem Ref. nach E. P. 359 865; C. 1932. I. 582 ist folgendes nachzutragen: Der *Methylphenylcarbaminsäureester des m-Dimethylaminophenols*, aus A. Krystalle F. 84°, ist swl. in W., ll. in organ. Lösungsm., wie Ä., A., Bzl. u. Chlf., die wss. Lsgg. der Salze u. quartären Ammoniumverbb. spalten beim Erhitzen kein Isocyanat ab u. verlieren ihre *therapeut. Wrkg.* nicht; *Dimethylsulfatadditionsprod.*, in Acetonlsg. in der Kälte dargestellt, aus A. Krystalle, F. 163°, ll. in W. — *Dimethylcarbaminsäureester des 8-Oxychinolins*, aus Ä. Krystalle, F. 80°, ll. in Ä., A., Bzl. u. Chlf., swl. in W.; *Hydrochlorid* F. 193°, *Dimethylsulfatadditionsprod.* F. 139°. Die Verbb. haben *eserinartige Wrkg.* (Schwz. P. P. 156 033, 156 034 vom 10/3. 1931, ausg. 1/10. 1932. D. Prior. 2/1. 1931. Zuss. zu Schwz. P. 153 628; C. 1928. II. 2846.)

SCHOTTLÄNDER.

**Parke, Davis & Co.**, Detroit, übert. von: **Adolph M. Hanson**, Minnesota, V. St. A., *Herstellung von Extrakten aus Nebenschilddrüsen (I)*. Von Fett möglichst befreite I werden mit HCl (vorzugsweise 0,4 gewichts-%ig) etwa 2 Stdn. gekocht. Aus der erkalteten u. mit dest. W. verd. Lsg. trennt man das Fett ab, neutralisiert die Lsg. teilweise, filtriert u. dampft ein. Das *Prod.* bewirkt bei subcutaner Verabreichung

eine Erhöhung des Ca-Geh. des Blutes. — Man kann aus der HCl-Lsg. auch mit Phosphorwolframsäure einen Nd. fallen, der zwar in W. unl. ist, aber in Form einer Suspension in sterilem Öl therapeut. verwendet werden kann. (A. P. 1 890 851 vom 30/3. 1925, ausg. 13/12. 1932.)

ALTPETER.

**Wolfgang Schmidt**, Danzig, *Verfahren zur Reinzüchtung von im Menschen- und Tierkörper parasitisch vegetierenden Kleinlebewesen und zur Gewinnung von besonders wirksamen Kulturen gegen Geschwülste aller Art*, 1. dad. gek., daß man in einem Liebig's Fleisch-extrakt, Pepton u. Glucose enthaltenden Nährboden Hyphen- oder Sproßpilze oder beide sich bis zu einem bestimmten Zeitpunkt entwickeln läßt, dann diese durch Filtration entfernt, worauf man den so erhaltenen, die Stoffwechsellprod. dieser Pilze enthaltenden Nährboden mit den zu züchtenden Parasiten impft. — 2. dad. gek., daß man den Entwicklungszyklus jeweils unterbricht, um die Formen der Kleinlebewesen zu gewinnen, die sich als die geeignetsten zur Herst. einer wirksamen Vaccine u. eines Serums erwiesen haben. — 3. dad. gek., daß man unter Belassung der lebenden niederen Pflanzen, wie Hyphenpilze u. Sproßpilze, dem Nährboden fortgesetzt Bestandteile u. Stoffwechsellprod. dieser zuführt, die als Nährstoffe für die Parasiten dienen. (D. R. P. 567 566 Kl. 30 h vom 27/1. 1932, ausg. 5/1. 1933.)

SCHÜTZ.

**Maximilian Reiss**, Prag, *Mittel zur Wundbehandlung*. Man vermischt Kolloidium mit einem blutstillenden Mittel u. einem z. B. mit Ringerlsg. hergestellten Muskel-extrakt u. trägt die Mischung ohne Luftzutritt auf die Wunde auf. Z. B. werden in 100 ccm 1. Kolloidiumduplex 0,5 g Nebennierenextrakt u. 3 g Ichthyol gel.; die Lsg. wird mit 2 g Muskelextrakt vermischt u. noch etwa 2 g Borsäure zugesetzt. (Tschechosl. P. 37 576 vom 9/9. 1927, ausg. 25/9. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Carl Sternberg** (Erfinder: **Chaim Thaler**, Wien): *Mittel gegen Rheumatismus, Ischias, Neuralgie usw.* Man löst LiOH durch Kochen mit Fettsäuren in Ester enthaltenden äth. Ölen, z. B. Fichtennadelöl bei Ggw. von A. bis zur neutralen Rk. Nach Unterss. des Erfinders entsteht hierbei eine Terpenarylalkylsals des Li. (Oe. P. 130 798 vom 12/9. 1930, ausg. 10/12. 1932.)

SCHÜTZ.

**Rowley Charles Donovan**, London, *Verfahren zum Entkeimen von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß man die zu entkeimende Fl. der Wirkg. von Schallwellen aussetzt, deren Frequenz mindestens  $\frac{1}{10000}$  Sek. beträgt. Die Schallwellen, deren Frequenz je nach Bedarf veränderlich ist, werden gleichzeitig nach verschiedenen Richtungen durch die gegebenenfalls bewegte Fl. bei bestimmten Temp. geschickt. (Ung. P. 104 554 vom 20/4. 1931, ausg. 2/11. 1932. E. Prior. 10/5. 1930.)

G. KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Desinfektions- und Konservierungsmittel*, bestehend aus Diarylsulfiden, in welchen die Arylgruppe mindestens durch eine Hydroxylgruppe u. gegebenenfalls andere Elemente oder Gruppen, wie Halogene, Cyan-, Benzyl-, Arsinsäuregruppen u. dgl. substituiert sind. Die Verb. werden in freier oder Salzform, fest oder gel., für sich oder in Gemeinschaft mit indifferenten Trägern oder anderen Desinfektions- u. Konservierungsmitteln gebraucht. (Holl. P. 28 170 vom 4/10. 1930, ausg. 15/10. 1932. D. Prior. 7/10. 1929.)

KÜHLING.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Fritz Friedrichs**, *Über das Lösen festsitzender Glasschliffverbindungen*. Das Festsitzen von Glasschliffen kann durch Verklebmen, Verquellen oder Verkitten bewirkt werden. In allen Fällen wird das Festsitzen durch zu groben Schliff u. zu festes Eindrehen begünstigt. Gegenmittel sind bei Verklebmen kurzes Erwärmen der Hülse, (zweckmäßig unter Kühlung des Kernes), bei Verquellen u. Verkitten insbesondere axialer Zug oder Druck, am besten durch Verschraubung. (Chem. Fabrik 6. 40. 18/1. 1933. Stützerbach, GREINER & FRIEDRICHS G. M. B. H.)

R. K. MÜLLER.

**Fritz Friedrichs**, *Geeichte und genormte Meß- und Mischzylinder*. Vorschläge zur Vereinheitlichung der Eich- u. Normungsvorschriften (Änderungen in der Teilung, den Fehlergrenzen u. in den Anforderungen an den Werkstoff.) (Glas u. Apparat 14. 9—11. 22/1. 1933.)

R. K. MÜLLER.

**Fritz Friedrichs**, *Meßflaschen für große Flüssigkeitsmengen*. (Chem.-Ztg. 57. 20. 7/1. 1933.)

ECKSTEIN.

**E. L. Harrington**, *Die „Rotette“ oder ein Apparat zur schnellen und genauen Handhabung kleiner Flüssigkeitsmengen*. (Vgl. C. 1930. II. 3604.) Als Abschluß u. Füllvorr. für Büretten verwendet Vf. ein an diese angeschmolzenes oder durch Schlauch verbundenes Glasrohrstück, das mehrfach schraubenförmig gewunden ist („Rotette“). Die Vorr.

dient als Ersatz für den sonst verwendeten Gummiballon. Vf. beschreibt die Handhabung u. die Vorteile der Einrichtung, die bei Vermeidung von Verunreinigungen durch Hahnfett u. dgl. eine genaue Einstellung des Fl.-Vol. in der Bürette ermöglicht. (Science, New York [N. S.] 77. 21—23. 6/1. 1933. Saskatchewan, Can., Univ.) R. K. MÜLLER.

**Walter Grundmann**, *Über die Abhängigkeit der Trägheit der Thermometer von der Viscosität der in ihnen verwendeten Indicatorflüssigkeiten*. Die Trägheit von Thermometern wird auf Grund einer aus der Theorie der Wärmeleitung abgeleiteten Formel definiert. Bei der experimentellen Best. des Trägheitskoeff. ergaben sich Unterschiede des Trägheitskoeff. je nachdem, bei welcher Temp. gearbeitet wird. Vf. vermutet darin einen Einfluß der Viscosität der Thermometerfl. u. ihrer Temp.-Abhängigkeit. In der Tat ergibt der Vergleich eines mit *Pentan* u. eines mit *Kreosot* gefüllten Thermometers, daß im ersten Fall sowohl die Trägheit, als auch die Viscosität der Füllfl. groß, im zweiten Fall klein sind. — An 2 mit *Kreosot* gefüllten Thermometern wird die Alterung der Trägheit untersucht; dabei wird das eine Thermometer dauernd dem Einfluß der Sonnenstrahlung u. von Kältebädern ausgesetzt, das andere bei Zimmertemp. aufbewahrt. Bei beiden Thermometern tritt eine Vergrößerung des Trägheitskoeff. mit der Zeit ein u. zwar bei dem ersten eine stärkere Vergrößerung. Dies hängt mit dem von Vf. beobachteten Viscositätssteigerung der *Kreosotöle* bei Alterung (vgl. C. 1931. II. 3485) zusammen. — Ferner wird über Messung der Trägheitskoeff. an mit *A.*, *Toluol*, *Hg*, *Amylalkohol* gefüllten Thermometern berichtet. (Physik. Z. 34. 75—77. 15/1. 1933. Breslau-Krietern, Meteorolog. Observ.) EISENSCHITZ.

**W. W. Loebe** und **R. Kühn**, *Eine neue Feinwaage für kleinste Gewichte*. Es wird eine Torsionsfederwaage beschrieben, die prakt. ohne Lagerreibung u. als Betriebswaage verwendbar ist, weil sie keine so vorsichtige Behandlung erfordert, wie die bisher bekannten Feinwaagen. Sie wird fabriktionsmäßig für die Maximalbelastungen 1,5 u. 3 mg hergestellt (Fa. BARTSCH, QUILTZ & CO., A. G., Berlin NW. 40). (Z. Instrumentenkunde 53. 21—27. Jan. 1933. Berlin.) SKALIKS.

**Sanford F. Essig**, *Ein Gasventil mit Quecksilberschluß*. Ein Ventil für Gaszuführung in ein Vakuumsystem wird beschrieben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 3. 762—63. Dez. 1932. Camden [N. Y.], RCA Victor Co.) SKALIKS.

**E. N. da C. Andrade** und **K. E. Spells**, *Ein Viscosimeter zur genauen Untersuchung flüchtiger und hygroskopischer Flüssigkeiten*. Das Viscosimeter ist nach dem Prinzip des OSTWALDSchen App. konstruiert. Die Capillare, u. die Behälter, welche die Fl. vor u. hinter der Capillare aufnehmen, bilden ein U-Rohr. Alle löslichen Verb. zwischen Glasteilen sind durch Schiffe hergestellt; die Schiffe sowie die Glashähne sind so sorgfältig gearbeitet, daß keinerlei Hahnfett erforderlich ist. Um nach der Messung die Fl. wieder in ihren Behälter zurückzuführen, dient eine Pumpe, bestehend aus einem Glasrohr, in welchem ein eingeschliffener Eisenpfropfen von außen mittels eines Magneten hin- u. herbewegt werden kann. Die Apparatur wird zur Messung der inneren Reibung von *Bzl.-Propylalkohol*gemischen verwendet. (J. sci. Instruments 9. 316—19. Okt. 1932. London, Univ. u. Univ. College.) EISENSCHITZ.

**Joseph R. Spies**, *Verbesserte Methode zum Abschmelzen der Capillarrohren für die Rastche Abänderung der Bangerschen Methode, Molekulargewichte zu bestimmen*. Beim Ausziehen des Capillarrohres mit den zu vergleichenden Lsgg. läßt man auf der einen Seite einen kleinen Stutzen stehen, der beim Ausziehen des anderen Endes etwas von der einen Lsg. aufnimmt. Vor dem Abschmelzen des anderen Endes wird der Stutzen abgebrochen. Man verwendet besser größere Glasplatten als Unterlage, als RAST angibt, u.ätzt einen feinen Strich auf. (J. Amer. chem. Soc. 55. 250. Jan. 1933. College Park, Maryland, Univ., Stat. of Insecticide Div.) W. A. ROTH.

**Paul Vonwiller**, *Über den heutigen Stand der Mikroskopie im auffallenden Licht*. Die Mikroskopie im auffallenden Licht ist von besonderer Wichtigkeit für die Vitalmikroskopie, speziell für die klin. Unters. der lebenden Haut, für die Capillaroskopie, für Unterss. am lebenden Auge u. Gehirn. Für schwächere Vergrößerungen genügt die schräge Beleuchtung, für die eine Reihe von Hilfsmethoden geschaffen worden sind. Stärkere Vergrößerungen erfordern die Anwendung des Opakilluminators oder des Ultropaks, die vom Vf. im Hinblick auf ihre Anwendungsbereiche besprochen werden. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 49. 289—303. Dez. 1932. Moskau, Staatl. Wissenschaftl. Forschungsinst. f. Physiol.) RÖLL.

**L. S. Ornstein** und **H. C. Burger**, *Eine Eichmethode für eine Normallampe mit Linienspektrum*. Für die Berechnung absol. Intensitäten aus Plattenschwärzungen verschiedener Spektrallinien ist es notwendig, zum Vergleich ein Spektrum von be-



kannter Intensitätsverteilung in bezug auf  $\lambda$  auf die Platte zu drucken. Der Vergleich mit kontinuierlichen Spektren aus Temp.-Strahlen hat Schwierigkeiten wegen der Berücksichtigung der Dispersion des Spektrographen u. der Linienbreite. Deshalb wird eine Vergleichslichtquelle mit Linienspektrum entwickelt: He- oder Hg-GEISSLER-Rohre, deren Capillare von einem Luftstrom (in umhüllendem Rohr) umspült wird, mit Lichtfiltern (SCHOTT u. GEN.) oder Flüssigkeitsfiltern. Das Intensitätsverhältnis von Spektrallinien wird mit absol. geeichter Oberflächenthermosäule gemessen. (Z. Physik 76. 777—79. 1932. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

**E. Gaviola und Peter Pringsheim**, *Über die Woodsche Methode zur Trennung der D-Linien*. Es werden die Interferenzerscheinungen diskutiert, die bei der Woodschen Methode (vgl. Physic. Rev. [2] 11 [1918]. 70) zur Trennung der beiden D-Linien mit Hilfe einer planparallelen Quarzplatte auftreten. Dabei zeigt sich, daß die Methode nur dann günstige Resultate gibt, wenn der Öffnungswinkel des angewandten Strahlenbündels  $1^\circ$  nicht wesentlich überschreitet. (Z. Physik 78. 211—19. 21/9. 1932. Berlin, Physik. Inst. d. Univ.) HÖLEMANN.

**Georg Lockemann, Werner Ulrich und Theodor Kunzmann**, *Colorimetrische Bestimmungen unter Anwendung eines besonderen Röhrchengestelltes*. Ausführliche Beschreibung eines tragbaren Gestells mit Schragstellvorr. für colorimetr. Bestst. bei gleichen Schichtthohen, geeignet für chem. u. physiol.-chem. Unterrs. Zahlreiche untere Nachweisgrenzen, d. h. Anzahl  $\nu$  gesuchter Substanz, die in 5 ccm Fl. + 1 ccm Reagens gerade noch einen erkennbaren Unterschied gegen den Farbton: W. + Reagens aufweist, werden angegeben. (Chem.-Ztg. 57. 18—20. 7/1. 1933. Berlin, ROBERT-KOCH-Inst.) ECKSTEIN.

**Santiago A. Celsi**, *Die Adsorptionsindikatoren. Ihre Anwendungen*. Übersicht. (An. Farmac. Bioquim. 3. Suppl. Nr. 6. 81—88. 31/8. 1932.) WILLSTAEDT.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**R. Ruysen**, *Ozonbestimmung durch Absorptionsmessungen mittels photoelektrischer Zelle*. (Vgl. C. 1933. I. 90.) Zur Best. des Ozons läßt sich sein Absorptionsvermögen gegenüber den Na-D-Linien heranziehen. Für die Intensitätsmessungen wird eine Vakuumphotozelle benutzt. Die Methode ist brauchbar für  $O_3$ -Konz. zwischen 2 u. 50%. (Naturwetensch. Tijdschr. 15. 6—13. 15/1. 1933. Gent, Lab. f. analyt. Chemie d. Univ.) ASCHERMANN.

**F. M. Hamer**, *Eine Methode zur Bestimmung von Jod in organischen, selenhaltigen Verbindungen*. Die Substanz wird wie üblich nach CARIUS versascht. Nach Öffnen des Rohrs wird das Gemisch in ein Becherglas gespült, 1 Stde. gekocht u. dann sd., damit das AgSe in Lsg. bleibt, durch einen Goochtiegel filtriert. Der AgJ-Nd. wird erst mit kaltem W. zur Entfernung des  $AgNO_3$  gewaschen u. dann zur Entfernung des etwa noch vorhandenen AgSe 100 ccm sd. 20%ig.  $HNO_3$  langsam durchgesaugt. Der AgJ-Nd. wird dann wie üblich bei  $110^\circ$  getrocknet u. gewogen. Die Methode gibt sehr gute Resultate, besonders bei Se- u. J-haltigen Farbstoffen. (Analyst 58. 26—27. Jan. 1933. Wealdstone, Middlesex, Research Labor., Kodak Ltd.) ROMAN.

**Al. Ionesco-Matiu und A. Popesco**, *Bestimmung der Phosphorsäure- und Glycerophosphationen nach der mercurimetrischen Methode*. (J. Pharmac. Chim. [8] 16 (124). 471—78. 1/12. 1932. — C. 1932. II. 3125.) SCHÖNFELD.

**P. Ackermann**, *Über die Bestimmung von Calciumoxyd in Chlormagnesium und Magnesiumsulfat, Laugen und Salzen, sowie in Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat*. Zur Ca-Best. werden 10 g  $MgCl_2$  mit 80—100 ccm 96%ig. A. unter Zusatz von 1 ccm ca. 2 n.  $Na_2SO_4$ -Lsg. 10 Min. geschüttelt u. auf kleiner Nutsche durch ein hartes Filter abgesaugt, der Rückstand gel., evtl. filtriert u.  $Ca^{++}$  als Oxalat mit  $NH_4Cl$ -Zusatz gefällt. Der  $Na_2SO_4$ -Überschuß darf nicht zu hoch sein. Zur Analyse von  $MgCl_2$ -Laugen werden diese eingedampft, bis sie k. erstarren, mit 50—100 ccm A. ausgeschüttelt u. wie zuvor verfahren (Ggw. von  $MgSO_4$  macht  $Na_2SO_4$ -Zusatz überflüssig).  $MgO$  u.  $MgCO_3$  werden (2—5 g) in wenig HCl gel., nach Zusatz von  $Na_2SO_4$  bis zur Erstarrung eingedampft, k. mit A. aufgenommen u. geschüttelt wie oben. Sollen neben CaO auch  $Fe_2O_3$  u.  $Al_2O_3$  im Rückstand bestimmt werden, dann ist schwach alkal. Rk. erforderlich. Bei  $MgSO_4$  werden 2—5 g Salz oder Lauge mit überschüssiger Sodalsg. gefällt, abgesaugt (kleine Nutsche), der Nd. teils abgeschabt, teils mit h. W. in 200 ccm-Becherglas gespült, mit HCl ungefähr neutralisiert, nicht zuviel  $Na_2SO_4$ -Lsg. zugesetzt, eingedampft u. wie oben weiter verfahren. Ins Filtrat der Sodafällung geht nur etwas  $MgCO_3$ , nicht  $CaCO_3$ . Die Ndd. sind schon nach kurzer Zeit grob krystallin u. gut

filtrierbar. Die  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Fällung kann mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. kontrolliert werden. (Chem.-Ztg. 57. 39. 14/1. 1933. Solvayhall.)

R. K. MÜLLER.

**W. R. Schoeller**, *Analytische Untersuchungen über Tantal, Niob und ihre mineralischen Begleiter*. XXIV. Eine verbesserte Methode zur Trennung des Tantals vom Niob. (XXIII. vgl. C. 1933. I. 977.) VI. beschreibt eine verbesserte Methode zur Trennung des Tantals vom Niob, die auf einer fraktionierten Fällung der Oxalatlsg. durch Tannin beruht. Die Brauchbarkeit des Verf. wird an künstlich hergestellten Gemischen gezeigt, in denen das Verhältnis  $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$  die Werte 4 : 1, 1 : 4, 3 : 2 u. 1 : 300 besitzt. (Analyst 57. 750—56. Dez. 1932. Aldgate, London, The Sir John Cass Techn. Inst.)

DÜSING.

**A. Pinkus und L. Ramakers**, *Über die Manganbestimmung nach dem Verfahren von Procter Smith*. I. Vff. untersuchen den Mechanismus der Oxydation von  $\text{Mn}^{++}$  zu  $\text{MnO}_4^-$  mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in Ggw. von  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{AgNO}_3$ . Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt mit der Temp. u. der Anfangskonz. an  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u.  $\text{AgNO}_3$  zu, dagegen mit steigender Anfangskonz. an  $\text{Mn}^{++}$  u. Säure ab. Bei genügendem Überschuß an  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u. nicht zu hoher Temp. verläuft die Oxydation linear mit der Zeit. Die Rk. scheint, wie auch aus der beobachteten Induktionsperiode hervorgeht, in 2 Stufen zu erfolgen, deren erste ( $2\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ ) als langsamere die Gesamtgeschwindigkeit der Rk. regelt, das gebildete  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  reagiert mit  $\text{Mn}^{++}$  nach der Gleichung  $2\text{Mn}^{++} + 5\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ . Für die Mn-Best. nach SMITH (Chem. News 90 [1904]. 237) ergibt sich eine Höchstkonz. von  $10^{-3}$  g-Atom Mn u. 1 g — Äquivalent  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eine Mindestkonz. von 0,5 Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u.  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\text{AgNO}_3$  im Liter. Die Oxydation muß bei Beginn der Titration mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  gebremst werden, was am einfachsten durch Zugabe eines Überschusses an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geschehen kann. (Bull. Soc. chim. Belgique 41. 529—48. Nov. 1932.)

R. K. MÜLLER.

**A. Pinkus und Ch. Aronsfrau**, *Über die Manganbestimmung nach dem Verfahren von Procter Smith*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Titration des aus  $\text{Mn}^{++}$  durch Oxydation mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  entstandenen  $\text{MnO}_4^-$  mit  $\text{NaAsO}_2$ -Lsg. werden auf einige Zehntel % genaue Ergebnisse erhalten, wenn der Faktor  $\text{As}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_4^- = 0,916$  gesetzt wird (Mittel aus 135 Verss. mit 0,2% Fehler). Dieser Faktor ist unabhängig von der Mn-Konz. (untersucht zwischen 0,008—0,04 g/Liter) u. auch von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. (bis zu 2,5 g-Äquivalent/Liter). Fe stört auch in größerem Überschuß über Mn nicht, wenn vor der Titration etwas konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugesetzt wird, um die gelbe Farbe des  $\text{Fe}^{+++}$  zum Verschwinden zu bringen; auf diese Weise läßt sich Mn auch in einem Stahl mit nur 1,5% Mn bestimmen. Auch Ni ist ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Titration, wenn eine Konz. von ca. 1,6 g/Liter nicht überschritten wird, für Co beträgt diese Maximalkonz. etwa 0,07, für Cr 0,09 g/Liter. Das Verf. eignet sich daher auch zur Best. von Mn in Co u. Cr enthaltenden Spezialstählen. (Bull. Soc. chim. Belgique 41. 549—64. Nov. 1932. Brüssel, Univ., Lab. f. analyt. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**Alfred Stock, Hermann Lux, Friedrich Cucuel und Herbert Köhle**, *Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen*. In Ergänzung zu einer früheren Arbeit (C. 1931. I. 3491) werden verschiedene Fehlermöglichkeiten bei dem damals beschriebenen Verf. u. die Maßnahmen für ihre Vermeidung besprochen. 1. Die Hg-Verluste beim Verteilen des Cl werden vermieden, wenn man die Lsg. mehrere Stdn. im bedeckten Becherglas auf dem W.-Bad erwärmt. Kochen oder Durchleiten von  $\text{CO}_2$  führt zu Verflüchtigung des Hg. 2. Beim Fällen des Hg als Sulfid aus salzsaurer Lsg. ist ein Cl-Überschuß schädlich, zur Chlorierung des  $\text{HgS}$ -Nd. ist dagegen ein Cl-Überschuß erforderlich. In salpetersaurer Lsg. ist die  $\text{HgS}$ -Fällung u. -Chlorierung genau nach folgender Meth. auszuführen: Man läßt den  $\text{HgS}$ -Nd. über Nacht unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Druck stehen, saugt die Fl. ohne den Nd. schnell durch einen Porzellanfiltrertiegel, löst das festgesaugte Sulfid mittels Durchsaugen eines Cl-Stromes, filtriert die Hauptmenge des vorher wie sonst chlorierten Sulfids durch denselben Tiegel, wäscht den S mit wenig W. aus, säuert das Filtrat mit  $\text{HCl}$  an u. behandelt erneut mit  $\text{H}_2\text{S}$ . 3. Vorsichtsmaßregeln beim Dest. aller kleinster Hg-Mengen. 4. Zu hohe Hg-Werte sind durch ganz geringe Hg-Gehh. der Reagentien bedingt, vor allem des Cl, dessen aus zinnerhaltigen Gummischläuchen stammendes Hg durch Verflüchtigung des Cl auf 0,1  $\mu$ /50 l Cl herabgesetzt werden kann. Überhaupt ist die Prüfung aller Reagenzien auf Hg bzw. Blindvers. dringend erforderlich. Der Titer äußerst verd.  $\text{HgCl}_2$ -Vergleichslsgg. ändert sich allmählich durch Adsorption des Hg an die Glaswand. Bei genauester Einhaltung

aller beschriebenen Vorschriften werden die theoret. Hg-Werte bis zu 0,01  $\gamma$  Hg herab gefunden. (Angew. Chem. 46. 62—65. 21/1. 1933. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) ECK.

**Cl. Peters**, *Mikrodokimastische Anreicherung und spektralanalytische Bestimmung der Edelmetalle*. Beschreibung einer Best. von Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt ohne Zuhilfenahme chem. Trennungsverf. durch mikrodokimast. Anreicherung in einem Pb-Regulus. Der größte Teil des Bleies wird dann abgetrieben u. der Rest spektralanalyt. untersucht. Angaben über die Eichungen u. über die geringsten Mengen, die bestimmt werden können. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 17—19. 13/1. 1933. Göttingen, Mineral-petrograph. Inst. d. Univ.) TRÖMEL.

### Organische Substanzen.

**Fernando Calvet und Leopoldo Mosquera**, *Beiträge zur organischen Halbmikroelementaranalyse nach Sucharda und Bobranski*. Vff. haben gefunden, daß die Halbmikromethoden nach SUCHARDA u. BOBRANSKI (Sammlung VIEWEG, Heft 94 [1929]) auch bei Verwendung von Benzingas als Heizquelle gute Ergebnisse liefern. Vff. haben die Methoden etwas modifiziert, z. B. benutzen sie zur Absorption des  $\text{CO}_2$  Ascariit an Stelle von Natronkalk. Das Erhitzen des  $\text{PbO}_2$  auf 180—200° erfolgt nach dem Vorschlag von BOËTIUS durch sd. Dekalin (Kp. 192°). Für Substanzen mit hohem Kohlenstoffgehalt empfiehlt sich die Anwendung des von SASCHER (C. 1931. II. 1322) angegebenen Kunstgriffs zum Abwägen ganz kleiner Mengen auf einer gewöhnlichen Analysenwaage. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 30. 853—64. Nov. 1932. Santiago, Facultad de Ciencias.) WILLSTAEDT.

**R. J. W. Le Fèvre und J. Pearson**, *Bemerkung zu einem spezifischen Aceton-nachweis*. Der jüngst von RAW (vgl. C. 1932. II. 2343) empfohlene Aceton-nachweis ist nach den Unterss. der Vff. für Aceton nicht spezif., man erhält auch mit Brenztraubensäureäthylester, Acetophenon u. verschiedenen Substitutionsprodd. des letzteren positive Ergebnisse. Der Nachweis versagte bei anderen Ketonen, nämlich dem Äthylester der Acetessigsäure, Cyclohexanon, Diäthylketon, Acetylaceton, Phenylaceton, Methyläthylketon, Benzylidenaceton u. Propiophenon. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 433—34. 30/12. 1932. London, The Ralph Forster Lab. of Organic Chemistry, Univ. College.) BARZ.

**E. A. Lum**, *Unterscheidung von Saccharose, Glucose und Lactose*. In w., schwach alkal. Lsg. geben Glucose u. Lactose mit *Pikrinsäure* tiefrote Färbung. Mit *Resorcin* u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt in jedem Falle tiefrote Farbe beim Erwärmen auf; Saccharose bildet sofort eine Trübung u. die Lsg. wird brauntichig, Glucose: langsame Trübung; Lactose: die Lsg. bleibt auch beim Abkühlen klar. Die Rkk. dienen nur zum Nachweis eines der genannten Zucker, für Gemische sind sie nicht anwendbar. (Pharmac. J. Pharmacist 129 [4] 75]. 371. 29/10. 1932.) ERLBACH.

**Joseph Rosin und F. C. Hitchcock**, *Nachweis von Dextrose und Saccharose in Lactose*. An Stelle des Verf. der USP. X zum Nachweis von Dextrose in Lactose wird folgende Methode empfohlen: 5 g feinst gepulverten Milchzucker mit 25 cem A. (70 Vol-%) innerhalb 30 Minuten häufig schütteln, filtrieren (F), 5 cem F eintrocknen, Rückstand in 5 cem W. lösen, wenn nötig filtrieren, 5 cem BARFOEDS Reagens zusetzen, 3 Minuten in sd. W. tauchen u. dann 25 Minuten bei Zimmertemp. stehen lassen: roter Nd. zeigt Dextrose an. — Nachweis von Saccharose in Lactose: 10 cem F eintrocknen, Rückstand in 9 cem W. lösen, 1 cem  $\text{HCl}$  (25%) u. 0,1 g Resorcin zusetzen; in dünnwandigem Reagensglas 8 Minuten in sd. W. tauchen. Deutlich gelbe oder rote Färbung zeigt Saccharose an. — Auch zum Nachweis von *Dextrin* in Lactose wird ein Verf. angegeben: 1 g in 10 cem W. lösen, 1 Minute kochen, auf Zimmertemp. abkühlen, 1 Tropfen stark verd., oben noch gelb gefärbte J-Lsg. zusetzen: rote, violette oder blaue Färbung zeigt Dextrin bzw. Stärke an. (J. Amer. pharmac. Ass. 21. 1282 bis 1286. Dez. 1932. Rahway, New Jersey, MERCK & Co., Inc.) DEGNER.

**Kurt Wölfel**, *Über die Verwendbarkeit der jodometrischen Ammoniakbestimmungsmethode von Skrabal-Artmann zur Bestimmung von Harnstoff*. Bei der Umsetzung von Harnstoff mit alkal. Hypobromitlsg. u. nachheriger jodometr. Best. des Hypobromits tritt ein Defizit von 9—14% der Harnstoffmenge ein, das durch Umlagerung eines Teiles des Harnstoffs in Ammoniumcyanat während der Rk. mit der alkal. Hypobromitlsg. bewirkt wird. Wird jedoch das Cyanat durch Mineralsäure in Ammonsalz umgewandelt u. auf dieses erneut Hypobromitlsg. einwirken gelassen, wie bei dem von WERNER für gasvolumetr. Best. angegebenen Verf., so läßt sich die Methode auch für die titrimetr. Best. von Harnstoff anwenden. Nach gründlicher Unters. der verschiedenen

Fehlerquellen wird eine Arbeitsvorschrift für die Best. von 0,02—0,2 g Harnstoff in 50 ccm neutraler Lsg. unter Verwendung von 0,5-n. Hypobromitlsg., die in erheblichem Überschuß angewandt werden muß, angegeben. Für die Best. wird ein besonderes Rk.-Gefaß vorgeschlagen, um bei der nachherigen Umsetzung mit KJ Jodverluste zu vermeiden. Die zur Titration benutzte Thiosulfatlsg. muß wegen der Unvollständigkeit der Hypobromit-Zers. auf reinen Harnstoff gestellt werden. Wird genau nach der angegebenen Vorschrift gearbeitet, insbesondere auch die Reihenfolge des Zusatzes der Reagenzien eingehalten, so läßt sich der Harnstoff mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$  bestimmen. Bei Anwendung verdünnterer als 0,5-n. Hypobromitlsg. ist die Umsetzung unvollständig; die Unvollständigkeit nimmt mit der Verdünnung zu. Die sehr störenden, durch Nitritldg. u. den Bromatgeh. der auf Vorrat bereitgestellten Hypobromitlsg. bewirkten Nachbläuerungen bei der Titration lassen sich durch Ansäuern mit HCl u. darauffolgendes Abstumpfen mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  erheblich vermindern, wovon in der Arbeitsvorschrift Gebrauch gemacht wird. (Z. analyt. Chem. **90**. 170—81. Juli 1932. Reichenberg, Böhmen, Lab. d. Höheren Staatsgewerbeschule.) ROMAN.

**R. Folch und O. Fernández**, *Verwendung des Ferrosulfats und des Bromwassers zum Nachweis einiger substituierter Phenole*. Während die bei der Einw. von Ferrichlorid auf Adrenalin erhaltene Grünfärbung instabil u. für colorimetr. Bestst. deshalb nicht brauchbar ist, erhält man eine intensive u. bleibende Grünfärbung, wenn man zu einer sehr verd. Adrenalinlsg. erst einige Tropfen einer  $5\%$ ig. Ferrosulfatlsg. u. dann einige Tropfen Bromwasser gibt. Die Rk. wird auch vom Adrenalin gegeben. Hier erhält man mit  $\text{FeSO}_4$  eine Violettfärbung, die auf Zusatz von Bromwasser in Grün übergeht. — Auch in anderen Fällen, in denen mit Ferrichlorid instabile Färbungen entstehen, ergibt die beschriebene Methode sichere Ergebnisse, z. B. erhält man mit Thiocol (Guajacolsulfonat des K) auch bei Ggw. mancher sonst störenden Stoffe eine violette Farbrk. (An. Soc. españ. Física Quim. **30**. 851—52. Nov. 1932.) WILLSTAEDT.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Bernardo Braier**, *Bestimmung der Milchsäure in biologischen Flüssigkeiten*. Die Methode von FRIEDEMANN, COTONIO u. SHAFFER (C. **1927**. II. 2215) wird ausführlich besprochen. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 83 B—97 B. Sept. 1932.) WILLSTAEDT.

**H. A. Oelkers, W. Raetz und K. Rintelen**, *Über quantitative Alkaloidbestimmung, insbesondere des Atropins, im Tierkörper*. Es werden Verff. angegeben zur quantitativen Best. von Alkaloiden, besonders des Atropins, in wss. Lsg. u. in tier. Organen mittels FLEISCHMANN'S Lsg. (vgl. C. **1929**. II. 1332). Nach diesen Verff. wird die Verteilung des Atropins nach Injektion auf die verschiedenen Organe u. Ausscheidungen untersucht. Einzelheiten bzgl. der Verff. u. Unters.-Ergebnisse im Original. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **270**. 520—39. Dez. 1932. Rostock, Univ.) DEGNER.

**A. D. Marenzi und R. Gerschman**, *Einige Bemerkungen zur Bestimmung des Kaliums im Blut*. Die von Vff. (C. **1932**. I. 2211) beschriebene Methode wird wie folgt modifiziert: Der Nd. wird anstatt 2-mal, 3-mal mit je 5 ccm W. ausgewaschen. Zum Lösen des Nd. verwendet man anstatt 0,1 ccm HCl 0,02—0,05 ccm. Die Resultate bei der Ausführung der Bestst. an mit Trichloressigsäure entweißtem u. an veraschtem Plasma waren ident. (An. Farmac. Bioquim. **3**. 107—11. 30/9. 1932.) WILLSTAEDT.

**Adolfo Escudero, G. Waisman und Ernesto Portatadino**, *Die quantitative Bestimmung der Acetonkörper*. Vff. schlagen leichte Modifikationen der Methode von MESSINGER zur Best. von Aceton u. Acetessigsäure u. der Methode von SHAFFER-MARIOTT (J. biol. Chemistry **16** [1914]. 276) zur Best. von  $\beta$ -Oxybuttersäure vor. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 122—28. Okt. 1932.) WILLSTAEDT.

**H. Th. Schreus und C. Carrié**, *Weitere Mitteilung zur quantitativen Porphyrinbestimmung im Harn*. Vff. geben eine spektroskop. Methode zur quantitativen Best. von Porphyrin im Harn an. Sie beruht im Prinzip darauf, daß die Intensität der Absorptionstreifen von Porphyrinlsgg. dem Porphyringeh. proportional ist. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Klin. Wschr. **12**. 146—48. 28/1. 1933. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

**M. Royer**, *Methode zur klinischen Bestimmung des Urobilins*. Die Methode des Vf. besteht darin, daß in der zu untersuchenden Lsg. (deren Herst. je nach dem Unters.-Material — Urin, Faeces, Galle usw. — etwas verschieden ist) durch Zusatz von Zn-Salzen Fluorescenz hervorgerufen u. diese mit der einer Testlsg. von Trypflavin verglichen wird. Vf. beschreibt einen einfachen App. zur Ausführung des Vergleichs (Abb.

im Original). Vf. eicht die Trypaflavinlg. durch Vergleich mit einem Mesobilirubinogenpräparat von H. FISCHER. Als Stammlsg. dient eine Lsg. von 10 mg Trypaflavin in 1 l W., von der zur Herst. der eigentlichen Vergleichslsg. 5 cem auf 1 l verd. werden. 1 cem dieser Lsg. entspricht nach den Bestst. 0,000 0128 mg Urobilin. — Die Ausführung einer Best. wird beschrieben. (*Semana méd.* **39**. 1348—50. 10/11. 1932.) WILLST.

**G. Vitte**, *Über die Gegenwart und den Nachweis der Diäthylbarbitursäure im Liquor cerebrosplanialis*. Bei einem Falle von Vergiftung mit Diäthylbarbitursäure (Veronal) fand diese sich im Liquor u. wurde darin nach folgendem Verf. nachgewiesen: mit 1—2 Tropfen HCl ansäuern, mit 5—6 Voll. Ä. ausschütteln, äth. Fl. abtrennen, Ä. abdest., Rückstand in NH<sub>3</sub>-Fl. lösen, mit Tierkohle erwärmen (W.-Bad), filtrieren, mit HCl schwach ansäuern, mit 5—6 Voll. Ä. ausschütteln, äth. Fl. in Schälchen eintrocknen, Rückstand in 1 Tropfen 1:10 verd. NH<sub>3</sub>-Fl. lösen, von dieser Lsg. 1 Tropfen u. Mkr. mit 1 Tropfen 1:10 verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen: charakterist. Krystalle der Diäthylbarbitursäure. (*Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux* **70**. 255—56. 1932.) DEGNER.

**Fernando C. Rusquellas und Elena Croce**, *Experimentelle Untersuchung über die Differenzierung, die die Gramfärbung hervorbringt*. I. Mitt. Bei der GRAM-Färbung sind als GRAM-positiv nur diejenigen Bakterien zu betrachten, die tief violettschwarz oder dunkelblau gefärbt sind, nicht mehr oder weniger rote Tönungen, die auf einen sekundären Vorgang zurückzuführen sind. Vff. empfehlen die Anwendung von Methylviolett, das dunkle, reine Färbungen ergibt. (*An. Farmac. Bioquim.* **3**. 121—24. 30/9. 1932.) WILLSTAEDT.

**L. S. Mc Clung**, *Zur Reaktionsänderung bei der Sterilisation von Pflanzenextrakt-kulturmedien*. Besonders bei Karotten u. Tomatennährboden traten bei verschiedenen Säuregraden erhebliche Verschiebungen des pH nach der sauren Seite hin auf, Vermeidung durch Zusatz von Phosphatpufferlsg. (*J. Bacteriol.* **24**. 457—59. Dez. 1932. Austin, Univ. of Texas.) GROSZFELD.

**Mark F. Boyd**, *Eine Bemerkung über die Präparierung von Anophelinschnitten zur Untersuchung*. Die Schnitte werden 5 Min. mit täglich frischbereitetem Fixativ (30 Teile gesätt. wss. Pikrinsäurelsg., 10 Teile 40%ig. Formalin, 2 Teile Essigsäure) behandelt, dann 2 Stdn. in W. gespült, 1 Stde. in einer Mischung von 1 g Hämatin, 50 cem 90%ig. A., 30 g Kalialaun, 1000 cem W., 20 cem Essigsäure gelegt u. vor dem Einlegen in Phenolxylyl durch A. entwässert. (*Amer. J. Hyg.* **16**. 836—38. Nov. 1932.) MANZ.

—, *Die Britische Pharmakopoe 1932*. Ausführliche Besprechung der im September 1932 in Kraft getretenen 6. Ausgabe des Brit. Arzneibuches. (*Pharmaz. Ztg.* **78**. 37—40. 64—66. 11/1. 1933.) DEGNER.

**Ph. Fischer und Ph. Horkheimer**, *Die Prüfung der Arzneistoffe*. Krit. Besprechung u. Abänderungsvorschläge zu den Prüfungsvorschriften folgender D. A. B. 6-Artikel: Acidum phenyläthylbarbituricum, Lobelinum hydrochloricum,  $\beta$ -Naphtholum, Spiritus camphoratus, Strophantinum u. Vaselinum album u. flavum. (*Pharmaz. Ztg.* **77**. 1348. 24/12. 1932. Nürnberg, Krankenhaus-Ap.) DEGNER.

**L. Laporte**, *Messung der Wasseraufnahme des Glycerins mittels des Viscosimeters*. Die Wasseraufnahme des Glycerins wird mittels Viscosimeters unter verschiedenen Bedingungen gemessen u. beträgt im Maximum etwa 22%. (*Bull. Sci. pharmacol.* **39** (34). 284—88. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**Georges Denigès**, *Colorimetrische Bestimmung des Aspirins*. Einem Teil der Unters.-M. (~ 5 mg Acetylsalicylsäure [ASS]) 3—4 Tropfen NH<sub>3</sub>-Fl., dann 5 cem W. zusetzen, hierin die ASS durch Schütteln lösen, dann 2 Tropfen CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O-Lsg. (1%) u. 3—4 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. (3%) zusetzen: infolge katalyt. Wrkg. des Systems CuSO<sub>4</sub> · NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> orangefarbene Färbung proportional der ASS-Menge. Man kann dann aufkochen u. nochmals 4 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. (3%) zusetzen: intensivere dunklere bräunliche Färbung. Beide Farbrkk. eignen sich zu colorimetr. Best. — Kontrollmöglichkeit durch Phenolfunktion der ASS: mindestens 1/2 Min. mit MILLONS Reagens in der Modifikation des Vf. (10 cem Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. [60° Bé] des Handels mit einer Lsg. von 2 g NaNO<sub>2</sub> in 100 cem W. mischen) sd. erhalten, nach Auftreten der Rotfärbung Nd.-Bldg. durch Zusatz von 1/4 Vol. Eg. verhüten. (*Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux* **70**. 182—83. 1932.) DEGNER.

**L. Rosenthaler**, *Analytische Notizen*. Zum Nachweis von Formaldehyd in Ggw. von Hexamethylentetramin wird die Rk. von LEBBIN (TH. SABALITSCHKA u. C. HARNISCH, C. 1926. II. 75) empfohlen. Diese wird durch (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> weder hervorgerufen noch gestört. — Über die Brauchbarkeit des  $\alpha$ -Naphthoflavons als Indicator in der Jodometrie (*J. F. REITH*, C. 1930. I. 1011) angestellte Verss. ergaben, daß  $\alpha$ -Naphtho-

flavon (0,1% in A. gel.) in schwach u. stark sauren Lsgg. ein brauchbarer Indicator für die Titration von freiem J ist; daß es aber unbrauchbar ist, wo in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> mit J titriert wird. Vorteile gegenüber der Stärkelsg. sind Haltbarkeit u. Brauchbarkeit in stark saurer Lsg. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 737—38. 24/11. 1932. Bern.) DEG.

**Juan A. Sánchez**, *Über eine neue Reaktion und ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Novocains*. Gibt man zu einigen Krystallen Novocain einen Tropfen einer mit 5 Tropfen Eg. auf 10 ccm angesäuerten wss. gesätt. Lsg. von Furfurol, so erhält man eine schön eosinrote Färbung. *Tutocain* gibt die Rk. ebenfalls, *Stovain* u. *Cocain* geben sie nicht. — *Novocainchlorhydrat* verhält sich in wss.-alkoh. Lsg. wie eine einbas. Säure, u. kann mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert werden. Hat man den Umschlagspunkt erreicht, so kann man die freie Base nun mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure nach Zusatz von Rosolsäure als Indicator nochmals titrieren. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 22. 40—51. Aug. 1932. Buenos Aires, Univ.) WILLSTAEDT.

**Carlos Sanchez Rey**, *Beitrag zum Studium und zur Bestimmung des Opiums*. Es werden Methoden zur qualitativen u. quantitativen Best. des *Morphins* in Opium besprochen. (Quim. e Ind. 9. 265—68. Okt. 1932.) WILLSTAEDT.

**A. Hanak**, *Bestimmung von Menthol in Franzbranntwein*. Beschreibung eines Verf., das auf der Messung der Vol.-Zunahme eines geeigneten, mit A. u. W. nicht mischbaren Lösungsm. (CCl<sub>4</sub>) beruht, durch welches das Menthol aus dem mit 2 Voll. W. verd. Franzbranntwein ausgeschüttelt wird. Einzelheiten bezüglich der Apparatur vgl. Original. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 270. 435—41. Nov. 1932. Brünn, Chem., analyt. u. technol. Unters.-Inst. des Vfs.) DEGNER.

Alfred Friedrich, *Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse*. Leipzig u. Wien: Deuticke 1933. (XVI, 209 S.) 8°. M. 6.—

[russ.] Natalja Iijinitchna Blok, W. A. Naumow u. N. M. Ronshina, *Qualitative Analyse*. Moskau-Leningrad: Goschiintechisdat 1932. (228 S.) Rbl. 3.25.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Renato Bonini**, *Zehn Jahre Entwicklung in der chemischen Industrie*. Überblick über Entw. u. Stand der italien. chem. Industrie. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 537—44. Rom.) R. K. MÜLLER.

**T. G. Hunter**, *Die Grundlagen der Körnung*. Durch Körnung kann eine Verminderung der W.-Aufnahme u. des Backens hyroskop. Materialien erzielt werden. Vf. gibt einen Überblick über die Verf. u. Vorr. zur Gewinnung verschiedener Prodd. in gekörnter Form. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 8. 404—08. 449—51. Dez. 1932.) R. K. MÜLLER.

**C. P. Warden**, *Die Wärmeleitfähigkeit und die Bodenwirksamkeit in einer Rektifizierkolonne*. Vf. zeigt, daß der Wärmeleitfähigkeit des Bodenmaterials besondere Bedeutung für die in einer Rektifizierkolonne nach dem Glockenbodenprinzip erreichbare Fraktionierung zukommt. Verss. mit Böden aus verschiedenem Material — Vitreosil, Gußeisen, Alpac (Al-Legierung mit 12% Si) — lassen erkennen, daß der Fraktionierungsgrad mit der Wärmeleitfähigkeit des Bodenmaterials zunimmt, daß also von stärker wärmeleitendem Material eine geringere Bodenzahl erforderlich ist. Die Böden sollen so dünn gewählt werden als es aus mechan. Erfordernissen zulässig erscheint. Die Vitreosilböden haben sich gut bewährt, sie haben den Vorzug großer chem. Widerstandsfähigkeit. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 405—11. 23/12. 1932. London, Univ. Coll., RAMSAY Mem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**Constantin de Gendre** und **Charles Paul Bary**, Frankreich, *Verfestigung flüssiger Stoffe*. Fl. Stoffe werden dadurch in eine feste Form übergeführt, daß man sie mit einer Fettsäure u. Alkali versetzt. Man löst z. B. in 108 Teilen *Kresol* 38 Teile NaOH u. fügt zu der halbfesten M. 5—7 $\frac{1}{2}$ % *Stearin-* oder *Palmitinsäure*. Das so hergestellte Gel kann noch zur Verfestigung der dreifachen Menge Rohkresol dienen. Man kann auch niedrigere Fettsäuren, von der *Caprinsäure* bis zur *Laurinsäure* verwenden u. zuerst Seife mittels Alkali herstellen u. dann Stoffe, wie kolloidalen S, H<sub>2</sub>S, *Hypochlorite* oder Farbstoffe einführen. (F. P. 733 283 vom 19/5. 1931, ausg. 3/10. 1932.) DERSIN.

**Charles Frederick Cross**, London, und **Alf Engelstad**, Vardal, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung oder zum Haltbarmachen von Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen mittels Ligninderivaten* unter Verwendung der konz. Lsgg. der Oxydationsprodd. von l. Ligninverbb., die in den Sulfitcelluloseablaugen enthalten sind, als Emulgatoren für die mit W. nicht mischbaren Stoffe, insbesondere für höhermolekulare KW-stoffe, für sich oder in Form ihrer Lsgg. (Vgl. E. P. 263 520; C. 1927. I. 263, D. R. P. 516 566; u. A. P. 1 878 828; C. 1932. II. 3809.) (Can. PP. 296 756 u. 296 757 vom 24/4. 1929, ausg. 21/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Burt Boulton & Haywood, Ltd.**, London, und **William Ralph Sergeant**, Essex, *Mischen und Emulgieren*. In einer zylindr. Kammer, die durch Zwischenwände ringförmig unterteilt ist, rotieren mehrere stromlinienförmig profilierte Stäbe. Die Mischung muß nacheinander durch die einzelnen Kammern von außen nach innen fließen. (E. P. 367 368 vom 16/10. 1930, ausg. 17/3. 1932.) HORN.

**Heenan & Froude Ltd.** und **George Henry Walker**, Worcester, *Entfernen von Staub aus Gasen*. Die Entstaubung erfolgt unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft mit Hilfe eines Zentrifugegebläses u. einer doppelwandigen zylindr. Kammer. Die innere Wand besitzt spalt- oder siebförmige Öffnungen. Der Staub dringt in den Zwischenraum der beiden Wände u. sinkt in einen Sammel-tank. Das gereinigte Gas wird abgesaugt. (E. P. 367 120 vom 14/1. 1931, ausg. 10/3. 1932.) HORN.

**Chemical Engineering & Wilton's Patent Furnace Co., Ltd.**, **Thomas Owston Wilton**, **Norman Wilton**, **Herbert Edward Jackson Green** und **Harold Cornwallis Mann**, London, *Rauchgasreinigung*. Abgase mit einem geringen Geh. an SO<sub>2</sub> können durch Waschen mit Kalkmilch oder einer CaCO<sub>3</sub>-Lsg. gereinigt werden. Es wird vorteilhaft in 2 Stufen gearbeitet. In der ersten Stufe wird saures Sulfit u. Sulfat gebildet u. in der zweiten Stufe weiteres Ca-Salz zugegeben. (E. P. 360 127 vom 18/9. u. 3/12. 1930, ausg. 26/11. 1931.) HORN.

**„Gazolina“ Sp. Akc.**, Polen, *Trennung von flüchtigen Flüssigkeitsgemischen*. Die bei der Dest. gebildeten Dämpfe werden steigenden Drucken ausgesetzt, so daß der Übergang von einer Tension in die andere sehr rasch erfolgt, unter Abfangen der bei jedesmaliger Druckerhöhung kondensierten Dämpfe. Man vermeidet dadurch das Mitreißen von Dämpfen schwerer flüchtiger Fll. während der fraktionierten Dest. (Poln. P. 14 518 vom 29/1. 1929, ausg. 14/11. 1931.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Flüssigkeit für hydraulische Geräte*, bestehend aus Glykolen oder Polyglykolen oder deren Äthern oder Gemischen dieser, gegebenenfalls unter Zusatz von W. u./oder Polyalkoholen, gek. durch den Zusatz von Netzmitteln. (D. R. P. 513 482 Kl. 23c vom 15/11. 1928, ausg. 28/11. 1930 u. Schwz. P. 147 216 vom 12/9. 1929, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 14/11. 1928.) RI.

**Silica Gel Corp.**, Baltimore, *Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Gele*. Das Verf. stellt eine weitere Umbildung nach D. R. P. 536 074 dar u. ist dad. gek., daß die Adsorption des reduzierenden Gases durch das Gel bei höherer Temp., z. B. bei Temp. über 100° durchgeführt wird. Das reduzierende Gas kann auch im Gemisch mit einem indifferenten Gas über das Gel geleitet werden. (D. R. P. 566 513 Kl. 12g vom 9/4. 1931, ausg. 22/12. 1932. Zus. zu D. R. P. 536 074; C. 1931. II. 4097.) HORN.

**Soc. des Carburants Synthétiques**, Frankreich, *Herstellung von Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren*. Als Katalysatoren sollen Oxyde von Al, Th, Be, Cr, Zr, Mo oder Ton verwendet werden, die durch Erhitzen auf Tempp. oberhalb 500°, besonders von 700—750° während einer Stunde völlig entwässert sind. Die Aktivität der Katalysatoren soll dadurch erhöht werden. Man erhält bei der Hydrierung von Phenol bei 470° unter 100 at Druck mit einem auf 750° erhitzten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine um 25% bessere Ausbeute an Bzl. Ein auf 500° erhitztes blaues Molybdänoxid ergibt bei der Hydrierung von Kresol zu Toluol eine wesentlich bessere Ausbeute als mit einem gewöhnlichen Oxyd. (F. P. 733 384 vom 2/6. 1931, ausg. 5/10. 1932.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von organischen Verbindungen durch Dehydrierung* unter Verwendung von Katalysatoren, bestehend aus Kobalt oder Eisen oder Metallen der 5. bis 7. Gruppe des period. Systems oder deren Verbb. nach Vorbehandlung derselben bei etwa 200° mit Gasen oder Dämpfen von Verbb. der Metalloide der 5. bis 7. Gruppe des period. Systems. (Belg. P. 367 038 vom 18/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930. D. Prior. 19/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

## II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

**T. J. Dixon**, *Vorrichtung zur Isolierung von Explosionen in chemischen Fabriken*. Es handelt sich um eine sog. Explosionskammer von zylindr. Form aus Gußeisen oder Blei, welche oben u. unten je einen Rohrstützen zum Anschluß an Gasleitungen besitzt u. mit stückiger Kieselerde gefüllt ist. Die Explosionskammer besitzt einen mehrfach gefurchten Bleideckel u. steht mit dem gefährdeten Teil der Gasleitung durch den oberen Rohrstützen in Verb. Bei Gasexplosionen zerreißt der Bleideckel durch den Explosionsdruck, wodurch eine Weiterausbreitung der Explosion verhindert wird. Die Vorr. hat sich in der Praxis bereits bewährt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 433. 30/12. 1932.)

BARZ.

**William P. Rhenby**, *Infektionen und Unfälle*. Vf. bespricht einige Gefahrenquellen in der Gerberei, besonders die Milzbrandinfektion, Hautreizungen durch Bichromatbrühen u. Unfälle an Maschinen. (Leather Manufacturer 43. 311—12. Dez. 1932. New Castle Leath. Mfg. Co.)

SELIGSBERGER.

**Walter Meyer**, *Bemerkungen über die chemisch-physiologische Wirkung einiger organischer Flüssigkeiten*. Betrachtungen über die gesundheitsschädlichen Wirkg. der industriell verwendeten Lösungs- u. Verdünnungsmittel. (Seifensieder-Ztg. 59. 725—27. 9/11. 1932.)

SCHÖNFELD.

**J. Newton Shirley**, *Ist Tetrachlorkohlenstoff in der Industrie gesundheitsschädlich?* Auf die Gefahren bei der unsachgemäßen Handhabung von  $\text{CCl}_4$  wird hingewiesen. (Rubber Age [New York] 32. 165—67. 10/12. 1932.)

GRIMME.

**Hans Wolff**, *Zur Frage der Giftigkeit von Benzin*. Nach inzwischen von anderer Seite bestätigten Beobachtungen (H. WOLFF, Farben-Ztg. 17 [1911/12]. 1495) sind die Benzine in ihrer Giftigkeit voneinander stark unterschieden, wobei parallel mit der Schädigung durch Einatmung von Dämpfen auch die Gefahr der Ekzembldg. besteht. Die Giftigkeit ist abhängig vom Geh. an Benzol- bzw. ungesätt. KW-stoffen u. durch deren Entfernung stark zu reduzieren. Synthet. Prodd., wie Dekalin, Hydroterpentin u. ähnliche haben nur sehr geringe Reizwrg. Frisch destilliertes Terpentinöl ist relativ harmlos. Reizwrg. üben hauptsächlich die Autoxydationsprodd. älterer Terpentinöle aus. (Farben-Ztg. 38. 320. 17/12. 1932.)

SCHEIFELE.

**Nicolai Louis Hansen**, Kopenhagen, *Füllstoffe für Gasmasken und andere Luftfilter*. Die Filter werden mit als Träger dienenden Faserstoffen gefüllt, welche mit festen organ. Säuren der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , festen organ. Salzen u./oder Estern, Harzen, Celluloseestern, Lacken oder Seifen beladen sind. Diese Stoffe besitzen eine hohe Bindekraft für kolloiddisperse Luftbestandteile, sie werden entweder in fester Form oder in ein oder mehreren Lösungsm. gel. auf den Füllstoff aufgesprüht. (E. P. 384 052 vom 6/11. 1931, ausg. 22/12. 1932.)

KÜHLING.

**Bénigne Pierre Marie Le Gouz de Saint Seine**, Paris, *Verfahren zum Feuerlöschen*, insbesondere zum Löschen von Kaminbränden, durch Zerstäuben einer Fl., z. B. einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg., in dem Feuerherd. Die zerstäubte Fl. wird in Dampfform übergeführt, wodurch die Temp. in dem Brandkanal so weit herabgesetzt wird, daß die Flamme erlischt, was noch dadurch erleichtert wird, daß gleichzeitig ein feuerlöschendes Gas, z. B.  $\text{CO}_2$ , entwickelt wird. (A. P. 1 889 483 vom 18/6. 1929, ausg. 29/11. 1932. F. Prior. 26/6. 1928.)

M. F. MÜLLER.

**Outrite Fire Extinguisher Corp.**, übert. von: **Acie J. Gilleo**, Detroit, Michigan, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus 95%  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder eines anderen in der Hitze  $\text{CO}_2$  abspaltenden Stoffes, ferner aus 1,5% Stearinsäure oder einer anderen Fettsäure u. aus 3,5% eines Silicatpulvers, z. B. Fullererde oder Kaolin. Die Fettsäure macht das Prod. wasserabstoßend u. das Silicat verhindert das Zusammenbacken der M. (A. P. 1 891 673 vom 25/4. 1931, ausg. 20/12. 1932.)

M. F. MÜLLER.

**Stanislaw Mazurek**, Polen, *Flüssigkeit für Feuerlöschvorrichtungen*. Die Fl. enthält Verbb., welche die beim Löschen entstehenden giftigen Stoffe ( $\text{COCl}_2$ ) neutralisieren, wie z. B. *Hexamethylenetetramin* u. *Anilin*; beide Verbb. sind ohne Einw. auf die Löschfl. ( $\text{CCl}_4$ ). (Poln. P. 14 540 vom 17/5. 1930, ausg. 14/11. 1931.)

SCHÖNF.

## III. Elektrotechnik.

**F. Schrottke**, *Über Ölkabel*. Ölkabel sind den Massekabeln in der Lebensdauer („Dauer-Durchschlagsspannung“) überlegen, die bei Massekabeln durch Erwärmung



geschädigt wird. Vf. bespricht Eig. u. Leistungen der Ölkabel mit Ausführungsbeispielen. (Elektrotechn. u. Maschinenbau 51. 29—39. 15/1. 1933.) R. K. MÜ.

**Simplex Wire & Cable Co.**, Boston, übert. von: **Charles R. Boggs** und **John T. Blake**, Massach., *Elektrische Isolierung für Konduktoren*. Der Metallkern wird mit einer Umhüllung von vulkanisiertem synthet. Kautschuk versehen. (Vgl. E. P. 269 124; C. 1927. II. 647.) (Can. P. 296 468 vom 28/2. 1928, ausg. 7/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Delco-Remy Corp.**, Anderson, Indiana, übert. von: **Ralph L. Seabury** und **Louis W. Murray**, Anderson, *Stromabnehmerbürste* für elektr. Maschinen. Gepulverter Graphit wird in der alkal. Lsg. eines Bindemittels, wie Bakelit, aufgeschlämmt, das dann durch Zugabe einer Säure auf dem Graphit niedergeschlagen wird. Nach dem Filtrieren, Waschen u. Trocknen wird die Mischung gemahlen u. in die gewünschte Form gepreßt. Zur Steigerung der Leitfähigkeit kann der gepulverten Mischung Cu zugesetzt werden. Infolge ihrer Zus. wird eine Oxydation des Metalles beim Betrieb der Bürste verhindert. (A. P. 1 884 298 vom 31/5. 1930, ausg. 25/10. 1932.) GEISZLER.

**Chloride Electrical Storage Co. Ltd.**, Clifton Junction bei Manchester, England, und **Benjamin Heap**, *Diaphragma für Sammler*. Zur Herst. eines Diaphragmas aus Gummi mit mikroporöser Struktur setzt man eine Kautschukmilch mit 40—60% Gummisubstanz, die frei ist von während der Erhitzung Gase entwickelnden Stoffen 20—30% hochdispersen oder kolloidalen S (bezogen auf die Menge an Gummi) u. gegebenenfalls einen die Koagulation hindernden Stoff, wie Gelatine, zu. Die Mischung wird dann in Formen gegossen u. unmittelbar anschließend vulkanisiert. Schließlich wird das W. bei niedriger Temp. ausgetrieben. (E. P. 380 465 vom 13/6. 1931, ausg. 13/10. 1932.) GEISZLER.

**Chloride Electrical Storage Co. Ltd.**, Clifton Junction bei Manchester, England, übert. von: **William Henry Creitz**, Philadelphia, *Vorbereitung von Sammlerelektroden für den Transport oder die Lagerung*. Die Elektroden werden ohne Formierung in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getaucht u. längere Zeit (12—20 Stdn.) in der Säure belassen. Nach Entfernung aus der Säure werden die Platten, ohne sie vorher zu spülen oder zu trocknen, in einen geeigneten Behälter verpackt. Die Säurebehandlung kann auch im fertig zusammengesetzten Sammler selbst erfolgen. Bei Inbetriebnahme wird der Sammler, wie üblich, formiert. (E. P. 383 201 vom 14/5. 1932, ausg. 1/12. 1932.) GEISZLER.

**C. H. F. Müller A.-G.**, Hamburg-Fuhlsbüttel (Erfinder: **Hans Niclassen**, Berlin-Zehlendorf), *Verfahren zur Herstellung von Oxydkathoden*, bei dem im Vakuum auf den Trägerfaden ein oxydables Metall in mech. sehr fein verteilter Form aufgebracht u. darauf oxydiert wird, dad. gek., daß das oxydable Metall durch Aufspritzen in reduzierenden Gasen niedergeschlagen wird. — Der Metallüberzug bedeckt den Faden gleichmäßig u. haftet gut an ihm, da infolge der Verwendung reduzierender Gase beim Niederschlagen jede Oxydation des Trägerfadens vermieden ist. Wird der Überzug dann oxydiert, so haftet die Oxydschicht ebenso gut auf dem Faden wie das Metall, aus dem sie entstand. Es ist also das gute Anhaften des Metallüberzuges für das gute Anhaften des Oxyds ausgenutzt. (D. R. P. 567 132 Kl. 21g vom 28/1. 1923, ausg. 28/12. 1932.) HEINRICHS.

**Allgemeine Electricitäts-Ges.**, Berlin, *Glühkathode*. Die Kathode wird aus der Legierung eines Erdalkalimetalles, besonders Ba, mit einem Metall von hohem F., z. B. Ni, Pt, W, Mo oder Ta, hergestellt. Die Legierung wird dadurch erhalten, daß man einen Preßkörper aus dem hochschmelzenden Metall mit dem fl. Erdalkalimetall trinkt u. ihn dann durch entsprechende Erhitzung homogenisiert. Je nach der Bemessung der Porengröße im Preßkörper erhält man an Erdalkalimetall ärmere oder reichere Legierungen. Die Grenze liegt für Ba bei etwa 10%, weil Legierungen mit höheren Gehh. an diesem Metall schwer verarbeitbar sind. Die aus den Werkstoffen hergestellten Kathoden zeichnen sich durch hohe Emission u. lange Lebensdauer aus. (F. P. 781 184 vom 9/2. 1932, ausg. 30/8. 1932. D. Prior. 14/2. 1931.) GEISZLER.

**Établissements Driver-Harris**, Frankreich, *Herstellung von Anoden für Radioröhren*. Kalt gewalztes Nickelband, aus dem die Anode hergestellt werden soll, wird, bevor es zur Vermeidung einer zu starken Erwärmung mit einem Überzug von Ruß versehen wird, aufgeraut. Die Haftfähigkeit der Rußschicht wird durch diese Vorbehandlung erhöht. Außerdem kommt man mit dünneren Rußschichten bei besserer Wärmeableitung aus. Die Bänder lassen sich ohne Beschädigung des Überzuges verscheiden u. in die Form der Anode biegen. Das Aufrauen geschieht zweckmäßig durch ein Sandstrahlgebläse. (F. P. 733 668 vom 20/6. 1931, ausg. 10/10. 1932.) GEI.

**C. H. F. Müller Akt.-Ges.**, Hamburg-Fuhlsbüttel, *Entladungsgefäß mit im Innern enthaltener, lichtempfindlicher Schicht*, dad. gek., daß die die lichtempfindliche Schicht enthaltende Kammer bei geöffnetem Entladungsgefäß durch eine Blende lichtdicht verschlossen ist, u. daß diese Blende frühestens beim Verschließen des Entladungsgefäßes selbsttätig die Öffnung der die lichtempfindliche Schicht enthaltenden Kammer freigibt. — Die Entladungsröhre braucht also nicht in der Dunkelkammer zusammengesetzt zu werden. (Schwz. P. 156 592 vom 17/8. 1931, ausg. 17/10. 1932. D. Prior. 28/11. 1930.)

HEINRICHS.

**Deutsch-Englische Quarzschmelze G. m. b. H.**, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Erzeugung einer punktförmigen Strahlungsquelle hoher Intensität im ultravioletten Gebiet*, dad. gek., daß über eine Funkenstrecke aus Metallen, die gegenüber ihrem Bogenspektrum ein nach der ultravioletten Seite verschobenes Funkenspektrum besitzen, wie beispielsweise *Mg, Al oder Ag*, elektr. Entladungen von sehr hoher Frequenz erzeugt werden, bei denen die den Entladungen im allgemeinen folgenden Lichtbögen durch eine vorgeschaltete Löschfunkenstrecke unterdrückt werden. (D. R. P. 568 032 Kl. 21f vom 23/11. 1930, ausg. 13/1. 1933.)

HEINRICHS.

**Rafal Frajd, Neonlampen.** Eine aus trocken gereinigtem u. geglühtem Rohr hergestellte Lampe, in der sich die Elektroden befinden, wird nach Evakuierung u. Entfernung der in der Elektrode enthaltenen Gase mit  $N_2$  gefüllt u. in den Stromkreis eingeschlossen, zwecks absol. Reinigung der Elektroden von den darin enthaltenen Gasen u. dann erst, nach Entfernung des  $N_2$ , mit Ne gefüllt. (Poln. P. 14 244 vom 30/1. 1928, ausg. 15/10. 1931.)

SCHÖNFLD.

## V. Anorganische Industrie.

**W. Henry Ibbotson**, *Die Bestandsaufnahme in einer Schwefelsäurekammeranlage*. Methoden u. Hilfsmittel der Berechnung der Produktion u. der Vorräte in  $H_2SO_4$ -Fabriken. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 8. 439—41. Dez. 1932.) R. K. MÜ.

**Alberto Chilesotti**, *Die Industrie des Chlors und seiner Derivate*. Entw. der  $NaCl$ -Elektrolyse in Italien; Gewinnung u. Verwendung des  $Cl_2$  u. der Chlorate; Abbildungen aus den Anlagen. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 263 bis 287. Brescia, SOC. DEL CAFFARO.)

R. K. MÜLLER.

**Corrado Moncada**, *Die Industrie des Broms und seiner Derivate*. Beschreibung der  $Br_2$ -Gewinnung u. der Darst. anorgan. u. organ. Br-Derivv. mit besonderer Berücksichtigung der italien. Produktion. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 289—306.)

R. K. MÜLLER.

**Giuseppe Velardi**, *Die Industrie des Jods*. Die  $J_2$ -Gewinnung aus den 50 g in 1000 l enthaltenden Thermen von Salsomaggiore erfolgt durch kontinuierliche Oxydation (Oxydationsmittel nicht angeben) u. Extraktion mit Erdöl. Die Tageskapazität hat in den 10 Jahren der Entw. 200 kg erreicht. Vf. beschreibt den Stand der Fabrikation. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 307—18. Salsomaggiore. Kgl. Thermen.)

R. K. MÜLLER.

**Giacomo Fauser**, *Die Industrie des synthetischen Ammoniaks*. Überblick über die italien.  $NH_3$ - u.  $HNO_3$ -Fabrikation, Abbildungen der Anlagen. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 55—68. Mailand. SOC. AMMONIA E DERIVATI.)

R. K. MÜLLER.

**Filiberto Torelli**, *Die Phosphorindustrie*. Beschreibung der Darst. von weißem u. rotem  $P, P_4S_3, Zn$ - u.  $Ca$ -Phosphid in Italien. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 393—401. Spoleto. S. A. FOSFORO E DERIVATI.)

R. K. MÜ.

**Giovanni Ginori Conti**, *Die Boratindustrie*. Eingehende Beschreibung der  $H_3BO_3$ -Gewinnung aus den toskan. Soffionen u. ihrer Entw. seit 1900. Als Nebenprodd. werden gewonnen  $NH_3, CO_2, H_2S, CH_4, N_2, H_2$  u. Edelgase. Der W.-Dampf wird zur Elektrizitätserzeugung ausgenutzt. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 319—91. Larderello, SOC. BORACIFERA.)

R. K. MÜLLER.

**Albert Godel**, *Die aktive Kohle und ihre technischen Anwendungsgebiete*. Entw., Eigg., Herst.-Verf., Anwendung: Entfärbung u. Reinigung von Fl., katalyt. Wrkgg., Absorption u. Wiedergewinnung von Lösungsm., Gasreinigung, insbesondere in Gasmasken, Erfordernisse eines wirksamen Gasschutzes. (Chim. et Ind. 29. 3—17. Jan. 1933.)

R. K. MÜLLER.

**E. F. Armstrong**, *Hydrierung in Praxis und Theorie und die Darstellung von Wasserstoff*. (Trans. Instn. chem. Engr. 9. 139—57. 1931. — C. 1932. II. 994.) R. K. MÜ.

**A. E. Zdansky**, *Moderne Großbatterien zur elektrolytischen Wasserstoffherzeugung*. Vf. beschreibt eine für große Leistungen (Stromdichte bis 3000 A/qm) bestimmte Zelle (BAMAG-MEQUIN A. G., Berlin) mit durchbrochenen Hilfselektroden u. besonders locker gewebtem Asbestdiaphragma, bei der die Überspannung durch Formierung der Kathode mit einem Elektrolyt. Fe-Nd. unterdrückt wird. Die Gasreinheit steigt mit zunehmender D. des Elektrolyten bzw. mit zunehmendem Geh. an NaOH. Zum Korrosionsschutz wird homogene Vernickelung aller Zellenteile außer der Kathode angewandt. Die Leistung u. Wirtschaftlichkeit einer aus 125 Zellen bestehenden Batterie wird besprochen. (Chem. Fabrik 6. 49—51. 25/1. 1933. Berlina.) R. K. MÜLLER.

**Sulphur and Smelting Corp.**, Delaware, übert. von: **Ernest Waters Wescott**, Niagara, *Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen*. Die Rk. wird in einem rotierenden Röstofen o. dgl. durchgeführt, der mit Füllkörpern, z. B. Kugeln aus Porzellan, Metall usw. gefüllt ist. Das an einem Ende der Kammer eingeführte Pulver-Gasgemisch ist also gezwungen in vielfach gekrümmten Wegen die Rk.-Kammer zu durchfließen. Das Verf. dient z. B. zur Herst. von *Eisenchlorid* u. *Schwefel* aus feinverteilten Pyriten u. Chlorschwefelverb. (E. P. 348 651 vom 13/2. 1930, ausg. 11/6. 1931. A. Prior. 28/2. 1929.) HORN.

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, London, *Herstellung von Schwefel aus Schwefeldioxyd*. Zu E. P. 358 580; C. 1932. I. 430 ist nachzutragen, daß das zu zersetzende SO<sub>2</sub>-Gas über erhitzten Halbkoks geleitet wird, wobei die red., S enthaltenden Gase zur Herst. des Halbkoks durch Entgasen von Kohle verwendet werden. Gegebenenfalls wird mit den anfänglichen Gasen genügend O<sub>2</sub> eingeführt, um die Red. exotherm. werden zu lassen. Die Rk. wird in zwei oben miteinander in Verb. stehenden vertikalen Retorten ausgeführt. (D. R. P. 568 125 Kl. 12i vom 29/8. 1931, ausg. 14/1. 1933.) DREWS.

**Grasselli Chemical Co. Ltd.**, Hamilton, Ontario, übert. von: **Earl Burnard Alvord**, Cleveland Heights, Ohio, *Schwefelpulver* für Streuzwecke oder dgl., enthaltend Alkalisalze der *Alkyl-naphthalinsulfonsäure*, deren Alkylgruppen wenigstens zwei C-Atome enthalten. (Can. P. 295 984 vom 21/2. 1929, ausg. 24/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Metallgesellschaft A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Conway von Girsewald** und **Wolfhart Siecke**, Frankfurt a. M.), *Gewinnung von elementarem Schwefel und Alkalisulfat*, z. B. *Ammoniumsulfat*, aus *Alkalibisulfid* auf dem Wege der an sich bekannten Polythionatumsatzung, 1. dad. gek., daß man Alkalibisulfat, wie es z. B. erhältlich ist durch Einw. von SO<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen auf eine Alkalilsg. oder auf NH<sub>3</sub>-Gas, mit einem Erdalkalisulfid, z. B. CaS, im Verhältnis von etwa 1 Mol. Erdalkalisulfid auf 6 Moll. Alkalibisulfid, z. B. NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>, zur Umsetzung bringt u. die dabei gebildete, neutrale Alkalisulfid, Alkalithiosulfat u. Alkalitritlionat enthaltende Lsg. nach Abtrennung des ausgeschiedenen Erdalkalisulfids in einem geschlossenen Behälter auf Temp. im Bereich von etwa 80—180° u. darüber, z. B. solche zwischen 100 u. 150°, bei dem sich im Rk.-Gefäß von selbst einstellenden oder höheren Druck erhitzt. — 2. dad. gek., daß man das bei der Umsetzung des Bisulfits mit dem Erdalkalisulfid gebildete u. von der Lsg. getrennte Erdalkalisulfid, z. B. CaSO<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O, in bekannter Weise durch Erhitzen mit C-haltigen festen, fl. oder gasförmigen Red.-Mitteln in Erdalkalisulfid zurückverwandelt u. dieses erneut zur Umsetzung von frischem Alkalibisulfid verwendet. — 3. dad. gek., daß man zwecks Nutzbarmachung des SO<sub>2</sub>-Inhaltes von SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen, insbesondere von an SO<sub>2</sub> armen Röstgasen u. dgl., diese Gase in an sich bekannter Weise mit einer Lsg. eines Alkalis, z. B. NH<sub>3</sub>, oder mit gasförmigem NH<sub>3</sub> oder einem NH<sub>3</sub> enthaltenden Gase u. der zur Bldg. von festem NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> nötigen Menge von fein verteiltem W. oder W.-Dampf zur Umsetzung bringt u. das so erhaltene, gegebenenfalls aus der Gasphase in fester Form in einem elektrostat. Felde oder einem Sackfilter abgeschiedene Bisulfid der Umsetzung mit einem Erdalkalisulfid nach 1. u. 2. unterzieht. (D. R. P. 567 749 Kl. 12i vom 14/5. 1931, ausg. 10/1. 1933.) DREWS.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Erwin Schwenk**, Berlin-Charlottenburg, und **Walter Heyne**, Naumburg a. S.), *Herstellung von kristallisiertem Ammoniumthiosulfat* durch Umsetzung von Na-Thiosulfat mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dad. gek., daß man die Komponenten in stark konz. Lsgg. in der Hitze miteinander umsetzt, sodann das entstandene Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Abkühlung abscheidet u. abtrennt u. den durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystallbrei von NH<sub>4</sub>-Thiosulfat durch Be-

handeln mit in W. l. organ. Lösungsm. vom W. befreit u. im Vakuum trocknet. (D. R. P. 567 750 Kl. 12i vom 13/10. 1931, ausg. 9/1. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Abscheidung von Gips bei der Verarbeitung von Phosphaten auf Phosphorsäure*. (Vgl. D. R. P. 493 564; C. 1930. I. 2785.) Bei Durchführung der Rk. zwischen Phosphorit u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird Metaphosphorsäure zugegeben bzw. wird ein Teil der bei der Rk. gebildeten Phosphorsäure dem Gemisch von Phosphorit u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt. Dadurch wird die Filtrierfähigkeit des CaSO<sub>4</sub> verbessert. (Poln. P. 14 731 vom 20/4. 1929, ausg. 5/12. 1931. D. Prior. 15/5. 1928.) SCHÖNFELD.

Edouard Urbain, Paris, *Herstellung von Phosphorsäure* durch Behandlung P-haltiger h. Ofengase bei den erforderlichen hohen Temp. mit W.-Dampf u. gleichzeitiger Entstaubung der Gase bei hoher Temp., gek. durch Einspritzen solcher Mengen W. in der Minimalhöhe in die Beschickung eines P-Red.-Ofens, bei der die Verflüchtigung des P prakt. beendet ist, daß die Ofengase schnell auf etwa 600° abgekühlt werden. (D. R. P. 567 543 Kl. 12i vom 15/11. 1931, ausg. 5/1. 1933. F. Prior. 29/10. 1931.) DREWS.

A. R. Maas Chemical Co., übert. von: Frederic Charles Bowman, Los Angeles, V. St. A., *Trinatriumphosphatdoppelverbindungen*. Handelsübliches Trinatriumphosphat, welches freies NaOH enthält, deshalb bei Sommertemp. zusammenbäckt u. dessen Lsgg. ätzend wirken, wird h. gel. u. mit überschüssigen Alkalisalzen einbas. Säuren, wie NaNO<sub>3</sub>, NaCl oder mehreren dieser Salze u. gegebenenfalls Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> vermischt. Aus den h. Lsgg. krystallisieren Doppelsalze wie Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 11 H<sub>2</sub>O + NaNO<sub>3</sub>, welche je nach den Mengenverhältnissen der gel. Salze, geringe oder größere Mengen freies NaOH enthalten. Die Erzeugnisse backen nicht zusammen u. ihre Lsgg. wirken nur wenig ätzend. (A. P. 1 890 453 vom 24/8. 1931, ausg. 13/12. 1932.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Budenheim A.-G., Mainz (Erfinder: Guido Hedrich und Gerhard Luz, Budenheim), *Herstellung von primären Mangarphosphaten* in fester Form oder in Form ihrer konz. Lsgg. durch Behandeln von Mn-Carbonat mit der erforderlichen Menge H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1. dad. gek., daß man unter Anwendung konz. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> während oder nach der Eintragung des Mn-Carbonates eine Behandlung mit Red.-Mitteln vornimmt, worauf gegebenenfalls Krystallisation der erhaltenen Lsg. erfolgen kann. — 2. dad. gek., daß als Red.-Mittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Oxalsäure, Ferromangan oder ähnlich wirkende Mittel verwendet werden. Das primäre Mn-Phosphat dient zur Herst. von Rostschutzbädern. (D. R. P. 567 919 Kl. 12i vom 5/11. 1931, ausg. 11/1. 1933.) DREWS.

Atma G. m. b. H. Studienges. für Atommechanik, Düsseldorf-Oberkassel, *Herstellung aktiver Kohle* aus aschereichen verkokten Stoffen, insbesondere Braunkohlenschwelkoks, durch Erhitzen des gekörnten Ausgangsmaterials auf Temp. von etwa 600° u. höher, Überführen des glühenden Gutes in ein Druckgefäß, Evakuieren des Gefäßes, Einführen von gasförmigen oder fl., leicht verdampfenden anorgan. oder organ. Aktivierungsmitteln, Aktivieren unter einem Druck von 40 at u. höher u. Filtration des abgekühlten Behälterinhaltes. — 2. gek. durch die Anwendung von W. oder HCl oder SO<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> als Aktivierungsmittel. — 3. gek. durch die Anwendung von Alkoholen, z. B. Methanol, oder KW-stoffen, z. B. Bzl., oder organ. Säuren oder Anilin als Aktivierungsmittel. (D. R. P. 568 127 Kl. 12i vom 1/3. 1930, ausg. 14/1. 1933.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Salzen in Vakuumkühlanlagen*, wobei in den Kondensatoren der wärmsten Stufen die gekühlte Fl. u. in dem Kondensator der kältesten Stufe Kühlwasser als Kühlmittel benutzt wird, dad. gek., daß die in der Vakuumanlage gekühlte Lsg. oder ein Teil derselben vor oder nach ihrer Verwendung als Kühlmittel in den Kondensatoren mit frisch zu behandelnder Lsg. gemischt wird. Anwendung des Verf. auf NaCl u. Karnallit ausscheidende Magnesiumchloridlsg. u. Natriumbicarbonatlsg. (D. R. P. 564 879 Kl. 12a vom 16/7. 1931, ausg. 24/11. 1932.) JOHOW.

Werner Pénard, Voorburg, *Kontinuierliches Reinigen von Kalkmilch* in Sieben, besonders in Schüttelsieben, dad. gek., daß ohne Unterbrechung so viel Fl. in feinverteiltem Zustand über die Siebe versprüht wird, daß diese stets feucht bleiben. — Auf diese Weise lassen sich so feine Siebe verwenden, daß eine völlige Abscheidung des griesartigen Rückstandes erreicht wird. (Holl. P. 28 015 vom 12/1. 1929, ausg. 15/10. 1932.) DREWS.

Metallwerk Plansee G. m. b. H., und Paul Schwarzkopf, Reutte, *Herstellung von reinem Wolfram- oder Molybdäntrioxyd* durch Behandlung der diese Ausgangs-

stoffe enthaltenden Erze bzw. Rückstände in der Hitze mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigen Gasen gemäß D. R. P. 480 287, 1. dad. gek., daß man den W bzw. Mo enthaltenden Ausgangsstoffen poröses C-haltiges Material (Holzkohle, Koks) beimengt. — 2. dad. gek., daß die Zuschläge von C-haltigem Material in solcher Menge erfolgen, daß durch die infolge Luftzufuhr entstehende Verbrennungswärme der für den Prozeß erforderliche Wärmebedarf gedeckt wird. (D. R. P. 566 948 Kl. 12n vom 21/7. 1927, ausg. 24/12. 1932. Zus. zu D. R. P. 480 287; C. 1929. II. 1575.) DREWS.

[russ.] G. B. Baron, Exploitation der Salzseen. Herst. von Brom, Bromsalzen, Magnesiumchlorid, Magnesium usw. Simpheropol: Krymgosidat 1932. (106 S.) Rbl. 2.—

[russ.] Pawel Mitrofanowitsch Lukjanow, Chem. Technologie der Mineralstoffe. 2. Aufl. Bd. II. Laugenfabrikation. Moskau-Leningrad: Chem.-Techn. Verlag 1932. (288 S.) Rbl. 4.50.

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

**Hans Eska**, *Wetterfeste uranrote Glasuren*. I. Vf. gibt eine krit. Übersicht über die Literatur über Uranglasuren u. untersucht systemat. an Hand von Glasurverss. das Verh. der Uranglasuren bei Änderung der R<sub>2</sub>O-, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. RO<sub>2</sub>-Gruppen hinsichtlich Farbe, Glanz, Haarrissigkeit u. Wetterbeständigkeit. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 59—61. 26/1. 1933. München.) RÖLL.

**V. V. Kelsey**, *Verwendung von Feldspat bei der Glasfabrikation*. Verwendung von Feldspat in Glassätzen verbessert das Glas durch das eingebrachte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. verbilligt die Fabrikation. (Amer. Glass Rev. 52. Nr. 18. 9—10. 28/1. 1933. Trenton, N. J., Consol. Feldspar Corp.) RÖLL.

**John M. Neff**, *Technik des Temperns der Glashäfen und Praxis des Glasschmelzens*. Vf. empfiehlt, Glashäfen in eigenen Temperöfen aufzutempeln, u. nicht den Schmelzofen gleichzeitig als Temperofen zu benutzen. Es wird eine Anweisung zum Bau eines Temperofens gegeben, sowie einige Winke für das Aufstellen der Häfen im Schmelzofen u. für den Schmelzbetrieb. (Ceram. Ind. 20. 13—15. Jan. 1933. Columbus, Ohio.) RÖLL.

—, *Kritische Prüfung von Wannenblöcken*. Bei Proben, die das zukünftige Verh. von Wannenblöcken im Gebrauch erkennen lassen sollen u. die in der Einw. eines energ. auf das Steinmaterial einwirkenden Glasbestandteils (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) als Schmelze bestehen, genügt es nicht, nur die von der Schmelze gel. Menge des Steins zu messen, da für seine prakt. Brauchbarkeit die glatte Löslichkeit seiner Gemengteile wichtiger ist, als eine geringe Löslichkeit, wenn dabei gleichzeitig viel ungel. Partikeln in die Schmelze gelangen u. dort Tonfäden u. Steine verursachen. Die Prüfung soll gegen die Schmelze derjenigen Na-Verb. geschehen, der der Stein auch in der Praxis zu widerstehen hat. Prüfung des Steins gegen eine Sodaschmelze läßt keinen Schluß auf sein Verh. gegen Schmelzen sulfathaltiger Gemenge zu. Der Quotient SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soll dem entsprechenden Quotienten des Glases SiO<sub>2</sub>:(CaO + MgO + Na<sub>2</sub>O) möglichst angepaßt sein, um das Reaktionsgefälle Stein-Glas niedrig zu halten. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 61—62. 26/1. 1933.) RÖLL.

**G. J. Shukowski**, *Zur Entmischung von Glas beim Erstarren*. Die von SCHWEZOW (C. 1932. II. 1492) beobachteten Unterschiede in der Zus. von Glas aus verschiedenen tiefen Schichten desselben Hafens bedürfen zu ihrer Erklärung nicht der Annahme einer Entmischung der Schmelze. Vielmehr ist es denkbar, daß diese Unterschiede lediglich durch Verdampfung von Glasbestandteilen während des Schmelzens zustande kommen. Dadurch werden die oberen Schichten ärmer an Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. reicher an SiO<sub>2</sub>. Infolge der langsamen Diffusion im Glasfluß kann sich ein Unterschied der Zus. in verschiedenen Schichten nicht mehr ausgleichen. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 5/6. 12—14. Moskau.) RÖLL.

**W. Woano**, *Zur Entmischung von Glas beim Erstarren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist auf einige Widersprüche in den Vers.-Daten von SCHWEZOW hin, u. auf das Fehlen irgendwelcher Beobachtungen über Trübung oder Schichtentrennung der „entmischten“ Gläser. Viel wahrscheinlicher als eine Entmischung ist eine Änderung der Zus. der oberen Glasschichten durch Verflüchtigung einiger Bestandteile. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 1932. Nr. 5/6. 15—16. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst., Lab. f. Glas.) RÖLL.

**B. J. Bljumberg**, *Über eine Liqationshypothese*. (Vgl. vorst. Ref.) Der von SCHWEZOW (C. 1932. II. 1492) gemachten Annahme einer in Glasschmelzen auf-

getrotenen Liquation widerspricht, daß die dazugehörigen Erscheinungen (Schichten-trennung, Trübung) nicht beobachtet worden sind. Die verschiedene Zus. der einzelnen Glasschichten läßt sich ungezwungener erklären durch verschiedene Einw. der Glasbestandteile, besonders der Schwermetalle, auf die Hafentwände. (Ceramics and Glass. [russ.: *Keramika i Steklo*] 1932. Nr. 5/6. 15. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst., Lab. f. Glas.) RÖLL.

**A. N. Dauwalter**, *Verflüchtigung des Fluors beim Herstellen von Milchgläsern*. Vf. polemisiert gegen die Arbeit von KITAIGORODSKI u. KUROWSKAJA (C. 1932. II. 421). Die dort angegebenen Analysendaten von Milchgläsern sind unrichtig, da die durch das F ersetzte Menge des O in den als Oxyde berechneten Basen ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  etc.) nicht berücksichtigt ist. Nach entsprechender Korrektur der Werte hält Vf. es für wahrscheinlicher, daß F sich als  $\text{SiF}_4$  verflüchtigt. Eventuell setzt sich ein Teil des  $\text{SiF}_4$  mit anwesendem  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf zu HF um. (Ceramics and Glass. [russ.: *Keramika i Steklo*] 1932. Nr. 4. 23—25. Leningrad.) RÖLL.

**Emil Dietel**, *Kondensations- und Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas*. Vf. widerspricht einigen Angaben in der C. 1933. I. 285 ref. Arbeit. Canadabalsam wird aus rein techn. Gründen nicht als Klebmittel für Zwischenschichten verwendet, da er mit der Zeit spröde wird. Harnstoff- u. Formaldehydkondensationsprod. finden für Zwischenschichten nur spärliche Verwendung. Ebensowenig sind die Vinyl- u. Styrylverb. über das Vers.-Stadium hinausgekommen. Nur die Polymerisate von *Acrylsäureäthylester* bieten Vorteile gegenüber den üblichen Zwischenschichten. Allerdings ist ihre Temp.-Beständigkeit mangelhaft. (Metallbörse 23. 131. 1/2. 1933.) RÖLL.

**Fritz Ohl**, *Veränderungen der Eigenschaften von Sicherheitsglas*. Vf. prüft die für die Herst. von Sicherheitsglas verwendeten Folien (Celluloid bzw. Acetylcellulose) einerseits u. die daraus hergestellten Sicherheitsgläser andererseits auf ihr Verh. gegen Temp., Bestrahlung, Feuchtigkeit. Die Folien werden in ihrem Aussehen u. ihren mechan. Eig. weniger verändert, als die daraus hergestellten Sicherheitsgläser. Unter dem Einfluß höherer Temp. ( $75^\circ$ ) büßen sämtliche geprüften Gläser stark an ihrer mechan. Qualität ein. Teilweise tritt Verfärbung ein. Blasenbildg. u. Ablösung von der Folie ist gleichfalls bei fast allen Gläsern zu beobachten, u. vermutlich von der Art des Lösungsm. abhängig. Gegen Temp.-Einw. verhalten sich die Acetylcellulosegläser ungünstiger als die Celluloidgläser. Die Temp.-Einw. ist geringer, wenn sie mit Unterbrechungen stattfindet. Einen Schluß vom Verh. gegen höhere Temp. auf das prakt. Verh. ist nicht mit Sicherheit zu ziehen. — Bestrahlung mit Ultraviolettlicht führte bei sämtlichen Gläsern nach verschiedenen Zeiträumen zu Vergilbung. Intermittierende Bestrahlung hat geringere Wrkg. als kontinuierliche. Eine Beziehung zwischen Vergilbung u. Abnahme der Splittersicherheit besteht nicht. — Einw. von Feuchtigkeit wurde geprüft durch Einbringen der Gläser in W. von verschiedener Temp. Bei höherer Temp. war in allen Fällen Ablösung von der Folie zu beobachten, ebenso bei Trocknung der noch unbeschädigt aus dem W. entnommenen Gläser bei höherer Temp. Randverleimung kann die Ablösung nicht verhüten, verzögert sie aber wesentlich. — Die Schlagfestigkeit ist bei Temp. zwischen  $0$  u.  $20^\circ$  am günstigsten; sowohl höhere, wie niedrigere Temp. vermindern die Splittersicherheit. (Glastechn. Ber. 11. 17—21. Jan. 1933. Darmstadt.) RÖLL.

**Hans Kohl**, *Sinterkorund als Werkstoff für Geräte von hoher chemischer und thermischer Widerstandsfähigkeit*. Sinterkorund zeigt im Gegensatz zu Sillimanit reine Krystalstruktur ohne Porenbldg.; er stellt einen chem. fast neutralen Werkstoff mit schwach bas. Einschlag dar, der durch Brennen von Formlingen bei  $1800^\circ$  verarbeitet wird. Vf. gibt eine Zusammenstellung der physikal. u. chem. Eig. u. der Anwendungsgebiete (Tiegelmaterial für Glas- u. Schlackenschmelzen, metallurg. Anwendung, Dampfkammermundstücke, Kontaktrohre, elektrotechn. Isolierung, z. B. Isolierkörper für Zündkerzen). (Tonind.-Ztg. 56. 1266—67. 1279—80. 29/12. 1932. Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 30—33. 19/1. 1933. Siemensstadt.) R. K. MÜLLER.

**Quirino Sestini**, *Die Zementindustrie*. Entw. der Fabrikation der verschiedenen Zementarten in Italien einschließlich der Kalk- u. Gipsindustrie. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 217—50. Bergamo, ITALCEMENTI.) R. K. MÜ.

**Vieri Sevieri**, *Die Hochofenzemente*. Eig. u. Herst.; Beschreibung einiger Konstruktionen in Italien. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 251—61. Genua, SOC. ILVA.) R. K. MÜLLER.

**Tosaku Yoshioka** und **Hiroo Iijima**, *Verbesserung der Festigkeit von Zementen*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 1138.) Auch bei der bis zu 1 Jahr ausgedehnten Unters. der Druckfestigkeit des Portlandzements mit „inerten“ Zusätzen wird ausnahmslos Verbesserung beobachtet. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 481 B—82 B. Okt. 1932. Kyoto, Univ., Abt. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

—, *Die Herstellung von trockengelöschtem Kalk*. Anweisungen für die Trockenschmelzung im schichtweise aufgetragenen Haufen u. in Löschkörben unter W. (Tonind.-Ztg. 56. 1267—68. 22/12. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Corning Glass Works**, Corning, N. Y., übert. von: **Fred M. Locke** und **Fred J. Locke**, New York, *Herstellung von für Ultraviolettstrahlen durchlässigem Glas*, insbesondere für Strahlen aus der Mitte der Zone der ultravioletten Strahlen, d. h. zwischen 260 u. 290  $\mu$ m Wellenlänge, das möglichst frei von Fe-Verb. oder anderen metall. Verunreinigungen ist, u. zweckmäßig in Graphitiegeln geschmolzen wird. Die Zus. wird mit 0—43% SiO<sub>2</sub>, 0—30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5—70% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5—50% CaO u. CaF<sub>2</sub> angegeben, daneben können noch andere Erdalkaliverbb. zugesetzt werden. Z. B. sind folgende Mengenverhältnisse angegeben: 35,5% SiO<sub>2</sub>, 32,5% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 11% CaO — oder 40% SiO<sub>2</sub>, 16,5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 17% CaO. (A. P. 1 886 280 vom 13/4. 1926, ausg. 1/11. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Glashüttenwerke Hantich & Co.**, G. m. b. H., Tschechoslowakei, *Poröse Glaskörper*. Man gibt zur Glasschmelze Schmierseife + Salpeter oder Schweinfett + NaNO<sub>3</sub> + Borax oder Schmierseife, Vaseline, Salpeter u. NaCl, d. h. Körper, welche ein Schaumigwerden der Glasmasse hervorbringen. Die poröse Glasmasse wird äußerlich mit einer reinen Glasschicht überzogen. (Tschechosl. P. 37 382 vom 28/6. 1929, ausg. 10/9. 1931.) SCHÖNFELD.

**Edward Arnold Beech**, Fulwood, England, *Ornamentglas*. Man verpreßt zwei Glasplatten u. eine mit einem Bild oder Druck versehene *Celluloseester-, Papier- oder Kautschukzweischicht* unter Verwendung eines geeigneten Klebmittels, gegebenenfalls nachdem man die Zwischenschicht noch mit einem *Celluloidüberzug* versehen hat, unter Druck u. Wärme. (E. P. 378 536 vom 28/9. 1931, ausg. 8/9. 1932.) ENGEROFF.

**Camille Dreyfus**, New York, *Herstellung von Überzugsmassen* durch Überziehen von metall. Drahtsiebflächen mit einer M., die unter Zusatz einer polymerisierten Vinylverb. hergestellt worden ist, in solcher Menge, die zum Ausfüllen der Maschen ungenügend ist, worauf eine Überzugsmasse aus organ. Cellulosederivv., z. B. Celluloseacetat, aufgebracht wird, die zum Ausfüllen der Siebmaschen ausreicht. (Vgl. E. P. 345 521; C. 1932. II. 132.) (Can. P. 295 668 vom 4/3. 1929, ausg. 17/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Albright & Wilson Ltd.** und **George King**, Birmingham, *Verfahren zur Herstellung von porösen Platten, Diaphragmen usw. aus Quarz*. 200 g ausgefälltes CaCO<sub>3</sub> werden mit 800 g amorpher SiO<sub>2</sub> gemischt, abgesiebt durch ein Sieb von 300 Maschen auf 2,54 qcm u. mit 135 ccm einer Lsg. von Kieselsäureestern nach E. P. 290717; C. 1928. II. 1391 angefeuchtet. Anschließend wird die M. unter Druck geförmt u. mit 17%ig. HCl bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entw. behandelt. Zuletzt werden die Körper gewaschen u. getrocknet. (E. P. 374 463 vom 6/3. 1931, Auszug veröff. 7/7. 1932.) BRAUNS.

**Soc. d'Applications des Pâtes de Ciment (S. A. P. A. C. I.)**, übert. von: **Raul Augusto Choel**, Courbevoie, Frankreich, *Leichte Baustoffe*. Zement beliebiger Art, Diatomeenerde u. gepulverte oder gekörnte pflanzliche oder mineral. Faserstoffe werden gemischt, mit der erforderlichen Menge W. zum Brei angerührt, geförmt u. abbinden gelassen. Die Erzeugnisse sind leicht zu bearbeiten, elast. u. fest. (E. P. 383 475 vom 22/1. 1932, ausg. 8/12. 1932. Mex. Prior. 23/1. 1931.) KÜHLING.

**Carl H. Jung**, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung eines Baumaterials auf Gipsgrundlage*. Dem Gips werden etwa 2% NaHCO<sub>3</sub> u. etwas W. zugesetzt; dann werden etwa 3% HCl u. nach gutem Durchmischen wird noch eine geringe Menge Al-Sulfat zu der M. gegeben, die dann zwecks Herst. von Formstücken in die Form gebracht wird. (Can. P. 296 786 vom 14/6. 1928, ausg. 21/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Friedrich Markus**, Prag, *Elastischer Straßenbelag für Sportplätze u. dgl.* Schwach gebrannter Ton wird mit einer wss. Suspension von Wasserglas, Kalkstein u. Farbe vermischt. (Jugoslaw. P. 8098 vom 28/5. 1930, ausg. 1/7. 1931.) SCHÖNFELD.

[russ.] **N. E. Gradischtschew**, Fabrikation von Kalk-Sand-Silikatsteinen. Moskau-Leningrad: Gosstrojisdat 1932. (44 S.) Rbl. 1.40.

Percival Marson, Glass and glass manufacture. Rev. and enl. by L. M. Angus-Butterworth. London: Pitman 1933. (186 S.) 8°. 3 s. net.

## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

A. B. Beaumont und Geo M. Karns, *Wirkung von Joddünger auf den Jodgehalt von Pflanzen, die der Ernährung dienen*. Verss. mit Steckrüben, die unter sonst gleichen Bedingungen teils mit 2 kg KJ pro Hektar, teils mit 2 kg KCl gedüngt waren, ergeben kaum einen Unterschied der Ausbeute, jedoch eine Erhöhung des Jodgeh. in den jodgedüngten Pflanzen auf etwa das Doppelte. Ob diese Jodanreicherung durch KJ-Düngung zu therapeut. verwendbaren Resultaten führt, bleibt dahingestellt, die Möglichkeit einer solchen Anreicherung ist durch diesen Vers. nach Meinung der Vff. erwiesen. (Science, New York [N. S.] 76. 567. 16/12. 1932. Massachusetts Agricultural Experiment Station, Mellon Inst. of Industr. Res.) ROMAN.

A. Curini-Galletti, *Über die Polymerisation von Calciumcyanamid in Dicyandiamid bei schlechter Aufbewahrung*. Einw. von Sonnenlicht u. Feuchtigkeit führen jede allein schon zur Polymerisation, beide zusammen wirken am intensivsten. (Biochim. Terap. sperim. 18. 547—50. 1931. Modena.) GRIMME.

E. Dufilho, *Das Arsenik in der Landwirtschaft*. Beim Bespritzen der Weinstöcke mit ll. As-Verbb., wie  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , nehmen die Weine fast  $\frac{1}{10}$  der an den Trauben haftenden As-Mengen auf. Ein hierauf untersuchter Wein enthielt 3 mg je l, wovon die Hefe nur 1 mg zurückhielt. Dagegen wurden bei Verwendung wl. As-Verbb. oder As-haltiger  $\text{CuSO}_4$ -Brühen nur unwägbare u. unbestimmbare As-Mengen im fertigen Wein gefunden. Die Verwendung von ll. As-Verbb. zur Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft ist daher zu verwerfen. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 70. 257—62. 1932.) DEGNER.

H. N. Worthley, *Chemische Bekämpfung von Weidenmottenschwärmen in Pennsylvania*. Als wirksames Mittel erwies sich  $\beta$ -Naphthol. (J. econ. Entomol. 25. 1133—34. Dez. 1932.) GRIMME.

Nikodem Caro, Berlin-Dahlem, und Albert R. Frank, Berlin-Halensee (Erfinder: H. Heinrich Franck, Berlin-Charlottenburg), *Herstellung von Calciumcyanamid oder solches enthaltenden Gemischen*. Zu E. P. 281610; C. 1928. I. 2208 ist nachzutragen, daß die Einw. von  $\text{NH}_3$  oder solches enthaltenden Gasen auf natürliches oder techn.  $\text{CaCO}_3$  bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck bei Temp. von 650—800° erfolgt, wobei Raumgeschwindigkeiten von 1000—5000 eingehalten werden. Bei steigender Strömungsgeschwindigkeit wendet man tiefere Temp. an. Die Einw. des  $\text{NH}_3$  auf das  $\text{CaCO}_3$  erfolgt in Abwesenheit von die Zers. des  $\text{NH}_3$  fördernden Metallen oder Metallverbb., wie Fe oder Ni. Man arbeitet deshalb in Gefäßen aus keram. Material, insbesondere Quarz. Dem Ausgangsmaterial können Zuschläge, wie Halogenide, Carbonate, Sulfate o. dgl. zugesetzt werden. — Unter Raumgeschwindigkeit versteht man die in der Stunde je ccm substanzgefüllten Rk.-Raum aufgewendete Gasmenge in ccm. (D. R. P. 567 896 Kl. 12k vom 3/12. 1926, ausg. 11/1. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Nichtstaubender Kalkstickstoff*. (Vgl. F. P. 678 452; C. 1930. I. 3715.) Der Kalkstickstoff mit z. B. 21% N u. 25% freiem CaO wird mit 10%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vermischt u. in einer Trommel auf 100° erwärmt. Das Prod. kann auch mit  $\text{NH}_4$ -Phosphaten zu Mischdüngern verarbeitet werden. (Poln. P. 14 777 vom 30/12. 1929, ausg. 10/12. 1931. D. Prior. 20/2. 1929.) SCHÖNFELD.

Stimulant Laboratories Inc., Long Island, übert. von: Franklin M. Cornell, Brooklyn, V. St. A., *Bakterienhaltige Düngemittel*, bestehend aus Gemischen von Reinkulturen von *Bacterium radicola*, einem indifferenten Trägerstoff, wie Kieselgur, einem dunklen Farbstoff, wie Ruß, einem Bakteriennährstoff, wie Stärke, einem Reizmittel für die Entw. der Bakterien, wie  $\text{CaCl}_2$ , einem Düngemittel, wie Kalialaun, u. einem Pufferstoff zur Erhaltung der geeigneten Wasserstoffionenkonz., wie  $\text{NaHCO}_3$ . (A. P. 1 891 750 vom 16/6. 1928, ausg. 20/12. 1932.) KÜHLING.

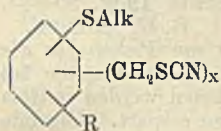
Chemische Fabrik in Billwärdar, vorm. Hell & Sthamer Akt.-Ges., Hamburg-Billbrook (Erfinder: Hanno Geller, Hamburg), *Verfahren zum Verfestigen von Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff zu einer Paste*, dad. gek., daß ein Gemisch eines fettsauren Salzes, z. B. Kaliumoleat, mit Pyridin, dessen Derivv. oder Homologen mit  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CCl}_4$  bis zur Sättigung versetzt wird. Diese Paste ist in jeder Menge W. zu



einer kolloiden Lsg. l. u. kann als Spritzmittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen oder als Bodendesinfektionsmittel verwendet werden. (D. R. P. 567 402 Kl. 451 vom 20/6. 1931, ausg. 2/1. 1933.) GRÄGER.

**Chemische Fabrik Ludwig Meyer**, Mainz (Erfinder: **Fritz Wolff**, Laubenheim bei Mainz), *Mittel zum Vernichten von Ackerunkräutern*. Zur selektiven Vernichtung von Ackerunkräutern in Halmfrüchten bestimmtes Mittel aus SO<sub>2</sub>-haltigen Lsgg., dad. gek., daß diese das SO<sub>2</sub> in Konz. unter 3% allein oder in Verb. mit anderen Vernichtungsmitteln enthalten. Das Mittel kann auch SO<sub>2</sub> in gleicher Konz. entwickelnde Stoffe, z. B. Disulfite oder stark S-haltige Polysulfidlgg., enthalten. (D. R. P. 567 305 Kl. 451 vom 27/6. 1929, ausg. 31/12. 1932.) GRÄGER.

**Winthrop Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **Carl Taube**, Leverkusen a. Rh., und **Hans Kükenthal**, Opladen, *Insekticides Mittel*, bestehen aus Verb. der nebenst. allgemeinen Formel, in der Alk = Alkylrest, x = 1 oder 2 u. R = H, Halogen oder Alkylrest ist. Man erhält diese arom. Thiocyanate, indem man einen Thioäther mit CH<sub>3</sub>O—HCl auf etwa 50—60° erwärmt u. den so gebildeten Chlormethylthioäther mit einem Thiocyanat in alkoh. Lsg. bei 50 bis 80° reagieren läßt. — Z. B. verwendet man *1-Methylthio-4-methyl-2-thiocyanmethylbenzol* (F. 55°), das aus der entsprechenden Halogenverb. durch Reagieren mit NH<sub>4</sub>CNS in alkoh. Lsg. erhalten worden ist, oder *1-Methylthio-4-chlor-2-thiocyanmethylbenzol* (F. 60°) in Lsgg. oder Emulsionen zum Spritzen usw. (A. P. 1 841 458 vom 6/11. 1929, ausg. 19/1. 1932. D. Priot. 26/11. 1928.) SARRE.



**Charles Dunn**, Lock Haven, Pennsylv., *Herstellung eines Insektenpulvers aus Tabak*. Blätter, Rippen u. Stengel des Tabaks werden in rohem u. ungerieftem Zustande einer Wärmebehandlung unterworfen, um jegliche Umwandlungsprozesse darin zu verhindern, ohne aber die tox. Wrkg. wesentlich zu zerstören; darauf wird das getrocknete Prod. gemahlen u. gesiebt. (Can. P. 296 776 vom 29/1. 1929, ausg. 21/1. 1930.) M. F. MÜ.

**Tobacco By-Products & Chemical Corp.**, Louisville, Kentucky, übert. von: **Thomas J. Headlee**, Dayton, und **Joseph M. Ginsburg**, New Brunswick, *Insekticides Spritzmittel* mit einem Fraß- u. Berührungsgift. Das Mittel enthält Nicotintannat oder die chem. Verb. der Tanninsäure mit einem Körper aus der Klasse der Pyridine, Piperidine, Piperazine u. Pyrrolidine. Bei Verwendung von Nicotintannat ist ein kleiner Überschuß von Tanninsäure zweckmäßig. (A. P. 1 891 091 vom 31/1. 1931, ausg. 13/12. 1932.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**R. T. Rolfe**, *Fortschritte in der metallurgischen Forschung*. Bericht über Fortschritte in der Technik der Leichtmetalle, der Korrosionsforschung, in der Herst. kathod. u. anod. Überzüge u. Überzüge aus rostfreiem Stahl, desgleichen Schutzüberzüge auf Leichtmetalllegierungen, Verbesserungen in Bleilegierungen u. Legierungen für Kondensatorrohre. Leistung der Röntgenforschung für den strukturellen Aufbau von Legierungen. (Metal Ind., London 42. 65—67. 70. 13/1. 1933.) NIKLAS.

**A. Ssamarin**, *Zur Frage der Verwertung der Uralschen Titanomagnetite*. Chem. Zus. der Titanomagnetite der 3 Lagerstätten des Ural u. zwar von Kussinsk, Perowwalik u. Ubrischkinik. Geschätze Mächtigkeit dieser Erzlager. Verhüttung dieser Erze im Schachtofen mit NaCl-Zuschlag. Nach ROSSI geht der Hauptteil des Ti als TiO<sub>2</sub> in die Schlacke, deren Dünflüssigkeit durch einen MgO-Geh. von 9% bedingt wird. Arme Schlacken wurden mit folgender Zus. erhalten: Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 92,6%; SiO<sub>2</sub> 1,56%; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,4% u. TiO<sub>2</sub> 1,68%. Ein weiteres Verf. verarbeitet diese Erze mit Dolomitzuschlag im Schachtofen, das V-haltige Gußeisen wird im Martinofen zu V-Stahl verarbeitet, während die angereicherte Martinschlacke zum Hochofen zurückkommt. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] 1932. 141—43.) NIKLAS.

**G. Guzzoni**, *Die Funktion des Aluminiums bei der Desoxydation des Stahls mit basischer Schlacke*. Vf. vergleicht die desoxydierende Wrkg. von Mn, Si u. Al u. die Menge der erforderlichen Zusätze. Die Vor- u. Nachteile der Desoxydation mit Al werden diskutiert, eine besondere Rolle spielen hierbei die prakt. kaum vermeidbaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einschlüsse. Zusätze über 0,1% sollen vermieden werden. (Alluminio 1. 355—60. Nov./Dez. 1932. Sesto S. Giovanni, Inst. E. BREDA.) R. K. MÜLLER.

**Wesley Lambert**, *Einige Speziallegierungen für Nichteisenmetallschmelzen*. Zuv. XV. 1. 109

sammenstellung der in Legierungshütten hauptsächlich verwendeten Speziallegierungen, wie P-, Mn-, Mn-Cu-, Si-, Al-, Ferro-, Fe-Cr-, Fe-V-, Fe-Zn-, Fe-W-, NiB-, Be-Mg, Na-, Ba- u. Li-Legierungen u. Zulagerung von S u. PbS. (Metal Ind., London 42. 47—50. 13/1. 1933.)

NIKLAS.

**Livio Cambi**, *Die Zink- und Bleimetallurgie*. (Vgl. C. 1932. II. 2519.) Entw. der Welt- u. italien. Produktion. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 13—23.)

R. K. MÜLLER.

**Livio Cambi**, *Das Verfahren und die Anlage zur elektrolytischen Zinkgewinnung in Monteponi*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Fabrik in Monteponi verarbeitet oxyd. Erze, Vf. beschreibt den Arbeitsgang u. die Einrichtungen. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 25—37. 3 Tafeln. Mailand, Univ.)

R. K. MÜLLER.

**Giovanni Rolandi**, *Die Bleischmelzen von San Gavino Monreale (Cagliari)*. Beschreibung. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 39—54. 1 Tafel.)

R. K. MÜLLER.

**Earle E. Schumacher und G. M. Bouton**, *Die Herstellung von Proben für die Mikroskopuntersuchung von Blei und legierten Bleikabelmänneln*. Vff. beschreiben die bei den BELL TELEPHONE LABORATORIES üblichen Verff. Die Flächen werden mittels eines Mikrotoms hergestellt, ein nachfolgendes Polieren wird dabei erspart. Folgende Ätzmethode haben sich bewährt: 3:1 Eg./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Spülen in H<sub>2</sub>O. Bei Pb-Ca nach dem Ätzen erst 5 Sekunden in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH spülen, dann in H<sub>2</sub>O. Für Korngrenzenätzung daran anschließend noch eine Behandlung in 1:1 HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O. Für Pb-Sn ist eine längere Ätzdauer (10—20 Sekunden) erforderlich mit Spülen in Äthylalkohol u. dann in H<sub>2</sub>O. Trocknung erfolgt stets ohne vorheriges Tauchen in A. nur in ölfreier Preßluft. (Metal Ind., London 42. 101—03. 20/1. 1933.)

GOLDBACH.

**B. Garre und F. Vollmert**, *Härtbare Bleilegierungen*. (Vgl. C. 1932. II. 434.) Die Härtesteigerung von Pb durch Zusatz kleinerer Mengen von Ag<sub>3</sub>Sn, AgCd<sub>1</sub> u. Ag<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> wird untersucht. Ein neues Ätzverf. für alle Pb-Legierungen besteht darin, daß die Probe eine Minute lang in eine gesättigte Lsg. von Bleinitrat in 50%ig. Essigsäure gelegt wird, der kurz vor dem Ätzen einige Tropfen 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt werden. Nach Spülen in H<sub>2</sub>O kommt die Probe in eine Lsg. aus 120 ccm konz. HCl, 100 ccm H<sub>2</sub>O u. 90 g CuCl<sub>2</sub> kristallisiert. Nach Spülen in H<sub>2</sub>O wird die auf der Oberfläche haftende Schicht mit ammoniakal. Weinsäure abgetupft. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 77—80. 13/1. 1933. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.)

GOLDBACH.

—, *Über das Arsen in Bleilagermetallen*. Neue Verwendung von As in Bleilagermetallen. Gefügebau von Sn-Cu-Sb-Pb-Lagermetallen mit 1% u. 2% As. Brinellhärte von Lagermetallen mit wechselnden Sn-, Pb-, As- u. Sn-, Pb- u. Sb-Geh. Vergleichende Unters. der Brinellhärte, 2% Druckgrenze, Schlagfestigkeit von a) Legierung mit 11% Sb, 9% Sn u. As-Geh. mit Abstufungen von 0,2—2% As; Rest Pb. b) Legierung mit 15% Sb, 5% Sn u. As-Geh. von 0,2—2%, Rest Pb. Ausdehnung der vergleichenden Festigkeitsunters. über den Einfluß von As auf verschiedenartige Bleilagermetalle mit wechselndem Sb- u. Sn-Geh. u. mit Zusätzen von Ni u. Cu. Auch hier treten dieselben Effekte wie bei den reinen ternären Pb-Legierungen auf. (Z. Metallkunde 24. 306—08. Dez. 1932.)

NIKLAS.

**J. Veszelka**, *Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse weiterlegierter Bronzen*. I. *Studien über das Cu-Ni-Sn-System*. Das Zustandsschaubild der Cu-Ni-Sn-Legierungen wird bis 15% Ni u. 30% Sn untersucht. Alle Erstarrungs- u. Umwandlungs-rk. der binären Bronzen treten nur bis etwa 4% Ni auf. Die Peritektikale  $\alpha + L \rightarrow \beta$  geht bei 7% Ni ungefähr in eine Fläche über, die das Ende der Erstarrungsvorgänge anzeigt u. keiner eigentlichen Rk. entspricht. Die Kristallisation der  $\beta$ -Art findet in einem mit steigendem Ni-Geh. enger werdenden Konzentrationsbereich statt u. hört von 5% Ni ab völlig auf. Die  $\gamma$ -Kristallart bildet sich auf einer gewölbten Fläche. Die bei 7% Ni u. höher kristallisierenden Phasen,  $\alpha$  u.  $\gamma$ , bilden eutekt. Gemenge. — Ni erhöht die Umwandlungstemp. von  $\beta$ ; bei 4% Ni zerfällt  $\beta$  sofort nach Beendigung der Erstarrung; bei 7% Ni bildet sich  $\beta$  gar nicht mehr. Die  $\gamma$ -Kristallart bleibt bis Raumtemp. herab unzersetzt; nur bei niedrigem Ni- oder hohem Sn-Geh. zerfällt sie zu ( $\alpha + \delta$ ). Nach Überschreitung der Sättigungsgrenze des homogenen  $\alpha$ -Mischkristalls tritt in den meisten Legierungen die  $\gamma$ -Art bzw. die Verb. Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> auf. Diese Sättigungsgrenze fällt mit sinkender Temp. stark gegen die Cu-Ni-Seite ab, einige der Ni-Bronzen sind also durch Warmbehandlung veredelbar. — II. *Studien über das Gleichgewichtsdiagramm der Bleizinnbronzen*. Die Erstarrungs- u. Umwandlungstemp. der Bronzen werden vom Pb wenig beeinflusst; bei der Kristallisation der ternären Legierungen

treten neben den Rkk. der Krystallisation der reinen Zinnbronzen die Bldg. einer Pb-reichen Schmelze u. eine Vierphasenrk. auf, die in einem größeren Konz.-Gebiet bei konstant 772° vollzogen wird. — Die Sättigungsgrenzen der homogenen Bronzekrystallarten werden durch Pb derart verschoben, daß die Projektionen der Zustandspunkte sich auf Graden fortbewegen, die den entsprechenden Punkt mit der Pb-Ecke verbinden. — Im quasibinären Schnitt Cu<sub>3</sub>Sn-Pb beginnt die Mischungslücke bei 2% Pb. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-Forstwes., Sopron, Ungarn 4. 162—203. 1932.)

GOLDBACH.

—, *Spezialmessinge*. Alphabet. Liste der Spezialmessinge mit einem Mindest-Zn-Geh. von 10% unter Angabe der Zus. in %. (Metallbörse 23. 49—50. 81—82. 113—14. 28/1. 1933.)

R. K. MÜLLER.

**Nicola Parravano**, *Die Industrie des Aluminiums*. Überblick über den Stand der italien. Al- u. Leichtmetallfabrikation. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 1—11. Rom.)

R. K. MÜLLER.

**J. Györki**, *Die Dehydratisation der Bauxite und Bauxitminerale*. (Vgl. C. 1932. II. 3214.) Die für die Al-Gewinnung notwendige Vorbehandlung der Bauxite, die in erster Linie in einer Konzentrierung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. in einer Trennung des mitvorhandenen Fe-Erzes besteht, bietet Schwierigkeiten, zu deren Überwindung die Kenntnis des chem. u. mineralog. Aufbaus der Bauxite erforderlich ist. Da die typ. Bauxitminerale Hydrate sind, wurden Dehydratisationsverss. unternommen. Für die einzelnen Mineralien ergaben sich dabei charakterist. Kurven. Da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trihydrat (Hydrargillit) u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Monohydrat (Diaspor) räumlich völlig isolierte Dehydratisationskurven haben, müssen die OH-Bindungen bei beiden Mineralien verschieden sein. Beim Kaolinmolekül ergibt sich entgegen der bisherigen Auffassung, daß die beiden OH-OH-Gruppen an Al u. Si gebunden sind. SiO<sub>2</sub> ist größtenteils gebunden als Silicat zugegen, frei als Quarz nur in äußerst geringen Mengen. Hydratisiertes SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O wurde bis zu 1,58% festgestellt. — Aus den Dehydratisationskurven der Bauxite lassen sich die enthaltenen Mineralien leicht identifizieren. Als hauptsächliches Mineral erwies sich Diaspor. Die gebundene Kieselsäure ist als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 SiO<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O zugegen. Der Quotient H<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt aber gegenüber den theoret. Werten einen höheren Wassergeh. der von absorbiertem H<sub>2</sub>O (Gelwasser) stammt. Die Formel des Hydrosilicates wäre demnach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 SiO<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O·x H<sub>2</sub>O. Die Ggw. von absorbiertem H<sub>2</sub>O u. der bei der Entwässerung sich zeigende Diasportypus weisen darauf hin, daß die untersuchten Gänge Bauxite das Ergebnis der in der Natur einst abgelaufenen chem. Lösungsvorgänge sind. (Aluminium 14. Nr. 20. 3—5. Nr. 21. 3—6. Nr. 22. 5. Nr. 23. 4—5. Nr. 24. 3—5. 15. Nr. 1. 1—4. 15/1. 1933.)

GOLDBACH.

**W. Saran**, *Statische und dynamische Eigenschaften der Leichtmetallsandgüßlegierungen*. (Alluminio 1. 368—76. Nov./Dez. 1932. Darmstadt. — C. 1932. II. 3779.)

R. K. MÜLLER.

**S. I. Goubkin**, *Die Mechanik plastischer Deformationen; das Fließen von Duraluminium durch Düsen*. Die mechan. Eigg. von Duraluminium werden nach mehreren Methoden untersucht. Das Material enthält 3,98% Cu, 0,4% Fe, 0,19% Si, 0,57% Mg, 0,37% Mn. Das Metall wird durch Erhitzen auf konstante Temp. während 2 Stdn. vorbehandelt. Nach 24 Stdn. wird die Brinellhärte gemessen. Die Härte als Funktion der Vorbehandlungstemp. zeigt bei 300° ein Minimum. Für die weiteren Verss. wird das zu untersuchende Material bei 350° vorbehandelt. In einer größeren Verss.-Reihe wird der Fließdruck gemessen. In der verwendeten Apparatur (nach KURNAKOW u. SEMENTSCHUSHNY) wird das Material durch kon. Düsen gepreßt. Die Bewegung des Metalls wird durch eine Presse verursacht; gemessen wird der bei allmählichem Anziehen der Presse auf dem Metall lastende Druck. Der Verss. zeigt einen mit der Zeit ansteigenden Druck, der nach Erreichen eines bestimmten „Fließdruckes“ konstant bleibt; vor Erreichung dieses Druckes wird bisweilen ein Druckmaximum überschritten. Bei den Verss. werden Düsen von 7,5, 7, 6 u. 5 mm Weite verwendet. Die Messungen werden teils ohne, teils mit Schmiering (Ölgraphit) durchgeführt. Ferner wird die Geschwindigkeit der Drucksteigerung variiert sowie die Temp. (20—500°). Die Temp.-Abhängigkeit des Fließdruckes stellt sich annähernd als glatte Kurve dar. — Die metallograph. Unters. der Krystallstruktur der Metallproben zeigt, daß die beschriebene mechan. Beanspruchung etwa dieselbe Deformation der Krystallite hervorruft wie andere mechan. Bearbeitungen. Es wird weiterhin gezeigt, daß man aus bekannten Ansätzen für die mechan. Eigg. plast. Körper aus den Verss. einen Koeff. der inneren u. der äußeren Reibung errechnen kann, der voraussichtlich für die Technik

des Drahtziehens Bedeutung hat. In besonderen Messungen wird die elast. Dehnung der Düsen unter dem Einfluß der Druckspannungen festgestellt. Bei denselben Temp., bei welchen die Fließvers. gemacht wurden, wird die Brinellhärte des Materials gemessen. Für den Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit auf den Druck wird ein einfacher Ansatz vorgeschlagen. Seine experimentelle Prüfung erfolgt durch Umrechnung eines Fließvers. auf andere Deformationsgeschwindigkeiten u. Vergleich mit den bei diesen Deformationsgeschwindigkeiten ausgeführten Messungen sowie durch Vergleich von Fließ- mit Entlastungsvers. (J. Rheology 3. 501—58. Okt. 1932. Moskau, Forsch.-Inst. f. techn. Mechanik u. Metallbearbeitung.) EISENSCHITZ.

**M. Bosshard**, *Untersuchungen über die aluminiumreichen binären Al-Mn-Legierungen.* (Vgl. C. 1931. II. 3257.) Vf. untersucht Festigkeitseigg., elektr. Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit, elektrochem. Potential u. Struktur der Al-Mn-Legierungen mit 0,5—3,5% Mn. Die Zugfestigkeit nimmt mit steigendem Mn-Geh. bis zu 1,4% stark zu, bei weiterer Erhöhung des Mn-Geh. nur wenig. Die Bruchfestigkeit hängt sehr von der Wärmevorbehandlung ab. Von 1,4% Mn an nimmt auch die elektr. Leitfähigkeit weniger ab. Die Korrosionsbeständigkeit (gegenüber HCl, MYLIUS-Zahl) nimmt bei Legierungen mit 0,5—1% Mn mit steigender Vorbehandlungstemp. stark ab, bei Erhöhung des Mn-Geh. tritt sprunghaft Verbesserung ein, jedoch bleiben die Werte stets unter denen des reinen Al. Auch das elektrochem. Potential zeigt die Abhängigkeit vom Mn-Geh. mit dem Knickpunkt bei 1,4% u. von der therm. Behandlung. Als günstigster Mn-Geh. ergibt sich ein solcher von 1,2—1,5%, wie er in *Aluman* vorliegt. (Alluminio 1. 361—67. 2 Tafeln. Nov./Dez. 1932. Neuhausen, Al.-Ind. A.-G., Forsch.-Lab.) R. K. MÜLLER.

**J. B. Ostermeier**, *Ein neues Meßgerät zur Aufsuchung von Edelmetallseifen und erodierten Erzgängen.* Magnet. Messungen auf Erzgänge in einem Flußbett Nordkolumbiens mit einer Stecksonde u. einem empfindlichen Drehspulgalvanometer. Die Sande des Flusses enthielten Gold u. Platinseifen, die erführenden Gerölle vorzugsweise Magnetkies. (Metall u. Erz 30. 21—24. Jan. 1933.) NIKLAS.

**H. Moser, E. Raub und E. Vincke**, *Über das System Gold-Mangan.* Die Schmelzen mit 0—40% Mn erstarren unter  $\gamma$ -Mischkrystallbildg. Das Minimum der Schmelzkurve liegt bei 977° u. 12% Mn, das Maximum bei 1237° u. 21,8% Mn. In den Legierungen von 40 bis 75% Mn tritt ein Eutektikum auf, die eutekt. Konz. liegt bei 44% Mn. Die Temp. der Eutektikalen beträgt 1073°. Aus dem horizontalen Verlauf der Liquiduskurve u. aus den Schlibbildern wird auf eine Mischungslücke im fl. Zustand geschlossen, die von 50 bis 55% Mn reicht. Die beiden Schmelzen trennen sich jedoch nicht zu Schichten, sondern bilden eine feine Emulsion. — Im festen Zustand wurden drei verschiedene Umwandlungen beobachtet, von denen die erste mit 80—100% Mn bei 800° liegende offenbar durch Verunreinigungen veranlaßt war. Die zweite mit starker Volumenzunahme verbundene Umbildg. hängt mit der  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Mn zusammen. Die bei hohen Temp. beständigen  $\beta$ -Mn-Mischkrystalle erleiden bei der Umwandlung einen eutektoiden Zerfall in  $\alpha$ -Mn u.  $\gamma$ -Krystalle. Das Eutektoid tritt in feinlamellarer oder feinkörniger Struktur auf, seine Zus. liegt bei 17% Au u. 83% Mn u. seine Temp. bei 570°. Die dritte Umwandlung im Bereich der  $\gamma$ -Au-Mn-Mischkrystalle erstreckt sich über einen größeren Temp.-Bereich, das Umwandlungsintervall weist bei 10—12% Mn ein Maximum auf. Der Übergang der  $\gamma$ - in die  $\delta$ -Mischkrystalle ist bei Legierungen mit 5 u. 10% Mn mit starker Härtesteigerung verbunden, die Härte von 15% Au-Mn zeigt jedoch keine Zunahme mehr. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 67—76. 13/1. 1933. Schwäbisch-Gmünd, Forsch.-Inst. f. Edelmetalle.) GOLDBACH.

**N. S. Kurnakow und W. A. Nemilow**, *Über Legierungen des Platins mit Kupfer.* Systemat. Prüfung der Legierungen aus Pt u. Cu wird mittels der therm. Analyse, Brinellhärteprobe, Mikrostrukturunters. u. Messung des elektr. Widerstandes u. des Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes angestellt. Bei Temp. über 800° bilden diese Legierungen eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. Beim Abkühlen findet bei etwa 800° u. im Bereich von 50 At.-% Pt ein Zerfall der festen Lsg. unter Ausscheidung von PtCu statt. Bei ungefähr 500° u. im Bereich von 20—25 At.-% Pt tritt eine Umwandlung der festen Lsg. auf, die zwar durch die therm. Analyse u. durch die Mikrounters. nicht wahrnehmbar ist, aber durch alle anderen Prüfmethode bestätigt wurde. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 1—12. 13/1. 1933. Leningrad, Platininst. der Akad. d. Wiss. u. Chem. Labor. d. Berginst.) GOLDBACH.

**N. S. Kurnakow und W. A. Nemilow** *Über Legierungen des Platins mit Nickel.* Die therm. Analyse, Härteprüfung nach Brinell, Unters. der Mikrostruktur (Ätzung

mit verd. Königswasser), u. Messung des elektr. Widerstandes u. des Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes zeigten, daß die Legierungen des Pt mit Ni eine Reihe fester Lsgg. bilden. Der Knick in der Härtegradkurve bei 20 At.-% Pt läßt auf die Ggw. von zwei festen Lsgg. in der Reihe der ausgeglühten Legierungen schließen, eine unterhalb u. eine oberhalb 20 At.-% Pt. Die Mikrostruktur der ausgeglühten Legierungen stellt homogene feste Lsgg. dar u. nur bei etwa 20 At.-% Pt wird auf den großen Kristallen eine feine Netzstruktur beobachtet. Das Umkristallisieren im festen Zustand bei 20 At.-% Pt wird durch die Umwandlung des Ni von der unmagnet. in die magnet. Modifikation erklärt. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 13—20. 13/1. 1933. Leningrad, Platininst. d. Akad. d. Wiss. u. Chem. Labor. d. Berginst.) GOLDBACH.

**W. Graulich**, *Elektrometallurgische Vorraffination von Edelmetallegerungen*. Die elektrolyt. Aufbereitung von Edelmetallabfällen setzt ziemlich hochwertiges Scheidegut voraus, das nur durch Anwendung von elektrolyt. Vorseideverff. erhalten werden kann. Zwei solcher Verff. werden beschrieben: das von CARL für Edelmetallabfälle u. das von SIEMENS & HALSKE für Doubléabfälle. Das erste arbeitet mit einem Elektrolyten aus Alkaliperchloraten, der mit Druckluft gerührt wird. Das Scheidegut wird anod. bis auf seinen Geh. an Au u. Pt gel., die als Anode zurückbleiben. Der zu Boden sinkende Kathodenschlamm besteht aus metall. Ag, dem etwas Cu beigemischt ist. Die Doubléaffinationsbäder sind eine Abart von Cu-Scheidebädern. Sie werden mit salzsauren Elektrolyten betrieben. Die Edelmetalle sammeln sich als Anodenschlamm, das Ag als AgCl. Stromstärke u. Stromdichte, Energieverbrauch u. Temp.-Anstieg der Bäder werden an Beispielen berechnet. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **36**. 48—50. 28/1. 1933.) GOLDBACH.

**H. Schallbroch**, *Untersuchungen über das Senken und Reiben von Eisen-, Kupfer- und Aluminiumlegierungen*. Unters. von Axialdruck u. Drehmoment u. ihr Änderungsverlauf bei verschiedenen Schnittbedingungen wie: Durchmesser, Spantiefe, Vorschub, Kühlmittel u. Werkzeugform, Art u. Größenordnung der Änderung der beim Reiben stets vorhandenen Lochüberweite durch verschiedene Schnittbedingungen. Die Nachprüfung erstreckt sich auf folgende, im Maschinenbau häufig angewendete Werkstoffe: Gußeisensorten Ge 7 u. Ge 22, Kohlenstoffstähle St. 37,11 u. 60,11, Co-Ni-Stähle VCN 5 u. VCN 35, Gußmessing GMS 63 nach Din 1709, Rotguß Rg 5 nach Din 1705, Reinaluminium 99,8%, Silumin VLM 31, Lautal, VLW 14. (Z. Metallkunde **24**. 308 bis 309. Dez. 1932.) NIKLAS.

**Jack H. Scaff** und **Earle E. Schumacher**, *Einige theoretische und praktische Erörterungen über Gase in Metallen*. Literaturbericht u. Diskussion über den Einfluß der Gase auf die physikal. Eigg. von Metallen u. über die Wrkg. von Druck u. Temp. auf die Löslichkeit der Gase in Metallen. Für die Best. von Gasen in Metallen werden theoret. Grundlagen u. Einzelheiten der Apparatur mitgeteilt, ebenso über das Vakuum-schmelzen. (Metals and Alloys **4**. 7—12. Jan. 1933. Bell Telephone Lab.) GOLDBACH.

**Albert Sauveur** und **John L. Burns**, *Ein Verfahren zur Untersuchung der Verfestigung und Alterung nach Kaltverformungen*. Die Kaltverformung wird durch den Brinellkugeldruck erzeugt. Die entstandene Verfestigung wird am Grunde des Eindrucks mit dem ROCKWELL-Härteprüfer festgestellt. (Metals and Alloys **4**. 6. Jan. 1933. Harvard Univ. Amerika.) GOLDBACH.

**C. W. Borgmann**, *Die Prüfung von metallischen Deckschichten*. Eine bessere Kenntnis der metall. Deckschichten läßt sich nur mit Prüfverff. erreichen, die die mitwirkenden Faktoren einzeln zu ermitteln u. zu bewerten gestatten. Bisherige Verff. erproben die Schutzschicht nur als Ganzes ohne Berücksichtigung der Zusammenhänge, die zwischen der Bewahrung der Schicht u. dem Grundmetall, dem Aufbau der Schicht u. der Wechselwrkg zwischen Schicht u. Grundmetall bestehen. Diese Zusammenhänge werden geschildert, ebenso bereits bestehende gute Prüfmethoden. (Metal Ind., London **42**. 107—09. 20/1. 1933.) GOLDBACH.

**Henry R. Power**, *Die Adhäsion zwischen Leim und Schleifmitteln aus geschmolzener Tonerde*. Durch Verschmutzung (Schmieröl!) wird die Adhäsion vermindert (Nachweis mit der Capillaritäts- u. der Briкетprobe, vgl. C. 1931. II. 1052). Diese Verminderung ist geringer bei den Spezialtonerschleifpulvern mit zäher Oberfläche. (Metal Clean. Finish. **4**. 611—12. Nov. 1932. Niagara Falls, CARBORUNDUM Co.) KUTZELNIGG.

—, *Das Bullard-Dunn-Verfahren*. Nach dem BULLARD-DUNN-Verf. werden Eisen u. Stahl dadurch gereinigt, daß zwischen Metall u. Deckschichten elektrolyt. Wasserstoff entwickelt wird, durch dessen Wrkg. die Verunreinigungen mechan. abgesprengt werden. Das freigelegte Grundmetall wird durch Niederschlagung einer

dünnen Pb- oder Sn-Schichte vor weiterer Einw. der Beize geschützt. Die hohe Überspannung des H an diesen Metallen hat eine Konz. der Stromlinien auf jeno Stellen zur Folge, die noch nicht metall. rein sind. — Weitere Vorteile des Verf. werden zusammengestellt. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 27—28. 15/1. 1933.) KUTZ.

**W. Fischer**, *Beseitigung der Beizdünste*. 2 Verf. werden besprochen. 1. Steinzeugluftbeweger (TON- u. STEINZEUGWERKE Friedrichsfeld u. Berlin-Charlottenburg). 2. Das System BRESCIUS (E. SIMMERMACHER, Neu-Isenburg): die spezif. schweren Gase werden durch Einspritzen von W. (Zentrifugaldüsen) abgesaugt u. gelangen tangential in den anschließenden Absorptionsturm, in dem sie spiralg. hochsteigen. Die säuregesätt. W-Nebel schlagen sich an den Wänden größtenteils nieder. Im oberen Teil des Turmes wird neuerlich W. eingespritzt. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 28—29. 15/1. 1933. Neu-Isenburg.) KUTZELNIGG.

**E. A. Ollard**, *Die Praxis des Plattierens. Theoretische Betrachtungen*. (Metal Ind., London 40. 645—47. 41. 61—62. 157—59. 205—06. 1932.) KUTZELNIGG.

**G. Gollnow**, *Eine einfache Bestimmungsmethode des Reaktionsgrades (Säuregrades) in galvanischen Bädern*. Beschreibung der Tüpfelapparatur zur colorimetr. pH-Best. nach TÖDT. Die Farbtöne werden mit denjenigen einer gedruckten Farbtafel verglichen. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 9—10. 1/1. 1933.) KUTZELNIGG.

**W. Birett**, *Untersuchungen über die Härte galvanisch abgeschiedenen Chroms*. Vf. nimmt an einem größeren Vers.-Material, das durch systemat. Abänderung der Arbeitsbedingungen gewonnen wurde, Härteprüfungen vor (Ritzhärteprüfer der Firma GÖCKEL, Berlin). Die Schwankungen der gemessenen Härte sind so groß, daß die Frage nach der Abhängigkeit der Härte von der Ansäuerung u. von der CrO<sub>3</sub>-Konz. nicht geklärt werden kann. Dagegen ergibt sich, daß die Härte mit zunehmender Temp. sinkt u. mit steigender Stromdichte erhöht wird. Das Grundmetall, sowie Fremdstoffe im Bade scheinen keinen Einfluß auf die Härte auszuüben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38. 793—99. Okt. 1932.) KUTZELNIGG.

**R. J. Piersol**, *Die Verwendung von Leim bei der Vorbereitung zu verchromender Oberflächen*. Richtige Anwendungsweise des Leimes bei der Herst. von Polierscheiben. — Güteanforderungen. — Notwendigkeit einer Kontrolle der Luftfeuchtigkeit. (Metal Clean. Finish. 4. 593—96. Nov. 1932.) KUTZELNIGG.

—, *Fragen der modernen Vernicklung*. Korrosionsprüfung u. Mindestsichtdicke, Rolle des Säuregrades, Anodenmaterial u. a. werden besprochen. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 29—31. 15/1. 1933.) KUTZELNIGG.

**Edward J. Daniels**, *Einige Reaktionen, die beim Feuerverzinken ablaufen*. Unters. über die Herkunft der Fe-Salze im Flußmittel. Es wird gezeigt, daß diese Salze zur Bldg. von Hartzink führen. Eine Theorie über die Wrkg. des Flußmittels wird entwickelt. Stahl läßt sich mit Cd u. Pb durch Eintauchen in das geschmolzene Metall überziehen, weil Fe mit diesen Metallen Verb. bildet (FeCd, u. FePb<sub>2</sub>). Diese sind magnet., haben hohe F.F. u. sind leichter als Cd bzw. Pb. Die Einw. von geschmolzenem Zinn auf eine 8%ig. Aluminiumbronze besteht in der Bldg. einer festen Lsg. von Sn u. Al in Cu<sub>3</sub>Sn. (Metal Ind., London 41. 447—50. J. Inst. Metals 49. 169—85. 1932.) TRÖMEL.

**T. S. Fuller, P. F. Mumma und H. F. Moore**, *Korrosionsermüdung von Metallen*. Krit. Zusammenstellung der wichtigsten engl. u. amerikanischen Veröffentlichungen. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 32. Part I. 139—42. 1932.) GOLDBACH.

**H. J. Gough und D. G. Sopwith**, *Die Bedeutung von Witterungseinflüssen für die Ermüdung der Metalle*. (Vgl. C. 1933. I. 670.) An verschiedenen Eisenmetallen (Kohlenstoffstahl, Cr- u. Cr-Ni-Stahl), Leichtmetallen (Duralumin u. Mg-Legierungen) u. Cu-Legierungen (Messing u. Cu-Ni) wurden Wechselfestigkeit u. Dauerstandfestigkeit im Vakuum, ungeschützt in freier Luft u. mit Lanolin behandelt in freier Luft geprüft. Im Vakuum ist die Ermüdungsfestigkeit höher als in freier Luft, der Grad der Verbesserung ist bei den verschiedenen Werkstoffen sehr unterschiedlich; die größte Verbesserung von 26% gegenüber den Werten in freier Luft wurde mit 70:30 Messing erhalten. Daraus geht der bedeutende Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf die Ermüdungsfestigkeit eindeutig hervor. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, wird vorgeschlagen, n. Ermüdungsverss. stets im Vakuum auszuführen. — Die Lanolin-Schutzschicht hatte auf das Ergebnis der Verss. keinen merkbaren Einfluß. (J. Inst. Metals 49. 93—112. Disk. 112—22. 1932.) GOLDBACH.

**Wilhelm Witter**, *Über eine eigentümliche Oxydationserscheinung an einer Kirchenglocke*. Beschreibung der an der Innenseite der Glocke auftretenden Oxydation. Als

Ursache wird der ziemlich hohe SO<sub>2</sub>-Geh. der Luft angesehen, der sich wegen des verhältnismäßig hohen Fe-Geh. (ca. 2%) der Glockenbronze schädlich bemerkbar macht. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 21—22. 13/1. 1933. Halle a. S.) TRÖM.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **Joseph M. F. Leaper**, Buffalo, New York, *Schaumschwimmverfahren*. Die Flotierung erfolgt in Ggw. eines Thioformaldehyds in Verb. mit den üblichen Schäumern, wie Kiefernöl. (A. P. 1 878 154 vom 16/1. 1928, ausg. 20/9. 1932.) GEISZLER.

**Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Byron Angus Stimmel**, **Kenneth Duncan McBean** und **Graham Cruickshank**, Canada, *Schweberöstverfahren* für eisenhaltige Zinkerze u. a. schwefelhaltige Ausgangsstoffe. Die fein verteilten Erze werden mit der zur Abrüstung notwendigen Luft in den oberen Teil einer Röstkammer von großem Durchmesser u. großer Höhe eingetragen. Das Röstgut wird getrennt von den Röstgasen am unteren Teil des Ofens abgezogen. Man verwendet zweckmäßig einen Wedgeofen, dessen mittlere Etage zusammen mit den Rührarmen herausgenommen sind. Die oberste Etage wird zur Vorwärmung u. Verteilung der Erze, die unterste zur Sammlung u. Abführung des Röstgutes verwendet. (A. P. 1 884 348 vom 10/2. 1930, ausg. 25/10. 1932.) GEI.

**J. Vercurysse**, Brüssel, *Reinigen von Hüttenabwässern* mittels akt. Koks. Die Aktivierung des Kokes, der für saure Abwässer bestimmt ist, wird erreicht durch Eintauchen desselben in Kalkmilch, ferner durch darauffolgendes Erhitzen auf 220° u. durch rasches Abkühlen in einer Sodalsg. Für die Verwendung bei Abwässern, die mit organ. Stoffen verunreinigt sind, wird die Aktivierung mit sodaalkal. Permanganatlg. durchgeführt. (Belg. P. 366 783 vom 8/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930.) M. F. M.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rh., und **Franz Duftschmid**, Heidelberg), *Herstellung reiner Metalle aus Metallpulvern, die mit Sauerstoff flüchtige Verbindungen bildende Verunreinigungen enthalten*, 1. dad. gek., daß man das zu reinigende Metallpulver zunächst bei einer solchen Temp. einer gleichmäßigen oxydierenden Behandlung unterwirft, daß noch keine wesentlichen Mengen der Verunreinigungen verflüchtigt werden, u. dann aus dem erhaltenen Prod. bei einer höheren Temp. die Verunreinigungen durch Erhitzen verflüchtigt, gegebenenfalls bis zur Verfestigung des Metallpulvers zu Metallstücken durch Sinterung, worauf man event. überschüssigen, an die Metalle gebundenen O<sub>2</sub> durch Red. entfernt. (D. R. P. 567 920 Kl. 12n vom 28/8. 1928, ausg. 11/1. 1933.) DREWS.

**Freund-Stahl-Akt.-Ges.**, Berlin, *Konstruktionsstahl*, enthaltend 0,05—0,2% C, 0,4—2% Si, bis 0,8% Mn, hergestellt im Siemens-Martinofen. Die Bruchfestigkeit beträgt 45—55 kg/qmm. (Vgl. Schwz. P. 118 263; C. 1927. I. 3136.) (Belg. P. 367 113 vom 21/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930. F. Prior. 20/11. 1925.) M. F. MÜLLER.

**Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Magnetische Stahlbleche mit hohem Siliciumgehalt*. Herst. von Blechen mit 5 bis 7% Si: der Stahl wird in üblicher Weise in Formen gegossen, doch wird das gegossene Metall nicht bis auf Raumtemp. vorzugsweise nicht bis unter 600° abgekühlt; sobald der Block erstarrt ist, wird er in etwa 4—6 Stdn. auf eine gleichmäßige Temp. von 1200 bis 1300° gebracht u. zu Platinen verwalzt; diese werden 3—4 Stdn. auf 1000—1100° erhitzt u. dann zu Blechen ausgewalzt. Beim Zwischenglühen der Bleche soll die Ofentemp. nicht unter 925° betragen, da sonst die Bleche zu viel Spannungen erhalten. Der letzte Stich wird bei tieferer Temp., vorzugsweise 700—760°, durchgeführt u. zwar mit einer Dickenabnahme von unter 10%, vorzugsweise 5—8%. Derart hergestellte Bleche besitzen geringen elektr. Widerstand u. niedrige Wattverluste. (F. P. 734 829 vom 7/4. 1932, ausg. 28/10. 1932. A. Prior. 7/4. 1931.) HABEL.

**Reinhold Straumann**, Schweiz, *Feder aus Eisen-Nickellegierung* mit härtendem Be-Zusatz, insbesondere für thermokompensierte Schwingsysteme, z. B. Spiralfedern für Uhren, dad. gek., daß bei 25—40% Ni u. 0,1—3% Be die übrigen Legierungszusätze, wie W, Mo, Cr in Mengen bis zu 30%, zu den Hauptlegierungskomponenten mengenmäßig derart abgestimmt sind, daß nicht nur die Härtesteigerung der Feder anlässlich des bei erhöhter Temp. erfolgenden Fixierens ihrer Form stattfindet, sondern auch der thermoclast. Koeff. der Legierung auf den für kompensierende Uhrenspiralfedern nötigen Wert eingestellt wird. Die Größe u. der lineare Verlauf des thermoclast. Koeff. wird einerseits durch den Geh. an Ni u. andererseits durch den Geh. an Be sowie an W, Mo usw. stark beeinflusst, so daß er beliebig auf O, positiv oder negativ (zwischen

+50° u. -50°) eingestellt werden kann; z. B. besitzt eine Legierung mit 30% Ni, 0,1—0,5% Be, 8% W, Rest Fe einen positiven, eine Legierung mit 27% Ni, 1% Be, 8% W, Rest Fe einen negativen thermoeleast. Koeff. (F. P. 735 009 vom 11/4. 1932, ausg. 2/11. 1932. D. Prior. 18/4. 1931 u. E. P. 383 174 vom 12/4. 1932, ausg. 1/12. 1932. D. Prior. 18/4. 1931.) HABBEL.

**Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A. G.**, Gleiwitz (Erfinder: **Karl Gabiersch** und **Erich Widawski**), *Verfahren zur Wärmebehandlung von gegossenen Werkzeugen*, die eine geringe Abnutzung u. einen hohen Widerstand gegen stoßartige Beanspruchung besitzen müssen, besonders auch von Werkzeugen zum Formen von h. Walzgut, aus einer Eisenlegierung mit 1,0—2,5% C, 12—20% Cr, 0,5—5,0% W u. gegebenenfalls bis 2% Ni u. 3% Co, dad. gek., daß das gegossene Werkzeug einer gegebenenfalls wiederholten Glühung bei 700—950° je nach der Höhe des C-Geh. mit nachfolgender gewöhnlicher Luftabkühlung unterworfen wird. — Die wiederholte Glühung (pendelnd zwischen den angegebenen Temp. u. etwa 300°) wirkt dem Verschleiß bei Arbeitstemp. von 100—500° entgegen. (D. R. P. 564 794 Kl. 18c vom 23/1. 1930, ausg. 23/11. 1932.) HABBEL.

**Niels C. Christensen**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Aufarbeitung von sulfidischen Zinkerzen* mit Geh. an Pb u. Ag. Zn, Pb u. Ag werden zunächst durch Behandlung der Erze mit einer h. konz. HCl enthaltenden Lsg. von CaCl<sub>2</sub> gel. Aus der Lsg. wird das Ag mit Pb auszementiert. Dann wird der Hauptteil des Pb durch Abkühlen der Lauge als PbCl<sub>2</sub> abgeschieden, während der Rest als Sulfid gefällt wird. Die Ausfällung des Zn erfolgt mit H<sub>2</sub>S, nachdem die freie Säure mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgestumpft wurde. Ein Teil der metallfreien Lauge wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. zur Lsg. frischen Erzes verwendet. (A. P. 1 886 162 vom 2/11. 1925, ausg. 1/11. 1932.) GEISZLER.

**Owen W. Ellis**, Toronto, Canada, *Lagermetallegerierung*, bestehend aus 65—85% Pb, 7—10% Ti, Rest Sb. Die Legierung kann außerdem noch Sn in Mengen von 5—10% bei einem Geh. an Pb von 70—80%, an Ti von 7—10% u. an Sb von 5—10% enthalten. Außerdem können Alkali- oder Erdalkalimetalle in Mengen von 0,25—1,0% in der Legierung vorhanden sein. Der Werkstoff weist gute Festigkeits- u. Gleiteigg. auf. Außerdem ist er wegen des geringen Geh. an Sn mit wenig Kosten herzustellen. (A. P. 1 878 686 vom 30/8. 1929, ausg. 20/9. 1932.) GEISZLER.

**N. V. Careco Handelsmaatschappij**, Holland, *Herstellung von Kupfer-Siliciumlegierungen*. Zur Erzielung gleichmäßiger Ergebnisse, besonders in bezug auf die Korrosionseigg. der Legierungen, wird den geschmolzenen Werkstoffen eine geringe Menge S (höchstens 1%) zugesetzt. Die Bldg. von Oxidhäutchen auf den abgeschiedenen Si-Krystallen, durch die eine Korrosion der Legierung herbeigeführt wird, soll vermieden werden. (F. P. 732 637 vom 4/3. 1932, ausg. 23/9. 1932. D. Prior. 5/3. 1931.) GEISZ.

**Herman von Forster**, Niederursel b. Frankfurt a. M., und **Samuel de Lange**, Hilversum, *Metallischer Schutzbelag für Decken, Wände oder dgl.*, bestehend aus Metall, insbesondere Kupfer, oder Legierungen, in Form von derart dünnen Blättchen, daß diese durch Klebmittel befestigt werden können, die aber dabei doch noch so widerstandsfähig sind, daß Fl. oder Gase nicht durchdringen. Evtl. wird das Metall noch mit einem wasserfesten Asphaltüberzug versehen. (Can. P. 296 258 vom 25/8. 1928, ausg. 7/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Government of the United States**, übert. von: **Peter Hidnert**, New York, *Chromlegierung* mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeff., bestehend aus etwa 98,5% Cr, 0,75% Fe, 0,25% Si u. 0,1% C sowie Beimengungen von Mn, N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> in einer Gesamthöhe von etwa 0,4%. Eine Legierung der angegebenen Zus. besitzt einen linearen Wärmeausdehnungskoeff. von unter 1·10<sup>-6</sup> pro Wärmegrad bei einer Temp. zwischen -15 u. +30°. (A. P. 1 880 200 vom 30/4. 1928, ausg. 4/10. 1932.) GEISZLER.

**Ernest Klepetko**, **E. M. Wanamaker** und **J. Ray Coulter**, Polen, *Hochreines Cadmium*. Das Cd-haltige Material wird nach Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisalzen einer einmaligen Dest. unterworfen. Man setzt auf 6 kg Cd-Geh. 1 kg Soda zu bzw. 2 kg Kalk, brikettiert u. destilliert mit oder ohne Zusatz von Kohle. Man erhält ein Prod. mit 99,95% Cd, bis 0,0005% Zn u. bis 0,03% Pb. (Poln. P. 14 751 vom 21/6. 1930, ausg. 10/12. 1931.) SCHÖNFELD.

**Dow Chemical Co.**, Midland, Michigan, übert. von: **John A. Gann** und **Fred L. Reynolds**, Midland, *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 0,5—12,0% Cd, 0,5—12,0% Sn, Rest Mg. Die Legierung weist gute Festigkeitseigg. bei hohem Widerstand gegen chem. Einflüsse auf. Sie läßt sich außerdem gut gießen, walzen u. pressen. Gemäß A. P. 1 886 251 werden Legierungen folgender Zus. empfohlen: 0,1—3,0% Mn, 1,5 bis



16,0% Zn, Rest Mg. Sie sollen gleichfalls gute mechan. u. chem. Eigg. aufweisen. (A. P. 1 885 429 vom 1/2. 1932 u. 1 886 251 vom 20/11. 1930, ausg. 1/11. 1932.)

GEISZLER.

**Carl Theodor Rauschenbusch und Felix Rauschenbusch**, Kirchen (Sieg), *Verfahren zur Isolierung von spezifisch schweren Mineralien, insbesondere Edelmetallen, aus fein vermahlene Gesteinen bzw. Erden*, bei welchem das mit W. angerührte, fein vermahlene Ausgangsmaterial in einem Schlammgefäß der Einw. eines ständig fließenden Wasserstromes ausgesetzt wird, dad. gek., daß das Ausgangsmaterial nach erfolgter Abschlämzung der Trübe durch ein- oder mehrmalige Erzeugung eines Rückstaues in einen Fangbehälter gedrückt wird, aus dem die mit den zu isolierenden Mineralien o. dgl. vermengten leichteren Teile des Ausgangsmaterials bei Änderung des Rückstaues durch den ständig weiterfließenden Wasserstrom wieder entfernt werden. — Das Ansammeln der Mineralien erfolgt in dem abnehmbaren Fangbehälter leicht u. schnell, auch mehrere Mineralien von verschiedenem spezif. Gewicht lassen sich getrennt abfangen u. gewinnen; das Verf. arbeitet genau u. gleichmäßig, es kann auch im laufenden Betrieb zur Kontrolle von Edelmetallanalysen herangezogen werden. (D. R. P. 567 398 Kl. 42l vom 8/11. 1930, ausg. 2/1. 1933.)

HEINRICHS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kohlung von Metallen*. Die Metalle werden mit einer Kohle erhitzt, die durch Zers. von dampf- oder gasförmigen C enthaltenden Verb., wie CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. eines fein verteilten Metalles als Katalysator erhalten wurde. Da der so erhaltene C frei von Verunreinigungen, wie P oder S ist, wird ein sehr reines Prod. erhalten. Der C eignet sich sowohl zum Zementieren von Stählen, als auch zur Herst. von Carbiden, z. B. für Hartmetalllegierungen. (F. P. 782 958 vom 11/3. 1932, ausg. 28/9. 1932.)

GEISZLER.

**Otto Junker G. m. b. H.**, Lammersdorf, *Verfahren zum Glühen* zwecks Erhöhung der Wärmeaufnahme-geschwindigkeit von bandförmigem oder auf Bändern befördertem Glühgut mit blanker Oberfläche in kontinuierlichen Durchlauföfen, dad. gek., daß am Ofeneingang von Hand oder maschinell ein staubförmiger, wärmedunkler Stoff, z. B. wärmedunkle Erden, Graphit, Holzkohle oder Ruß, in dünner Schicht auf die Glühgutoberfläche aufgebracht u. am Ofenaustritt durch Abstreifen, Abbürsten, Abblasen, Abwaschen, Absaugen oder in anderer Weise wieder entfernt wird. — Hierbei kann der staubförmige Stoff in einem geschlossenen Kreislauf bewegt werden, indem er nach dem Absaugen am Ausgang des Ofens durch eine Ventilatoranlage einem Staubabscheider mit Vorratsbehälter zugeführt wird, welcher die Auftraganlage am Ofeneintritt speist. Es wird eine Steigerung des Wirkungsgrades u. daher eine bessere Ausnutzung der Öfen erzielt. (D. R. P. 565 675 Kl. 18c vom 21/5. 1931, ausg. 5/12. 1932.)

HABBEL.

**Wilhelm Ruppmann**, Stuttgart, *Verfahren zur Vorbereitung von heißen Blöcken o. dgl. für das Walzen oder Schmieden*, dad. gek., daß die noch im Ofen befindlichen Stücke nach Überschreiten einer Temp. von 1000° oder kurz vor dem Ziehen durch zeitweises oder ständiges Aufblasen oder Aufwerfen eines bekannten zerkleinerten bzw. staubförmigen Flußmittels, z. B. Sand, vom Zunder befreit werden. — Es tritt eine Verflüssigung der Zunderschicht ein u. diese fließt dann z. B. als saure Eisenschlacke ab. Infolge der zunderfreien, metall. reinen Oberfläche werden beim Schmieden die Gesenke geschont, sowie beim Walzen u. Schmieden glatte Oberflächen erhalten; die Herdsole des Ofens wird nicht angegriffen, da für die Verflüssigung des abfallenden Zunders die Kieselsäure nicht mehr der Herdsole entnommen wird; ein Einfrieren der Schlacke im Schlackenabfluß wird vermieden, da der Eisenabbrand der Blöcke am Herd dauernd u. gleichmäßig entfernt wird. (D. R. P. 565 740 Kl. 18c vom 26/7. 1930, ausg. 5/12. 1932.)

HABBEL.

**Ternstedt Mfg. Co.**, Detroit, V. St. A., übert. von: **John F. K. McCullough**, Detroit, und **Benjamin W. Gilchrist**, East Orange, New Jersey, *Galvanisches Bad*, besonders zum Verkupfern von Gegenständen. Das Bad enthält das Cyanid des Übergangsmetalle u. KCN oder NaCN, sowie ein Doppelsalz der Wein- oder Citronensäure, z. B. Seignettesalz. Eine zum Verkupfern geeignete Lsg. enthält z. B. 7,5—15 g CuCN, 3,2—7,5 g NaCN, 15—30 g NaOH, 22—120 g Seignettesalz auf den Liter. Die Bldg. von freier HCN soll vermieden werden. (A. P. 1 863 869 vom 7/10. 1929, ausg. 21/6. 1932.)

GEISZLER.

**Hohenlohe-Werke, Akt.-Ges.**, Polen, *Elektrolyse von Zink*. Zur Ergänzung der bei der Elektrolyse aufgebrauchten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird nicht H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sondern eine Cd- u.

Cl-freie  $ZnSO_4$ -Lsg. verwendet. (Poln. P. 14 256 vom 26/9. 1929, ausg. 20/10. 1931.) SCHÖNFELD.

James John Bajda, South Orange, N. J., Herstellung eines glänzenden Silber-niederschlags auf metallischen Oberflächen. Die zu versilbernden Gegenstände werden mit Ag-Thiosulfat in Ggw. eines Reduktionsmittels, z. B. von saurem weinsauerm Kalium, behandelt. (Can. P. 296 523 vom 7/2. 1929, ausg. 14/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

Willi Claus und A. H. F. Goederitz, Gegossene Metalle und Legierungen. Grundlagen e. metallgießereitechn. Werkstoffkunde. Hrg. im Auftr. d. Vereins dt. Gießereifachleute E. V., Berlin: Krayn, Techn. Verl. 1933. (XII, 345 S.) 4°. Lw. M. 68.—

Leopold Frommer, Handbuch der Spritzgußtechnik der Metallegierungen einschließlich des Warmpreßgußverfahrens. Grundlagen d. Spritzgußvorganges. Konstruktionsprinzipien d. Spritzgußmaschinen u. Formen nebst Ausführungsbeisp. Werkstoffkunde, Werkstatt-praxis. Berlin: J. Springer 1933. (XVII, 686 S.) gr. 8°. Lw. 66.—

[russ.] N. G. Girschkwitsch, Schmiedeeisenfabrikation in Amerika. (Theorie u. Praxis.) Moskau-Leningrad: Maschmetisdat 1932. (251 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] Nikolaj Anatoljewitsch Minkewitsch, Eigg., therm. Behandlung u. Verwendung von Eisen u. Stahl. Tl. III. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1932. (687—1344 S.) Rbl. 8.50.

[russ.] N. W. Tschurakow, Elektrolyt. Chromieren von Eisen u. Stahl. Moskau-Ssamara: Mittelwolga-Verlag 1932. (63 S.) Rbl. 1.—

## IX. Organische Industrie.

Giulio Natta, Die Industrie des Methylalkohols und des Formaldehyds. Beschreibung der Entw. der italien. Methanolfabrikation aus nach Verf. des Vf. (C. 1932. I. 2915) hergestelltem Wassergas, der Weiterverarbeitung auf Formaldehyd u. dessen Verwendung. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 403—15. Mailand, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

Alessandro Crococo, Die Industrie des Äthylalkohols. Darst. u. Verwendung von A. in Italien unter besonderer Berücksichtigung der motor. Verwendung. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 417—30. Mailand, S. A. DIST. ITAL.) R. K. MÜLLER.

Carlo Barilli, Gärungsbutylalkohol und -aceton. Beschreibung der italien. Produktion aus Maisstärke u. ihrer Entw. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 431—38. Mailand, S. A. DIST. ITAL.) R. K. MÜLLER.

Felice Garelli, Essigsäure, Ameisensäure und Derivate. Beschreibung der italien. Produktion von Essigsäure (aus Holzdest. u. synthet.), Acet- u. Formaldehyd u. Ameisen-säure. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 461—73. Turin, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

Angelo Del Bono, Die Weinsäureindustrie. Entw. der Fabrikation von Weinstein u. Weinsäure in Italien. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 451—60. Mailand, S. A. L'APPULA.) R. K. MÜLLER.

Mario Piccinini, Die Citronensäureindustrie. Entw. der italien. Fabrikation. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 439—49. Palermo, ARENELLA S. A.) R. K. MÜLLER.

Felice Garelli, Schwefelkohlenstoff. Beschreibung der  $CS_2$ -Darst. in Italien u. ihrer Entw. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 515—19. Turin, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

Oscar v. d. Luft, Mount Lebanon, und Christian J. Schwindt, Pittsburgh, Pennsylvanien, Herstellung von körnigem organischen Material. Staubende oder sehr voluminöse organ. Prodd. bzw. Verbb., wie Phthalsäureanhydrid, Phthalimid, Anthra-chinon,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, p-Nitranilin, Naphthylamin, Benzidin, Toluidin, Di-anisidin, Di- u. Triphenylguanidin. Salze organ. Säuren, wie entwässertes Na-Acetat, werden mit 15—40 oder 50% ihres Gewichtes an geschmolzenem, gleichartigem Material verrührt, wobei die latente Schmelzwärme des fl. Anteils beim Erstarren desselben die Oberflächen des festen Materials anschm. Die Prodd. werden auf diese Weise in eine handlichere, körnige Form von hohem Schüttgewicht übergeführt. (A. P. 1 891 891 vom 10/11. 1931, ausg. 20/12. 1932.) R. HERBST.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: Ivan F. Harlow und Otto C. Ross, Midland, Michigan, V. St. A., Herstellung von bromierten Kohlenwasserstoffen. Chlorierte

KW-stoffe werden bei Temp. unterhalb des Kp. mit zweckmäßig frisch bereitetem, geschmolzenem  $\text{AlBr}_3$  behandelt. Z. B. wird geschmolzenes  $\text{AlBr}_3$  in geringem Überschuß bei unterhalb  $60^\circ$  allmählich unter Rühren zu Chlf. gegeben. Die Umwandlung des Chlf. in *Bromoform* erfolgt vollständig. Die Rk.-Mischung wird mit Eiswasser verrührt u. das Bromoform von der wss. Fl. abgetrennt. In entsprechender Weise werden Äthylchlorobromid in *Äthylendibromid*,  $\text{CCl}_4$  in  *$\text{CBr}_4$* ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  in  *$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$* , Äthylendichlorid in *Äthylendibromid*, Acetyltetrachlorid in *Acetyltetrabromid*, Trichloräthylen in *Tribromäthylen*, Chlorbenzol in *Brombenzol* übergeführt. Die Arbeitsweise wird noch mit Hilfe einer Zeichnung der Apparatur näher erläutert. (A. P. 1 891 415 vom 9/4. 1930, ausg. 20/12. 1932.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Dietrich** und **Max Herder**, Oppau), Gewinnung von höhermolekularen, sauerstoffhaltigen, organischen Produkten aus Gemischen mit KW-stoffen, insbesondere wie sie bei der Oxydation aliphat. oder naphthen. KW-stoffe erhalten werden, 1. dad. gek., daß man die Gemische einer Extraktion mit fl.  $\text{SO}_2$  unterwirft. — 2. dad. gek., daß vor der Behandlung mit  $\text{SO}_2$  die sauren Anteile entfernt werden. — Um das an u. für sich geringe Lösungsvermögen des fl.  $\text{SO}_2$  für die gesätt. KW-stoffe noch weiter zu vermindern bzw. aufzuheben, werden zweckmäßig dem fl.  $\text{SO}_2$  geringe Mengen von geeigneten Stoffen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Formamid usw., zugegeben. Z. B. werden 20 Vol.-Teile nicht verseifbarer organ. Verbb., die von einem Oxydationsprod. aus Weichparaffin nach Abtrennen der Carbonsäuren u. teilweiser Hydrierung des Restgemisches hinterbleiben, mit 60 Vol.-Teilen einer Mischung von fl.  $\text{SO}_2$  u. Formamid (14:1) bei  $45^\circ$  verrührt. Nach einigem Stehen bilden sich dann 2 Schichten, deren untere eine Lsg. von hochmolekularen Alkoholen mit einer Hydroxylzahl von ca. 250 in fl.  $\text{SO}_2$  darstellt, während die obere das Weichparaffin enthält. (D. R. P. 559 522 Kl. 12 o vom 12/10. 1930, ausg. 21/9. 1932. E. P. 366 025 vom 27/10. 1930, ausg. 25/2. 1932.) R. HERBST.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, Herstellung von höheren Alkoholen. Mischungen aus  $\text{H}_2$  u. Oxyden des C, die von letzteren höchstens 10 Vol.-% enthalten u. in denen auf 5 Voll.  $\text{H}_2$  weniger als 1 Vol. der Oxyde des C vorhanden ist, werden bei Temp. über  $300^\circ$  u. wenigstens 100 at betragenden Drucken über Alkohole bildende Katalysatoren mit einer solchen Geschwindigkeit geführt, daß in den Rk.-Gasen nach der Katalyse der C-Oxydgeh. 8 Vol.-% nicht überschreitet u. vorzugsweise nicht mehr als 2—4 Vol.-% beträgt. Als Katalysatoren sind solche geeignet, die aus einem oder mehreren schwer reduzierbaren Metalloxyden u. einer verhältnismäßig geringen Menge eines Alkalimetalloxyds bestehen; die besten Resultate ergeben solche Kontakte, die Mn-Oxyd enthalten. Nach dem Verf. werden neben nur geringen Mengen von  $\text{CH}_4$ , Ketonen, Aldehyden, teerigen u. harzigen Substanzen, *Methanol* sowie Gemische höherer Alkohole, namentlich von Butanol bis zum Octanol, wie *Isobutanol*, *Amylalkohole*, *Hexylalkohole*, *Heptylalkohole* usw. erzeugt. (E. P. 371 804 vom 23/10. 1930, ausg. 26/5. 1932. A. Prior. 23/10. 1929.) R. HERBST.

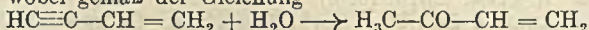
**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **George Barsky**, New York, und **Ralph V. Heuser**, Cranford, New Jersey, V. St. A., Herstellung von Dithiophosphaten. Einwertige aliphat. Alkohole u. Phenole werden in einem organ. Lösungsm., das sowohl die hydroxylhaltigen Ausgangsstoffe wie auch das Rk.-Prod. zu lösen vermag, wie Bzl., Toluol, einer Mischung von Toluol u.  $\text{CCl}_4$  oder der herzustellenden fl. Dithiophosphorsäure selbst, mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  behandelt. Die bisweilen sehr heftige Rk. kann dadurch gemildert werden, daß zu dem Gemisch von organ. Lösungsm. u.  $\text{P}_2\text{S}_5$  der hydroxylhaltige Stoff allmählich gegeben wird. Durch Zugabe von Alkalicarbonat oder Anilin zu der von Verunreinigungen abfiltrierten Rk.-Lsg. werden die entsprechenden Dithiophosphate ausgefällt. Da solche organ. Lösungsmm. angewendet werden, die die Verunreinigungen des  $\text{P}_2\text{S}_5$  u. die verunreinigenden Nebenprodd. der Rk. nicht lösen, werden nach dem Verf. reine Prodd. erhalten. Z. B. werden zu Toluol  $\text{P}_2\text{S}_5$  u. Isopropylalkohol gegeben, u. zwar in solchen Mengenverhältnissen, daß *Diisopropyldithiophosphorsäure* gebildet wird. Gegen Ende der Rk. ist die Mischung zu erwärmen. Die resultierende Lsg. wird filtriert u. danach mit Anilin neutralisiert, wobei das *Anilinsalz der Diisopropyldithiophosphorsäure* ausfällt. Dasselbe wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. Die Mutterlauge wird als Lösungsm. für weitere Ansätze gebraucht, bis die Anhäufung von Verunreinigungen eine Dest. nötig macht. Die obigen Lösungsmm. können auch zum Umkrystallisieren der Salze der Dithiophosphorsäuren, wie sie nach dem Verf. erhalten werden, dienen, z. B. wird unreines Anilinsalz der Diisopropyldithiophosphorsäure in einer Mischung aus 85 Teilen Toluol u. 15 Teilen  $\text{CCl}_4$  bei  $60^\circ$

gel.; beim Abkühlen auf 20° fällt das reine Salz wieder aus. (A. P. 1 889 943 vom 8/8. 1929, ausg. 6/12. 1932.) R. HERBST.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Haag, Holland, *Katalytische Dehydrierung von Alkoholen*. Die Dämpfe von Alkoholen werden bei beliebigen Drucken u. erhöhten Temp., beispielsweise bei 250—400°, über Kontaktmassen geleitet, die aus einem katalyt. wirkenden Metall oder Metalloxyd auf einem alkal. reagierenden Salz der Alkalimetalle als Trägersubstanz bestehen, wobei die letztere mindestens 80% des Kontaktes ausmacht. Z. B. werden 250 ccm Natronwasserglaslg. von 34° Bé mit 5 g Cu-Oxyd eingedickt, getrocknet u. gekörnt. Über diese M. wird mit einer Geschwindigkeit von 10 g pro Stde. bei 300° Isopropylalkoholdampf geführt. Nach 336 Stdn. beträgt der Geh. des Kondensats an Aceton 79,3%; der Geh. des Gases an H<sub>2</sub> liegt bei 99,6%. In entsprechender Weise wird sekundärer Butylalkohol in Methyl-äthylketon umgewandelt; ebenso können nach dem Verf. die höheren Alkohole, die als Nebenprodd. bei der Methanolsynthese erhalten werden, dehydriert werden. Bei langer Lebensdauer bewirken die Katalysatoren gemäß dem Verf. keine Bldg. von Olefinen u. deren Polymerisationsprodd. aus den Alkoholen. (Holl. P. 28 606 vom 14/6. 1930, ausg. 15/12. 1932.) R. HERBST.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges.**, Berlin, übert. von: **Hans Meerwein** und **Heinrich Morschel**, Königsberg, *Herstellung von Aceton*. Zu dem Ref. nach Poln. P. 10311; C. 1930. II. 1133 ist folgendes zu bemerken: Acetaldehyd oder A. wird in Dampfform in Mischung mit W.-Dampf, vorzugsweise auf 1 Gewichtsteil Aldehyd bzw. A. weniger als 2 Teile W.-Dampf, bei 300—500°, zweckmäßig bei 370—420° über Kontaktmassen geleitet, die aus Mischungen eines Sn-Oxyds mit einem Oxyd des Th, Zr, Zn oder Ce oder einem Oxyd eines anderen Metalles der seltenen Erden bestehen. Mischungen aus Oxyden des Sn u. Ce haben sich als besonders wirksam erwiesen. An Stelle der obigen Oxyde können auch solche Salze der in Rede stehenden Metalle angewendet werden, die unter den Rk.-Bedingungen in Oxyde verwandelt werden, wie die Carbonate, Formiate, Acetate, Oxalate. Die mengenmäßigen Verhältnisse der einzelnen Oxyde können in den Kontaktmassen in weiten Grenzen schwanken. Die Kontakte besitzen eine befriedigende Stabilität u. Lebensdauer. Die Oxyde können auch auf Trägermaterialien niedergeschlagen zur Verwendung gelangen. Z. B. werden 125 g Th-Nitrat u. 135 g hydratisiertes Sn-Chlorid in W. gel. u. 225 g Bimsstein zugefügt; alsdann wird mit Ammoniak gefällt. Über den so nach dem Waschen u. Trocknen erhaltenen Katalysator werden bei 440—450° innerhalb 200 Stdn. 16,71 verd. A., enthaltend 2500 g A., geführt. Es werden 1320 g Aceton (= 83,8% der berechneten Menge), 68 g Acetaldehyd (= 2,8%) u. 89 g Essigsäure (= 2,7%) erhalten. (A. P. 1 891 333 vom 5/6. 1928, ausg. 20/12. 1932. D. Prior. 22/4. 1927.) R. HERBST.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, V. St. A., *Herstellung von Methylvinylketon*. Monovinylacetylen wird mit einer sauren, wss. Lsg. eines geeigneten Katalysators in Rk. gebracht, wobei gemäß der Gleichung



die Elemente des W. angelagert werden unter Bldg. von Methylvinylketon. Hierfür sind solche Säurelsgg. geeignet, die bei kurzem Erhitzen auf 70° auf das Methylvinylketon nicht merklich einwirken, wie wss. Lsgg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Essigsäure, Sulfoessigsäure, chlorierten Essigsäuren, Ameisensäure, Phosphorsäure, Arsensäure. Als Katalysatoren können Salze, Oxyde, Hydroxyde des Hg, Ag, Cu, Cd, Zn, die in den jeweiligen wss. Säurelsgg. l. sind, einzeln oder in Mischung untereinander Verwendung finden, z. B. in Form von Mercurisulfat, -acetat, -chlorid, -borfluorid, -arseniat, Ag-Sulfat, Ag-Phosphat, Cd-Sulfat, Zn-Chlorid. Es kann in der Weise gearbeitet werden, daß Vinylacetylen in die wss. Kontaktfl. eingeleitet u. aus dem zuvor neutralisierten Rk.-Gemisch das entstandene Methylvinylketon durch Dest. gewonnen wird, oder daß Vinylacetylen in die auf 60—80° erhitzte Kontaktfl. eingeleitet u. aus dem austretenden Dampf-gemisch das entstandene Methylvinylketon nach bekannten Methoden abgetrennt u. das unverbrauchte Monovinylacetylen mit so viel zusätzlichen Mengen u. W., als durch die Rk. verbraucht wurden, in die Kontaktfl. zurückgeführt wird. Z. B. wird Vinylacetylen in eine aus 15 Teilen Hg-Oxyd, 50 Teilen Schwefelsäure u. 65 Teilen W. bereitete Kontaktfl. bei 10—30° mit einer Geschwindigkeit eingeleitet, daß dasselbe noch vollständig absorbiert wird. Danach wird mit Ätznatron neutralisiert u. das gebildete Methylvinylketon aus der Rk.-Fl. dest. Das Destillat stellt eine wss. Lsg. des Ketons dar, aus der das letztere durch Aussalzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgeschieden wird. Das Rohprod. wird getrocknet u. fraktioniert dest., wobei das Keton in der bei 120 mm

zwischen 30 u. 38° sd. Fraktion enthalten ist. Das Methylvinylketon sd. bei 400 mm bei 62—68°; bei noch höherer Temp., beim Stehen sowie in Ggw. starker Alkalien polymerisiert es sich leicht; beim Einatmen reizt es zum Husten u. Tränen. (F. P. 719 309 vom 30/6. 1931, ausg. 4/2. 1932. A. Prior. 11/11. 1930.) R. HERBST.

**Églantine Jeanne Marie Peytral**, Algier, *Herstellung von Ketenen und Polyketenen*. Hierzu vgl. C. 1932. I. 1889. Nachzutragen ist, daß man aus Aceton Keten neben CH<sub>4</sub> erhält. Die Rk. kann zwischen 700 u. 1200°, auch in Ggw. anderer Pt-Metall als des Pt selbst stattfinden. Die Ausbeuten betragen 95% der umgesetzten Ausgangsstoffe u. mehr. (F. P. 722 477 vom 4/9. 1931, ausg. 17/3. 1932.) ALTPETER.

**Joseph-Marie-Louis-Étienne Campardou**, Frankreich, *Katalytische Herstellung von Essigsäureanhydrid*. Eg. wird mit einer indifferenten Fl., die mit W. ein azeotrop. Gemisch bildet, über einen die Bldg. von Essigsäureanhydrid bewirkenden Katalysator bei optimalen Temp. geleitet, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines indifferenten Trägergases, wie N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>, u. die Rk.-Prodd. werden unmittelbar nach dem Kontaktgefäß in eine Rektifizierkolonne, in der die Temp. auf den Kp. des azeotrop. Gemisches eingestellt ist, geführt. Am oberen Teile der Kolonne wird dann das azeotrop. Gemisch dampfförmig abgenommen, während vom unteren Teile derselben *Essigsäureanhydrid*, nicht umgesetzte Essigsäure sowie der überschüssige Teil der Zusatzfl. abgezogen werden. Es wird somit bei dem Verf. eine sofortige Entwässerung des Essigsäureanhydrids erzielt. Als Zusatzfl. kann z. B. reines Bzl., das einen solchen Reinheitsgrad aufweist, daß es den Kontakt nicht störend beeinflusst, gewählt werden. (F. P. 724 803 vom 25/12. 1930, ausg. 3/5. 1932.) R. HERBST.

**Van Schaack Bros. Chemical Works, Inc.**, Chicago, übert. von: **Robert H. van Schaack jr.**, Evanston, und **Norris Boehmer**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Reinigung von Estern*. Rohc. in W. wl. Ester primärer Alkohole, wie *n-Butylacetat*, *Amylacetat*, *Butylpropionat*, *Butylbutyrat*, *Butyloxalat* usw., enthaltend von der Herst. noch Säure, Alkohol u. W., werden mit einer geringen Menge eines Esterifizierungskatalysators, beispielsweise mit 0,12 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, versetzt u. alsdann an einer Rektifizierkolonne zum Sieden erhitzt, wobei dampfförmig eine Mischung aus Ester, Alkohol u. W. entweicht, die nach der Kondensation sich in 2 Schichten trennt, deren ölige in die Blase zurückgegeben wird, während die wss. dem System entzogen wird. Hierdurch wird die im Rohester vorhandene Säure vollständig in den Ester übergeführt u. zugleich ein wasserfreier Ester erhalten, der durch fraktionierte Dest. weiter gereinigt werden kann. (A. P. 1 836 096 vom 20/6. 1927, ausg. 15/12. 1931.) R. HERBST.

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Herstellung von Thioharnstoff*. Das an sich bekannte Verf. der Umsetzung von Kalkstickstoff mit Erdalkalisulfiden in Ggw. von unl. Erdalkalisalze bildenden Agenzien wird unter gründlichem Vermahlen durchgeführt. — Z. B. werden 900 Teile Kalkstickstoff mit 20% N<sub>2</sub>-Geh. in einer Rohrmühle mit 700 Teilen CaS unter Zugabe von 1000 Teilen W. gemahlen. Nach 15 Min. ist die Rk. beendet. Ausbeute 99%, berechnet auf den Amid-N<sub>2</sub> des Kalkstickstoffs. Außer Rohrmühlen können auch Stab- oder Kugelmühlen Verwendung finden. (Schwz. P. 155 774 vom 6/10. 1931, ausg. 1/11. 1932.) EBEN.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges.**, Berlin (Erfinder: **Herbert Schotte**, Berlin-Reinickendorf), *Darstellung von Guanidinderivaten*, dad. gek., daß man S-Alkylisothioharnstoffsalze in Abwesenheit von Alkali auf bas. reagierende Amine mit einer reaktionsfähigen NH<sub>2</sub>-Gruppe, die im Mol. mehr als 2 C-Atome tragen, in ungefähr molekularen Mengen einwirken läßt. — Hierzu vgl. SCHOTTE, PRIEWE u. ROESCHEISEN, C. 1928. I. 1962 u. E. P. 285 932, Holl. P. 20 788; C. 1930. I. 3355 [CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN (VORM. E. SCHERING)]. Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von *Glykokollester* auf in W. gel. *S-Athylisothioharnstoffchlorid* erhält man nach Abdampfen des Lösungsm. u. Mercaptans den *Guanylglykokollester*, fast farbloses, beim Dest. zersetzliches, nicht kristallisierendes Öl, in W. u. A. l., in Ä. unl. — Setzt man in W. gel. *S-Methylisothioharnstoffbromid* mit *Anilin* während 12 Stdn. bei 40° oder durch 5-std. Erhitzen auf 80—100° um, so erhält man *Phenylguanidin*, schwach gelber Sirup; *Pikrat*, F. 223°, wl. *Hydrobromid*, F. 71°. — *p-Aminophenol* gibt mit *S-Athylisothioharnstoffbromid* (I) das *p-Oxyphenylguanidin*, in W. l. amorphes Pulver, *Pikrat*, F. 228°, — *o-Anisidin* u. I das *o-Anisylguanidin*, *Pikrat*, F. 219—220°, *Hydrobromid* u. *Hydrochlorid* in W. ll., — *o-Toluidin* u. I das *Guanyl-o-toluidin*, dicker Sirup, *Pikrat*, F. 223—224°, — *N-Methyl-S-äthylisothioharnstoffchlorid* u. *Methylaminoacetal* das *N,N'-Dimethyl-N,β-äthylacetalguanidin*, *Pikrat* grobe Prismen, F. 89°, — *Benzylamin* u. I das *Benzylguanidin*, derbe, farblose Krystalle, F. 133°, *Hydrochlorid*, F. 172°,

*Pikrat*, F. 183°, *Chloroaurat*, F. 106—108°, — *Pyrrrolin* u. I das *Guanylpyrrrolin*, *Pikrat*, F. 232°. (D. R. P. 565 881 Kl. 12 o vom 13/1. 1925, ausg. 14/12. 1932.) SCHOTTL.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Keith William Palmer**, Blackley, England, *Herstellung von Mercapto-phenolen*. Alkaliphenolate werden mit Alkalidisulfid in Ggw. von Alkalisulfid erhitzt. Z. B. löst man 32 Teile S in 270 Teilen Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O, gibt 40 Teile NaOH u. 94 Teile *Phenol* zu u. erhitzt 17 Stdn. auf 170—180°. Man erhält *1-Mercapto-2-phenol*. In gleicher Weise entstehen *Mercapto-o-kresol*, *1-Mercapto-2-naphthol* u. *Mercapto-1-naphthol* aus den entsprechenden Oxyverbb. Verwendet man die doppelte Menge Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, so erhält man *Dimercapto-phenol*. (E. P. 383 284 vom 31/7. 1931, ausg. 8/12. 1932.) NOUVEL.

**Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H.**, Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: **Siegfried Skraup**, Würzburg), *Verfahren zur Darstellung von Phenolestern* durch Erhitzung von Phenolen mit Säuren unter Entfernung des entstandenen W., dad. gek., daß die Veresterung bei Ggw. von Oberflächenkatalysatoren ausgeführt wird. Als Katalysatoren benutzt man Frankonit, Tonsil, Floridin, Fullererde, Carbo medicinalis Merck oder Silicagel. Die Umsetzungs-temp. liegen unter 200°. Man erhält z. B. *Benzoesäure-o-kresylester* (Kp.<sub>12</sub> 172°), *Salicylsäurephenylester*, *Naphthensäureureterphenylestergemisch* (Kp.<sub>12</sub> 190—220°), *Buttersäurephenylester* (Kp. 220—222°), *Isovaleriansäure-o-kresylester* (Kp.<sub>13</sub> 140—141°), *Diäthyllessigsäurethymylester* (Kp.<sub>13</sub> 157 bis 158°), *Phenyllessigsäure-p-kresylester* (F. 75—76°), *Adipinsäuredi-p-kresylester* (F. 100°), *Adipinsäuremono-p-kresylester* (F. 92°), *Bernsteinsäurediphenylester* (F. 118°), *Borsäure-triphenylester* (Kp.<sub>15</sub> 228—230°) u. *Crotonsäurephenylester* (Kp.<sub>15</sub> 119°) aus den entsprechenden Säuren u. Phenolen. (D. R. P. 565 969 Kl. 12q vom 15/3. 1931, ausg. 8/12. 1932.) NOUVEL.

**Selden Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, und **Herbert J. West**, Crafton, Pennsylvania, V. St. A., *Reinigung von Ketosäuren*. Ketosäuren, namentlich solche, die nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. aus Anhydriden 2-bas. Carbonsäuren, wie Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid usw., u. KW-stoffen, insbesondere arom. KW-stoffen, wie Bzl., Naphthalin, hydriertem Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen usw., unter Anwendung von AlCl<sub>3</sub> als Kondensationsmittel erhalten worden sind, werden in alkal. Lsg. mit oxydierenden Mitteln, wie Cl<sub>2</sub>, Hypohalogeniten, Permanganaten, die die Salze der Ketosäuren nicht angreifen u. nur die Verunreinigungen zerstören, behandelt. Beispielsweise wird eine alkal. Lsg. von nach obigem Verf. hergestellter *Benzoylbenzoesäure* mit Cl<sub>2</sub> gesätt. u. alsdann auf 70° erwärmt; danach wird filtriert u. die Säure ausgesäuert. (A. P. 1 845 751 vom 26/10. 1929, ausg. 16/2. 1932.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Konrad Stenger**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Herstellung von perhydriertem Diphenylenoxyd*, dad. gek., daß man Diphenylenoxyd in Ggw. von Ni-Katalysatoren unter Druck bei Temp. von nicht wesentlich höher als 200° mit H<sub>2</sub> behandelt. Z. B. wird *Diphenylenoxyd* in Ggw. eines 4% Ni enthaltenden Katalysators mit H<sub>2</sub> im Rührautoklaven bei 20—50 at Druck auf 125—140° erhitzt. Man erhält *Perhydrodiphenylenoxyd* (Kp.<sub>9</sub> 111 bis 114°) als farblose Fl. von terpenartigem Geruch, das zur Herst. von *Riechstoffen* u. *pharmazeut. Prodd.* verwendet wird. (D. R. P. 566 782 Kl. 12o vom 13/11. 1930, ausg. 21/12. 1932.) NOUVEL.

**I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Darstellung von 8-Oxychinolin* (I). 8-Halogenchinolin-5-sulfonsäuren werden mit alkal. wirkenden Mitteln erhitzt u. die 8-Oxychinolinsulfonsäure z. B. mit W. bei erhöhter Temp. in I umgewandelt. — Man erhitzt z. B. *8-Chlorchinolin* mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70% SO<sub>3</sub>) 2 Stdn. auf 150°, bis eine Probe mit Alkali keine Trübung mehr gibt. Die M. wird mit W. verd., die *8-Chlorchinolin-5-sulfonsäure* abgesaugt u. der Rest aus der mit CaO übersätt. Lsg. nach Abtrennen des CaSO<sub>4</sub> durch Eindampfen gewonnen. Die Säure geht beim Erhitzen mit W. u. NaOH (¼ Stde., 200—205°) in die *8-Oxychinolin-5-sulfonsäure* über, aus der man bei 8-std. Erhitzen mit wss. NaOH auf 150—160° das I erhält. — Man kann auch *2-Chlor-1-aminobenzol-5-sulfonsäure* nach SKRAUP in die Chinolinverb. überführen u. diese wie oben weiter verarbeiten. (E. P. 383 920 vom 6/7. 1932, ausg. 15/12. 1932.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, **Gerd Kochendoerfer** und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Chinaldinen*, dad. gek., daß man *Crotonaldehyd* (I) auf arom. Amine bzw. ihre N-Substitutionsprodd., die unter den Rk.-Bedingungen wie Amine zu reagieren

vermögen, in schwefelsaurer Lsg. u. in Ggw. mildwirkender saurer Oxydationsmittel bei erhöhten Temp. einwirken läßt. — Z. B. wird *Nitrobenzol* mit 28<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Oleum am W.-Bad solange sulfoniert, bis es in W. l. ist. Dann wird die Lsg. mit W. verd., worauf man *Anilin* so einträgt, daß die Temp. 125<sup>0</sup> beträgt. Hierauf läßt man I derart zufließen, daß die Temp. sich auf 130<sup>0</sup> hält, erhitzt noch einige Stunden u. verd. dann mit W. Die entstandene *Oxymetanilsäure* wird abgetrennt, die Lsg. teilweise neutralisiert u. hierauf überschüssiges Anilin durch Diazotieren zerstört. Das rohe *Chinaldin* dest. mit Kp.<sub>18</sub> 122—123<sup>0</sup>, F. des *Bichromats* 138<sup>0</sup>. — Aus *o-Toluidin* erhält man ebenso *o-Toluchinaldin*, Kp. 251—253<sup>0</sup>, aus *p-Toluidin* das *p-Toluchinaldin*, F. 59<sup>0</sup>. Ferner kann man darstellen: aus *o-Chloranilin* das *8-Chlorchinaldin*, F. 64<sup>0</sup>, — aus *p-Chloranilin* das *6-Chlorchinaldin*, — aus  $\beta$ -*Naphthylamin* das  $\beta$ -*Naphthochinaldin*, Kp.<sub>21</sub> 214 bis 215<sup>0</sup>, F. 82—83<sup>0</sup>, — aus *p-Phenylendiamin* das *Dimethylphenanthrolin*, F. 175—176<sup>0</sup>, Kp.<sub>19</sub> 230—231<sup>0</sup>, — aus *Benzidin* das *2,2'-Dimethyl-6,6'-dichinolyl*, F. 206—208<sup>0</sup>, — aus *Acetanilid* *Chinaldin*, — aus *3,6-Diaminoacridin* das *Dimethylidipyridinoacridin*, F. 264<sup>0</sup>, — aus *p-Aminobenzoesäure* die *Chinaldin-p-carbonsäure*, F. 261—262<sup>0</sup>. — Die Oxydation gelingt auch z. B. mit Arsensäure, ferner auch in verd. z. B. 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, am besten in 70—90<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 120—150<sup>0</sup>. (D. R. P. 567 273 Kl. 12p vom 18/7. 1931, ausg. 30/12. 1932.)

ALTPETER.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

**D. A. Gryder**, *Farblichkeitsfragen in der Färberei*. Allgemeines über Begriff u. Festsetzung der Farbstoffechtheiten, sowie besonders ihre Abhängigkeit von der Tiefe der Färbung. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 723—25. 19/12. 1932.) FRIEDEMANN.

**Chas. E. Mullin** und **Ross M. Stribling**, *Anwendung von Netzmitteln*. (Vgl. C. 1932. I. 1298.) Übersicht über die Anwendung der neuzeitlichen Netzmittel bei der Beuche, der Bleiche, der Mercerisierung, dem Carbonisieren, der Walke, der Spinnerei, der Entschlichtung, der Flachsaufbereitung, der Kunstseidenveredelung u. zur Unterstützung der Adsorptionswrkg. von Tierkohle, Silicagel usw. Vf. führt an Hand der Patentliteratur die wichtigen Vertreter der einzelnen Klassen von Netzmitteln auf. (Text. Recorder 49. No. 580. 62—63. No. 581. 59—60. No. 582. 57—59. No. 583. 63—64. 1931.)

FRIEDEMANN.

**Herbert Brandenburger**, *Über die Verwendung der modernen Waschmittel in der Wäscherei und Kleiderfärberei*. Die Vorzüge der neuen *Fettalkoholsulfonate*, wie *Sapidan* u. *Gardinol*, sowie der *Igepone*, für die Wäscherei u. die Kleiderfärberei. Neue Prodd., in denen die Wrkg. der Fettalkohole u. der Lösungsm. vereinigt ist, sind *Laventin HW*, *Sapidan L 16* u. *LN*, sowie *Lanaclarin LM*. (Z. ges. Textilind. 36. 37—39. 18/1. 1933.)

FRIEDEMANN.

**Samuel Lenher**, *Produkte aus sulfonierten Alkoholen*. Vf. beschreibt die von den DEUTSCHEN HYDRIERWERKEN u. der E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. gleichzeitig erfindenden *Gardinole* u. *Brillant-Avirole*. Diese Körper sind Na-Salze der Schwefelsäureester von Fettalkoholen. Seifenähnliche Eigg. haben Alkohole mit 12—18 C-Atomen. *Gardinol WA* gehört zu der Reihe mit 12—14 C-Atomen, die unter 40<sup>0</sup> am wirksamsten sind, während *Gardinol CA* u. *Brillantavirol* mit 16—18 C bei 50—100<sup>0</sup> am besten arbeiten. *Gardinol CA* ist ein *Oleyl-Na-Sulfonat*, *Brillantavirol L 112* ein Gemisch von *Cetyl-* u. *Stearyl-Na-Sulfonaten*. Vf. zeigt dann an den physikal. Eigg. der sulfonierten Alkohole, besonders auch an ihren ultramkr. Bildern, die Anwesenheit von Micellen in ihren Lsgg. u. die Tatsache, daß diese Lsgg. denen von Seife sehr ähnlich sind u. geht auf Eigg. u. spezielle Verwendung der einzelnen Marken ein. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 13—16. 2/1. 1933.)

FRIEDEMANN.

**Siegfried Kosche**, *Das Färben sehr heller Indanthrentöne auf Baumwollstück*. Vf. beschreibt Schwierigkeiten, die beim Färben sehr heller *Indanthrennuancen* infolge der geograph. Lage der Färberei (3800 m Meereshöhe!) auftraten. Infolge der geringen Luftoxydation mußte sehr lange, mit wenig Hydrosulfit u. unbedingt h. gefärbt werden. (Z. ges. Textilind. 36. 39. 18/1. 1933.)

FRIEDEMANN.

—, *Das Färben von Viscose*. Das Verh. von direkten, bas., S- u. Küpenfarbstoffen, die Ursachen ungleichmäßigen Färbens u. die gleichmäßiges Färben ermöglichenden Umstände sind besprochen. (Rayon Rec. 7. 31—32. 6/1. 1933.)

SÜVERN.

—, *Das Drucken von Mischgeweben, die Kunstseide enthalten*. Allgemeine Bemerkungen u. spezielle Ratschläge für das Färben von Mischgeweben aus Kunstseide-Baumwolle, Kunstseide-Wolle, Acetatseide-Baumwolle u. Seide-Kunstseide mit den

verschiedenen Farbstoffklassen. (Rev. univ. Soics et Soics artific. 7. 981—83. Okt. 1932.)

FRIEDEMANN.

**Myron W. Alling**, *Betriebsaufsicht und ihre Rolle beim Zeugdruck. Wichtige Phasen im Zeugdruck. Abweichungen vom guten Qualitätsdruck. Druckschwierigkeiten und die wissenschaftliche Hilfe dagegen.* Die beim Zeugdruck vorkommenden Fehlermöglichkeiten werden eingehend geschildert u. Ratschläge zu ihrer Vermeidung durch techn. u. organisator. Maßnahmen gegeben. Am Schluß gibt Vf. eine Liste von 35 wichtigen Störungen in der Zeugdruckerei. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 469. 27 Seiten bis 749. 5/12. 1932.)

FRIEDEMANN.

**R. E. Rupp**, *Das Dämpfen von Küpenfarben.* Vf. untersucht vor allem den Einfluß von Temp. u. Feuchtigkeit auf die Entw. von Küpenfarben. Er findet, daß die beste Farbtiefe bei rund 212—213° F, also bei einem minimalen Überdruck erreicht wird. Ohne Regulierung steigt die Temp. im Dämpfer auf 217—218° F an. Um die gewünschte Temp. von 212° F einzuhalten, empfiehlt sich das verstärkte Einblasen von Dampf von 212° F oder das Einbringen von W. mit dem Stoff oder anderweitig. Die Dämpfzeit hängt von den besonderen Umständen ab, ist aber gewöhnlich 4 Min. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 727—28. 19/12. 1932.)

FRIEDEMANN.

**O. R. Flynn**, *Das Dämpfen von bedrucktem Stoff.* Ausführliche Besprechung aller mit dem Dämpfen u. Oxydieren von Drucken zusammenhängenden Fragen. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 703—06. 5/12. 1932.)

FRIEDEMANN.

**Eug. Stalder**, *Die Chromechtsfarbstoffe im Wolldruck.* Die Anwendung der Eriochromfarbstoffe der J. R. GEIGY A.-G. ist beschrieben. Druckmuster. (Melliands Textilber. 14. 20—21. Jan. 1933.)

SÜVERN.

—, *Variaminblausalz FG* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. wird ähnlich angewendet wie die ältere B-Marke, gibt aber klarere u. zum Teil grünstichigere Blautöne. Kombination mit Naphthol AS-GR gibt ein lebhaftes Grün, Färbungen u. Drucke mit Naphthol AS-BS u. AS-E in bestimmter Farbtiefe dürfen mit dem I-Etikett ausgezeichnet werden. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 28—29. 15/1. 1933.)

SÜV.

**J. Formánek**, *Neue Küpenfarbstoffe.* Seit dem Erscheinen des Buches des Vf. Unters. u. Nachweis organ. Farbstoffe auf spektroskop. Weg (Berlin 1927) sind ca. 260 neue Küpenfarbstoffe in den Handel gebracht worden, meist von der I. G. FARBENINDUSTRIE (85), ferner von SANDOZ (71), GES. FÜR CHEM. IND. BASEL (41), SCOTTISH DYES (24) u. KUHLMANN (17). Ein Teil dieser Farbstoffe gibt im sichtbaren Gebiet keine oder verwaschene Absorptionsstreifen oder besteht aus absichtlich hergestellten Gemischen; von den übrigen, die entweder einheitlich sind oder im Laufe der Fabrikation gebildete Gemische darstellen, werden zur Ergänzung der früheren Angaben die *Absorptionsspektren* der Lsgg. in Xylol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mitgeteilt. (Z. analyt. Chem. 90. 255—71. 1932. Prag.)

OSTERTAG.

**D. G. Darroch**, *Neuerungen im Aufbau und in der Prüfung von Schutzanstrichen.* Allgemeine Angaben über Pigmente u. Bindemittel sowie über die Prüfung von Schutzanstrichen. (Chem. Engng. Min. Rev. 25. 60—63. 5/11. 1932.)

SCHEIFELE.

**C. A. Knauss**, *Metalltrockner.* Rohlelnöl, schleimfreies Lacklelnöl u. synthet. Trilinolensäureglycerid wurden ohne u. mit Zusatz von 0,4% PbO auf Oxydationsgeschwindigkeit geprüft. Der Bleitrockner bewirkte in allen Fällen eine Beschleunigung der Oxydation u. eine Verkürzung der Induktionsperiode von Roh- u. Lacklelnöl. Beim Rohlelnöl war die Induktionsperiode etwa doppelt so groß als beim Lacklelnöl, während das Triglycerid keine Induktionsperiode aufwies. Mit 0,015% Co sikkativiertes Triglycerid erreichte den Trockenpunkt bei geringerer prozentualer Gewichtszunahme als unsikkativiertes. Ferner wurden 0,1 mm dicke Filme von Bliclinoleat, Kobaltlinoleat, Rohlelnöl ohne u. mit 0,3% Blei bzw. Co in Sauerstoff getrocknet u. period. auf Gesamt-O<sub>2</sub>, Peroxyd u. JZ. untersucht. Der Peroxydgeh. zeigte jeweils ein Maximum, welches bei Öl mit Bleitrockner am schnellsten erreicht wurde. Die Metalltrockner beschleunigen die Oxydationsgeschwindigkeit, die Bldg. von Peroxyden sowie die Absättigung der Doppelbindungen. Trockenwrkg. zeigten auch Bleiphenolat, Kobaltcresylat, Bleiphenylphenat sowie Kobaltchlorid u. Eisencarbonyl, während Tetraäthylblei keine Trocknungsbeschleunigung ergab. Demnach wirkt ein Metall nur dann als Trockenstoff, wenn es im Öl leicht dispergierbar u. in mindestens zwei Oxydationsstufen existenzfähig ist. (Amer. Paint J. 16. Nr. 53 A 11. 20. 24—25. 12/11. 1932. Techn. Committee, Philadelphia PAINT & VARNISH Production Club.)

SCHEIFELE.

**René Speitel**, *Das Titanweiß.* Allgemeines über die verschiedenen weißen Deckfarben, die Entw. der Ti-Weißherst. in den verschiedenen Ländern, die Ti-Mineralien



u. die Chemie des Ti. (Monit. Produits chim. 14. Nr. 164. 3—5. Nr. 165. 3—8. 15/12. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Giovanni Saccenti**, *Mineralfarben, Titanweiß, Pigmentfarben*. Entw. der Produktion von Pb- u. Zn-Weiß, Lithopon u. Ti-Weiß in Italien. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 201—16. Mailand, MONTECATINI.) R. K. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Netz-, Reinigungs-, Dispergiermitteln und dergleichen*. Höhermolekulare, 2 oder mehr Hydroxylgruppen im Molekül enthaltende aliph. Verb. oder deren Mineralsäure- oder Carbonsäureester werden durch W.-Abspaltung in ungesätt. Verb. übergeführt, die wenigstens noch eine Hydroxylgruppe oder eine Estergruppe enthalten, worauf diese Verb., soweit sie nicht wasserlöslich sind, durch Behandeln mit sulfonierenden Mitteln oder mit Hilfe von Phosphorsäure oder deren Deriv. in wasserlösliche Prodd., wie Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester umgewandelt werden. Z. B. werden 286 Teile 7,18-Stearyllykol, erhalten durch katalyt. Red. von Ricinusöl, mit 125 Teilen Chloressigsäure 5 Stdn. lang auf 180—200° erhitzt, wobei sich unter Abspaltung von ca. 36 Teilen W. das Chloracetat eines ungesätt. Alkohols bildet, das durch mehrstd. Kochen mit 1500 Teilen 10%ig. Natronlauge verseift wird. Das olige Verseifungsprod. kann unter einem Druck von 2 mm bei 150—210° dest. werden. 50 Teile des so erhaltenen ungesätt. Alkohols werden in 150 Teilen Ä. unter Köhlen mit einer Mischung von 23 Teilen Chlorsulfonsäure in 50 Teilen Ä. bei 15° während einer Stde. verrührt. Alsdann wird das Rk.-Gemisch auf Eis gegossen, mit Natronlauge neutralisiert u. der Ä. verdampft. Der erhaltene Schwefelsäureester stellt ein vorzügliches *Wasch- u. Netzmittel* dar. (F. P. 735 235 vom 15/4. 1932, ausg. 4/11. 1932. D. Prior. 29/4. 1931.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx, Karl Brodersen und Karl Bittner**, Dessau), *Verfahren zur Herstellung von Emulgierungs-, Reinigungs-, Netzmitteln u. dgl.*, dad. gek., daß man die gemäß dem Verf. des Hauptpatents 552 328 durch Sulfonierung eines Gemisches von Braunkohlentcerölkohlenwasserstoffen u. wenigstens 50% arom. bzw. hydroaromat. KW-stoffe erhaltenen Sulfonsäuren in die *Mg-Salze* überführt u. diese mit Mineralsalzen oder Schutzkoll. versetzt. (D. R. P. 563 257 Kl. 12 o vom 6/8. 1926, ausg. 4/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 552 328; C. 1927. II. 2231 [E. P. 271 474].) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln*. Die Umsetzungsprodd. von Oxyaminen mit höhermolekularen Carbonsäuren oder Sulfonsäuren werden in Salze, Säureamide oder Ester übergeführt. (Belg. P. 367 207 vom 24/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930. D. Prior. 25/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Herstellung von Estern sulfonierter aromatischer Carbonsäuren*. Nach dem Verf. des F. P. 713082 (C. 1932. I. 871) wird *Phthalsäure- bzw. Phthalsäureanhydrid-β-sulfonsäure* mit *p-Kresol, hydriertem Rohkresol, Butylalkohol, Amylalkohol, Fuselöl, Cetylalkohol* oder einem *Gemisch von Hexadecyl- u. Octadecylalkohol* verestert. In gleicher Weise lassen sich *4-Chlorphthalsäureanhydridsulfonsäure* oder *Naphthalsäureanhydrid-3-sulfonsäure* mit Amylalkohol verestern. Die Umsetzungen können auch in Ggw. von POCl<sub>3</sub> oder unter Verwendung der Na-Salze oder Säurechloride vorgenommen werden. Die Prodd. dienen als *Netz-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel*. (E. P. 370 845 vom 30/3. 1931, ausg. 5/5. 1932. Zus. zu E. P. 371 144; C. 1932. II. 4413. Schwz. P. 153 479 vom 29/3. 1930, ausg. 1/6. 1932. Schwz. PP. 155 988, 155 989, 155 990, 155 991, 155 992, 155 993, 155 994 [Zus.-Patt.] vom 29/3. 1930, ausg. 16/9. 1932.) NOUVEL.

**Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Buch & Landauer Akt.-Ges.**, Berlin (Erfinder: **Buch und Karl Brunner**, Berlin), *Verfahren zur Herstellung sulfonierter Öle*, dad. gek., daß man in das Sulfonierungsprod. einen Strom eines indifferenten Gases, z. B. CO<sub>2</sub>, in äußerst feinverteiltem Zustande einleitet. Zweckmäßig wird durch Einleiten von unter Druck stehender CO<sub>2</sub> u. Expandierenlassen des Gases eine Kühlwrg. erzeugt. Zweckmäßig kann man auch in dem Sulfonierungsprod. aus in diesem befindlichen Salzen Gasbläschen, z. B. CO<sub>2</sub>-Bläschen, die die M. verd. u. ihre Viscosität herabsetzen, erzeugen. — Z. B. werden 60 Teile Olein unter Einleiten komprimierter CO<sub>2</sub> mit 60 Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derart verrührt, daß die Temp. nicht über 10° steigt. Das Reaktionsgemisch wird durch die CO<sub>2</sub>-Bläschen so weit verflüssigt, daß eine leichte u. vollständige Durchmischung stattfindet, u. die Temp. auf der gewünschten Höhe

bleibt. Die Prodd. sind salz- u. säurebeständig u. haben große Netzkraft. (D. R. P. 566 604 Kl. 12o vom 28/8. 1929, ausg. 20/12. 1932.) EBEN.

**I. R. Geigy Akt.-Ges.**, Basel, *Sulfonierung von Tallöl*. Gemische von mindestens 30 Teilen Phenol auf 100 Teile Tallöl werden mit Sulfonierungsmitteln, wie konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oleum oder ClSO<sub>3</sub>H, behandelt, wobei harzige wasserlösliche Prodd. erhalten werden, die als *Netzmittel* in der Textilindustrie verwendet werden können. — Z. B. werden 100 Teile Tallöl mit 70 Teilen Phenol verrührt u. unterhalb 100° 105 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé zugemischt. Bis zur Wasserlöslichkeit wird die Temp. des Gemisches auf 85—105° gehalten. Dann wird mit dem gleichen Vol. W. verd. u. mit Kalk neutralisiert. Das Kalksalz wird darauf mit Soda zum Na-Salz umgesetzt. (Schwz. P. 156 113 vom 6/8. 1931, ausg. 1/10. 1932.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte arom. Amine mit Kupplungskomponenten, die ein aliphat. Radikal mit wenigstens 10 C-Atomen enthalten; das Radikal kann unmittelbar oder durch O, COO-, —SO<sub>2</sub>—O—, —NH—, —NH·CO— oder —NH·SO<sub>2</sub>— mit der Kupplungskomponente verbunden sein. Die in W. unl. Azofarbstoffe eignen sich wegen ihrer guten Löslichkeit in organ. Fl. zum Färben von Lacken, Kunststoffen usw., die wasserlöslichen Farbstoffe liefern licht- u. walkechte Färbungen. Der Farbstoff m-Chloranilin → Prod. aus *Laurinsäurechlorid* u. *1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfonsäure* färbt Wolle bläulichig rot, mit BaCl<sub>2</sub> erhält man einen Farblack. Der Farbstoff Metanilsäure → Prod. aus *Stearinsäurechlorid* u. *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure* färbt Wolle rot, 1-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure → Prod. aus *p-Aminoanilid* der *Stearinsäure* u. *Acetessigsäureäthylester* färbt Wolle orangegelb, Anilin-2,4-disulfonsäure → *Dodecylanilin* färbt Wolle gelb, 1-Naphthylamin → Prod. aus *Ölsäurechlorid* u. *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure* I. färbt Wolle rotviolett, Dianisidin tetrazotiert → I. färbt Wolle blau, durch Nachkupfern werden die Färbungen lichter; man kann hiernach auch unsymm. Farbstoffe herstellen. An Stelle des Dianisidins kann man Tolidin, Benzidino-disulfonsäure, Diaminobenzophenon, Tolidin-m-disulfonsäure verwenden. — Der Farbstoff 1-Naphthylamin → 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure → I. färbt Wolle aus essigsäurem Bade violettblau; an Stelle des Prod. aus Ölsäurechlorid kann man auch das aus Stearinsäurechlorid verwenden. Der Farbstoff 4-Amino-1,3-xylo-5-sulfonsäure → *1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol* → Prod. aus Ölsäure u. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure färbt Wolle violett. Der Farbstoff 5-Amino-2-benzoylamino-1,4-diäthoxybenzol → I. färbt grünstichigblau; der entsprechende Farbstoff aus diazotiertem 3-Amino-4-methoxy-6-benzoylamino-1-methylbenzol färbt rotstichiger. Der Farbstoff Anilin-2,4-disulfonsäure → *2-Oxynaphthalin-6-sulfododecylamid* färbt Wolle rot. Der aus diazotierter 1,3,6-Naphthylamin-disulfonsäure u. *4-Methyl-3-laurylaminophenol* in Ggw. von Pyridin erhaltliche Farbstoff färbt Wolle orange, der aus diazotierter Metanilsäure u. dem *Monodecyläther* des *1,4-Naphthohydrochinons* rotblau. Diazotierte p-Aminosalicylsäure gibt mit dem *Dodecylester* der *2,3-Oxynaphthoesäure* einen Wolle rot färbenden Farbstoff, dessen Färbungen durch Nachchromieren echter werden. Aus diazotiertem Anilin erhält man mit *1-Oxynaphthalin-4-sulfododecylamid* einen roten, in organ. Fl. ll. Farbstoff. (F. P. 734 127 vom 24/3. 1932, ausg. 17/10. 1932. D. Prior. 26/3. 1931.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte 1,3-Monoacyldiamine, die NO<sub>2</sub> in o-Stellung zur freien NH<sub>2</sub> enthalten, mit 2,3-Oxynaphthoesäurearylid. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich besonders durch ihre Lichtechtheit aus. *1-Nitro-2-amino-5-methyl-4-benzoylaminobenzol*, darstellbar durch Nitrieren von 1-Amino-4-methyl-3-benzoylaminobenzol u. 2,3-Oxynaphthoesäureanilid ist rot. Die auf Baumwolle erzeugten Färbungen des Farbstoffes aus dem o-Anisidid der 2,3-Oxynaphthoesäure u. diazotiertem *1-Nitro-2-amino-5-methoxy-4-benzoylaminobenzol* sind wasch-, chlor-, bäch- u. lichtecht bordeauxrot. Ähnliche Färbungen erhält man mit anderen 2,3-Oxynaphthoesäurearylid. (F. P. 40 846 vom 6/10. 1931, ausg. 7/9. 1932. Schwz. Prior. 18/10. 1930. Zus. Pat. zu F. P. 698 995 C. 1931. I. 2941.) FRANZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London und **Richard Frank Goldstein**, Blackley, Manchester, *Herstellung von Azofarbstoffen und Zwischenprodukten*. Zur Erzeugung von echten gelben bis orangen Färbungen trinkt man die Faser mit Bisacetoacetyl-4,4'-diaminostilben oder -2,2'-dichlor-4,4'-diaminostilben u. entwickelt mit Diazoverbb. der Benzolreihe. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre Bäuechtheit aus. Die Ausgangsstoffe erhält man durch Erhitzen von 4,4'-Diamino-

oder 2,2'-Dichlor-4,4'-diaminostilben mit Acetessigester in Chlorbenzol unter Zusatz geringer Mengen von Pyridin. Das Bisacetacetyl-4,4'-diaminostilben, gelbe Krystalle, gibt mit diazotiertem o- oder m-Chloranilin, 5-Chlor-o-toluidin, 4-Chlor-o-anisidin, 6- oder 4-Chlor-o-toluidin, 2,5-Dichloranilin gelbe Färbungen. Ähnliche Färbungen liefert das Bisacetacetyl-2,2'-dichlor-4,4'-diaminostilben, F. 187<sup>o</sup>. (E. P. 384 317 vom 29/5. 1931, ausg. 29/12. 1932.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diacylessigsäurederiv. von Diaminen der Benzol-, Naphthalin- oder Diphenylreihe oder Diarylverb., deren Arylkerne durch O, S, —N=N—, —CH<sub>2</sub>—, —CO—, —NHCO—, —NHCONH—, —N—O—N—, —O—CH<sub>2</sub>—O—, Cyanur-, Chinazolin- usw. -reste verbunden sind, mit diazotierten 2-Amino-1,1'-diphenyläthern. Die auf der Faser erzeugten Färbungen sind chlor-, bauch- u. lichtecht. Der Farbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenoläther u. dem Diacetessig-o-tolidinid ist gelb. Der auf der Faser erzeugte Farbstoff aus Diacetessig-o-tolidinid u. diazotiertem 4,2'-Dichlor-2-aminodiphenyläther sind rein gelb. Ähnliche Färbungen erhält man mit 4,4'- oder 4,3'-Dichlor-, 4'-Chlor-2'- oder -3'- oder -4'-methyl-, 4-Chlor-2'- oder -4'-methoxy-2-aminodiphenyläther. (F. P. 729 414 vom 9/1. 1932, ausg. 23/7. 1932.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Dibenzanthronfarbstoffen*. Auf Aminodibenzanthrone läßt man in Ggw. von organ. Lösungsm. Aldehyde einwirken. Durch längeres Erhitzen können die Farbstoffe in andere übergeführt werden; gewünschtenfalls können die Farbstoffe halogeniert werden. Ein durch Umküpen gereinigtes Aminodibenzanthron suspendiert man in Pyridin, gibt unter Rühren Paraformaldehyd zu u. erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß; hierauf wird h. filtriert, der auf dem Filter bleibende Farbstoff zuerst mit A., dann mit W. gewaschen, er färbt Baumwolle sehr echt braun. In analoger Weise stellt man die Farbstoffe aus Aminodibenzanthron u. Benzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, β-Anthrachinonaldehyd her. Als Verdünnungsmittel kann man Dimethylanilin, Nitrobenzol usw. verwenden. — Der aus Aminodibenzanthron u. Paraformaldehyd erhältliche braune Farbstoff liefert beim längeren Erhitzen in Chinolin einen bordeauxroten Farbstoff, durch Chlorieren entsteht ebenfalls ein bordeauxroter Farbstoff. (F. P. 732 630 vom 4/3. 1932, ausg. 23/9. 1932. Schwz. Prior. 5/3. 1931.)

FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe*. Man behandelt geeignet substituierte Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe in der Wärme mit verd. alkoh. Lsgg. von Alkali-alkoholaten, erforderlichenfalls in Ggw. eines Katalysators. — Ein wassertropfechtes blaues Halogendibenzanthron erhitzt man in einer Mischung von KOH in CH<sub>3</sub>OH 5 Stdn. im Autoklaven auf 180—185<sup>o</sup>; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe wassertropfecht grünstichig blau. Der Farbstoff kann durch Extrahieren mit Pyridin in einen l. u. einen wl. Farbstoff getrennt werden. Durch Erhitzen von Dichlorisoviolanthron mit KOH in CH<sub>3</sub>OH auf 140—150<sup>o</sup> erhält man ein Baumwolle blauviolett färbendes Monochlorderiv., beim Erhitzen auf 180—185<sup>o</sup> erhält man einen halogenfreien Baumwolle blauer färbenden Küpenfarbstoff. Beim Erhitzen von Dichlorisoviolanthron mit Amylalkohol u. KOH in Ggw. von CuCO<sub>3</sub> entsteht ein Baumwolle violettblau färbender Küpenfarbstoff. Durch Erhitzen von Tribrompyranthron mit KOH in CH<sub>3</sub>OH auf 180—185<sup>o</sup> entsteht ein Baumwolle rötlichbraun färbender Küpenfarbstoff; aus Trichlorpyranthron entsteht ein Baumwolle chlorunecht gelbbraun färbender Küpenfarbstoff, durch Methylieren mit p-Toluolsulfonsäuremethylester einen chlorechten, etwas rotstichiger braun färbenden Küpenfarbstoff. Nitrodibenzanthron liefert beim Erhitzen KOH in A. auf 180<sup>o</sup> einen Baumwolle schwarzviolett färbenden Küpenfarbstoff. Erhitzt man Nitrodibenzanthron mit KOH u. Benzylalkohol, so entsteht ein Baumwolle chlorecht bordeaux färbender Farbstoff. (F. P. 734 130 vom 24/3. 1932, ausg. 17/10. 1932. Schwz. Prior. 27/3. 1931.)

FRANZ.

**Scottish Dyes, Ltd.**, übert. von: **William Smith** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Flavanthronfarbstoffzwischenprodukten*. Zu dem Ref. nach E. P. 278 039; C. 1928. I. 757 ist nachzutragen, daß man durch Einw. von Chlorameisensäurebutylester auf 1-Chlor-2-aminoanthrachinon (I) das Butylurethan von I u. aus letzterem beim Erwärmen mit Cu-Pulver in Nitrobenzol auf 160<sup>o</sup> das 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dibutylurethan (II) erhält. — Analog entsteht aus dem Phenylurethan von I das 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-diphenylurethan (III). — Die Verb. II u. III lassen sich auch aus dem Butyl- bzw. Phenylurethan des 1-Brom-2-aminoanthrachinons

gewinnen. — Ausgehend vom 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon erhält man in gleicher Weise das 1,1'-Dianthrachinonyl-3,3'-dibrom-2,2'-dibutyl- bzw. diphenylurethan. (A. P. 1 890 098 vom 31/3. 1928, ausg. 6/12. 1932. E. Prior. 26/5. 1926.) SCHOTTL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Delaware, übert. von: **William L. Rintelman**, Milwaukee und **Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, *Herstellung von Diaryl-1,2,5,6-anthrachinondithiazolen*. Das durch Behandeln von 1,5-Dimercapto-2,6-diaminoanthrachinon mit milden Oxydationsmitteln, wie Luft, erhaltliche Sulfidderiv. des 2,6-Diaminoanthrachinons kondensiert man mit aromat. Aldehyden. — Durch eine schwach alkal. Lsg. des Dinatriumsalzes des 1,5-Dimercapto-2,6-anthrachinons leitet man einen Luftstrom, löst das erhaltene Prod. in Monohydrat u. gibt bei 35—45° Benzaldehyd zu; nach 20-std. Rühren erhöht man die Temp. auf 70°. Nach Beendigung der Rk. verd. man mit so viel W., daß eine 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht, die abgeschiedenen grünlichen Krystalle werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 85%ig u. dann mit W. gewaschen; das erhaltene 1,2,5,6-Anthrachinondiphenylthiazol ist sehr rein u. färbt Baumwolle aus der Kufe in sehr lebhaften u. reinen Tönen. Mit o-Chlorbenzaldehyd erhält man das 1,2,5,6-Anthrachinon-di(o-chlorphenyl)-dithiazol, mit Anisaldehyd das 1,2,5,6-Anthrachinon-di(methoxyphenyl)-dithiazol. (A. P. 1 891 447 vom 20/4. 1931, ausg. 20/12. 1932.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **William L. Rintelman**, Milwaukee und **Robert J. Goodrich**, South Milwaukee, Wisconsin, *Herstellung von Diaryl-1,2,5,6-anthrachinondithiazolen*. Man kondensiert 1,5-Dimercapto-2,6-diaminoanthrachinon oder das hieraus durch milde Oxydation erhaltliche Sulfidderiv. in W. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oleum mit aromat. Aldehyden. Bei Verwendung von W. oder verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht der Farbstoff als Leukoverb., die man mit Hypochloriten usw. oxydieren kann. Eine Mischung von 1,5-Dimercapto-2,6-diaminoanthrachinon mit W. u. Benzaldehyd erhitzt man 18 Stdn. im Autoklaven auf 130—135°, nach dem Abkühlen wird gewaschen; man erhält 1,2,5,6-Anthrachinondiphenylthiazol. Das durch milde Oxydation von 1,5-Dimercapto-2,6-diaminoanthrachinon erhaltliche Sulfidderiv. löst man bei gewöhnlicher Temp. in 7%ig. Oleum, gibt Benzaldehyd zu, rührt 1 Stde. bei 25—30° u. erwärmt auf 70°; nach dem Abkühlen tropft man W. zu, hierbei scheidet sich der Farbstoff in grünstichgelben Krystallen ab. (A. P. 1 891 449 vom 20/4. 1931, ausg. 20/12. 1932.) FRANZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Delaware, übert. von: **William L. Rintelman**, Milwaukee, Wisconsin, *Reinigen von Diphenyl-1,2,5,6-anthrachinondithiazolen*. Man behandelt den unreinen Farbstoff mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 83—87%, hierbei gehen die Verunreinigungen in Lsg.; man kann den Farbstoff auch aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 85% umkrystallisieren oder die Herst. des Farbstoffes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vornehmen. Der gereinigte Farbstoff färbt lebhafter u. grünstichiger gelb als der Ausgangsfarbstoff. (A. P. 1 891 448 vom 20/4. 1931, ausg. 20/12. 1932.) FRANZ.

**Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares**, Frankreich, *Gewinnung von Titanoxydpigmenten*. Calciniertes TiO<sub>2</sub> wird in Ggw. einer alkal. reagierenden oder organ. Verb. in W. suspendiert. Geeignete Verb. sind KOH, NH<sub>3</sub> oder sulfonierte fette Öle. Die Suspension wird dekantiert u. danach durch Zugabe von Säure koaguliert. Das so erhaltene TiO<sub>2</sub> wird filtriert, getrocknet u. zerkleinert. Der Dekantationsrückstand, der die größeren TiO<sub>2</sub>-Teilchen enthält, wird zusammen mit neuen Mengen von calciniertem TiO<sub>2</sub> suspendiert. An Stelle der Säure kann zur Koagulation BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> o. dgl. benutzt werden. Die Trennung der feinen von den größeren Teilchen erfolgt vorteilhaft bei einem pH von 12. (F. P. 735 338 vom 18/4. 1932, ausg. 7/11. 1932. E. Prior. 17/4. 1931.) DREWS.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **James E. Booge**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von lichtbeständigem Lithopon aus Rohlithopon*, das nahezu frei von Chloriden ist, durch Calcinieren in einer Atmosphäre, die eine geringe Menge, etwa 0,5—1,5%, freien O<sub>2</sub> enthält u. durch Nachbehandlung mit einer wss. Lsg. einer sauren Substanz. (Can. P. 296 851 vom 8/2. 1928, ausg. 21/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Kali-Chemie A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Berlin-Niederschöne-weide, und **Walter Schön**, Berlin-Johannisthal), *Herstellung von Cadmiumsulfiden* aus Cd-Carbonat, dad. gek., daß man über festes Cd-Carbonat bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. gasförmigen H<sub>2</sub>S oder solchen enthaltende Gase leitet. Das Sulfid findet als Pigmentfarbstoff Verwendung. (D. R. P. 568 159 Kl. 22f vom 10/3. 1931, ausg. 14/1. 1933.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anreiben von Pigmenten mit Bindemitteln*. Das Anreiben von Pigmenten, wie *Titanweiß* u. *Lithopone*, mit Bindemitteln, z. B. mit Leinöl, die durch Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie Terpentinöl oder Lackbenzin, verd. sein können, zwecks Herst. von Farbpasten, geschieht zweckmäßig in Ggw. von Monoacydylalkylen oder -polyalkylendiaminen. — Z. B. werden 100 Gewichtsteile Titanweiß nach Zufügen von 0,5 Gewichtsteilen Monoäthyläthylen-diamin mit 42 Volumteilen einer Mischung gleicher Teile gekochten Leinöls u. Lackbenzins angerichen. (Holl. P. 27 702 vom 9/9. 1930, ausg. 15/9. 1932. D. Prior. 23/9. 1929.)

EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung einer Wollfett-emulsion für Anstrichzwecke* unter Verwendung eines Emulgierungsmittels in Form eines NH<sub>3</sub>-Salzes einer höhermolekularen aliph. Säure mit wenigstens 10 C-Atomen unter Zusatz eines Harzes. — 360 Teile *Rohwollfett*, 40 Teile gereinigtes Tallöl u. 250 Teile Kolophonium werden zusammengeschmolzen u. mit einem Gemisch aus 43 Teilen einer 25%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg., aus 100 Teilen A. u. 1207 Teilen W. angerührt. Es wird eine klebrige, gelblich-weiße Emulsion erhalten, die als firnisähnliche, wasserabstoßende Farbe benutzt werden kann. (E. P. 383 238 vom 14/7. 1932, ausg. 1/12. 1932. D. Prior. 14/7. 1931.)

M. F. MÜLLER.

## XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

**H. V. Potter**, *Neuerungen auf dem Gebiet der plastischen Massen*. Gegenüber den Preßmassen aus Kunstharzen treten die aus Naturharzen stark zurück. Cellulose-deriv. finden im Preß- u. Spritzverfahren für plast. Massen steigende Verwendung. (Chem. Age 27. 630—31. 31/12. 1932.)

SCHEIFELE.

**Henry Molinari**, *Die Bakelitindustrie*. Darst. u. Verwendung von Bakelit mit besonderer Berücksichtigung der italien. Fabrikation. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 521—35. Mailand, Ing.-Schule.)

R. K. MÜLLER.

**H. M. Richardson**, *Verwendung von Gegenständen, die aus Kunstharz (Phenol-formaldehydharz) gepreßt oder damit überzogen sind*. (Chem. metallurg. Engng. 39. 597—98. Nov. 1932.)

SCHEIFELE.

**Franco Grottanelli**, *Die Nitrocelluloselacke*. Beschreibung der Nitrolackfabrikation der SOC. DUCCO, Avigliana. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 87—93. Mailand, S. A. ITAL. DINAMITA NOBEL.)

R. K. MÜLLER.

**Johann Braun**, *Die Zusammensetzung von Geigenlacken*. (Amer. Paint J. 17. Nr. 10. 46—49. 19/12. 1932.)

SCHEIFELE.

**E. F. Frey**, *Die Entwicklung der Spritzlackierung*. (Ind. Finish. J. Paint Colour Rec. 3. 254—55. Dez. 1932.)

SCHEIFELE.

**George Humberstone**, *Tauchlackierung*. Durch Tauchen von Gegenständen in Cellulose- oder Ölfarbe, die auf W. schwimmt, können eigenartige Farbeffekte erzielt werden. (Ind. Finish. J. Paint Colour Rec. 3. 253. Dez. 1932.)

SCHEIFELE.

**W. E. Warner**, *Lackierung von Spielwaren*. Angaben über Tauch- u. Trommel-lackierung kleinstückiger Spielwaren. (Ind. Finish. J. Paint Colour Rec. 3. 251. Dez. 1932.)

SCHEIFELE.

**A. B. Searle**, *Holzpolituren*. Spiritus-, Wachs- u. Nitrocellulosepolituren. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 3. 281—83. 1932.)

SCHEIFELE.

**Alfred B. Searle**, *Politurmittel*. Angaben über Bestandteile u. Zus. von Metall-polituren, spirituösen Metallacken, Fensterpoliermittel, Möbelpolituren, Bohnermassen, Leder- u. Autopolituren. (Chemist and Druggist 117. 682—83. 710—12. 1932.)

SCHEIF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Harzes*. Kolophonium (100 Teile) wird mit *Maleinsäureanhydrid* (27 Teile) oder *Fumarsäure* (28 Teile) oder *Apfelsäure* auf über 110°, zweckmäßig auf 150°, erhitzt. Die Kondensation kann auch in einem Lösungsm. (o-Dichlorbenzol) vorgenommen werden. Das erhaltene Harz hat einen Erweichungspunkt von etwa 100°. Es ist l. in schwachen Alkalien (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), läßt sich mit Basen (Alkalien, Ca(OH)<sub>2</sub>, Triäthanolamin) neutralisieren, mit Alkoholen (Glycerin, Trioxystearinsäure) verestern u. mit fetten Ölen (Leinöl, Ricinusöl) verkochen. (Schwz. P. 153 500 vom 17/2. 1931, ausg. 16/6. 1932. D. Prior. 14/3. 1930.)

NOUVEL.

**Erich Asser**, Wandsbek, *Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes veresteter Naturharze*, dad. gek., daß man ein härgbares Kondensationsprod. aus Phenol oder

Kresol u.  $\text{CH}_2\text{O}$  (Resol) oder einen Phenoldialkohol mit mindestens der gleichen Menge eines l. u. schmelzbar bleibenden Kondensationsprod. aus Paraldehyd u. Phenol oder Kresol (Novolak) vereinigt, worauf man diese Mischung mit der mehrfachen Menge von Harzsäureestern verschm. Man führt die Schmelze bei 150—250° mehrere Stunden durch. Je nach der Menge des angewandten *Resols* bzw. *Novolaks* steigt dabei der Erweichungspunkt des *Kolophoniumglycerinesters* von 68° auf z. B. 100, 110 oder 125° u. der des *Manilakopalglycerinesters* von 70 auf z. B. 125°. (D. R. P. 565 800 Kl. 12q vom 18/12. 1930, ausg. 6/12. 1932.) NOUVEL.

**Herbert Hönel**, Wien, *Verfahren zum Veredeln von Harzen, Wachsen, fetten Ölen u. dgl.*, dad. gek., daß man wenigstens annähernd neutrale Harze, Wachse, fette Öle u. dgl. durch Anwendung erhöhter Temp. mit verhältnismäßig geringen Mengen niedrigmolekularer Kondensationsprod. in Rk. bringt, die mit Hilfe alkal. Kontaktmittel aus überschüssigem  $\text{CH}_2\text{O}$  u. solchen Phenolen gewonnen werden, welche an mindestens einer von den 3 reaktionsbevorzugten Stellen (o-, o-, p-) substituiert sind. — 3 weitere Ansprüche. — Z. B. werden die Kondensationsprod. aus  $\text{CH}_2\text{O}$  u.: *p-tert. Butylphenol* mit *Cumaronharz* (I), *Xylenol* mit einem Gemisch von I u. *Kolophoniumglycerinester* (II), *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyläthan* mit H, *p-Benzyl-m-kresol* mit II, Gemisch von *p-Kresol* u. *o-Chlorphenol* mit *Dammar*, *p-tert. Amylphenol* (III) mit *Holzöl*, III mit *Montanwachs* verschmolzen. Man erhält öllösliche Harze. (Hierzu vgl. auch das Ref. über E. P. 334572; C. 1931. I. 1529.) (D. R. P. 563 876 Kl. 12q vom 27/5. 1928, ausg. 10/11. 1932.) NOUVEL.

**Herbert Hönel**, Detroit, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Phenolalkohole oder Phenolpolyalkohole* werden mit Dicarbonsäureglycerinestern in Ggw. hochmolekularer Monocarbonsäuren u. gegebenenfalls deren Glyceriden sowie freiem *Glycerin* erhitzt. Als Dicarbonsäuren sind *Phthalsäureanhydrid*, *Maleinsäureanhydrid*, *Fumarsäure* oder *Camphorsäure*, als Glyceride sind *Leinöl*, *Holzöl*, *Ricinöl* oder *Maisöl*, als Monocarbonsäuren sind die den Ölen entsprechenden *Fettsäuren* u. *Kolophonium* geeignet. Unter Veresterung bzw. Umesterung entstehen Harze, die zur Herst. von *Lacken* benutzt werden. (Oe. P. 130 215 vom 16/5. 1931, ausg. 10/11. 1932. A. Prior. 20/5. 1930.) NOUVEL.

**British Celanese Ltd.**, London, *Herstellung von synthetischen Harzen*. Man erhitzt 214 Teile *2,4'-Dioxybenzophenon* u. 100 Teile 40%<sub>ig</sub>  $\text{CH}_2\text{O}$  in Ggw. von 10 Teilen konz. HCl 6—12 Stdn. auf 130°. Nach dem Aufarbeiten hat das entstandene Harz einen Erweichungspunkt von 80°. Auch *4,4'-Dioxybenzophenon*, sowie die Polymeren des  $\text{CH}_2\text{O}$ , *Hexamethylentetramin* oder *Acetaldehyd* sind als Ausgangsstoffe brauchbar. Als Katalysatoren lassen sich auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder Alkalien verwenden. Die Prodd. dienen, gegebenenfalls zusammen mit anderen Stoffen, als Zusatz zu *Celluloseestern*. (E. P. 376 839 vom 7/11. 1930, ausg. 11/8. 1932. A. Prior. 7/11. 1929.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von härtbaren Harzen*. Phenole werden mit den bei der katalyt. Oxydation von gasförmigen KW-stoffen mit 2—6 C-Atomen erhältlichen Aldehyden kondensiert. Man oxydiert z. B. äthylen- u. gegebenenfalls methanhaltige *Crackgase* mit 5—10%  $\text{O}_2$  oder Luft in Ggw. eines Phosphatkatalysators bei 400—700°. Das entstandene gelbe Öl (D. 1,13—1,18), welches  $\text{CH}_2\text{O}$ , *Acetaldehyd* u. *Glyoxal* neben aliphat. Säuren, Alkoholen u. Estern enthält, wird mit *Phenol* im Verhältnis 1,2:1 während 2—3 Stdn. auf 95—100° erhitzt. Es entsteht ein härtbares Harz. (F. P. 735 906 vom 25/4. 1932, ausg. 17/11. 1932. D. Prior. 22/6. 1931.) NOUVEL.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Herstellung farbiger Kunstharzmassen*. Zum Färben von *Preßmassen* aus *Phenolaldehydharzen* werden carbonylhaltige Farbstoffe in einer Menge von etwa 4—8% benutzt. Geeignet sind z. B. *Bis-1,2-* oder *-2,1-naphthothiophenindigo*, *2-Thionaphthen-2'-acenaphthenindigo*, *2,2'-Bisthionaphthenindigo*, *5,7-Dibrom-2-indol-5'-brom-2'-thionaphthenindigo*, *5,5'-Dichlor-7,7'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo*, *5,5',7,7'-Tetrabromindigo* u. *N-Dihydro-1,1',2,2'-anthrachinonazin*. (Schwz. P. 155 791 vom 19/6. 1931, ausg. 16/9. 1932.) NOUVEL.

**Bakelite Gesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von Lacken oder Firnissen und Verfahren zum Lackieren*. Die in gebräuchlichen Lösungsm. l. *Phenolformaldehydharze* (A-Harze, *Resole*) werden in Fl. gel., die die Fähigkeit haben, B-Harze (*Resitole*) zu lösen, z. B. hydrierten Phenolen, cycl. Ketonen oder deren Homologen oder *Furfurol*, u. durch Erhitzen bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen härtbaren oder nicht härtbaren,

natürlichen oder künstlichen Harzen, Härtungskatalysatoren, Plastifizierungsmitteln, Flammenschutzmitteln u. dgl. in Resitole überführt. An Stelle der Resole können dabei als Ausgangsstoffe auch die sogenannten *Novolake* im Verein mit Härtungsmitteln, wie Aldehyden, Hexamethylentetramin, geeigneten Metallverb. usw., verwendet werden. Die Umwandlung der Resole in Resitole kann auch nur partiell durchgeführt werden; sie kann nur in einem Teile oder der ganzen oder einer überschüssigen Menge der Resitollösungsmm. bewerkstelligt werden. Das Rk.-W. wird zweckmäßig in bekannter Weise auf physikal. oder chem. Wege entfernt, um spätere Trübungen der Lacke hintanzuhalten. Ferner können die Resitole auch durch Kondensation aus den ursprünglichen Komponenten der Harzkondensation, Phenolen u. Formaldehyd oder solches unter den Rk.-Bedingungen abspaltenden Stoffen, wie Hexamethylentetramin usw., in den in Frage kommenden Lösungsmm. erst erzeugt werden, wobei diese Kondensationen unter portionsweisem Hinzufügen der Ausgangskomponenten allmählich durchgeführt werden können. — Z. B. werden 50 kg Resol in 25 kg Cyclohexanol gel. u. bis zum Erstarren erwärmt; danach werden noch 50 kg Cyclohexanol hinzugefügt u. das Ganze wird nun bis zur völligen Lsg. erwärmt. Oder in 300 g Hexalin werden 26 g Phenol u. 6,5 g Hexamethylentetramin erhitzt, wobei die Temp. bis auf 170° steigt. Nach je ca. 30 Min. werden noch ein 2. u. 3. Mal die gleichen Mengen Ausgangskomponenten hinzugegeben. Das Endprod. stellt eine kolloidale Lsg. hoher Dispersion dar. (F. P. 37 860 vom 24/12. 1929, ausg. 4/2. 1931. D. Priorr. 29/1. u. 4/12. 1929. Zus. zu F. P. 658 718; C. 1931. II. 781.)

R. HERBST.

**Radiochemisches Forschungsinstitut G. m. b. H., Darmstadt, Verfahren zur Herstellung von Kautschukfirnissen oder -lacken in kolloidaler Dispersion, 1. dad. gek., daß Natur- oder Kunstkautschuk oder deren Vulkanisate mit oder ohne Vinylverb. in indifferenten, zwischen 120—250° sd. KW-stoffen mit S u. Chlorkalk bei erhöhter Temp. (insbesondere zwischen 120—180°) unter Druck, am besten unter gutem Umrühren erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß Natur- oder Kunstkautschuk ganz oder teilweise durch *Butadienkohlenwasserstoffe* oder deren Halbpolymeren ersetzt werden. — 3. dad. gek., daß weichmachende Mittel, wie *Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, Diamylphthalat* usw. den Lacken vor oder nach der Vulkanisation in Mengen von 1—5%<sub>0</sub> zugefügt werden. (D. R. P. 566 170 Kl. 22h vom 16/5. 1930, ausg. 14/12. 1932.)**

ENGEROFF.

**Theodor Kotthoff, Köln-Raderthal (Erfinder: Alexander Eibner, München), Verfahren zur Herstellung von Öl- und Nitrocelluloselacken, plastischen Massen, Farben und Anstrichmitteln aller Art, dad. gek., daß man die durch das Verf. gemäß D. R. P. 546 679 hergestellten Standölextrakte verwendet. (D. R. P. 567 133 Kl. 22h vom 8/9. 1929, ausg. 28/12. 1932.)**

ENGEROFF.

**Butler & Co., St. Philips, und Robinson Brothers Ltd., Birmingham, England, Herstellung von pigmenthaltigen Celluloseesterlacken und -überzügen. Das Pigment wird in Abwesenheit von W. mit einer verhältnismäßig kleinen Menge eines faserigen Cellulosederiv., einer für letzteres gerade ausreichenden Lösungsmittelmenge u. A. gründlich verknetet, u. dann erst bis zu dem gewünschten Grade verd. Man kann auch zuerst das Cellulosederiv. zu einer dicken Paste anteigen u. dann das Pigment zufügen. (E. P. 376 989 vom 20/8. 1931, ausg. 11/8. 1932. A. Prior. 13/10. 1930.)**

ENGEROFF.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Francis E. Lloyd, Art und Weise des Vorkommens von Kautschuk in der *Guayule, Parthenium argentatum Gray, und seine Funktionen.* Sammelbericht über das bisher vorliegende Schrifttum. (Plant Physiol. 7. 131—38. 1932. Montreal [Canada].) GRI.**

**Paul Bary, *Micellare und molekulare Kautschuklösungen.* (Vgl. C. 1931. II. 920. 1932. I. 884.) Aus Viscositätsmessungen ergibt sich, daß mit der Zeit der Kautschuk vom festen Gel über eine micellare Lsg. zur molekularen Lsg. übergeht. Vff. finden, daß sich die Viscosität einer Kautschukxyllöslg. bei Zimmertemp. nicht in Ggw. von O<sub>2</sub> ändert, daß O<sub>2</sub> nicht absorbiert wird. Bei 95° wird die Viscosität durch Luft u. O<sub>2</sub> erniedrigt. (Rev. gén. Caoutchouc 9. Nr. 78. 3—6. 1932.)**

ALBU.

**Paul Bary und Emile Fleurent, *Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Depolymerisation von Kautschuklösungen.* (Vgl. C. 1932. I. 884.) Vff. finden in Verss. mit Kautschuklsgg. verschiedener Konz. u. Temp. unter Ausschluß von Luft durch Messung der relativen Viscosität, daß die Depolymerisation sich nicht, wie in Verss. in Ggw. von Luft, der relativen Viscosität 1 nähert, sondern einem um so höheren Wert, je**

konzentrierter die Lsg. u. je niedriger die Temp. ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195. 665—66. 17/10. 1932.) ALBU.

**D. F. Stedman**, *Eine bequeme Ringvulkanisierform für die Kautschukprüfung*. Es wird eine Form beschrieben, welche die Anfertigung von Kautschukprüfstücken direkt in den Prüfungen erlaubt. Dies ist bei Beschränkung der anzuwendenden Substanzmenge vorteilhaft. (Canad. J. Res. 6. 518—20. 1932.) ALBU.

**J. Behre**, *Über Plastizitätsmessungen in der Gummiindustrie*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 1724.) Nach der Unters. der Begriffsbest. werden die verschiedenen Plastimeter in ihrer Exaktheit zum Begriff der absoluten Plastizität u. der techn. Verarbeitung von Kautschuk verglichen. (Rechnung u. Kurven s. Original.) (Kautschuk 8. 167 bis 171. Nov. 1932.) ALBU.

**De Laval Separator Co.**, übert. von: **George J. Strezynski** und **Norman A. Fraser**, New York, *Konzentrieren und Reinigen von Kautschukmilch durch Zentrifugieren*. Die Konzentrate werden mehrmals mit W. verd. u. von neuem konz., wobei man sie auch wieder mit gewöhnlicher Kautschukmilch mischen kann. Es gelingt auf diese Weise, den überwiegenden Teil der Proteine, Harze, Mineralstoffe u. des Quebrachits zu entfernen. Die elektr. Isolierfähigkeit sowie die W.-Festigkeit von Kautschukartikeln wird hierdurch verbessert. (A. P. 1 885 154 vom 8/8. 1930, ausg. 1/11. 1932.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, **Hugh Mills Bunbury**, **John Stanley**, **Herbert Davies** und **William Johnson Smith Naunton**, Manchester, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Beschleuniger verwendet man neben Mercaptoarylenthiazol ein saures Salz von Diarylguanidin mit einer mehrbas. Säure, z. B. von Diphenylguanidin u. Oxalsäure (F. 174—176°), Weinsäure (F. 155—156°) oder Phthalsäure (F. 156—157°), von Di-*o*-tolylguanidin u. Phthalsäure (F. 165—166°); ferner sind die sauren Salze von Malon- u. Citronensäure genannt. Vermeidung der Anvulkanisation. Die neutralen Salze zeigen diese Wrkg. nicht so stark. (E. P. 381 189 vom 30/6. 1931, ausg. 27/10. 1932. F. P. 734 160 vom 24/3. 1932, ausg. 17/10. 1932. E. Prior. 30/6. 1931.) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Orthner**, **Leverkusen**, und **Werner Siefken**, **Köln-Mülheim**), *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Prodd., die man durch Kondensation eines Mols eines aromat. Diamins, wie Benzidin, Diphenylin, Phenylendiamin, Naphthylendiamin mit 2 Moll. eines  $\alpha,\beta$ -Dialkylacroleins, wie  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -propyl- oder  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutylacrolein oder eines  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -acrylcoleins, wie  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -phenylacrolein erhält. (D. R. P. 567 146 Kl. 39b vom 4/4. 1930, ausg. 29/12. 1932.) PANKOW.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Ohio, übert. von: **Oswald Behrend**, Virginia, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Rk.-Prodd. von Aldehydammoniak mit einem halogenierten Aryl-KW-stoff, z. B. die Rk.-Prodd. von Hexamethylentetramin, Heptaldehydammoniak, Butyraldehydammoniak oder  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Ammoniak mit Benzoylchlorid, von Butyraldehydammoniak (2 Moll.) mit Benzalchlorid (etwa über 1 Mol.); auch die Kondensationsprodd. von Aldol, Acrolein oder Propionaldehyd u.  $\text{NH}_3$  mit Benzyl-, Benzalchlorid oder Benzotrichlorid können verwendet werden. (A. P. 1 891 743 vom 12/2. 1930, ausg. 20/12. 1932.) PANKOW.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Akron, übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, V. St. A., *Herstellung von Thiazolabkömmlingen*. Eine Lsg. von Mercaptoabenzothiazol (I) in der äquivalenten Menge wss. 5%ig. NaOH wird mit weniger als 1 Äquivalent 2,4-Dinitrochlorbenzol 2—4 Stdn. auf 60—70° erwärmt, wobei man z. B. in einer Kugelmühle arbeiten kann. Das 2,4-Dinitrophenylbenzothiazylsulfid kann aus A. umkrystallisiert werden. Ebenso kann man Homologe des I, oder andere Nitrochlorbenzole umsetzen. Verwendungszweck: Vulkanisationsbeschleuniger. (E. P. 379 709 vom 2/6. 1931, Auszug veröff. 29/9. 1932. A. Prior. 21/6. 1930.) ALTPEPER.

**General Rubber Co.**, übert. von: **John Mc Gavack**, New Jersey, *Kautschukmassen* mit verbesserten physikal. Eigg. Man läßt Kautschukmilch aufrahmen, event. unter gleichzeitigem Zentrifugieren, trennt die untere Schicht ab u. entfernt aus ihr das W. durch Trocknen oder Sprühtrocknen. Je nach Menge des Aufrahmungsmittels erhält man so Rohkautschuk mit 20—88% Kautschuk u. 12—80% an den in der Kautschukmilch enthaltenen Nichtkautschukbestandteilen. Dieser Rohkautschuk zeigt bessere Alterung, bessere Vulkanisationseigg., bessere Dehnungseigg. u. Zerreibfestigkeiten. Er eignet sich für Schläuche, Schuhwerk, Absätze, Kappen, Handschuhe.



Mit Füllstoffen gibt er stramme Vulkanisate, so mit Ruß harte Laufdeckenmischungen. Durch Zusatz von gewöhnlichem Kautschuk bzw. durch Zusatz dieses Rohkautschuks zu gewöhnlichem Kautschuk kann man die Eigg. der Mischungen modifizieren. (E. P. 381 743 vom 2/11. 1931, ausg. 3/11. 1932. A. Prior. 12/11. 1930.) PANKOW.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Harry L. Fisher**, Ohio, *Thermoplastisches Kautschukumwandlungsprodukt*. Man behandelt ein Chlor enthaltendes Kautschukderiv., wie Chlorkautschuk, Kautschuk-, Chlorkautschukhydrochlorid, chlorierten vulkanisierten Kautschuk oder Kautschukschwefelechlorid mit einem Phenol, wie Phenol, Kresol, Resoreinol, Catechol, Naphthol oder einem arom. Amin, wie Anilin, Toluidin, vorzugsweise in Ggw. eines Katalysators, wie  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$  bei erhöhter Temp. Ein Teil des Cl wird durch arom. Reste ersetzt. — Man erhitzt 20 Teile Chlorkautschuk in Bzl.-Lsg. mit 35 Teilen Anilin 24 Stdn. im W.-Bad. Das Rk.-Prod. kann durch Lösen in Aceton u. Fällen mit W. gereinigt werden. Die Massen können für Überzüge, Farben, Formmassen, Kunstharz- u. Hartkautschukersatz verwendet werden. (A. P. 1 890 903 vom 28/12. 1926, ausg. 13/12. 1932.) PANK.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Herbert A. Winkelmann**, Ohio, *Herstellung von Kautschukumwandlungsprodukten*. Man behandelt Kautschuk bei mäßig erhöhter Temp. mit Metallsalzen organ. Sulfonsäuren, wie Al-, Ca-, Pb-, Hg-Phenolsulfonat, Ferritoluol-, -bzl-, -naphthalin-, -phenolsulfonat. Die erhaltenen thermoplast. Massen können für Schutzüberzüge, als Klebmittel, als Formmassen sowie unter Zusatz von Füll- u. Vulkanisiermitteln in der Kautschukindustrie verwendet werden. (A. P. 1 890 924 vom 25/10. 1927, ausg. 13/12. 1932.) PANKOW.

**Flintkote Corp.**, Boston, *Herstellung künstlicher Kautschukdispersionen*. Kautschuk oder Regenerat, event. nach Zusatz von Mineralkautschuk, Fichtenteer, Kolophonium, wird mit einem organ. Koll., wie Akazien-, Traganth-, Karayagummi, Gummi arabicum, Stärke, Dextrin oder Casein plast. gemacht u. darauf in einer wss. Paste eines Mineralpulvers, wie Kreide, Diatomeenerde, Schiefermehl, dispergiert. Man kann auch den Kautschuk zunächst mit größeren Mengen des mineral. Füllstoffes plast. machen u. danach in einer wss. Paste des mineral. Füllstoffes u. des organ. Koll. dispergieren. Man verwendet ca. 3—35% des organ. Koll. u. 30—150% des mineral. Pulvers, bezogen auf Kautschuk. Die Dispersion enthält 10—50% Kautschuk. Verwendung zur Herst. von wasserfestem Papier. (E. P. 383 832 vom 2/3. 1932, ausg. 15/12. 1932. A. Prior. 4/2. 1931. Zus. zu E. P. 380 702; C. 1933. I. 141.) PANKOW.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Waldo L. Semon**, Ohio, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus *Kondensationsprodd.* von *Diarylaminen* mit *aliph. Aldehyden*, wie HCHO, Acet-, Propion-, Butyr-, Valer-, Capron-, Hept-, Oct-, Glykokollaldehyd, Acet-, Propion-, Butyraldol, Acrolein, Crotonaldehyd,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyl- oder -propylacrolein. Als *Diarylamine* sind genannt: Diphenyl-, Ditolyl-, Dixylyl-, Dicumylamin, Phenyltoluidin, Phenylcumidin, Phenyl-, Toly- oder Dinaphthylamin, Phenylaminobiphenyl, Naphthylaminobiphenyl, Phenylaminotetraphenylmethan, Phenylaminoindan, sowie deren Alkoxysubstitutionsprodd., wie Methoxydiphenylamin, Dimethoxydiphenylamin, Methoxyphenyl-naphthylamin oder die Athoxy-, Propoxy- oder Butoxyverb. Die Kondensation muß unter W.-Austritt erfolgen, bei den Aldehyden mit mehr als 1 C kann sie auch in Ggw. von Säuren erfolgen, bei  $CH_3CHO$  ist dies sogar notwendig. Man kann wechselnde Mengen der Komponenten verwenden. Mit geringen Mengen HCHO u. Diphenylamin erhält man z. B. *Tetra-phenylmethylendiamin*. Man kann die Rohkondensate oder die gereinigten Prodd. anwenden, sie auch Kautschukmilch zusetzen. (A. P. P. 1 890 916 u. 1 890 917 vom 16/5. 1932, ausg. 13/12. 1932.) PANKOW.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Hans Weide**, *Über die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Bierbereitung*. (Z. ges. Brauwes. 55. 111—12. 10/12. 1932.) ANTELMANN.

**Shigeru Komatsu und Yoshiharu Ogata**, *Über die Chemie japanischer Pflanzen. X. Verwendung von Pflanzenaschen in chemischen Industrien. I.* (IX. vgl. C. 1928. I. 2327.) Bei der Herst. der bei der Sakebereitung verwendeten, als *Koji* u. *Tanekoji* bezeichneten Pilzkulturen (von *Aspergillus oryzae*) werden dem als Substrat verw. Reis verschiedene Pflanzenaschen zugesetzt. Diese werden z. B. aus Zweigen von *Quercus senata* Thumb. („Hoso“) oder aus Sojabohnenpflanzen gewonnen. Vff. weisen nach, daß die Mineralbestandteile dieser Aschen (besonders K, Mg,  $P_2O_5$ ) Wachstum u.

Tätigkeit des Kojipilzes fördern u. auch die hauptsächlichlichen Aschenbestandteile der Pilzkulturen bilden; der Geh. an diesen Bestandteilen u. damit die Wirksamkeit der Aschen unterliegt jahreszeitlichen Schwankungen (vgl. auch KOMATSU u. OZAKA, C. 1932. II. 2324). (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 15. 341—47. Sept. 1932.) OSTERTAG.

**F. Wehrmann**, *Das Pulfrichphotometer und seine Anwendungsmöglichkeiten in der Brauerei und Mälzerei*. Kurze Beschreibung des Instrumentes u. seiner Verwendungsmöglichkeiten zur Farbe-, Trübungs- u. pH-Best. in Würze u. Bier. (Brau- u. Hopfenztg. Gambrinus 59. 223—27. Dez. 1932. Bad Salzungen.) SILBEREISEN.

**Jorge Bandeira de Mello und Mario Taveiro**, *Nahrungsmittelchemie des Bieres*. Besprechung der wesentlichen Unters.-Methoden des Bieres. (Rev. Soc. brasil. Chim. 3. 55—89. Juli/Sept. 1932.) WILLSTAEDT.

**I. Janensch**, *Wie gestaltet sich der Gang der biologischen Analyse zur Feststellung des Reinheitsgrades von gereinigtem Flaschenmaterial?* Als Richtschnur für Unters. in der Praxis empfiehlt es sich, eine möglichst große Anzahl der zu prüfenden, gereinigten Flaschen mit sterilem W. (150 ccm für  $\frac{1}{3}$ -l.-Flasche) unter gleichen Bedingungen 5 Minuten zu schütteln. Das Schüttelwasser wird auf das Vorhandensein von wilden Hefen mittels Würze-Weinsäurekultur u. von Stäbchen u. Sarcinen mittels Hefenextraktkultur nach STOCKHAUSEN untersucht. Die Best. der Keimzahl u. Keimarten erfolgt mittels gehopfter Würzegeleatine. In 350 ccm Patentflaschen wird außerdem schwach alkal. gemachtes, mit geringem Würzezusatz versehenes, pasteurisiertes Bier nach Zusatz des Schüttelwassers (30 ccm ca.) 3 Wochen auf Bodensatzbildung u. Trübung beobachtet. (Wschr. Brauerei 49. 365—68. 12/11. 1932. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) ANTELMANN.

**Eugen Stich**, Mannheim, *Verfahren zur Feinstbelüftung von Diaphragmengärbottichen*. Die Belüftung erfolgt durch Diaphragmenelemente einer Porenweite von 0,16 bis  $1 \mu$ , wodurch Luftbläschen entsprechenden Durchmessers entstehen. Um eine Vereinigung der kleinen Blasen zu größeren zu vermeiden, wird die gärende, lufthaltige Maische durch eine Umlaufvorr. in ruhige Bewegung gebracht. Stromführung u. Strömungsgeschwindigkeit werden so eingestellt, daß die Luftbläschen etwa unter  $45^\circ$  aufsteigen. (D. R. P. 567 518 Kl. 6b vom 28/1. 1927, ausg. 4/1. 1933.) SCHINDLER.

„Enossis“ Soc. An. pour. le Commerce et l'Industrie, Genf, *Verfahren zur Herstellung von Hefe*, 1. durch Zusatz von entöltem u. feinst gemahlenem Baumwollsaatmehl oder 2. durch Zusatz eines wss. Extraktes dieses Mehles zur Nährfl. — Durch das an A-, B-, C- u. E-Vitamine reiche Baumwollsaatmehl wird auch der N-Geh. u. damit die Triebkraft der Hefe gesteigert. (D. R. P. 568 116 Kl. 6a vom 4/12. 1928, ausg. 14/1. 1933. Zus. zu D. R. P. 537 057; C. 1932. I. 153.) SCHINDLER.

**Distillers Co. Ltd.**, Edinburgh, Schottland, übert. von: **Frank M. Hildebrandt**, New York, V. St. A., *Erzeugung von Äthylalkohol*. An Stelle reiner Hefe wird für die A.-Gärung der Maische eine gemischte Kultur aus Hefe u. geeigneten Bakterien, z. B. aus solchen der Gruppe der Milchsäurebakterien, zugesetzt, wodurch nach der Gärung ein Absetzen der Hefezellen sowie anderer fester Beimengungen der Gärfl. erreicht wird. Die von festen Bestandteilen befreite alkoh. Lsg. ermöglicht eine glattere Dest. als die mit schleimigen Substanzen durchsetzte Gärfl. Der abfiltrierte Hefeschlamm läßt sich zunächst nicht pressen. Er wird nochmals mit einer verd. Melasselsg. angemischt u. die Fl. bei  $25$ — $35^\circ$  nach Ansäuern mit einer für Hefe unschädlichen Säure zu einem pH = 4,0—4,5 vergoren. Der Schlamm der 2. Gärflg. läßt sich nun leicht zu einem trockneren, zerbröcklichen Kuchen verpressen. Dieser stickstoffreiche Rückstand kann beispielsweise als Futtermittel verwertet werden. (E. P. 373 587 vom 20/11. 1930, ausg. 23/6. 1932. A. Prior. 20/11. 1929.) R. HERBST.

**Soc. An. des Etablissements Jules Cocard**, Frankreich, *Für korrodierende Flüssigkeiten, insbesondere Essigsäure, geeigneter Hahn*. Für die Herst. des Hahnes verwendet man Holzarten, welche wenig oder kein Tannin enthalten, z. B. Pockholz, Ölnußholz o. dgl. (F. P. 735 595 vom 20/4. 1932, ausg. 10/11. 1932.) DREWS.

## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**Fr. Schnelle**, *Einfluß von Sorte und Umgebung auf verschiedene Eigenschaften der Roggenkörner*. Unter Mitarbeit von **Fr. Heiser**. Vt. untersuchte 85 Roggenproben der Ernte 1931 auf hl. Gewicht, 100-Korngew., Protingeh., Maltosegeh. u. Testzahl nach

**PELSHENKE.** Ein u. dieselbe Sorte von verschiedenen Anbaugeländen ergab stets ähnliche Eigg., die sie in die gleiche Qualitätsklasse verwies. Die Sortenunterschiede im Proteingeh. sind sehr gering, beim Maltosegeh. dagegen sehr hoch. Die Unterschiede in den durch die Sorteneigg. gegebenen Grenzen sind weitgehend von der Witterung abhängig. (Mühle 70. Nr. 2. Mühlenlaboratorium 3. 3—14. 12/1. 1933. Halle, Univ.)

HAEVECKER.

**Hellmuth Simons, Praktische Winke für das Verfahren zur Sterilisierung und Bleichung des ganzen Kornes.** Vf. empfiehlt das mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. genetzte Getreide an einem kräftigen Luftstrom vorbeizuführen, um überschüssiges NaHSO<sub>3</sub> zu oxydieren. Zum Nachweis von NaHSO<sub>3</sub> in Getreide oder Mahlprodd. werden dieselben mit verd. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übergossen u. mit Zn auf die Entw. von H<sub>2</sub>S geprüft. Nicht ganz so empfindlich ist der Nachweis mit KJ-Stärkepapier. (Mühle 70. Nr. 4. Mühlenlaboratorium 3. 25—28. 26/1. 1933.)

HAEVECKER.

**Antonio Ceriotti, Brotbackwert des Weizenmehles.** I. Mitt. *Bibliographische Einführung.* (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 22. 52—61. Aug. 1932.) WILLST-

**K. Eble und R. Bretschneider, Die Substanzverluste beim Brotbacken.** Vff. schließen sich der Kritik von SEIDEL (C. 1932. II. 2753) an der Arbeit von GERUM (C. 1932. I. 1963) an. Ebenso sind die von GERUM ermittelten NaCl-freien Aschegehalte des Brotes irreführend, da infolge der Flüchtigkeit des Cl zu hoher Aschegeh. gefunden wird. Ein Roggenmehl mit 0,70% Asche in der Trockensubstanz ergab in der NaCl-freien Asche der Brottrockensubstanz 1,0% Asche. Daraus würde sich nach der GERUMSchen Formel ein Substanzverlust von 30% errechnen. Mehr Aussicht auf richtige Resultate bietet die Best. der Phosphorsäure. (Z. Unters. Lebensmittel 64. 554—55. Dez. 1932. Nürnberg.)

HAEVECKER.

**Luis Alberto Cresta, Die Gegenwart von Ptomainen in Nahrungsmittelkonserven.** In unverdorbenen Fischkonserven gelingt Vf. der zweifelsfreie Nachweis von Ptomainen. Diese müssen sich also im Fischkörper schon vor der Konservierung gebildet haben. Der chem. Nachweis von Ptomainen in Konserven gestattet also nicht den Rückschluß, daß es sich um verdorbene Ware handelt. (Semana méd. 39. 1464—65. 17/11. 1932.)

WILLSTAEDT.

**J. Schmidt, H. Vogel und F. Duckstein, Milchviehfütterungsversuche mit steigenden Gaben eines Palmkern-Cocoskuchengemisches.** Durch Verdoppelung der Palmkerncocoskuchengabe (1,5 auf 3,0 kg) wurde der Fettgeh. der Milch weiter, die Gesamtfettmenge infolge Rückganges der Milchmenge nur unbedeutend erhöht. Eine weitere Erhöhung der Palmkern-Cocoskuchengabe auf 4,5 kg bewirkte keine günstigeren Ergebnisse. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 4. 557—72. Dez. 1932. Göttingen, Univ.)

GROSZELD.

**S. E. Park, Robert Graham, M. J. Prucha und J. M. Brannon, Pasteurisierung von mit zwei Stämmen von Brucella suis künstlich infizierter Milch.** 500 Millionen Keime im ccm wurden nach 20 Min. bei 140°, 15 Min. bei 142°, 7 Min. bei 144° F in verschlossenem Glasbehälter abgetötet. In Röhren mit Watterverschluß trat bei viel Keimen (über 10 Millionen/ccm) keine, bei wenig Keimen (unter 1 Million) in 30 Min. bei 134° Abtötung ein. Der Grad der Verunreinigung beeinflusst somit die Abtötungszeit. (J. Bacteriol. 24. 461—71. Dez. 1932. Univ. of Illinois.)

GROSZELD.

**Herbert Chase, Farben und Anstrich in Milchanlagen.** II. (I. vgl. C. 1933. I. 689.) Beschreibung der Bedeutung besonderer Lacküberzüge (finishes), so für dampfbeständige Kühlräume für Schwarz- u. galvanisiertes Metall u. auf Fußböden. (Milk Plant Monthly 21. Nr. 12. 28—31. Dez. 1932.)

GROSZELD.

**G. Schuster, Zusammensetzung der Kuhbutter.** Über Laurobutyroazelain. Durch Oxydation mit Permanganat in Aceton nach HILDITCH wird nachgewiesen, daß Butterfett 35,80% vollgesätt. Glyceride (davon 20,30% fl., 15% feste, letztere bestehen aus 11% Dipalmitomyristin u. 3% Distearomyristin) u. 61% Monooleodigesätt. Glyceride enthält; letztere bestehen aus 3% Distearoolein u. 57% Laurobutyroolein. — Laurobutyroazelain, das Oxydationsprod. des Laurobutyrooleins, ist ein Öl, D. 15 0,992; das Na-, K- u. Li-Salz sind l. in W.; nur das Li-Salz ist l. in A. Partielle Verseifung des Glycerids gelang nicht. (J. Pharmac. Chim. [8] 16 (124). 465—70. 1/12. 1932.)

SCHÖNFELD.

**Naoharu Shikazono und Yoshinori Tomoda, Vergleichende Untersuchungen über Soja und das Produkt der Hydrolyse von Sojabohnenkuchen: „Soyament“. „Soyament“ ist ein durch Hydrolyse von Sojakuchen mit konz. HCl, Neutralisation u. Vergärung mit Weizenkoji hergestelltes Nahrungsmittel. Das Prod. enthält 70,78% Amino-N gegen**

54,18% in der Sojabohne (vom Gesamt-N). Der bessere Geschmack des „Soyamod“ ist auf den hohen Geh. an Aminosäuren zurückzuführen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 368—690. Aug. 1932.) SCHÖNFELD.

**K. Mohs**, *Die Proteinbestimmung und ihre Bedeutung für die Beurteilung der Mehle*. Wegen der Unsicherheit der quantitativen Feuchtkleberbest. u. der mangelhaften Vergleichsmöglichkeit von auf Laboratoriumsmöhlen gewonnenen Mehlen ist die Proteinbest. die einzige Möglichkeit, um über die Menge der Eiweißkörper im Getreide Aufschluß zu erhalten. Theorie, Analysenvorschrift u. Tabellen zur Proteinbest. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. 19. 246—49. 20. 10—18. Januar 1933. Inst. für Müllerei. Berlin.) HAEVECKER.

**F. E. Nottbohm und F. Mayer**, *Unterscheidung von Lecithinpräparaten tierischer und pflanzlicher Herkunft*. Es wurde nachgewiesen, daß im alkoh. Auszug von Kakaobohnen sich aus dem P-Geh. nach JUCKENACK doppelt so viel *Lecithin* berechnen läßt als aus der Cholinbest. Da Cholin für Eigelblecithin ein wesentlicher Bestandteil ist, so kann also höchstens die Hälfte des Extrakts als Lecithin bezeichnet werden. Dies veranlaßte, den wahren Lecithingeh. in *Sojabohnenlecithin* u. anderen Präparaten nachzuprüfen, nach der zur *Best. von Cholin* in Kakaobohnen angewandten Methode, die sich noch sehr vereinfachen läßt: 1 g Präparat wird mit 10 ccm HCl 1,124 u. 50 ccm W. bei 4,5 at aufgeschlossen. Nach Auswaschen der Fettsäuren mit h. W. wird in einem aliquoten Teil des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats das Cholin nach ROMAN (C. 1930. I. 3086) ausgefällt. Die Fällung des Ennea-jodids wird in einem Zentrifugenröhrchen vorgenommen (6 ccm starke Jodlsg. auf 20 ccm). Das durch Zusatz des Jods zur eisgekühlten Lsg., Abschleudern des krystallin. Nd. u. Auswaschen im ALLIHNschen Röhrchen mit Eiswasser erhaltene Ennea-jodid wird in A. gel. u. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. Während bei der Cholinbest. in Kakao eine Umfällung über Ag-Oxyd notwendig ist, ist diese Maßnahme bei Lecithinpräparaten überflüssig. Die Substanzmenge soll einem Cholingeh. entsprechen, der etwa 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat bei der Titration verbraucht. Gefunden Lecithin: In *Lecithin-Kahlbaum ex ovo* 60,02%, in *Lecithin Merck ex ovo puriss.* 70,41%, in *Sojabohnenlecithin* 13,20—21,08%, *Lecisan* 15,82%. Die Berechnung des Lecithingeh. nach dem P würde bei Eierlecithin die Bewertung nur um  $\frac{1}{3}$  erhöhen, bei Sojalecithin dagegen nahezu verdreifachen. Bei Berechnung des Lecithins nach dem N-Geh. kommt man bei Lecithin KAHLBAUM auf 97,41%, beim Präparat MERCK auf 116,58%, bei den Sojaprodukten auf 42,59% Lecithin. Die Präparate scheinen demnach (eiweißartige) Verunreinigungen zu enthalten. Die Sojalecithine zeigen ein N : P = 1,20—1,25 gegen 1 : 0,79 bzw. 1 : 0,84 bei den Eierlecithinen. Zieht man vom Gesamt-N u. -P die auf Cholin entfallenden Werte ab, so ergibt sich für die Eierlecithine das N/P-Verhältnis 0,44 u. 0,60, für die Sojalecithine 1,29—1,33. Daraus sind die Unterschiede zwischen den Lecithinen verschiedener Herkunft klar ersichtlich. Die phosphatartigen Körper der Pflanzenlecithine scheinen anders aufgebaut zu sein als die Eierlecithine; auch enthalten erstere erhebliche Mengen fettes Öl. Gegen eine schrankenlose Verwendung von Pflanzenlecithinen an Stelle von Eigelb bei der Herst. von Lebensmitteln sind Bedenken zu erheben. (Chem.-Ztg. 56. 881—82. 5/11. 1932. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) SCHÖNFELD.

**Pfaudler Co.**, übert. von: **Ulysses G. Todd**, New York, *Behandlung von Früchten und anderen Pflanzenstoffen*. Man läßt eine Fl., mit der man die Früchte u. dgl. imprägnieren will, unter teilweisem Vakuum auf diese einwirken, wobei das Vakuum während der Behandlung mehrmals geändert wird, um ein völliges Durchdringen der Früchte mit der Fl. zu bewirken. (A. P. 1 890 475 vom 8/6. 1928, ausg. 13/12. 1932.) SCHÜTZ.

**Brogdex Co.**, übert. von: **Miles L. Trowbridge**, Kalifornien, *Schutz von Früchten gegen Schimmel*. Man behandelt die Früchte mit einer wss. Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  bei einer Temp. von 100 bis 120° F. etwa 2 Min., gegebenenfalls unter Druck. (Can. P. 296 623 vom 7/12. 1925, ausg. 14/1. 1930.) SCHÜTZ.

**Brogdex Co.**, übert. von: **Miles L. Trowbridge**, Kalifornien, *Schutz von Früchten gegen Schimmel*. Man behandelt die Früchte mit einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unter Erwärmen auf 100° F. etwa 3—15 Min. lang. (Can. P. 296 624 vom 7/12. 1925, ausg. 14/1. 1930.) SCHÜTZ.

**Brogdex Co.**, übert. von: **M. Brogden und Miles L. Trowbridge**, Kalifornien *Behandlung von frischen Früchten*. Man reibt die Früchte mit einer Mischung eines

ölgigen Mittels, z. B. *Paraffin*, *Cocosnußöl*, *leichtem Öl* u. W. ab. (Can. P. 296 628 vom 31/5. 1928, ausg. 14/1. 1930.) SCHÜTZ.

**International Patents Development Co.**, New York, *Herstellung von Zuckerwaren*. Man läßt eine bei 110—113° gekochte wss. Lsg. von reiner *Dextrose* mit einem W.-Geh. von 15—22% von Abkühlen u. Umrühren auskristallisieren u. fügt dann die Mutterlauge der kristallisierten M. zu. (Holl. P. 28 396 vom 9/1. 1931, ausg. 15/11. 1932. A. Prior. 21/1. 1930.) SCHÜTZ.

**Willy Stelkens**, Köln a. Rh., *Herstellung koffein- bzw. teinarmen, von geschmackswidrigen Anteilen befreiter Kaffee- und Teeaufgüsse*. Zu dem Referat nach F. P. 698118 (C. 1931. I. 3190) ist folgendes nachzutragen: An Stelle der akt. Kohle wird eine mit anderen *Kohlenhydraten* als *Zucker* oder mit *Glycerin* beladene akt. Kohle verwendet. (D. R. P. 567 452 Kl. 53 d vom 3/7. 1929, ausg. 3/1. 1933. Zus. zu D. R. P. 553 800; C. 1932. II. 1386; Holl. P. 28 137 vom 28/6. 1930, ausg. 15/10. 1932. D. Prior. 2/7. 1929.) SCHÜTZ.

**International Liquid Coffee Co.**, übert. von: **William W. Giffen**, Pittsburgh, und **Clinton W. Carter**, Mount Lebanon, *Flüssiger Kaffee-Extrakt*. Man behandelt gerösteten gemahlene Kaffee mit W. bei 45°, zieht die Infusionen in getrennten Fraktionen von abgemessenem Vol. ab, benutzt die Gesamtheit der Extrakte zur Extraktion von frischem Kaffee u. zieht die erste Fraktion als höchst konzentrierten Extrakt. (A. P. 1 891 383 vom 24/9. 1930, ausg. 20/12. 1932.) SCHÜTZ.

**Georges Deleuil**, Frankreich, *Schutz von Fischen*, z. B. *Kabeljau*, gegen „*Rötung der Haut*“. Man behandelt die Fische zunächst einige Zeit mit einer Lsg. von *Na-Hyposulfit* u. dann nach Abtropfenlassen der Lsg. mit einer verd. Lsg. von *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* oder *HCl*, wobei sich neben *SO<sub>2</sub>*-Entw. auf dem Fischkörper *koll. S<sub>2</sub>* abscheidet. (F. P. 735 392 vom 26/2. 1932, ausg. 7/11. 1932.) SCHÜTZ.

[russ.] **W. M. Bogdanow**, **W. I. Wereschtschagina**, **C. B. Panfilow** und **A. J. Pikman**, Einfluß der Milchpasteurisierung auf das Wachstum der Milchsäurebakterien *Streptococcus lactis* u. *Bact. casei*. Biolog. Beschleuniger der Käserreifung. Archangelsk: Nord. Verlag 1932. (52 S.) Rbl. 1.90.

## XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

**E. A. Mauersberger**, *Kakaobutter und Quarzlampe*. Extrahierte Kakaobutter behält unter der Quarzlampe ihre natürliche Farbe, leuchtet aber grell weiß auf nach der Raffination. Nach Entsäuern zeigt sich noch nicht die grelle Lumineszenz, sondern erst nach der Bleichung mit Tonsil, Fullererde u. dgl. Es wird nachgewiesen, daß die Erscheinung auf die unter der Einw. der Bleicherde aus den gel. Na-Seifen gebildeten Seifen das Ca, Al usw., welche im Öl gel. bleiben, zurückzuführen ist. Werden diese Metallseifen teilweise durch Behandeln mit *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* entfernt, so geht auch die Lumineszenz entsprechend zurück. Die verschiedenen Färbungen reiner Preßbutter unter der ultravioletten Bestrahlung sind ebenfalls auf Metallseifengeh. zurückzuführen. Die Ergebnisse von Kakaobutterunterss. mit der Quarzlampe sind demnach völlig unsicher. Grelle Lumineszenz läßt Ggw. von raffinierter Butter vermuten. Bei der Unterscheidung von Preß- u. Extraktionsbutter versagt die Quarzlampe vollkommen. (Chem.-Ztg. 56. 861—62. 29/10. 1932. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

**H. Schmalfuß**, **H. Barthmeyer** und **A. Gehrke**, *Verderben von Fetten. Zu dem Aufsatz von K. Richter und v. Lilienfeld: „Über Verseifung in Margarinefabriken.“* Es werden die verschiedenen Ursachen des Verderbens der Fette erörtert. Ein unangekränkeltes Fett dürfte sich in *Kunstbutter* während ihrer üblichen Lebensdauer meist halten. Ein angekränkeltes Fett wird voraussichtlich vor dem Verzehr verderben. (Margarine-Ind. 25. Nr. 1. 2 Seiten. 1932. Hamburg. Sep.) SCHÖNFELD.

**H. Schmalfuß**, *Ketonigwerden reinen Fettes*. (Nach Verss. von **H. Werner** u. **A. Gehrke**.) (Vgl. vorst. Ref.) In reinen *Cocosfett*-W.-Mischungen trat Ketonbildung ohne Kleinwesen auf; Wärme fördert wenig, Licht stark die Ketonbildung. Für die Ketonbildung genügt bereits Luftfeuchtigkeit. Fe-Verbb. sind ohne Einfluß. — Der *Ketonnachweis* nach TÄUFEL u. THALER (C. 1932. I. 2558) wurde vereinfacht: In einem 100-cm-Rundkolben, durch eine Spritzfalle mit einem senkrecht absteigenden Kühler verbunden, werden 25 g Fett u. 25 g gesätt. NaCl-Lsg. gekocht; die ersten 4 cm Destillat werden einzeln in Prüfgläsern aufgefangen. In jedes Glas gibt man 0,2 g reinen *Salicylaldehyd* u. 3 cm rauchende *HCl*, schüttelt u. erhitzt bis zum Kp. Nach

1 Min. setzt man 0,5 ccm Chlf. zu u. schüttelt vorsichtig um. In Ggw. von Keton ist die Chlf.-Schicht rot, sonst farblos. *Diacetyl* gibt unter diesen Bedingungen eine gelbe Färbung. (Margarine-Ind. 25. Nr. 18. 3 Seiten. 1932. Hamburg. Sep.) SCHÖNFELD.

**H. Schmalfuß, H. Werner und A. Gehrke**, *Ketonigwerden gereinigter Fette*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Für das Ketonigwerden von Fetten ohne Kleinwesen ist ein Zusatz von W. unnötig. Gereinigtes Cocosfett wurde durch Bestrahlung mit Hg-Licht nach 2 Tagen ketonig. Ebenso verhalten sich Palmkernfett, Sojaöl u. andere Fette. (Margarine-Ind. 25. Nr. 20. 2 Seiten. 1932. Sep.) SCHÖNFELD.

**G. Schuster**, *Zusammensetzung der Illipébutter. Untersuchung über  $\alpha,\alpha$ -Dilauro- $\beta$ -azelain und  $\alpha,\alpha$ -Dilaurin*. (Vgl. C. 1931. II. 34.) Zwei Muster Illipé-Butter hatten die SZ. (% Stearinsäure) 4,63 (1,8). Unverseifbares 2,1 (2,4)%, VZ. 199,7 (199,4), JZ. 47,64 (46,82). Das Fett wurde mit pulverigem  $\text{KMnO}_4$  in Aceton oxydiert. Nach erfolgter Oxydation wurden die K-Salze der gebildeten Azelainsäureglyceride durch Filtration von den unveränderten gesätt. Glyceriden abgetrennt (Modifikation des Verf. von HILDITCH). Gefunden: 6,78% voll gesätt. Glyceride, bestehend aus *Tri-stearin* (1,4%) u.  $\alpha,\alpha$ -Distearo- $\beta$ -palmitin (5,2%). Unter den Oxydationsprod. wurde nachgewiesen: *Triazelain*, entsprechend 12,22% *Triolein*. Die Trennung der Monoazelainglyceride von den Diazelainglyceriden erfolgt über das Li-Salz (erstes ist weniger l. als letzteres). Von Monoazelainglyceriden wurde  $\alpha,\alpha$ -Distearo- $\beta$ -monoazelain, entsprechend 40,2% *Distearo- $\beta$ -olein* u.  $\alpha,\alpha$ -Dilauro- $\beta$ -azelain, entsprechend 21,3% *Dilauro- $\beta$ -olein* gefunden. Von monogesätt. Glyceriden wurden erhalten *Diazelo- $\beta$ -mono-stearin* (F. 58—59°), entsprechend 5,4% *Dioleo- $\beta$ -monostearin* u. *Diazelo- $\beta$ -palmitin* (F. 56—57°), entsprechend 3,5% *Dioleo- $\beta$ -palmitin*. —  $\alpha,\alpha$ -Dilauro- $\beta$ -azelain; krystallin., wl. in A. u. Aceton, F. 44°. —  $\alpha,\alpha$ -Dilaurin, erhalten durch partielle Verseifung des mit alkoh. KOH neutralisierten Dilauroazelains mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. KOH während 10 Stdn. Kryställchen, F. 22°; unterliegt leicht der Unterkühlung u. ist dann schwer krystallin. zu erhalten. —  $\alpha,\beta$ -Dilaurin, aus laurinsaurem Ag u.  $\alpha,\beta$ -Dibromhydrin bei 100—110°; F. 22—23°; Misch-F. mit  $\alpha,\alpha$ -Dilaurin gegen 10°. — Analog wurde  $\alpha,\alpha$ -Dilaurin aus  $\alpha,\alpha$ -Dichlorhydrin erhalten. Ident. mit dem von GRÜN u. SCHACHT (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 1778) hergestellten Prod., F. 22—23°. —  $\alpha,\alpha$ -Distearo- $\beta$ -azelain, erhalten durch Permanganatoxydation von *Distearo- $\beta$ -olein*. —  $\beta$ -Oleodichlorhydrin wurde erhalten durch allmähliches Eintragen von 8 g Oleylechlorid in 12 g Glycerinopichlorhydrin u. 1-std. Erhitzen auf 100° (JZ. 32,3); wird leicht hydrolyt. gespalten. Oxydation mit Permanganat + Aceton ergibt das  $\alpha,\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -azelain; fl.; l. in A. — *Distearo- $\beta$ -olein*, durch 6-std. Erhitzen von 2 Moll. Ag-Stearat mit  $\beta$ -Oleodichlorhydrin im Einschmelzerrohr auf 120—130°; F. 61—62°. Oxydation mit Permanganat ergibt *Distearo- $\beta$ -azelain*; mikrokrystallin., F. 67°; unl. in Bzl., l. in h. A. Das Li-Salz ist unl. in k., l. in h. W. Kann durch partielle Verseifung in  $\alpha,\alpha$ -Distearin (F. 72—73°) übergeführt werden. Auf analogem Wege konnten  $\beta$ -Stearo- $\alpha,\alpha$ -diazelain (F. 61°),  $\beta$ -Palmito- $\alpha,\alpha$ -diazelain (F. 57°), sowie  $\alpha,\alpha$ -Distearo- $\beta$ -palmitin (F. 62—63°) dargestellt werden. (J. Pharm. Chim. [8] 16 (124). 421. 16/11. 1932.) SCHÖNFELD.

**Z. Moczarski**, *Bericht der Anstalt für Viehzucht der Universität Posen*. Die JZ. des Schweinefettes hängt ab von der Temp. der Umgebung, der Fütterungsart, dem Alter u. Mastzustand, dem Körperteil, dem Ursprungsland der Tiere. Sie nimmt zu bei Winterfutter, nimmt ab mit dem Alter; sie ist bei älteren (bzw. schwereren) Tieren niedriger, als bei jüngeren (u. leichteren); sie ist niedriger in den Unterleibsteilen des Specks als in den Rückenpartien u. niedriger im Bauchfett als im Speck. Die JZ. der Schweinefette aus Großpolen war niedriger, als die von Schweinefett deutscher oder nordamerikan. Herkunft. JZZ. von Schweinefetten: Rückenspeck: (deutsch) 58,9, (Nordamerika) 63,7, (Polen) 53,3; Abdominalspeck (Deutsch) 58,8, (Polen) 54,7; Bauchfett: (Deutsch) 51,0, (Nordamerika) 60,5, (Polen) 47,0. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 28. 493—500. 1932.) SCHÖNFELD.

**A. Pawletta**, *Beitrag zur Kenntnis der Wildtierfette. Igefelle*: A. Winterschlafende Tiere, männlich (außerhalb), weiblich (in der Klammer): Fl. Öle mit geringen Ausscheidungen bei Zimmertemp. D. <sup>15</sup> 0,9206 (0,9227); n<sup>40</sup> = 1,4656 (1,4643); VZ. 195,2 (195,4); JZ. 98,4 (91,3). B. Nicht winterschlafende Tiere: bei —15° noch schmalzartig. D. <sup>15</sup> 0,9221—0,9236; n<sup>40</sup> = 1,4629—1,4668; VZ. 196,1—198,2; JZ. 89,2—96,2. Die Fettsäuren haben den F. 33—34°, E. 22,5—23,4°, JZ. 93,2—101,6. Enthält reichlich Linolsäure. — *Illitsfelle*: bei Zimmertemp. fest; F. 36—39° (38°); E. 24,2—24,4°; D. <sup>15</sup>

0,9178—0,9185 (0,9169);  $n_D^{40} = 1,4602—1,4621$  (1,4598); VZ. 195,1—199,0; JZ. 60,6 bis 65,7. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 417—20. 7/7. 1932. Breslau.) SCHÖNF.

**Josef Grosser**, *Ricinusöl und Türkischrotöl in der Seifenindustrie*. Diskussion der Verwendbarkeit des Ricinusöles u. des sulfonierten Öles zur Seifenfabrikation. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29. 546—53. Okt. 1932.) SCHÖNFELD.

**Leo Ivanovszky**, *Die Erzeugung der Lederfette*. Bericht über die Rohstoffe der Lederschmiermittel, ihre Wrkg. u. Verwendung an Hand einiger Vorschriften für Lederöle u. Lederfette. (Seifensieder-Ztg. 59. 630—32. 28/9. 1932.) SCHÖNFELD.

**Karl Braun**, *Neue Kennzahlen*. Literaturbericht über in letzter Zeit vorgeschlagene neue Kennzahlen von Ölen u. Fetten. (Dtsch. Parfüm-Ztg. 18. 437 bis 439. 25/11. 1932.) SCHÖNFELD.

**J. Fober**, *Ganshoren, Verfahren zum Wasserlöslichmachen von pflanzlichen Ölen* durch Erhitzen derselben mit ca. 50% KOH. (Belg. P. 366 965 vom 16/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Przemyslowo-Handlowe Zakłady Chemiczne Ludwik Spiess i Syn, S. A.**, *Warschau, Phosphorhaltige organische Substanzen aus Pflanzen und Samen, insbesondere Ölpflanzen* nach Poln. P. 11 053 (C. 1931. I. 2796), dad. gek., daß die organ., P-haltigen Extrakte mit A. oder Aceton behandelt werden. Die dabei entstehenden Ndd. werden weiter nach dem Hauptpatent behandelt. (Poln. P. 14 184 vom 18/12. 1929, ausg. 10/10. 1931. Zus. zu Poln. P. 11 053; C. 1931. I. 382.) SCHÖNFELD.

**Przemyslowo-Handlowe Zakłady Chemiczne Ludwik Spiess i Syn, S. A.**, *Warschau, In Wasser leicht lösliche phosphorhaltige Substanzen aus Pflanzen und Samen, insbesondere aus Ölpflanzen*. Die Extraktion der Pflanzenstoffe wird mit Säuren in Ggw. von Ca-Salzen ausgeführt. Z. B. werden die Preßrückstände von Ölsamen mit HCl in Ggw. von CaCl<sub>2</sub> extrahiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, mit Kohle entfärbt u. mit A. oder Aceton gefällt. Ebenso kann die nach dem Hauptpatent dargestellte P-haltige Substanz in HCl gel., entfärbt u. mit CaCl<sub>2</sub> versetzt werden. Nach Fällung mit A. erhält man ein in 2 Teilen W. l. Prod. (Poln. P. 14 185 vom 20/2. 1930, ausg. 10/10. 1931. Zus. zu Poln. P. 11 053; C. 1931. I. 382.) SCHÖNFELD.

**Lever Brothers Comp.**, Cambridge, übert. von: **John, Whittlesey Bodman**, *Herstellung einer plastischen Seifenmasse*. Die Seifenmasse wird mehrere Male hintereinander durch Siebplatten mit stets kleiner werdenden Öffnungen gepreßt. (E. P. 380 820 vom 23/6. 1931, ausg. 20/10. 1932. A. Prior. 24/6. 1930. F. P. 720 439 vom 23/6. 1931, ausg. 19/2. 1932. A. Prior. 24/6. 1930.) VAN DER WERTH.

**Bennett-Mack Corp.**, Douglaston, New York, übert. von: **Edward L. Mack**, **North Tarrytown**, und **Charles W. Bennett**, Douglaston, New York, *Emulsion für Rasierzwecke*, bestehend aus einer Mischung von Stearinsäure, Kokosnußöl, Paraffin, Zn-Stearat, Äthyl-p-aminobenzoat, Glycerin, Borax, NH<sub>4</sub>OH u. W. (A. P. 1 888 601 vom 7/3. 1930, ausg. 22/11. 1932.) RICHTER.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

**William Stericker**, *Die Verwendung von Silicaten in der Textilindustrie*. VI. bespricht erst eine Reihe von Na-Silicaten der PHILADELPHIA QUARTZ CO. Die einzelnen Prodd. unterscheiden sich im Alkali- u. im Silicatgeh., sie finden Verwendung bei der Beuche, in der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche u. beim Entbasten der Seide. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 8—10. 2/1. 1933.) FRIEDEMANN.

**R. Lindenmaier**, *Das Mercerisieren von Voiles*. Im Anschluß an die Arbeit von HOLDEN (C. 1932. II. 3161) empfiehlt Vf. die Anwendung von *Mercerol*, das die Lauge besser eindringen läßt u. die Ware weicher u. hygroskop. macht. (J. Soc. Dyers Colourists 48. 298. Nov. 1932.) FRIEDEMANN.

**Rudolf Kern**, *Imprägnieren und Trocklinieren*. Um Gewebe wasserfest, aber luftdurchlässig zu imprägnieren, werden die Prodd. „*Trocklin S*“ u. „*Trocklin A*“ empfohlen, wovon das erstere schwach organ. sauer, das letztere, speziell für Viscose-seide bestimmte, ganz schwach alkal. ist. (Z. ges. Textilind. 36. 50—52. 25/1. 1933.) FRIEDEMANN.

**Robert Cowan**, *Färbe- und Appreturschwierigkeiten, die durch Schimmelpilze oder Meltar verursacht werden*. Besprochen werden die für die Textilindustrie wichtigen Mikroorganismen (vgl. CHACE, C. 1932. I. 310. 1313 u. 2111), besonders *Schimmel-*

pilze u. *Aspergillus niger*, die durch sie hervorgerufenen Schäden u. ihre Bekämpfung. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 690—92. 5/12. 1932.) FRIEDEMANN.

Noel D. White, *Die schwarze Teppichschabe*. Vf. hat gefunden, daß neuerdings häufig beobachtete Schäden an Woll- u. Pelzwaren durch die *schwarze Teppichschabe*, in Amerika „*Buffalo Moth*“ genannt, verursacht werden. Lebensweise u. Auftreten der Schabe werden eingehend beschrieben, ebenso ihre Bekämpfung durch Ausschwe feln oder Vergasen mit HCN. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 683—84. 715. 5/12. 1932.) FRIEDEMANN.

C. L. Eddy, *Superoxydbleiche von Baumwollstückenwaren*. Bemerkungen über die Praxis der  $H_2O_2$ -Bleiche, welcher der Vf. den Vorzug vor der Chlorbleiche gibt, da sie einfacher u. billiger ist u. ein besseres Prod. liefert. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 725—26. 19/12. 1932.) FRIEDEMANN.

A. J. Hall, *Vergleich des modernen U.S.S.R.-Beuch- und Bleichverfahrens mit der gebräuchlichen westlichen Methode*. (Vgl. dazu auch C. 1931. II. 658.) Besprochen wird das von N. W. FILIPPOW u. B. S. WORONKOW angegebene, beim 4. STAATL. BAUMWOLLTRUST IN RUSZLAND im Großbetrieb erprobte Baumwollbeuch- u. Bleich-Verf. Der Hauptvorteil dieses Verf. liegt in der Verkürzung der Beuchzeit von 24 bis 30 auf knapp 2 Stdn. Ziel der Beuche ist Entfernung der Fette u. Wachse zu 60—70%, der mineral. Verunreinigungen zu 90—95%, daneben muß die Baumwolle genügend netzbar werden. Bei der Beuche werden die Fette usw. verseift u. die Seifen emulgiert; FILIPPOW u. WORONKOW erzielten gute Erfolge mit NaOH von 6° Tw. u. 0,5% eines Emulgiermittels „*Epifasol*“. Vf. erläutert dann die Arbeitsweise von FILIPPOW u. WORONKOW u. das Verf. der einzelnen Baumwollverunreinigungen bei der Beuche. Bei dem neuen Verf. wird in offenen Kesseln bei 85—95° 30—40 Min. mit einer rund 2,5%ig. NaOH u. einem Emulgiermittel, „*Contact T*“ (einem sulfonierten Petroleumrückstand), „*Epifasol*“ oder „*Nekal*“ u. anderen Zusätzen gebeucht. Die Beuchlauge hat folgende Zus.: NaOH 10—35 Teile, „*Contact T*“ 5—13 Teile,  $KHSO_3$  von 36° Bé. 12—25 Teile,  $SiO_2Na_4$  von 39° Bé. 7—15 Teile u. W. 965—905 Teile. Dieser Laugenbehandlung folgt eine n. 1/2-st. Bleiche mit einer Chlorkalklg. von 0,2 bis 0,5° Bé., erste Wäsche, Absäuerung in verd.  $SO_4H_2$ , zweite Wäsche u. Trocknung. Gesamtdauer: 90 Min. Die Wachse wurden hierbei bis auf 0,188—0,196% entfernt; die Capillarität in 30 Min. gab eine Steighöhe von rund 150 mm. Ein Abstoßen der gebrauchten Lauge erwies sich erst nach Durchsatz von 50 bis 60000 Stücken Baumwollstoff als nötig. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 1—4. 2/1. 1933.) FRIEDEMANN.

Raffaele Sansone, *Beobachtungen bei der Carbonisierung der Wolle mit Schwefelsäure*. Technik der Wollcarbonisierung im Großbetrieb: Säurebehandlung, Wärmebehandlung, Reißen der Wolle, Klopfen, Waschen u. Trocknen. (Ind. textile 49. 744—45. Dez. 1932.) FRIEDEMANN.

P. L. Mann, *Vorsichtsmaßregeln beim Waschen, Carbonisieren und Chlorieren von Wolle*. Die Wäsche der Rohwolle läßt häufig zu wünschen übrig. Wurde mit Seife u.  $NH_3$  gewaschen, so können bei Verwendung harten W. schädliche Kalkseifen auftreten. Wird mit  $H_2SO_4$  statt mit HCl abgesäuert, so bildet sich Gips. Durch die Einführung von *Igepon A* sind diese Schwierigkeiten weitgehend beseitigt. Carbonisierte Wolle erfordert vor dem Färben eine gründliche Unters. auf Säure, Salze u. Alkali. Gechlorte Wolle verhält sich färber. stark abweichend von n.; die Elastizität der Wolle wird bei guter Chlorung sogar etwas gesteigert, bei Überchlorung stark verringert. Ein für gefärbte Wollen geeignetes Verf. besteht darin, daß man die genetzte Ware 10 Min. mit 5% Chlorozon behandelt, 10% HCl von 40° Bé zugibt, 1/2 Stde. behandelt, mit verd.  $Na_2SO_4$  u. dann mit W. spült. Überchlorung führt zu erhöhter Faserschädigung; diese sollte nicht mehr als 5% der Fasern umfassen. Starke Farbstoffaufnahme ist gleichfalls ein Zeichen für Überchlorung u. Faserschädigung. Die gewünschte Nichtschrumpfbarkeit der Wollen ist ohne einen gewissen Festigkeitsverlust nicht zu erreichen. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 711—12. 5/12. 1932.) FRIED.

—, *Das Chlorieren von Wirkware*. Technik des Chlorens wollener Wirkware. (Wool Rec. Text. Wid. 43. 151. 19/1. 1933.) FRIEDEMANN.

Chas. E. Mullin, *Die Seiden*. Allgemeine, elementare Darst. der Seidenkunde: wilde u. edle Seiden, Lebensweise des Seidenspinners, Aufarbeitung der Cocons, Gewinnung des Garns, physikal. u. chem. Eigg. der Seide, Seidenbeschwerung, Seiden-sorten, Abfälle, wie *Schappe*, *Florette*, *Bourette* u. a. (Text. Colorist 54. 819—21. 852. Dez. 1932.) FRIEDEMANN.

Shozō Bitō, *Der Einfluß des Futters auf die Ernährung von Insekten*. Fütterungs-



verss. an Seidenraupen mit Maulbeer- u. Cudraniablättern ergaben, daß bei Cudraniafütterung das Wachstum u. Gewicht der Raupen langsamer u. geringer ist als bei Maulbeerfütterung u. daß auch die Seidenerzeugung zurücksteht. Die Puppen enthalten bei Cudraniafütterung mehr Protein aber weniger Fett u. Glykogen als bei Maulbeerfütterung. (Bull. Sericult. Silk-Ind. 5. Nr. 2. 5. Nov. 1932.) SÜVERN.

**Koichi Kitazawa**, *Über die Beziehung zwischen den Futterpflanzen und den Eigenschaften der Cocons von Antherea Yamamai und Antherea Pernyi*. Fütterungsverss. mit *Quercus dentata* u. *serrata* ergaben, daß mit *Quercus dentata* bei beiden Wildseiden seidecarme u. schwer abzuspulende Cocons erhalten wurden, beim Yamamaspinner schlechtere als bei Fütterung mit *Quercus serrata*. (Bull. Sericult. Silk-Ind. 5. Nr. 2. 6. Nov. 1932.) SÜVERN.

**J. Bruyas**, *Beitrag zum Studium der Technik der Erschwerung der Naturseide im Stück*. Theorie u. Praxis der *Erschwerung von Seide* im Stück; Rolle der einzelnen Operationen: der Entbastung, der Behandlung mit  $\text{SnCl}_4$ , der Waschen, der Phosphat- u. der Silicatbehandlung. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 7. 729—39. 983—87. 1075—77. Nov. 1932.) FRIEDEMANN.

**Arthur Jones**, *Die Erschwerung der Naturseide. Entwicklung der Zinn-Silicat-Phosphatmethode*. (Vgl. auch C. 1932. II. 3175.) Besprechung der Eigg., Verarbeitung, chem. Zus. u. Entbastung sowie der *Erschwerung der Seide* mit Zinnchlorid, Dinatriumphosphat u. Na-Silicat an Hand der Literatur. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 69. 43—45. 49. 6/1. 1933.) FRIEDEMANN.

**Roland Runkel**, *Einwirkung verdünnter Alkalien auf Holz*. Kurze Übersicht über die Verwendung von verd. Alkalien für die Entrindung von Papierholz zur Herst. eines dem Braunschiff überlegenen Halbstoffes für Pappo aus Laubhölzern, speziell Buche u. harzreichem Kiefernholz, sowie zur Vorbehandlung harzreicher Hölzer für den Sulfitaufschluß (Kombination mit der alkal. Entrindung). Nebenprodd.: Essigsäure u. Na-Acetat. (Wbl. Papierfabrikat. 64. 21—22. 14/1. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Ätznatron und die Zellstoff- und Papierindustrie*. Verwendung von NaOH in der Zellstoffabrikation (Natronverf.), beim Abkochen von Lumpen u. Altpapier, in der Papierherst. u. beim Veredeln von Zellstoffen. (Paper Trade J. 95. Nr. 26. 21—23. 29/12. 1932.) FRIEDEMANN.

**Kaare Haug**, *Eine Orientierung über die neueren Theorien über die Blattbildung und Festigkeit des Papierblattes*. Nach einer kurzen Übersicht der früheren Anschauungen über Papierblattbdg. u. der jetzt anerkannten Ansicht über den Bau von Krystallen stellt Vf. die Hypothese auf, daß die Oberfläche der Fibrillen, aus welchen die Zellstofffasern bestehen, der Sitz für Restvalenzen oder VAN DER WAALSsche Kräfte ist. Bei der Papierbdg. können diese „Gitterkräfte“ erst in Wirksamkeit treten, wenn durch Pressung die Fibrillenoberflächen genügend dicht zusammengedrückt werden. Beim Mahlungsprozeß werden durch die allmähliche Vergrößerung der Fibrillenoberflächen die Gitterkräfte erhöht u. dadurch wird auch die Papierfestigkeit gesteigert. Die „Todmahlung“, die scheinbar dieser Hypothese widerspricht, erklärt Vf. damit, daß feinst gemahlener Stoff anders geformt werden muß. Verss. ergaben, daß die Todmahlung keine Eig. des Zellstoffes sein kann, sondern deren Ursache in den Prüfungsbedingungen zu suchen ist. (Papir-Journalen 20. 69—71. 83—85. 1932. Forschungsinstitut der Papierindustrie.) E. MAYER.

**J. Mc Laren**, *Einige wahrscheinliche Ursachen ungleichmäßiger Leimung in der Papiermacherei*. Vf. weist auf die Verschiedenheit der Halbstoffe hin, die, wie Natronzellstoff, Baumwolle u. afrikan. Esparto weich oder wie Sulfit, Manilla u. span. Esparto härter im Griff sind. Auch die Bleiche, sowie dabei zurückbleibende Chemikalien können den Stoff u. sein Verb. bei der Leimung verändern. Bzgl. der Leimbereitung gibt Vf. dem frisch bereiteten braunen Harzleim den Vorzug vor den freiharzreichen weißen Leimen u. bespricht weiterhin die Verhältnisse im Holländer, die Wichtigkeit einer genauen  $\text{pH}$ -Kontrolle, die zweckmäßigste Temp.-Regelung an den Trockenzylindern u. die Verwendung roher Stärke als Leimungszusatz. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 84. Nr. 6. Techn. Sect. 28—29. 85. Nr. 1. Techn. Sect. 35—37. 2/1. 1933.) FRIEDEMANN.

**B. Schmidt**, *Über die Herstellung von Japanpapier*. Allgemeine Übersicht. (Kartonagen- u. Papierwaren-Ztg. 37. 30—32. 13/1. 1933.) FRIEDEMANN.

**Howard L. Vincent**, *Materialien, die bei der Herstellung von Pauspapier benutzt werden*. Überblick über die Natur der handelsüblichen Pauspapiere u. krit. Beurteilung der zur Erzielung der Durchsichtigkeit verwendeten Hilfsmittel in Hinblick auf die

Eigg. des Pauspapiers u. zwar: von *polymerisierten vegetabilen Ölen* (Durchsichtigkeit gut u. bleibend, Papiere neigen zum Ranzigwerden u. Vergilben), von *hochraffinierten Mineralölen* (wenn Papiere gut transparent sind, verläuft die Tinte u. Radierfähigkeit ist schlecht. Sind diese Eigg. gut, so mangelt es an Durchsichtigkeit u. Festigkeit gegen Feuchtigkeitschwankungen). Von *leicht schm. Wachsen* (Beschreibbarkeit u. Radierfähigkeit genügen, Durchsichtigkeit mäßig; von Abkömmlingen der *Abietinsäure*, wie *Methyl-* u. *Athylabietinsäure* (starkes Vergilben). Unimprägnierte Papiere aus stark gemahlener, *hydratisierter Cellulose* haben sehr gute Eigg., doch macht ihre geringe Reiß- u. Falzfestigkeit ihre Verwendung zu Papieren für längere Gebrauchsdauer unmöglich. Daten für ein „vollkommenes“ Pauspapier. (Paper Trade J. 95. Nr. 26. 24—26. 29/12. 1932.)

FRIEDEMANN.

**Erik Hägglund, Axel Ekwall und J. Hostomský**, *Über die Sulfonierung des Fichtenholzlignins und die Essigsäurebildung bei dem Sulfitzellstoffkochprozeß*. (Acta Acad. Aboensis math. et physice. 6. Nr. 15. 14 Seiten. 1932. — C. 1932. II. 2125.) HELLR.

**Erik Hägglund und Torsten Johnson**, *Über den katalytischen Effekt der festen Lignosulfonsäure*. XXV. Mitt. *über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. (XXIV. vgl. C. 1932. II. 2125.) Um die Frage zu klären, ob die in der festen Phase gebundene u. gequollene freie Lignosulfonsäure eine Säurewrkg. auf die Umgebung ausübt, wurden mit ihr eine Reihe von Inversionsverss. an Rohrzucker ausgeführt. Bei 20° beträgt die Rk.-Konstante  $k$  der Inversion mit der festen Säure  $22 \cdot 10^{-6}$ ; eine Pufferlsg. mit  $p_H = 3$  hatte  $k = 1,5 \cdot 10^{-6}$ . Eine Pufferlsg. mit  $p_H \sim 4$  invertiert prakt. nicht. Bei 50° war  $k = 17 \cdot 10^{-4}$  u. für die Pufferlsg. vom  $p_H = 3$  ergab sich  $k = 3,8—3,9 \cdot 10^{-6}$ . Bei dieser Temp. beginnt auch die Selbsthydrolyse der Säure. Die Säurewrkg. der festen Säure ist also größer als die der Lsg. von  $p_H = 3$ . Der wahre Säuregrad wurde durch Interpolation aus einer bei 25° ausgeführten Inversionsreihe mit Lsgg. von  $p_H = 1,67—3,05$  ermittelt. Für die Rk.-Konstante ergab sich  $k = 4,8 \cdot 10^{-6}$ , woraus  $p_H$  der festen Lignosulfonsäure = 2,18. Die Normalität der Säure in Lsg. beträgt 0,016; der scheinbare „Dissoziationsgrad“ demnach ca. 40%. Die freien H-Ionen sind in der Aufschlammung der Säure nicht nachzuweisen; als Katalysator der Ligninhydrolyse spielt diese indessen eine bedeutsame Rolle. — Die feste Säure wurde aus Sulfitablauge durch Aussalzen, Dialysieren, HCl-Fällung u. Auswaschen isoliert. Bei der HCl-Behandlung wird, wie aus dem Verhältnis S:OCH<sub>3</sub> erhellt, ein OCH<sub>3</sub>-armer Teil abgespalten. (Biochem. Z. 250. 321—25. 1932. Stockholm, Techn. Hochsch.)

HELLRIEGEL.

**Erik Hägglund**, *Zur Theorie des Sulfitzellstoffkochprozesses*. (Unter Mitarbeit von **T. Johnson u. R. Hedlund**.) Unters. der Inversion von Rohrzucker in Ggw. von fester Lignosulfonsäure ergibt keine zeitliche Veränderung der Rk.-Konstante, obwohl  $p_H$  in der von der festen Säure abfiltrierten Lsg. erheblich fällt; die Inversion wird also prakt. vollständig von der festen Lignosulfonsäure reguliert. In der untersuchten Aufschlammung entspricht die Wrkg. der Lignosulfonsäure einer zu 40% dissoziierten Säure. Diese Tatsache ermöglicht die Annahme, daß die Herauslösung der Lignosulfonsäure beim Sulfitkochprozeß unter Mitwrkg. ihrer H-Ionen durch Hydrolyse bewirkt wird. Die Herauslösung der Lignosulfonsäure aus Zellstoff beim Erhitzen mit W. läßt sich außer im Anfangsstadium durch die Gleichung  $d\alpha/dt = k(\alpha - x)$  ( $x =$  in der Zeit  $t$  in Lsg. gegangene,  $\alpha =$  ursprüngliche Säuremenge) darstellen; der Temp.-Koeff.  $k_{90}/k_{80} = 1,86$  weist darauf hin, daß es sich um eine chem. Rk. u. nicht um einen Diffusions- oder Lösungsprozeß handelt. Kohlehydrate werden bei 80—90° nur wenig, bei 130° in beträchtlicher Menge verzuckert, wobei noch unentschieden ist, ob dieser Effekt von den H<sup>+</sup>-Ionen der festen Lignosulfonsäure oder denjenigen der Lsg. hervorgerufen wird. (Svensk kem. Tidskr. 44. 163—69. 1932. Stockholm, Techn. Hochsch.)

KRÜGER.

**Richard Hedlund**, *Untersuchungen über Lignosulfonsäure*. XXVI. Mitt. *über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung* von **E. Hägglund** und Mitarbeitern. (XXV. vgl. vorvorst. Ref.) Im wesentlichen ident. mit vorst. ref. Arbeit. (Svensk Pappers-Tidn. 35. 612—17. 30/9. 1932. Stockholm, Techn. Hochsch.)

HELLRIEGEL.

**Hermann Wenzl**, *Bleichstudien an Holzzellstoffen*. VI. Mitt. *über den Einfluß des Bleichverlaufes auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Natronzellstoffe*. (V. vgl. C. 1930. I. 3625.) Der Verlauf der Hypochloritbleiche verschiedener Natronzellstoffe wird durch Best. von Kupferzahl,  $\alpha$ -Cellulose, Weißgeh., Reißlänge, Mahldauer u. Mahlungsgrad verfolgt. Die Aciditätsverhältnisse des Bleichbades sind für den Ablauf der Bleichrkk. u. die Qualität der gebleichten Zellstoffe von maßgebendem Einfluß, u. zwar sowohl die Totalacidität, als auch die durch das Mol.-Verhältnis

Cl: NaOH ausgedrückte „wirksame“ Acidität. Die Ursache für die beobachteten starken Verschiebungen der Aciditätsverhältnisse während der Bleiche ist das aus dem Zellstoffe oxydativ abgespaltene CO<sub>2</sub>. Der Verlauf der Bleiche von Natron- oder Natron-sulfat-Zellstoff ist hinsichtlich der Entw. der Gesamtacidität u. der „wirksamen“ Acidität von demjenigen der Sulfitzellstoffe grundsätzlich verschieden, was auf die Verschiedenheit des Herst.-Verf. u. die dabei eingetretene, mehr oder minder weitgehende Umwandlung der Cellulose in Hydratcellulose zurückgeführt wird. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 29. 51—59. Beilage zu Wbl. Papierfabrikat. 63. 27/8. 1932.) KRÜGER.

**Ed. H. Bucy**, *Celluloseäther*. Tabellar. Angaben über Löslichkeit von Äthyl- u. Benzylcellulose sowie deren Verh. im Film (Klarheit, Haftfestigkeit, Lichtbeständigkeit, Wasserfestigkeit) bei Zusatz von Harzen u. Plastifikatoren. (Paint, Oil chem. Rev. 94. Nr. 12. 12—13. 15/12. 1932.) SCHEIFELE.

—, *Äthyl- und Benzylcelluloseherstellung in Sowjetrußland*. Linters werden 1 bis 2 Tage mit 50%ig. NaOH aufgequollen, das W. bis 30—35% durch Abpressen, dann bis zu 1,3% durch Trocknen oder Dest. entfernt, die Natroncellulose 8—10 Stdn. bei 180—200° mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (1:3) verrührt, mit k. W. gespült, die filtrierte Spiritus-, Bzn.- oder Acetonlsg. mit W. gefällt. (Kunststoffe 23. 3. Jan. 1933.) H. SCHMIDT.

**Marco Biroli**, *Die Kunstseideindustrie*. Überblick über die Entw. der Welt- u. italien. Produktion. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 131 bis 146. Mailand.) R. K. MÜLLER.

**Kurt Roos**, *Celluloseacetatkunstseide*. Angaben über Acetylieren u. Hydrolysieren des Acetats, über die Herst. acetonlöslichen Acetats durch saure Verseifung, das Acetylieren in Knetapp. oder Rollkesseln, unter Verwendung von SO<sub>2</sub> als Verdünnungsmittel, sowie von SCl<sub>2</sub> als Katalysator. (Silk J. Rayon Wld. 9. Nr. 101. 39—40. Nr. 104. 21—22. 20/1. 1933.) SÜVERN.

**A. Alberts**, *Flüssige Kunstseide*. Bei dem Spulen- oder Walzenverf. kommt es dadurch zur Flusenbildg., daß beim Abzwirnen die Kunstseide zu trocken oder zu feucht ist u. dann Einzelfäden brechen u. zurückschnellen. Eine andere Art von Flusenbildg. beruht auf Beschädigungen bei der mechan. Verarbeitung. (Mschr. Text.-Ind. 47. 239. Dez. 1932.) SÜVERN.

**Richard Walter**, *Tagesfragen der Kunstseidenveredlung*. Schlichten, Entschlichten, Bleichen, Griffigmachen u. Mattieren von Kunstseide. Zum Entfernen der Leinölschlichte wird *Imerol L* empfohlen. (Z. ges. Textilind. 36. 25—26. 11/1. 1933.) FRIEDE.

**A. Bahls**, *Neuzeitliche Vorrichtungen zur Verarbeitung von Celluloid im Biege- und Ziehverfahren*. I, II. (Chem.-Ztg. 56. 949—50. 971—72. 7/12. 1932.) FRIEDEMANN.

**Walter M. Münzinger**, *Neue Probleme in der Kunstlederzeugung*. (Nitrocellulose 3. 222—24. Dez. 1932.) H. SCHMIDT.

**A. Karsten**, *Über das Kunstleder, seine Herstellung, sachgemäße Verwendung und Pflege*. (Kunststoffe 23. 12—13. Jan. 1933.) H. SCHMIDT.

**Mark Sabner**, London, *Entbasten von Textilfasern*. Mit Drahtnetzen überzogene Horden, auf denen die Pflanzenfasern ausgebreitet worden sind, werden in besondere Kästen geschoben, die mit Röhren für die Behandlungsfl. verbunden u. zu drei Reihen übereinander in einem Gestell angeordnet sind. Durch diese Kästen, die mit dem Gestell in einem Kessel untergebracht sind, wird eine Zeitlang die Entbastungsfl. gedrückt, danach Dampf u. schließlich mit k. W. nachgewaschen. (E. P. 379 874 vom 22/9. 1931, ausg. 29/9. 1932.) ENGEROFF.

**Chemische Fabrik Stockhausen & Cie.**, Krefeld, *Imprägnieren und Mattieren von Geweben aller Art im Einbadverfahren*, dad. gek., daß das Gewebe mit einer Mischung von ammoniakhaltiger Kautschukmilch u. Natriumaluminat behandelt wird. (D. R. P. 566 295 Kl. 8k vom 24/8. 1930, ausg. 17/12. 1932.) BEIERSDORF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Engelhardt**, Leverkusen), *Verfahren zum Unentflammarmachen brennbarer Stoffe*, dad. gek., daß man sie mit halogenierten aliph. Estern der phosphorigen Säure behandelt. Als Behandlungsmittel sind z. B. *Trichloräthylphosphit* oder *Tridichlorpropylphosphit* geeignet. (D. R. P. 566 278 Kl. 8k vom 9/5. 1929, ausg. 14/12. 1932.) BEIERSDORF.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Delaware, V. St. A., *Flammensicherer Schutzüberzug für Projektionsflächen*, insbesondere für die Kinematographie. Das mit *Diastase* zweck Entfernung von Appretur vorbereitete Gewebe wird zunächst mit einer 25%ig. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. imprägniert, geglättet u. getrocknet, u. dann mit einem Überzug etwa

folgender Zus. versehen: 9,58 Teile weißes Pigment (TiO<sub>2</sub>, Lithopone, ZnO), 12,98 Teile Trikresylphosphat, 9,58 Teile MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> bzw. -AsO<sub>4</sub>, 7,66 Teile Cellulosenitrat u. 60,20 Teile Lösungsm., z. B. eine Mischung von 40% Athylacetat u. 60% A. (E. P. 380 311 vom 8/12. 1931, ausg. 6/10. 1932.) ENGEROFF.

**Gino M. Rossati**, New York, *Herstellung künstlicher Wolle aus Pflanzenfasern*. Man behandelt die auf Stücke zweckmäßiger Länge geschnittenen Faserstoffe mit einer Alkalilsg., bis das Umhüllungsmaterial aufgelöst ist. Danach werden die Einzelfasern freigelegt u. getrocknet, bis sie zu kräuseln beginnen. Schließlich wird das Fasergut gebleicht, neutralisiert u. mit einer *Wollfettsäure* imprägniert u. danach in einer erhitzten Kammer erneut getrocknet. (A. P. 1 889 377 vom 6/10. 1931, ausg. 29/11. 1932. D. Prior. 9/10. 1930.) ENGEROFF.

**National Wood Products Co.**, Detroit, Michigan, übert. von: **Herman C. Nielsen**, Memphis, Tennessee, V. St. A., *Holzimprägnierungsmittel*. Das Imprägnierungsgemisch besteht vorzugsweise (unter Teilen sind Volumteile gemeint) aus 15 Teilen neutralem Mineralöl, 36 Teilen Leichtbenzin, 10 Teilen eines durch Aufkochen von Leinöl mit MnO<sub>2</sub> erhaltenen Öls, 10 Teilen einer Lsg. von 6 Teilen Kolophonium in 4 Teilen Leichtbenzin, 20 Teilen Terpentinöl, 5 Teilen o-Dichlorbenzol, 2 Teilen starker Formaldehydlsg. u. 1—2 Teilen Chromalaun. Gegebenenfalls kann 0,5—1 Teil eines öllöslichen Farbstoffs zugesetzt werden. Für die Imprägnierung von Schwellenholz oder Telefonstangen werden 100 Teilen der oben angegebenen Mischung noch 30 Teile Tcer zugegeben. (A. P. 1 886 716 vom 14/3. 1929, ausg. 8/11. 1932.) EBEN.

**Hans Habegger**, Wiedlisbach, Schweiz, *Imprägnierverfahren zur Konservierung von Bauholz, Leitungsmasten u. dgl.*, dad. gek., daß ein Imprägniermittel, das wenigstens ein Metallsalz enthält, schon in das lebende Holz u. vor der Fällung des Holzes eingeführt wird, in einer Menge, welche nach einer bestimmten Zeit das Verdorren des Laubes oder der Nadeln zur Folge hat u. daß dann der Baum zur guten Verteilung des Mittels im Holze noch eine Zeitlang stehen gelassen wird. Es werden vorteilhaft wss. Lsgg. von NaF oder Nitrophenolnatrium in schief nach unten gerichtete Bohrlöcher eingefüllt. (Schwz. P. 152 022 vom 18/8. 1931, ausg. 1/4. 1932.) GRÄGER.

**Stanisław Gąsiorowski**, Polen, *Imprägnierungsmittel für Gewebe, Papier u. dgl.*, bestehend aus einem Gemisch von Erdölaspalt, aus Erdölraffinerien stammenden Cracklacken u. Harzöl, das evtl. teilweise oder ganz verseift wird. (Poln. P. 14 321 vom 1/8. 1930, ausg. 26/10. 1931.) SCHÖNFELD.

**Bitumen Investments Inc.**, V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier und Karton*. Dem Papierstoff werden in der Zylindermühle oder in einem Mischgefäß wasserabstoßende Imprägniermittel in größerer Menge als zum Leimen notwendig ist, zugesetzt, die dann auf den Fasern niedergeschlagen werden, worauf die M. in üblicher Weise zu Papier oder Karton verarbeitet wird. Geeignete Imprägniermittel sind Asphalt, Goudron, Harze, Fette, Öle, Wachse oder Paraffin, die in Form einer kolloidalen Lsg. oder einer Emulsion verwendet werden. Als Fallungsmittel dient z. B. Alaun. (F. P. 735 847 vom 22/4. 1932, ausg. 16/11. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Hanson & Orth**, New York, übert. von: **Edward Chauncey Worden**, Milburn, V. St. A., *Gewinnung von Cellulose aus Hanf*. Die geschälten u. gehechelten Pflanzenfasern werden 3—8 Stdn. in einem kochenden Bade, bestehend aus 3—7% NaOH, 0,5—3% Alkalisilicat u. 0,5—4% Baumwollsamensöl behandelt. Nach dem Auswaschen werden die Fasern durch ein Brechwerk geschickt, unter Luftabschluß gebleicht u. gewaschen. (A. P. 1 866 917 vom 16/3. 1929, ausg. 12/7. 1932.) ENGEROFF.

**Ernst Elgerus**, Niklasdorf a. Mur, Österreich, *Herstellung von gebleichtem Holzstoff aus Holz*, das in einem Druckgefäß durch Einpumpen von h. Sulfitzellstoffablage unter höheren Druck gesetzt u. damit mehrere Stdn. einwirken gelassen wird. Nachher wird das vorbehandelte Holz mechan. zu Holzschliff zerkleinert. (Can. P. 296 778 vom 19/4. 1929, ausg. 21/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**British Columbia Pulp & Paper Co. Ltd.**, Vancouver, übert. von: **Leslie K. Bickell**, Port Alice, Canada, *Verfahren zum Bleichen von Sulfitzellstoff*, der aus ligninhaltigem Holz gewonnen worden ist, in zwei Stufen, wobei der Zellstoffbrei von geringerer Dichte zunächst bei 20—25° mit einer Bleichfl. behandelt wird, bis diese erschöpft ist. Darauf wird der Stoff mit NaOH, in Mengen von 2—10% der Stoffmenge, 20—40 Min. lang behandelt u. gewaschen. Bei der zweiten Bleichstufe wird die Zellstoffpulpe in etwa 5%ig. Form bei Temp. nicht über 25° mit NaOH alkal. gemacht, u. auch nach Zusatz des Bleichmittels alkal. gehalten. Dabei wird so lange gerührt, bis der Zellstoff die verlangte Farbe hat. Das überschüssige Bleichmittel wird darauf

zerstört, z. B. mit SO<sub>2</sub>, u. der Stoff in üblicher Weise gewaschen. (Can. P. 296 841 vom 16/5. 1929, ausg. 21/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Willi Schacht**, Weimar, *Verarbeitung der bei der Verwertung der Trockenrückstände von Ablaugen der Zellstofffabrikation aller Art anfallenden Alkalikohlen, Alkalikoke und bzw. oder ähnlich zusammengesetzter Materialien*, 1. dad. gek., daß die Substanzen ruhend auf einer sich gleichmäßig vorwärts bewegendem Unterlage von großer Länge verarbeitet werden, u. daß die Zuführung von Zusatzbrennstoff u. bzw. oder h. oder k. Luft in solchen Mengen u. solcher Verteilung erfolgt, daß die zur vollständigen Entfernung der organ. Substanz des Arbeitsgutes bzw. die zur Erzielung chem. Rkk. mit dem Arbeitsgut erforderliche Temp. eben aufrecht erhalten bleibt. — 2. dad. gek., daß das Arbeitsgut auf Entzündungstemp. bzw. Arbeitstemp. erhitzt auf die Unterlage aufgebracht wird. (D. R. P. 566 359 Kl. 12l vom 2/12. 1930, ausg. 17/12. 1932.) DREWS.

**Claude Cléménçon Père**, Frankreich, *Behandlung von Viscoseseidenfäden*. Um Fäden aus Viscoseseide, die für die Herst. von Kreppgeweben erforderliche starke Drehung ohne Verschlechterung der physikal. Eigg. geben zu können; behandelt man sie vor der Drehung mit einer Lsg. von Alkali oder einem geeigneten Salz, das quellend wirkt, wodurch eine Schrumpfung des Fadens erzielt wird. (F. P. 733 058 vom 11/5. 1931, ausg. 30/9. 1932.) BEIERSDORF.

**Stein, Hall & Co., Inc.**, New York, *Schlichte für Kunstseidengarne*. Die im E. P. 359802 (C. 1932. C. 1256) beschriebene Caseinschlichte kann in ihrer Zus. vorteilhaft in der Weise abgeändert werden, daß das Dextrin oder das mehr oder weniger in Dextrin übergeführte stärkchaltige Material fortgelassen bzw. ganz oder teilweise durch tier. Leim ersetzt wird. Auch ist es zweckmäßig, einen Schutzstoff, wie Natriumfluorid, zuzusetzen. (E. P. 333 999 vom 7/9. 1931, ausg. 22/12. 1932.) BEIERSDORF.

**Courtaulds Ltd.**, London, und **Charles Fred Topham**, Earlsdon, England, *Nachbehandlung von Kunstseide*, insbesondere aus Viscose, dad. gek., daß die Seide nach Verlassen des Spinnbades fortlaufend auf ein langsam laufendes endloses Band gelangt, auf dem sie sich in dichten Kräuselungen sammelt u. mit den üblichen Nachbehandlungsbädern besprengt, sowie gegebenenfalls getrocknet wird. (E. P. 379 880 vom 26/9. 1931, ausg. 29/9. 1932.) ENGEROFF.

**J. P. Bemberg, Akt.-Ges.**, Wuppertal-Oberbarmen, *Verfahren zum Nachbehandeln von in Strähn- oder Kuchenform gesponnener Kupferstreckseide*, dad. gek., daß das Fadengebilde (Strähn, Kuchen) nach der Nachbehandlung mit Bädern bekannter Zus. durch Ausschleudern von einem Teil der Fl. befreit, durch Umwinden mechan. aufgelockert u. weiter entwässert u. schließlich getrocknet wird. (D. R. P. 565 827 Kl. 29a vom 6/11. 1930, ausg. 7/12. 1932.) ENGEROFF.

**Sondermann & Co.**, Gummersbach, Rhld., *Verfahren zum Herstellen und Nachbehandeln von nach dem Spulen- oder Haspelsystem gesponnenen Kunstseidenfäden*, dad. gek., daß die auf der Kunstseidenspinnmaschine entstehenden Kunstseidenfäden in dichter gekreuzter Wicklung auf Aufwickelvorr. zu Garnkörpern gewickelt werden, die Garnkörper hierauf von der Aufwickelvorr. abgenommen, der Behandlung mit Fl. unterzogen u. als Einzelfaden abgewunden werden. (D. R. P. 566 018 Kl. 29a vom 6/3. 1928, ausg. 8/12. 1932. Holl. P. 27 790 vom 2/3. 1929, ausg. 15/9. 1932. D. Prior. 5/3. 1928.) ENGEROFF.

**Transparent Paper Ltd.**, London, und **David Leslie Pellatt**, Lostock, England, *Behandlung von Filmen aus regenerierter Cellulose*, darin bestehend, daß man der Gießlsg. aus Viscose oder Kupferoxydammoniakcelluloselsg. außer Weichmachungsmittel hygroskop. Stoffe, insbesondere 0,25—0,5% MgCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub> bzw. 10—15% Glucose oder anderen Zucker einverleibt, damit der Film einen Feuchtigkeitsgeh. von 8% behält. (E. P. 376 805 vom 7/4. 1931, ausg. 11/8. 1932.) ENGEROFF.

[russ.] N. N. Nepenin, Sulfitzellstofffabrikation. Moskau-Leningrad: Forsttechn. Verlag 1932. (198 S.) Rbl. 7.—.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**M. H. Haddock**, *Die russischen Kohlenfelder. Das Donetzbecken. IV.* (III. vgl. C. 1933. I. 875.) (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 145. 1128—29. 16/12. 1932. Coalville, Leicester.) SCHUSTER.

**W. Fuchs**, *Über die Aachener Kreidekohlen*. Nach Besprechung der verschiedenen

Theorien der Kohlenbildg. werden die physikal. u. chem. Eigg. der Aachener Kreidekohlen, die zwischen den Braun- u. den Steinkohlen stehen, beschrieben. Ein Vergleich mit den Eigg. der Xylite zeigt, daß — da die Einw. von Druck u. Temp. bei den Kreidekohlen ausgeschlossen ist — die stoffliche Substanz aus zwei Komponenten bestehen muß. Eine davon ist auf die als Rohstoff nachgewiesenen Gefäßpflanzen zurückzuführen, die zweite stammt von der Tätigkeit u. der abgestorbenen Substanz von Mikroorganismen oder Sapropelmateriale her. Den Aachener Kreidekohlen ähnliche Substanzen sind in Schlesien u. der Steiermark gefunden worden. (Gas- u. Wasserfach 75. 1017—20. 24/12. 1932. Aachen.) SCHUSTER.

**Frederick Heathcoat** und **R. Vernon Wheeler**, *Untersuchungen der Zusammensetzung von Kohle. Die Konstitution der Humine*. Vff. bestimmen zunächst den Geh. von Kohlen an reaktionsfähigen Gruppen. Reaktionsfähiger H wird aus der Menge CH<sub>4</sub> bestimmt, die beim Behandeln feingepulverter Kohle mit CH<sub>3</sub>MgBr entsteht. Die CH<sub>4</sub>-Menge nimmt im gleichen Sinne ab wie die „Reaktivitätszahl“ (vgl. FRANCIS u. WHEELER, C. 1931. II. 522), umgekehrt wie der Geh. an C. Der Rückstand einer Kohle nach Extraktion mit Pyridin ist reicher an reaktionsfähigem H. — Der Geh. an reaktionsfähigem OH wird durch Acetylierung mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid bestimmt. Der so bestimmte OH-Geh. liegt etwas höher als der aus der CH<sub>4</sub>-Menge bestimmte, wenn angenommen wird, daß aller reaktionsfähige H aus OH-Gruppen stammt. — Da die Humine, die den Hauptbestandteil der Kohle bilden (Safety in Mines Research Board Paper 28 [1926]. 40), sich bei der Chlorierung verschieden verhalten, versuchen Vff., durch Chlorierung die Humine in Verbb. verschiedener Typen zu trennen. Die Chlorierung wird mit ClO<sub>2</sub> durchgeführt. Durch wiederholte Chlorierung u. Extraktion wird eine Reihe von Verbb. erhalten. Obgleich diese sich im Cl-Geh. etwas unterscheiden, kann man doch die Humine der Kohle als homogen ansehen. Bei der Chlorierung wird der (organ. gebundene) S wexoxydiert, während ein größerer Teil des N erhalten bleibt. Wenn die Chlorierungsprodd. verschiedener Kohlen verglichen werden, so zeigt sich, daß die Reihenfolge der Kohlen nach dem C:H-Verhältnis erhalten bleibt, das C:H-Verhältnis jedoch beträchtlich verändert wird. Es wird erniedrigt, wenn der C in reaktiven Gruppen oder instabilen Ringen oxydiert wird (Kohlen mit niedrigem C:H-Verhältnis), dagegen erhöht, wenn H durch Cl ersetzt wird (Kohlen mit hohem C:H-Verhältnis). Wenn die Chlorierungsprodd. der verschiedenen Kohlen mit NaOH behandelt werden, dann werden Verbb. erhalten, die sich im C- (50—52%) u. H- (2,1—3,2%) Geh. nicht mehr allzu sehr unterscheiden. Der Cl-Geh. ist um so höher, je größer das C:H-Verhältnis der Kohle war. In Kohlen dieser Art sind mehr stabile Ringe enthalten, als in Kohlen niedrigen C:H-Verhältnisses. (J. chem. Soc. London 1932. 2839—47. Dez. Sheffield, Univ., Dept. of Fuel Technology.) LORENZ.

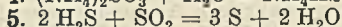
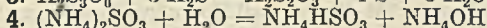
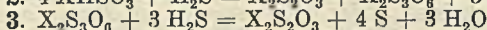
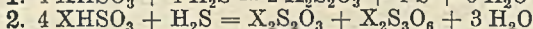
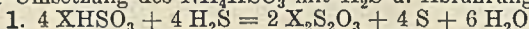
**N. A. Orlow** und **O. A. Radtschenko**, *Zur Kenntnis der Huminsubstanzen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1933. I. 703.) Durch Oxydation der Zuckerkohle mit alkal. Permanganat nach der Methode von BONE, HORTON u. WARD (C. 1931. I. 188) wurde nachgewiesen, daß das C-Skelett dieser, durch Erhitzen von Zuckersirup hergestellten Humussubstanz ebensolche Struktur besitzen muß, wie der Humusteil von Naturkohle. 100 g Zuckerkohle wurden mit einer Lsg. von 100 g KOH in 10 l W. geschüttelt u. in der Siedehitze portionsweise mit 1000 g gepulvertem Permanganat oxydiert. In der Lsg. wurde durch Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die CO<sub>2</sub> u. durch Dampfdest. die flüchtigen Säuren bestimmt. Hierauf wurde neutralisiert, zur Trockne verdampft u. der Rückstand mit Ä. u. mit Aceton extrahiert. Erhalten 56,7% einer pastenartigen, von Kristallen durchsetzten braunen M. Mittels NH<sub>3</sub> wurde aus der M. die *Mellitsäure* ausgeschieden. Die Ausbeute an CO<sub>2</sub> (bezogen auf C oder organ. M.) betrug 32%, die Ausbeute an flüchtigen Fettsäuren 6,9%. Diese bestanden hauptsächlich aus *Essigsäure* u. enthielten noch kleine Mengen einer Ag reduzierenden Substanz (CH<sub>2</sub>O oder HCO<sub>2</sub>H?). Das mellitsaure NH<sub>4</sub> enthielt noch Oxalat. Im Filtrat von mellitsauren Salz wurde die Ggw. von *Mellophansäure* u. *Benzolpentacarbonsäure* nachgewiesen. Die Decarboxylierung des Rückstandes (Erhitzen mit Sodalslg. im Autoklav bei 350°) ergab *Tere- u. Mesophthalsäure*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 207—10. 1932.) SCHÖNFELD.

**D. I. Jakowlew**, *Über die Regeneration von Huminsäuren in Steinkohlen*. Im Tscherechowowsk-Kohlegebiet wurde ein Streifen gefunden, der allmähliche Übergänge von typ. Braunkohle zu typ. Steinkohle zeigte. Die Unters. der 4 obersten Schichten ergab einen S-Geh. von 0,37—0,99%, bei einem Huminsäuregeh. von 88,53

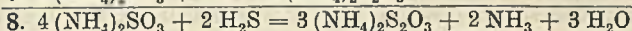
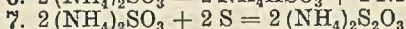
bis 0,76%. Es liegt hier ein Fall der Regeneration der Huminsäuren unter dem Einfluß der Verwitterung vor. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 837—41. 1931.) SCHÖNFELD.

**A. Gillet und A. Pirlot**, *Untersuchung der Zerlegung und vollständigen Lösung der Steinkohle im Anthracenöl*. (Vgl. C. 1932. I. 1737. II. 2767.) Es wird das Verh. von Steinkohle gegenüber Anthracenöl bei steigenden Temp. u. gleicher Einw.-Dauer untersucht. 2 g Kohle werden in einem Drahtnetzrührer in 750 cm Anthracenöl eingehängt u. in diesem unter langsamem Rühren erhitzt, wobei oberhalb des Öls eine Atmosphäre von Bzl.-Dampf aufrecht erhalten wird. Es zeigen sich deutlich zwei Rk.-Stufen: in der ersten (bis 260°) gehen ohne wesentlichere Zers. 36% der Kohle in Lsg., in der zweiten werden allmählich infolge weitgehender Depolymerisationen mehr als 60% gel. unter Freisetzung größerer Säuremengen. Vf. diskutieren den Rk.-Verlauf, wobei nach Auflösung des Bitumens, jedoch vor der eigentlichen Zers., die Lsg. von 2 anderen Fraktionen von der Steinkohle ähnlicher Zus. wahrscheinlich gemacht wird; als Folgerkk. werden angenommen: Neutralisation der Säuren durch Fe, Verseifung der Methoxygruppen, Zers. der verseiften Carboxylgruppen unter Entw. von CO<sub>2</sub>, Zers. mit W.-Abgabe. Im Einklang mit diesen Annahmen steht die Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit mit der Temp. (260, 290, 320°). Bzl. in großem Überschuß fällt aus den Extrakten etwa ebensoviel, wie in N<sub>2</sub>-Atmosphäre aus der Kohle gel. wurde. (Bull. Soc. chim. Belgique 41. 511—20. Nov. 1932. Lüttich, Univ., Lab. f. techn. Chemie.) R. K. MÜ.

**Christian J. Hansen**, *Die Reaktionen zwischen Bisulfit- und Sulfit-Bisulfitlösungen mit Schwefelwasserstoff und ihre technische Ausnutzung*. Unter teilweiser Mitarbeit von **Hermann Werres**. (Vgl. C. 1932. II. 3648.) Die Auswaschung von H<sub>2</sub>S aus NH<sub>3</sub>-freiem Kokereigas mit NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>-Lsg. verläuft in zwei Stufen mit verschiedener Absorptionsintensität. In der ersten Stufe wird 1/4 der nach der Gleichung 1 zu erwartenden H<sub>2</sub>S-Menge rasch u. quantitativ aufgenommen, diese Stufe entspricht der Gleichung 2. Die weitere Umsetzung erfolgt nach der langsamen Rk. 3. Der nach 3. entstehende S bildet anscheinend mit X<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub> vorwiegend X<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Dieser Rk.-Verlauf, der analog auch mit Na-, K-, Ca-, Mg- u. Zn-Bisulfitlsgg. stattfindet, ist nur bei stark belasteter Washvorr. zu erkennen. Bei Verwendung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>-Lsgg. sinkt, wenn nicht SO<sub>2</sub> zugeführt wird, die H<sub>2</sub>S-Aufnahme, sobald das Verhältnis NH<sub>3</sub>:SO<sub>2</sub> den Wert 1,8 erreicht. Bisulfitfreie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. reagiert prakt. nach 4. mit anschließender Umsetzung des NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>S u. Abführung des NH<sub>3</sub> im Gastrom.



Vf. gibt eine Erklärung für den Rk.-Mechanismus der NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>S-Umsetzung, wobei als Primärrk. 5. sich ergibt. Für die Umsetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O ist der Verlauf 6.—8. anzunehmen:



Will man ohne Zuführung von fremdem S (als SO<sub>2</sub>) arbeiten, dann wird zweckmäßig nur die nach Gleichung 2 mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>-Lsg. umsetzbare H<sub>2</sub>S-Menge in dieser Weise als Rest-H<sub>2</sub>S entfernt, der übrige H<sub>2</sub>S jedoch vorher mit anderen Mitteln, z. B. mit der in der 2. Stufe benutzten Lsg., in der das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub> als Waschmittel wirkt, event. unter Verstärkung der Wrkg. durch SO<sub>2</sub>-Zufuhr (vgl. C. 1931. II. 1094 u. früher). (Chem.-Ztg. 57. 25—27. 11/1. 1933. Essen-Stadtwald.) R. K. MÜLLER.

**C. Matignon und M. Séon**, *Einwirkung von Wasserdampf auf Methan*. Zwecks Gewinnung von Wasserstoff aus Methan nach: CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>, wurde CH<sub>4</sub> mit viel W.-Dampf bei 1000° über ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> auf Asbest, ThO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 10% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet u. die Wirkungsweise durch Analysen der Abgase ermittelt. Am günstigsten wirkt bei weitem ZrO<sub>2</sub> (74% H<sub>2</sub> u. kein CH<sub>4</sub> im Abgas), dann folgt ThO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind weniger wirksam. Verss. mit ZrO<sub>2</sub> zeigten weiter, daß unter 1000° der Umsatz stark zurückgeht, sich aber durch Erhöhung der Dampfmenge steigern läßt, freilich werden auch größere Mengen CO gebildet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195. 1345—48. 27/12. 1932.) J. SCHMIDT.

**A. Mailhe**, *Über die Umwandlung von Benzol, Toluol und Xylol in Methan*. Benzol, Toluol u. m-Xylol werden bei Temp. zwischen 200—400° der Einw. von H<sub>2</sub> aus-

gesetzt. Bei Anwendung von Nickel als Katalysator bildet sich bei Temp. unter 200° aus Bzl. Cyclohexan. Oberhalb von 200° wird Bzl. gemäß folgender Gleichung in Methan umgewandelt:  $C_6H_6 + 9H_2 \rightarrow 6CH_4$ . Die Methanausbeute erreicht bei 290° ein Maximum, nimmt bei höheren Temp. etwas ab u. erreicht ein neues Maximum zwischen 320 u. 340°. Ähnliche Verhältnisse ergibt die Hydrierung von Toluol u. Xylol. Der Katalysator verringert seine Wirksamkeit, da sich zwischen 270—280° eine dickflüssige, zähe M. auf ihm niederschlägt, die sich mit Aceton extrahieren oder bei 325° mit Wasserstoff entfernen läßt. Der Katalysator gewinnt dadurch seine frühere Aktivität wieder. Zwischen 320 u. 340° schlägt sich auf dem Ni-Kontakt Kohlenstoff nieder. Die Spaltung der aromat. KW-stoffe findet um so weniger statt, je mehr Überschuß an Bzl., Toluol u. Xylol vorhanden ist. Die Methanausbeute ist am größten — bis zu 81% der Theorie — wenn wenig Überschuß an aromat. KW-stoffen vorhanden ist. (Chim. et Ind. 28. 1263—71. Dez. 1932. Paris.) WINNACKER.

**Stefan Philippide**, *Über die Zersetzung von Mineralöl beim Erhitzen unter Druck*. Vf. untersucht die Zers. der über 200° sd. Anteile eines amerikanischen Rohöles bei 600° bei Drucken zwischen 0 u. 20 at u. einer Zuführungsgeschwindigkeit des Öles zwischen 45 u. 270 g pro Stde. Bei einem Teil der Vers. ist der Spaltkessel mit Tonstücken, bei einem anderen mit Formstücken aus Fullererde ausgesetzt. Vf. stellt fest, daß die Spaltung im wesentlichen abhängt von der Zeit, während welcher sich das Öl im Spaltkessel befindet u. von der Art der Katalysatoren. Der Druck war ohne Einfluß auf die Rk. u. schien nur dadurch zu wirken, daß er infolge der Verdichtung der Gase u. Dämpfe die Dauer des Verweilens im Spaltkanal verlangerte. Ob der Druck die Reaktionsprodd. in ihrer Zus. beeinflusste, konnte vom Vf. nicht festgestellt werden. Genaue Versuchsbeschreibung mit Ausbeuten im Original. (Petroleum 28. Nr. 51. 1—6. 21/12. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Carlo Mazzetti**, *Die Crackindustrie*. Beschreibung der italien. Crackanlagen. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 171—79. Rom, Ing.-Schule.) R. K. MÜLLER.

**I. N. Beall**, *Rolle des Sauerstoffs bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. auch C. 1932. II. 3981.) Betrachtungen über Cracken u. Oxydation von Naturgas, Wärmeübertragung in Dampfphase, Umwandlung von Mischungen von partial oxydierten leichten gasförmigen KW-stoffen mit schwereren Ölfractionen, Auswahl der anzuwendenden KW-stoffe, Anwendung von Druck. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11. 606—10. Dez. 1932.) NAPHTALI.

**S. Landa und Marie Landová**, *Über die Erzeugung von Benzin aus Hodoniner Rohöl durch Hydrierung unter Druck*. Vff. finden, daß Hodoniner Rohöl durch Hydrieren bei 465—470° u. hohem H<sub>2</sub>-Druck bei Verwendung von Ammoniumschwefelmolybdat eine ca. 80%ig. Ausbeute im kontinuierlichen u. 55%ig. Ausbeute im diskontinuierlichen Betrieb an Bzn. liefert. Das dabei anfallende schwere Öl läßt sich weiter gut hydrieren. In den erhaltenen Benzinen überwiegen Naphthene u. aromat. KW-stoffe. Versuchsbericht im Original. (Petroleum 28. Nr. 51. 10—12. 21/12. 1932.) K. O. MÜ.

**D. P. Barnard**, *Beständigkeit gegen Schlammabildung und besonders lange Lebensdauer eines neuen synthetischen Öls*. Ein von der STANDARD OIL Co. in Whiting (Ind.) durch Polymerisation von gecracktem Paraffin mit AlCl<sub>3</sub> gewonnenes synthet. Öl zeigte sich besonders in Flugzeugmotoren gegenüber der Oxydation besonders widerstandsfähig. Dieselben Eigg. zeigte das Öl bei der künstlichen Alterung bei hohen Temp. in feinverteilterm Zustand. Die Bldg. von Kohlenrückstand u. der %-Geh. von Asphalten bei den besonders strengen Vers.-Bedingungen war gegenüber den auf gewöhnliche Weise raffinierten Ölen jeglicher Provenienz sehr gering. Vers.-Beschreibung u. die tabellar. zusammengestellten Vers.-Resultate sowie Diagramme im Original. (Nat. Petrol. News 24. Nr. 46. 62—72. 16/11. 1932.) K. O. MÜLLER.

**F. Evers und R. Schmidt**, *Die künstliche Alterung von Mineralölen*. Aus den Vers.-Auswertungen der bisherigen Methoden der künstlichen Alterung von Mineralölen schließen Vff., daß die Best. der VZ. nur dann zulässig sein kann, wenn zwischen den Mengen der sauren u. nichtsauren Alterungsprodd. eine konstante Beziehung besteht. Vff. fanden nun, daß die VZ. des aus dem Katalysator-Ölgemisch nach beendeter Oxydation im „Oxydator“ (vgl. C. 1930. I. 3138 u. II. 1310) durch Extraktion erhaltenen Öls immer kleiner ist, als die aus der Alterung im Oxydator berechnete. Sie finden nur 1/3 des zur Oxydation verbrauchten O<sub>2</sub> als Säure wieder, während 2/3 sich in nicht-saurer Form der Best. entziehen. Dieses konstante Verhältnis von 0,34 gilt für alle



bisher von Vf. untersuchten Öle, u. sie schließen daraus, daß im allgemeinen die Säure-  
 bldg. proportional der Alterung ist. (Erdöl u. Teer 9. 11—13. 5/1. 1933.) K. O. MÜLLER.

**A. Flowers** und **M. D. Hersey**, *Beitrag der American Society of Mechanical Engineers zum Studium über Schmierfragen*. Überblick über die verschiedenen schmiertechn. Fragen, die zur Zeit von der AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS bearbeitet werden u. eingehender Bericht über die Verss. der Messung der Schmierfähigkeit von Ölen in dem HERSCHEL-Prüfgerät u. die Viscositätsmessungen unter Druck. Eingehende Literaturübersicht. (Congr. Graissage, C. R. 1931. 419—34.) K. O. MÜLLER.

**R. Seitre**, *Vorschriften für Schmieröle für Kältemaschinen*. Neben flacher Viscositätskurve soll bei guter Schmierung nur ein Ölverbrauch eintreten, der nicht größer ist als 1 g für 1 qm zu schmierende Oberfläche. Das Öl soll chem. stabil sein u. keine Neigung zur Schlamm- u. Gummibldg. zeigen; bei der künstlichen Alterung dürfen keine gumartigen Prodd. sich bilden. Vf. fand, daß nicht alle Öle mit dem erforderlichen tiefen Stockpunkt sich zur Schmierung von Kalteagregaten eignen. (Congr. Graissage, C. R. 1931. 449—52.) K. O. MÜLLER.

**Martinot-Lagarde**, *Vergleichsversuche mit Mineralölen und Ricinusöl in Flugzeugmotoren*. Vf. untersuchte vergleichsweise die Bldg. von festen Ausscheidungen während der Vers.-Dauer, den Einfluß der Filtration u. die Reinigung der Öle, die Kühlvrkg. auf die Zylinderwandungen u. den Ölverbrauch u. findet, daß das Ricinusöl bei der einheitlichen u. einfachen Zus. dieses Naturprod. dem Mineralöl zur Schmierung von Flugzeugmotoren vorzuziehen sei, da letzteres ebenfalls zur Verkokung unter den Betriebsbedingungen neigt. (Congr. Graissage, C. R. 1931. 541 bis 553.) K. O. MÜLLER.

—, *Ermittlung von Erscheinungen in Schmierlagern*. Mit Hilfe von an einer von der Pennsylvan. Hochschule konstruierten Prüfmaschine gewonnenen Beziehungen, die in Formeln u. Diagrammen wiedergegeben werden, sind in Beispielen der Reibungskoeff., der Kraftverlust durch Reibung, die erforderliche Viscosität des Öls für verschiedene Schmierlager bestimmt worden. (Lubrication 18. 133—44. Dez. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Arthur W. Davidson** und **G. G. Brown**, *Hochdruckdestillationsanlage von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Berichtigung einer Gleichung der in C. 1932. II. 2768 ref. Arbeit. (Ind. Engng. Chem. 24. 1443. Dez. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Anthony J. Kilgore**, *Verbrennungstabelle für Brennstoffe von unbekannter chemischer Zusammensetzung*. Vf. gibt eine Gleichung u. ein Diagramm an, womit man aus den bei der Gasanalyse der Verbrennungsgase erhaltenen Werten, die zur Verbrennung nötige Menge O<sub>2</sub> aller Brennstoffe berechnen kann. Ableitung u. Beispiele im Original. (Petrol. Engr. 4. Nr. 2. 88—90. Nov. 1932.) K. O. MÜLLER.

**A. Baader**, *Die deutsche Entwicklung der Flammpunktprüfung*. Vf. bespricht die Eignung der einzelnen von dem DEUTSCHEN VERBAND FÜR MATERIALPRÜFUNG geprüften Flammpunktgeräte u. betrachtet krit. die von dem Verband geleistete Arbeit. (Erdöl u. Teer 8. 573—75. 25/12. 1932.) K. O. MÜLLER.

**John Muir**, *Technische Anwendung der Prüfung mit ultravioletter Bestrahlung*. III. *Schmieröle und -fette*. (II. vgl. C. 1933. I. 335.) (Ind. Chemist chem. Manufacturer 8. 437—38. Dez. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Friedrich Merkl**, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen und Tränken von Brennstoffen*. Verf. zum Trocknen u. Tränken von Brennstoffen durch Behandeln derselben mit Gasen, in denen schwere KW-stoffe feinst verteilt sind, dad. gek., daß auf minderwertige Kohlen oder Holz Auspuffgase von Verbrennungskraftmaschinen so zur Einw. gelangen, daß zunächst die Feuchtigkeit der Brennstoffe bei einem lediglich den Strömungswiderständen entsprechenden Druck ununterbrochen ausgetrieben wird, worauf dann das entwässerte, noch h. Gut in demselben Behälter mit von den Auspuffgasen mitgeführten schweren KW-stoffen getränkt wird. — Den Auspuffgasen kann vor ihrer Einw. auf die Brennstoffe ein Teil ihrer Wärme entzogen u. entweder zur Dampferzeugung oder zur Zerlegung von Teer in Teeröl u. schwerflüchtige KW-stoffe, welche dann zur Tränkung des Brennstoffs dienen, verwendet werden. (Oe. P. 130 882 vom 22/3. 1930, ausg. 27/12. 1932.) DERSIN.

**Petro-Sol Corp.**, Delaware, V. St. A., übert. von: **Adolph A. Prussin**, *Verfestigung von flüssigen Kohlenwasserstoffen*. Man mischt 96,5 Teile Cerosinöl u. 1,5 Teile Albumin, erhitzt auf 104° F u. läßt abkühlen. Darauf setzt man 2 Teile Aceton zu, filtriert vom

ausgefällten ab u. erhitzt auf 150° F., worauf die M. erstarrt. Die M. soll als Brennstoff dienen. (A. P. 1 880 211 vom 20/11. 1930, ausg. 4/10. 1932.) DERSIN.

**Anglo-Persian Oil Co. Ltd.**, England, *Thermische Behandlung gasförmiger Kohlenwasserstoffgase*. Zur Erzeugung fl. KW-stoffe werden gasförmige Paraffine oder Olefine enthaltende KW-stoffgase mit großer Geschwindigkeit durch ein Rohrsystem, in dem die Erhitzung auf Rk.-Temp. erfolgt, geschickt u. anschließend in einen Rk.-Raum von verhältnismäßig großem Rauminhalt geführt, in dem sich die Strömungsgeschwindigkeit verlangsamt u. somit das Gas für eine gewisse Zeit auf einer für die angestrebte Rk. günstigen Temp. gehalten wird, ohne es weiter zu erhitzen, worauf das Gas in ein weiteres Gefäß von großem Rauminhalt geleitet werden kann, indem es eine plötzliche Abkühlung erfährt. Das Verhältnis des Rauminhalts des Rk.-Raumes zu dem des Rohrsystems kann 10:1 betragen. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß der Wärmeverlust im Rk.-Raum ein geringfügiger ist. Die anzuwendenden Rk.-Tempp. schwanken naturgemäß mit der Natur der Ausgangs-KW-stoffe u. sind am höchsten für Methan zu wählen; sie können in dem Intervall von 450 bis 1250° liegen. Die Strömungsgeschwindigkeit u. Tempp. sind so einzustellen, daß eine Abscheidung von C in dem Rohrsystem möglichst vermieden wird. Die Behandlung der Gase wird zweckmäßig unter Druck, z. B. 2 at, ausgeführt; bei Verwendung olefinhaltiger Gase ist ein höherer Druck empfehlenswert. Es werden nach dem Verf. neben Teer, fl. arom. KW-stoffe erzeugt; das etwa im Restgas vorhandene CO kann mit dem bei der Rk. gebildeten H<sub>2</sub> zur Herst. sauerstoffhaltiger organ. Verb., wie *Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren* usw., nutzbar gemacht werden; die gebildeten *Olefine* können in *Alkohole* übergeführt werden. Weiterhin können die Restgase zur Fabrikation von *Ruß* dienen. Die den hohen Tempp. ausgesetzten Teile des Rohrsystems werden zweckmäßig aus feuer- u. hitzebeständigem Metall, wie Chromstahl, das die Abscheidung von C nicht begünstigt, ausgeführt. Das Verf. wird mit Hilfe einer schemat. Zeichnung der Apparatur näher erläutert. (F. P. 730 385 vom 23/1. 1932, ausg. 11/8. 1932. E. Prior. 26/1. 1931.) R. HERBST.

**Gustav Hilger**, Gleiwitz, O.-S., *Verfahren zur Erhöhung und Regulierung der Ausbeute an Nebenprodukten aus Destillationsgasen durch Einleitung von Wasserdampf in die Verkokungskammern normaler Koksöfen*, dad. gek., daß bei Absaugung der Dest.-Gase durch senkrechte, in der Mitte der Beschickung angeordnete Kanäle die Wasserdampfführung in senkrechte, entweder im Brennstoffbesatz oder im Mauerwerk der Kammerrängswände angeordnete, mit Koks oder Halbkoks geringer Körnung gefüllte Kanäle erst dann beginnt, wenn sich das Füllmaterial dieser Wasserdampfführungskanäle in so stark erhitztem, glühendem Zustande befindet, daß der W.-Dampf aufgespalten wird. — 2. dad. gek., daß das Gemisch der Dest.-Gase u. der noch nicht in Rk. getretenen Aufspaltungsprodd. des Wasserdampfes nach dem Zutritt aus der Verkokungskammer zum Zwecke der Hydrierung in einer an sich bekannten, dem Koks-ofen angegliederten, gleichfalls mit glühendem Koks oder Halbkoks gefüllten Nachschaltkammer auf höhere als Normaltemp. erhitzt wird. (D. R. P. 567 630 Kl. 10a vom 14/2. 1930, ausg. 6/1. 1933.) DERSIN.

**Victor Fischer**, Berlin, *Zerlegung von Koksofengasen durch stufenweise Kondensation zwecks Gewinnung eines Wasserstoff-Stickstoffgemisches unter Anwendung eines Kälteträgers (Stickstoff)*, 1. dad. gek., daß das dem Trennungsapp. zuzuführende verdichtete Koksofengas in einem besonderen Gegenstromkühler durch das Wasserstoff-Stickstoffgemisch u. ein als Nebenprod. gewonnenes Kohlenoxyd-Stickstoffgemisch, der verdichtete N<sub>2</sub> dagegen in einem besonderen Gegenstromkühler nur durch das gleichzeitig gewonnene CH<sub>4</sub> unterkühlt wird. — 2. dad. gek., daß nur das verdichtete u. unterkühlte Koksofengas durch das am Boden der Trennungssäule befindliche Fl.-Bad des Kohlenoxyd-Stickstoffgemisches geht u. die aus diesem aufsteigenden Dämpfe die Trennungssäule durchstreichen u. daß nur der verdichtete u. unterkühlte N<sub>2</sub> durch das CH<sub>4</sub>-Fl.-Bad geleitet wird. — 3. dad. gek., daß ein Teil des aus der Trennungssäule aufsteigenden N<sub>2</sub> in einem durch fl., entspanntes Kohlenoxyd-Stickstoffgemisch gekühlten Kondensator als Waschfl. niedergeschlagen wird, während der andere Teil des N<sub>2</sub> im Stickstoff-Wasserstoffgemisch unterhalb des Kondensators abzieht. (D. R. P. 567 894 Kl. 12i vom 20/9. 1928, ausg. 11/1. 1933.) DREWS.

**Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H.**, Bochum, *Verfahren zur Erzeugung von Stadtgas aus Braunkohle*. Verf. zur Erzeugung von Stadtgas durch Dest. von Braunkohle, gek. durch die Kombination folgender an sich bekannter Maßnahmen: Das zu Beginn der Dest. entstehende kohlen-saure- u. wasserdampfreiche Gas wird mittels Durch-

leiten durch glühende Braunkohle reduziert u. sodann, gegebenenfalls zusammen mit dem beim weiteren Dest.-Vorgang entstehenden Gas, einer Hydrierung bei mittleren Temp. u. gewöhnlichem Druck mit Hilfe von Katalysatoren unterworfen. — Dadurch sollen  $CO$  u.  $CO_2$  in  $Cl_1$  übergeführt werden. (D. R. P. 568 816 Kl. 26a vom 14/10. 1927, ausg. 18/1. 1933.) DERSIN.

**Heinrich Koppers A.-G.**, Essen (Erfinder: Leo Alberts, Essen), *Entfernung des Phenols aus dem Gaswasser mittels einer Benzolwäsche*, dad. gek., daß die in dem entphenolten W. enthaltenden Bzl.-Reste durch Auswaschen des W. mittels einer hochsd. Ölfraktion entfernt werden, zweckmäßig solange das W. noch warm ist. (D. R. P. 567 895 Kl. 12k vom 11/11. 1927, ausg. 11/1. 1933.) DREWS.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Liechtenstein, *Druckhydrierung von Brennstoffen*. Sauerstoffhaltige Brennstoffe, wie Steinkohle, Braunkohle oder Torf werden bis auf eine Temp. von etwa  $350^\circ$  erhitzt, um das W. u. den gebundenen  $O_2$  als  $CO_2$  u.  $CO$  abzuspalten, wobei aber die Bldg. schwer hydrierbarer Prodd. vermieden wird. Anschließend unterwirft man die Kohle nach Anpassung mit Schwerölen der Druckhydrierung in Ggw. giftigster Katalysatoren bei Drucken oberhalb 100 at. (F. P. 734 834 vom 7/4. 1932, ausg. 28/10. 1932. A. Prior. 13/4. 1931.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe*. Man unterwirft Naphthalin oder eine Lsg. von Naphthalin in Tetrahydronaphthalin der Druckhydrierung zuerst bei  $340-440^\circ$  in Ggw. von Molybdän- u. Wolfram-Katalysatoren unter Zusatz schwer reduzierbarer Metalloxyde u. führt das Gemisch der Dämpfe bei  $460-540^\circ$  über Katalysatoren, die neben  $Mo$  u.  $W$  leicht reduzierbare Metalloxyde enthalten. Man erhält neben Tetra- u. Dekahydronaphthalin etwa 60% Homologe des Bzl., insbesondere Diäthylbenzol u. Methylpropylbenzol. (F. P. 734 879 vom 8/4. 1932, ausg. 29/10. 1932. D. Prior. 13/4. 1931.) DERSIN.

**Heinz Adam**, Deutschland, *Destillation von Mineralölen*. Die Verdampfung erfolgt in einer Kammer, in der das Öl über eine schräg gestellte Wand in dünner Schicht herunterläuft, wobei es mit im Gegenstrom geführtem, überhitztem Wasserdampf zur Verdampfung gebracht wird. Die Dämpfe ziehen aus einem Dom zu einer Kühlanlage. (F. P. 730 741 vom 30/1. 1932, ausg. 20/8. 1932. D. Prior. 31/1. 1931.) DERS.

**Industrie-Bureau Dr. Oskar Arendt**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen und Teeren*. Verf. zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen, bei welchem die zu spaltenden Öle in mindestens ein großes, zylindr., vertikal angeordnetes Spaltgefäß eingeführt u. in diesem zwischen einem zylindr. Einsatz u. den erhitzten Wandungen des Spaltgefäßes in dünner Schicht mit großer Geschwindigkeit hindurchgeleitet werden u. bei welchem die Spaltprodd., sowie der Rückstand ständig abgeführt werden, dad. gek., daß die zu spaltenden vorgewärmten Öle von unten in den engen Zwischenraum zwischen dem zylindr. Einsatz u. den erhitzten Wandungen eingeführt werden u. dann über den oberen Rand des Einsatzes in den im übrigen gegen den Zwischenraum abgeschlossenen Raum innerhalb des Einsatzes gelangen, wobei der abgeschlossene Raum ständig mit hochoerhitztem Öl u. dessen Spaltprodd. gefüllt ist. — Vorr. (D. R. P. 568 160 Kl. 23b vom 26/11. 1930, ausg. 14/1. 1933.) DERSIN.

**Standard Oil Development Co.**, V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Die bei der Behandlung von Mineralölen mit Doktorlsg. entstehende Emulsion von Öl mit  $NaOH$ -Lsg. u. feinverteiltem  $PbS$  wird einer intensiven Zentrifugierung unterworfen, so daß sich 3 Schichten von Öl, Natronlauge u. Bleisulfid bilden, die laufend abgezogen werden. (App.). (F. P. 734 555 vom 2/4. 1932, ausg. 24/10. 1932. A. Prior. 29/4. 1931.) DERSIN.

**Co. Technique des Pétroles**, Frankreich (Erfinder: Jean Adolphe Schaeffer), *Raffination von Kohlenwasserstoffen*. Man läßt  $H_2SO_4$  u. die zu raffinierenden KW-Stoffe in dünner Schicht aufeinander einwirken, während gleichzeitig eine physikal. Behandlung mit Röntgen-, ultravioioletten, ultraroten,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlen erfolgt. Dadurch soll die Raffinationswrkg. gesteigert werden. (F. P. 735 046 vom 8/7. 1931, ausg. 2/11. 1932.) DERSIN.

**Johannes Döderlein**, Berlin-Wilmersdorf, *Gewinnung von Ketonen*. Der mit konz.  $H_2SO_4$  erhaltene Raffinationsschlamm, aus dem durch Schwelung von bituminösen Schiefen oder anderen bituminösen Materialien gewonnenen Rohöl wird mit W. oder dem Schwelwasser verd. u. das erhaltene Gemisch so lange dest., als noch Öl mit W. übergeht, worauf aus dem wss. Destillat das Öl ausgesalzen oder herausfraktioniert wird u. aus dem ketonhaltigen Öl die Ketone über ihre Bisulfidverb. isoliert werden.

Durch die Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gehen die in dem Schwelöl enthaltenen Ketone nicht nur in den Säureschlamm über, sondern es werden dabei auch Ketone neu gebildet; außerdem werden auch die im Schwelwasser vorhandenen Ketone nach dem Verf. gewonnen. Z. B. werden 100 kg öliges Schweldestillat aus estländ. Kukkersit, sd. von 40—200°, mit 8 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 92—95% eine halbe Stde. verrührt. Der abgezogene Säureschlamm wird mit der 2—3-fachen Menge bei der Verschwehung erhaltenen Schwelwassers verd. u. darauf alles Öl mit W.-Dampf abdest. Aus dem Destillat wird nun mit NaCl oder Ca-Chlorid ketonhaltiges Öl ausgesalzen, u. aus demselben werden über die Bisulfiterverb. in bekannter Weise die Ketone isoliert. Es werden ca. 1,6 kg aldehydfreies Ketonöl von angenehmem Geruch, D. <sup>15</sup> 0,805 u. der Siededifferenz von 56 bis 200° erhalten. (E. P. 376 862 vom 28/4. 1931, ausg. 11/8. 1932. D. Prior. 5/5. 1930.)

R. HERBST.

„Polmin“ Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych und Damian Wandycz, Drohobycz, *Asphalt aus dem Säureschlamm der Mineralölraffination*. Man gibt zur Abfallsäure etwa 40% von mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht in Rk. tretenden Stoffen, wie z. B. schwere Erdölrückstände, Leichtasphalt u. dgl. u. erhitzt unter Durchleiten von Luft oder Dampf bis zum Verschwinden der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d. h. bis diese restlos mit den Zusätzen durchreagiert hat. (Poln. P. 14 653 vom 7/3. 1930, ausg. 28/11. 1931.)

SCHÖNFELD.

„Polmin“ Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych, Zygmunt Biluchowski und Damian Wandycz, Polen, *Asphalt aus der Abfallsäure der Mineralölraffination*. Die Abfallsäure wird mit einem Öl (z. B. Teeröl) gemischt, das die Säure zu lösen vermag, das Gemisch mit W. u. Lauge ausgewaschen u. der Asphalt getrocknet. Aus 10 kg Säure (von der Spindelölraffination) u. 2 kg Teeröl wurde ein Asphalt vom F. 30° (Krämer-Sarnow) mit Eigg. paraffinfreier Asphalte erhalten. (Poln. P. 14 654 vom 7/3. 1930, ausg. 28/11. 1931.)

SCHÖNFELD.

„Polmin“ Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych, Władysław Filipowicz und Damian Wandycz, Polen, *Aufarbeiten der Abfallsäure der Mineralölraffination*. Die Abfallsäure wird mit festen pulverigen alkal. Stoffen (Soda) vermischt, die gebildete bröckelige M. ausgewaschen; aus der wss. Lsg. scheidet man die Sulfoverb. aus, der zurückbleibende, von Säure befreite Asphalt wird getrocknet. (Poln. P. 14 655 vom 7/3. 1930, ausg. 28/11. 1931.)

SCHÖNFELD.

[russ.] P. I. Bogajewski, I. O. Brod u. A. M. Ginsburg, Erdgas. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (316 S.) Rbl. 4.75.

[russ.] Wassilij Alexandrowitsch Worobjew, Bituminöse Schiefermaterialien. Moskau-Leningrad: Gosstrojisdat 1932. (279 S.) Rbl. 8.—

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

F. Lenze und L. Metz, *Die Explosionsfähigkeit von Systemen aus unedlen Metallen und Halogenverbindungen*. Die Unterss., zu denen mehrere Explosionen von Alkali- bzw. Erdalkali-Halogenkohlenwasserstoffgemischen Veranlassung gaben, erstreckten sich a) auf das Verh. solcher Systeme bei ruhigem Stehen, b) bei Einw. von Wärme, c) auf die Feststellung der Schlagempfindlichkeit, d) auf die Messung der Sprengwrkg. im Bleiblock u. e) auf Verss. zur Erklärung des zur Explosion führenden Umsetzungsvorganges. Zu a): Besonders reaktionsfähig sind Gemische von Tetra- u. Pentachloräthan mit K, die mitunter schon nach kurzem Stehen in offenen Reagenzgläsern explodieren. Andere Halogen-KW-stoffe, wie z. B. Trichlormethan, Dichlor- u. Dibromäthan, Di-, Tri- u. Tetrachloräthylen zeigten nur mehr oder minder starke Gasentw., während Systeme aus K u. Tetrachlormethan, Monobromäthan, Monochlorbenzol keine wesentlichen Veränderungen aufwiesen. Zu b): Gegen Einw. von Wärme sind sehr empfindlich Mischungen aus K mit Tetrachlor- bzw. Tetrabrommethan, die bei 65 bis 70° heftig explodierten, wobei offenbar das Schmelzen des K eine wesentliche Rolle spielt. Andere Gemische, wie z. B. Tribromäthan, Di- oder Hexachloräthan mit K kamen beim Erwärmen nur zur Entzündung. Im ganzen zeigte sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Systeme mit steigendem Cl-Geh. im chlorierten KW-stoff zunimmt. Ba ist seiner Reaktionsfähigkeit nach zwischen K u. Na einzureihen. Bei Na, Li, Ca, Sr, Mg u. Cl wurden Explosionen nicht beobachtet. Auch AgCl, AgBr, AgJ, PbCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. HgCl<sub>2</sub> zeigten beim Erwärmen mit K, Na oder Ba verpuffungsartige Verbrennung. Zu c): Die Schlagempfindlichkeit der Gemische nimmt, bezogen auf das gleiche Metall, mit steigendem Halogengeh. im Mol. des KW-stoffes zu. Die Metalle

lassen sich hinsichtlich der Schlagempfindlichkeit wie folgt ordnen: K, Ba, Na, Sr, Li, Ca. Ba ist nur wenig unempfindlicher wie K. (Ausführliche Tabelle im Text.) Zu d): Zur Best. der Sprengwrkg. wurden 20 g zumeist „stöchiometr.“ Gemische im Bleiblock mit der Knallsatzkapsel Nr. 8 bei Verdämmung mit einem dicht schließenden Bleizylinder zur Explosion gebracht. Zur Unters. gelangten insbesondere K, Na u. Ba mit Di-, Tri- u. Tetrachlormethan. Die Sprengkraft der Gemische ist beachtlich; die größte Wrkg. zeigten auch hier wieder die K-haltigen Gemische. Ihnen folgten die mit Na u. Ba. Auch Mg mit Tetrachlormethan, das schlagunempfindlich war, kam zur Explosion. Zu e): Durch fraktionierte Dest. der nach vorsichtig geleiteter Zers. von Tetrachloräthan mit K erhaltenen Reaktionsfl. konnte Trichloräthylen abgetrennt werden. Die Analyse der entwickelten Gase ergab vorzugsweise H<sub>2</sub> neben in wechselnden Mengen auftretendem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. CH<sub>4</sub>. Weiterhin wurde noch selbstentzündliches Dichloracetylen (über Dijoddichloräthylen) festgestellt. Bei der Umsetzung von K mit Tetrabromäthan wurde Dibromacetylen, bei der von K mit Dichloräthylen Monochloracetylen nachgewiesen. Auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse nehmen Vff. an, daß die Rk. zwischen unedlem Metall u. halogeniertem KW-stoff im Gegensatz zur Anschauung STAUDINGERS (C. 1923. I. 569) über verschiedene Zwischenstufen (Kettenrk.) vor sich geht, wobei explosive Verbb. entstehen können, die den explosiven Zerfall des noch unveränderten Systems veranlassen. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 27. 255—58. 293—96. 337—40. 373—76. 1932.) F. BECKER.

**F. Lenze und L. Metz**, *Die Explosionsfähigkeit von Systemen aus unedlen Metallen und Halogenverbindungen*. Auszug aus der vorst. ref. Arbeit. (Chem.-Ztg. 56. 921—23. 19/11. 1932. Chem.-Techn. Reichs-Anstalt.) LORENZ.

**Olga Druetzka**, *Die Erhöhung der Hygroskopie des Kaliumchlorats durch Spuren von Kaliumchlorid*. Ggw. von 0,05% KCl erhöht bereits die Hygroskopie von KClO<sub>3</sub> um das 5—20-fache. (Bull. Soc. chim. Yougoslavie 3. 105—07. 1932.) SCHÖNFELD.

**A. Foulon**, *Sprengstoffe auf neuer Basis*. Über Darst. u. Bigg. neuerer Sprengstoffe, sowie über neue Verff. zur Herst. von Nitrocellulose wird an Hand der Patentliteratur zusammenfassend berichtet. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 27. 399—401. Dez. 1932.) F. BECKER.

**Paul Wolf**, *Die korrosionsfreie Zündung*. Bei der Zündung durch Zündhütchen verursachen geschmolzene Zündsatzschlacken, in Form kleiner Tröpfchen die Laufwand treffend, Ausschmelzungen im Lauf, die bei größerem Umfang die Treffgenauigkeit der Waffe beeinträchtigen. Durch geeignete Zus. u. Verarbeitung des Zündsatzes (starke Mahlung u. innige Mischung der Bestandteile) kann eine korrosionsfreie Zündung erzielt werden, wobei die Zündsatzschlacken bereits in der Kapsel bzw. der Hülse festbrennen. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 27. 397—99. Dez. 1932. Ansbach.) F. BECKER.

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, London, und **Vernon Harcourt Williams**, Ardrossan, Ayrshire, Schottland, *Stabilisierung von Dynamiten*. Durch den Zusatz von 0,5—2% eines schwach alkal. Phosphats werden Dynamite aller Art, besonders wenn sie unreines NaNO<sub>3</sub> u. l. Mg- oder Ca-Salze enthalten, stabilisiert. — Z. B. hat ein so stabilisierter *Gelatinedynamit* folgende Zus.: 70% Nitroglycerin, 5% Nitrocellulose, 0,5% Dinitrotoluol, 18,7% NaNO<sub>3</sub>, 5% Holzmehl, 0,3% Kalk u. 0,5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Zur Bereitung desselben werden zunächst Nitroglycerin, Nitrocellulose u. Dinitrotoluol gemischt. Nach beendeter Gelatinierung wird das Gel mit NaNO<sub>3</sub>, Holzmehl u. Kalk verarbeitet. Schließlich wird feingepulvertes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> einverleibt. (E. P. 383 630 vom 13/5. 1931, ausg. 15/12. 1932.) EBEN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Philip G. Wrightsman**, Chester, Pennsylvania, V. St. A., *Sprengstoffe aus nitrirten Zuckern*. Die Anwendung von *Glycerinmonochlorhydrin*, gegebenenfalls gemischt mit *Äthylenglykol* als Lösungsm., gestattet die Herst. von Sprengolen für Dynamite, die ca. 25% nitrirten *Rohrzucker* u. 10—20% nitririerte *Glucose* enthalten. — Z. B. wird eine Lsg. aus 25% Rohrzucker u. 15% Glucose in je 30% Äthylenglykol u. Glycerinmonochlorhydrin mit Mischsäure in üblicher Weise nitrirt, neutralisiert u. gewaschen. Gegebenenfalls wird Diphenylamin als Stabilisator zugesetzt. (A. P. 1 891 255 vom 20/12. 1927, ausg. 20/12. 1932.) EBEN.

**Mario Felice Frederico Biazzi**, Schweiz, *Herstellung von Zündmassen*. Die Komprimierung von Schwermetallaziden oder von Knallquecksilber als Initiatoren kann erheblich gesteigert werden, so daß die Menge der Primärladung zur Entzündung des

Zwischenzündpulvers stark infolge ihrer erhöhten Brisanz herabgesetzt werden kann, wenn die Zündstoffe in feinkristallin. oder amorpher Form mit feinpulverigem Graphit, Talk oder Al gemischt werden. Zur Erhöhung der Zündkraft der komprimierten Zündmischungen kann gegebenenfalls auch etwas Knallquecksilber zugesetzt werden. (F. P. 735 745 vom 24/7. 1931, ausg. 14/11. 1932.) EBEN.

Oskar Matter, Köln-Marienborg, *Herstellung von Sprengkapseln*. Sprengkapselhülsen aus rostfreiem Stahl, der z. B. ca. 15% Cr u. 1% Ferrosilicium besteht, sind gegen Bleiazid korrosionsbeständig. (E. P. 383 642 vom 24/2. 1931, ausg. 15/12. 1932.) EBEN.

[russ.] A. D. Jachontow, Im Bergbau angewandte Sprengstoffe. Moskau-Leningrad-Nowossibirsk: Wiss.-Techn. Bergbauverlag 1932. (96 S.) Rbl. 2.—.

[russ.] S. S. Popow, Chem. Verteidigung. Moskau-Leningrad: Isogis 1932. (Tafeln.) Rbl. 6.50.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

M. P. Balfe, *Die Anwendung korrosionsbeständiger Metalle in der Lederindustrie*. Angabe über Metalle bzw. Legierungen, die für die verschiedenen Gebiete der Gerberei u. der Extraktindustrie nach den neuesten Forschungen der Metallographie zur Verfügung stehen. (Leather Wld. 25. 34—37. 12/1. 1933.) MECKE.

M. Bergmann und W. Hausam, *Bericht über praktische Salzungsversuche im Jahre 1931*. Vff. setzen ihre prakt. Salzungsvers. an Kalbfellen in verschiedenen deutschen Großstädten fort. Über die Vornahme der Salzung, über die Ergebnisse der einzelnen Durchmusterungen im Häutelager u. nach dem Enthaaaren, sowie über das Aussehen der fertigen Leder werden an Hand von Tabellen nähere Angaben gemacht. Im allgemeinen konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: Durch Salzung Fleisch auf Fleisch scheint die Bldg. von Salzflecken stark begünstigt zu werden. Durch Konservierung mit Sodasalz (2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) wird das Aufkommen von Salzflecken, nicht aber von violetten Verfärbungen verhindert. Bei Verwendung eines Salzgemisches mit 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3% Naphthalin treten auch rote oder violette Verfärbungen fast gar nicht mehr auf; doch kann Naphthalin für sich die günstige Wrkg. des Sodageh. auf die Salzfleckenbildg. nicht ersetzen. Am fertigen Leder waren Unterschiede zwischen den Vergleichssalzungen mit Sodasalz u. Naphthalinsodasalz nicht exakt festzustellen. Durch Nebenumstände, wie Aussehen u. Gewichtsklasse der Rohfelle, Sorgfalt beim Einsalzen, Art der Stapelung u. Temp. im Häutelager, kann das Gesamtbild nach der einen oder anderen Richtung verschoben werden, wodurch auffällige Divergenzen in den lokalen Erfahrungen der Häuteverwertungen entstehen. (Ledertechn. Rdsch. 24. 121—25. 133—36. Dez. 1932.) SELIGSBERGER.

Adolf Grynkrant, *Einige Beobachtungen zu den Vorarbeiten und Gerboperationen für satinirtes Kalbkidleder*. Vortrag über die verschiedenen allgemein üblichen Maßnahmen in der W.-Werkstatt unter Hervorhebung einiger persönlicher Erfahrungen. Zur Entfernung des Fettes in der Weiche verwendete Vf. mit Erfolg Triäthanolamin. Zum Haarlässigmachen können gebrauchte stark eiweiß- u. fermenthaltige Äscher unter der Voraussetzung einer genauen Betriebskontrolle mit Vorteil angewendet werden. Von den Cr-Gerbverff. verdient nach Ansicht des Vfs. die Zweibadgerbung den Vorzug, unter anderem, weil sie, entsprechend gleitet, das Neutralisieren entbehrlich macht. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 27. 577—89. Dez. 1932.) SELIGSBERGER.

Edwin R. Theis und Arthur W. Goetz, *Eine kritische Untersuchung über das Pickeln*. III. *Die Wirkung der Zeit und Temperatur*. (II. vgl. C. 1932. II. 157.) 25 g gebeizte Haut wurden in 250 ccm Lsg., die 0,025 Mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,5 Mol/l NaCl enthielt, bei 7, 20, 25, 32,2 u. 37,5° 12 bzw. 18 Stdn. gepickelt. Während dieser Zeit wurde aus den Pickeln um so mehr Säure von der Haut aufgenommen, je wärmer sie waren, dementsprechend lag auch der End-pH-Wert um so höher. Die Blößenschwellung war in den ersten Stunden am größten u. nahm dann im allgemeinen ab. Die Menge des gel. N stieg bei Erwärmung von 25 auf 32 bzw. 37,5° ungleich stärker an als bei Erwärmung von 7 auf 25°. Tabellen, Diagramme. Ein Einfluß der Pickeltemp. auf die Cr-Aufnahme war nicht erkennbar, mit der Pickeldauer nahm sie leicht zu. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 27. 570—77. Dez. 1932. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) SELIGSBERGER.

F. Stather und R. Lauffmann, *Über das Lickern von Chromleder mit Fettgemischen aus sulfoniertem Ricinusöl und unsulfonierten Ölen*. (3. Mitt. über Untersuchungen

zum Lickerprozeß.) (2. vgl. C. 1932. II. 3819.) Unter Beibehaltung der früher gewählten Versuchsbedingungen untersuchten Vf. nunmehr das Verh. von Gemischen aus sulfoniertem Ricinusöl u. 0, 25, 50 u. 75% unsulfonierten Ölen (Ricinus-, Klauen-, Mineralöl u. Tran) beim Lickern von Cr-Hautpulver. Parallel mit der Zunahme der unsulfonierten Anteile des Fettgemisches nahm das gebundene Fett stark, das mit A. extrahierbare Fett langsamer ab, der Pac.-Extrakt stieg im gleichen Verhältnis an; das Gesamtfett blieb unverändert, außer in Ggw. von Ricinus- u. Mineralöl, die eine schwache Abnahme desselben bewirkten. Im übrigen verhielten sich die verschiedenen unsulfonierten Fettkomponenten prinzipiell gleichartig. Tabellen, Diagramme. (Collegium 1932. 940—46. Deuz. Freiberg, Dtsch. Vers.-Anst. f. Lederind.) SELIGSBERGER.

Leopold Pollak, *Eisengerbung nach Dr. Röhm*. Nach Ansicht des Vf. kann man jetzt nach dem Fe-Gerbverf. von Dr. RÖHM Fe-Leder herstellen, welche nicht mehr die Mängel der früher hergestellten Fe-Leder besitzen. Die fabrikmäßige Gerbung wird kurz beschrieben. (Gerber 59. 8—9. 10/1. 1933.) MECKE.

Mc. Candler, *Zur Fabrikation der chromgegerbten Oberleder*. In einem Vortrag erläutert Vf. kurz das Weichen, Äschern, Entkälken, Beizen, sowie die Gerbung, Neutralisation u. Fettung. Diskussion. (Cuir techn. 21 (25). 379—83. 15/12. 1932.) MECKE.

Walter L. Fleisher, *Das Trocknen von Leder*. Vf. erörtert die techn. Gesichtspunkte beim Trocknen von Leder. Nach Erläuterung der wichtigsten Faktoren (Aufnahmevermögen der Warmluft für Feuchtigkeit, Trocknungszeit) wird an dem Beispiel einer Trocknungsanlage für 2000 Felle die Berechnungsweise für die Leistungen solcher Anlagen gezeigt. (Hide and Leather 84. Nr. 24. 22—25. 10/12. 1932.) SELIGSBERGER.

J. A. Sagoschen, *Die Verwendung des Fichtenrindeneextraktes*. Durch die Herst. von hochkonzentrierten Fichtenextrakten ist die Verwendung derselben heute wesentlich erleichtert. Vf. empfiehlt darum dieselben für Verbesserung des Farbenganges. Im Vergleich zur Schwellung mit Säuren hat die Schwellung im Fichtenrindenfarbengang den Vorteil der Billigkeit, wobei gleichzeitig eine völlige Ausnutzung der Restbrühen des Farbenganges ermöglicht wird. Die Einführung der Fichte in den Farbengang erfordert dabei keine besonderen Änderungen der bisherigen Arbeitsweise. (Gerber 58. 123—24. 10/12. 1932.) MECKE.

A. Dohogne, *Der Einfluß des Magnesiumsulfats auf den Feuchtigkeitsgehalt der Gerbestrukturen*. Vf. knüpft an die Verss. BERGMANN'S (C. 1932. II. 1404) bzgl. des Verh. von Bittersalz beim Entwässern an. Nach 20-std. Trocknen bei 100° fand er für Bittersalz 38,8%, für Al-Sulfat 27,9% Gewichtsabnahme infolge Entweichens von Kristallwasser. Bei 40° betrug der Gewichtsverlust des Bittersalzes bereits 22,1%. Diese Temp. kann beim Trocknen lohgarer Leder erreicht werden. Vf. zeigt die Bedeutung seiner Beobachtungen für die Frage der Wirksamkeit von Nachgerbestrukturen; sofern diese MgSO<sub>4</sub>- oder Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-haltig sind, gelangt durch sie Kristallwasser ins Leder, das nicht als Feuchtigkeitsghw. berechnet werden darf. (Cuir techn. 21 (25). 344—45. 15/11. 1932.) SELIGSBERGER.

A. P. Sakoschtschikow, W. T. Iwanowa und A. M. Kurennowa, *Zur Frage über die Anwendung des Verfahrens von Tollens für die Bestimmung von Pentosanen in Gerbstoffen enthaltenden Pflanzenmaterialien*. An Verss. mit Baumwollsaatschalen wird gezeigt, daß bei gerbstoffhaltigen Pflanzenprodd. die Pentosanbest. nach der bekannten Methode von TOLLENS nicht genügt u. daß die Analyse durch Extraktion der Gerbstoffe aus der Substanz u. direkte Hydrolyse der Pentosane zu Xylose ergänzt werden muß. Der Pentosangeh. ist auf Grund ihrer Best. 1. im wss. Auszug (nach Ausfällung der Gerbstoffe), 2. im sauren Auszug u. 3. im Rückstand nach dessen Hydrolyse mit Säure, zu berechnen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chmitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 235—45. 1932. Taschkent.) SCHÖNFELD.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

J. C. Derksen, *Gelatinieren und Krystallisieren. Eine Zusammenfassung der im Laboratorium Katz, Amsterdam, ausgeführten Versuche über das Gelatinieren der Gelatine*. Gelatine zeigt oberhalb 55° ein amorphes Röntgenspektrum, das auch nach völligem Trocknen die amorphe Struktur behält. Bei 20° entsteht ein kristallines Spektrum; die Krystallinterferenzen verstärken sich hierbei beim Eintrocknen bei Zimmertemp. (vgl. C. 1932. I. 2190; II. 1764. 2744). Beim Erhitzen dieser lufttrockenen Gelatine

u. plötzlichem Abschrecken entsteht das amorphe Spektrum, nach eintägigem Quellenlassen u. abermaligem Trocknen bei Zimmertemp. entstehen wieder die Krystallinterferenzen. Damit bestätigt Vf. die Existenz der von SMITH (C. 1919. III. 691) gefundenen, bzgl. des spezif. Drehungsvermögens stark divergierenden A- u. B-Modifikation der Gelatine u. bezeichnet die A-Form als die amorphe u. die B-Form als die krystalline. Die Erfahrungstatsache, daß opt.-akt. Substanzen im krystallinen Zustand stärker als in fl. Form drehen, wird als Parallelismus zu der bei der A- u. B-Form beobachteten ähnlichen Erscheinung angeführt, was für eine chem. Identität der beiden Formen spricht. Im Gegensatz zu SMITH liegt nach Ansicht des Vfs. ein heterogenes Gleichgewicht zwischen den beiden Formen vor, nach Art des Gleichgewichtes zwischen krystallisierter Substanz u. ihrer wss. Lsg., wobei Gelatinieren u. Auskrystallisieren gleichgesetzt werden. Für diese Auffassung des Gelatinierungsprozesses spricht auch die Schmelzwärme der Gelatinegallerte, die mit 10 cal pro g in der Größenordnung der Schmelzwärme einer durchschnittlichen organ. Substanz gefunden wurde, ferner die Tatsache, daß die Mutarotation nach SMITH u. die Quellungswärme nach BUNGENBERG DE JONG u. HOLLEMAN, beides als Funktion der Temp., sehr ähnliche S-förmige Kurvenbilder ergeben. Auch das Gelatinieren von Stärkelsg. beruht auf Auskrystallisieren. Es zeigen sich auch hier oberhalb der Gelatinierungstemp. amorphe, unterhalb derselben krystalline Diagramme. Beim Gelatinieren tritt neben dem Auskrystallisieren noch eine Verfilzung oder Verklebung von submikroskop. Kryställchen ein; beim plötzlichen Abkühlen gelatiniert die Lsg. (Verfilzung), beim langsamen Abkühlen krystallisiert sie (die Substanz fällt aus). Als Beweis für die Existenz des Verfilzungsvorganges neben dem Auskrystallisieren wird die von H. FREUNDLICH beim Gelatinieren beobachtete Thixotropie angesehen. (Collegium 1932. 838—42.) BACH.

**Max Frankel**, *Über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes und des Micellargewichtes von Gelatinelösungen von der Temperatur bzw. von der Vorgeschichte der Lösungen. Erwiderung auf die Bemerkungen von J. Eggert und H. Bincer zu meiner unter dem obigen Titel erschienenen Arbeit.* (Vgl. EGGERT u. BINCER, C. 1932. II. 3989.) Über den Einfluß der Solvation auf den osmot. Druck u. über Priorität der Assoziationshypothese der Gelatineteilchen. (Biochem. Z. 249. 476—77. 5/7. 1932.) BACH.

**Fritz Hoyer**, *Gelatinefolien.* Über deren Herst. u. Eigg. (Kunststoffe 23. 13—14. Jan. 1933.) H. SCHMIDT.

**E. Goebel**, *Über die Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls  $E_D$  von Leimgallerten und den Einfluß von Zusätzen auf die Viscosität und den Elastizitätsmodul.* (Vgl. C. 1932. II. 2583.) Krit. Würdigung der verschiedenen Methoden u. Apparaturen zur Best. der Gallertfestigkeit. Ein neues vom Vf. konstruiertes Elastrometer zur Best. der relativen Gallertfestigkeit u. des Elastizitätsmoduls  $E_D$  wird beschrieben. Hierbei ist das Gewicht des Stempels durch Gegengewicht kompensiert. Die Belastungsgewichte können erschütterungsfrei aufgelegt werden. Bei Verwendung eines flachen Stempels ändert sich der Stempeldruck innerhalb der Elastizitätsgrenze proportional der Gewichtbelastung. Die Best. des  $E_D$  wird nach der HOOKEschen Formel vorgenommen, wobei die einzusetzenden Werte den für die Verwendung eines flachen Stempels geltenden Verhältnissen angepaßt werden. Der  $E_D$  nimmt mit steigender Gelatinierungstemp. ab. Zur Ausschaltung dieser Temp.-Abhängigkeit wird die Gelatinierung der Leimsole in Thermostaten vorgenommen. Der Zusammenhang zwischen Viscosität u.  $E_D$  wird bei Haut-, Knochen- u. Chromleimen kurvenmäßig dargestellt, wobei sich Unterschiede bei den einzelnen Leimarten zeigen. Der  $E_D$ -Wert ist innerhalb  $p_H = 5$  bis 7,5 unabhängig vom  $p_H$ , sowie nahezu unabhängig vom Zusatz an Formaldehyd, Alaun u. Zinksulfat. Die Viscosität steigt stark durch Formaldehyd- u. Alaunzusatz. (Collegium 1932. 830—38.) BACH.

**I. F. Laucks, Inc.**, übert. von: **Irving F. Laucks** und **Glen Davidson**, Seattle, Washington, *Klebmittel aus Pflanzeneiweiß.* Das eiweißhaltige Material, welches mehr als 10% Proteine enthält, wird mit Ätzalkali, z. B. NaOH, u. event. mit Na-Silicat, behandelt. (Vgl. A. P. 1 689 732; C. 1929. I. 715 u. A. P. 1 751 339; C. 1931. I. 728.) (Can. P. 296 453 vom 22/10. 1924, ausg. 7/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Irving F. Laucks**, Seattle, Washington, übert. von: **Adolph Messner**, San Francisco, California, *Klebmittel aus Pflanzeneiweiß.* Das eiweißhaltige Material, z. B. Sojabohnenprotein, wird mit Na-Phosphat u. Kalk u. event. Kolophonium behandelt. (Can. P. 296 455 vom 11/5. 1925, ausg. 7/1. 1930.) M. F. MÜLLER.



## XXIV. Photographie.

**Paolo Cassinis**, *Die Fortschritte der photographischen Industrie*. Die F.I.L.M.-Fabrik, Ferrania, hat zusammen mit CAPPELLI u. TENSI im Laufe des vergangenen Jahrzehnts alle Zweige der photograph. Produktion aufgenommen. Vf. beschreibt die Einrichtung u. Tätigkeit der einzelnen Abteilungen. (Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista 1932. 95—130. Ferrania.) R. K. MÜLLER.

**B. H. Carroll und Donald Hubbard**, *Die photographische Emulsion; Schwankungen bei der Sensibilisierung durch Farbstoffe*. (Vgl. C. 1932. I. 1984.) Die sensibilisierende Wrkg. von Farbstoffen ist abhängig von den Ansatzbedingungen. Vff. untersuchen den Einfluß von Farbstoffkonz., pH, Ag-Konz. u. Reifung auf die Sensibilisierung durch Erythrosin, Pinaflavol, Pinaverdol u. Pinacyanol. Die Konz. der Farbstoffe hat geringen Einfluß auf die relative Farbenempfindlichkeit der Emulsion; eine Erhöhung der Konz. ergibt eine leichte Steigerung der Sensibilisierung. Die Grenze der Wirksamkeit wird nicht, wie EDER annimmt, durch beginnende Filterwrkg. des Farbstoffs erreicht, sondern durch das Auftreten von Schleier bei zu hoher Farbstoffkonz. Nachreifung u. Auftreten von Reifungskeimen, das die Gesamtempfindlichkeit der Emulsion beträchtlich steigert, ist auf die relative Farbenempfindlichkeit ohne Einfluß. Anstieg der pH ist von verschiedener Wrkg., je nach der Art des Farbstoffs; im allgemeinen steigt dabei die Sensibilisierung. Den größten Einfluß auf die Sensibilisierung hat die Ag-Konz. Im allgemeinen steigt mit erhöhter Ag-Konz. auch die Sensibilisierung; jedoch ist die Wrkg. bei den einzelnen Farbstoffen verschieden. Da eine Sensibilisierung nur bei Adsorption des Farbstoffs an das AgBr-Gitter erfolgt, kann die verschiedene Festigkeit der Adsorption, sowie der saure bzw. bas. Charakter des Farbstoffs sein individuelles Verh. bestimmen. Da erhöhte Ag-Konz. die Haltbarkeit der Emulsionen sehr stark verringert, untersuchen Vff. den Einfluß eines Stabilisators (Nitrobenzimidazol) auf die Sensibilisierung. Der Stabilisator drückt im allgemeinen die relative Farbenempfindlichkeit, u. zwar ist seine Wrkg. ungefähr von der gleichen Größenordnung, wie die eines Bromidzusatzes mit derselben stabilisierenden Wrkg. Die einzelnen Farbstoffe verhalten sich dem Stabilisator gegenüber verschieden, seine Wrkg. steigt vom Erythrosin über das Pinaflavol zum Pinacyanol. (Bur. Standards J. Res. 9 529—45. Okt. 1932.) RÖLL.

**Olaf Bloch**, *Die Anwendung von Farbstoffen in der Photographie*. Allgemeiner Überblick über die Anwendungsgebiete der organ. Farbstoffe in der photograph. Praxis. Es werden besprochen: Sensibilisierung u. die Anschauungen über ihr Wesen, Lichtfilter, Farbenphotographie u. farbige Kopierverf., Desensibilisierung, Lichthofschutz. (Photographic J. 73 [N. S. 57]. 2—9. Jan. 1933.) RÖLL.

**Alphonse Seyewetz**, *Über die aromatischen Azimide als neue schleierverhütende Substanzen*. Vf. hat gefunden, daß die Einführung des Azimidradikals in arom. Kerne zu Substanzen führt, die starke schleierverhütende Wrkg. haben. Azimidobenzol u. besonders *p*-Nitroazimidobenzol sind vom Vf. als wirksam gefunden worden. Letzteres hat etwa die gleiche Wrkg., wie 6-Nitrobenzimidazol. Als schleierverhütender Zusatz zu Entwicklern verwendet, hat es die gleiche Wrkg., wie die 50-fache Menge KBr. Analog dem 6-Nitrobenzimidazol hat es als Zusatz zu Papierentwicklern die Eig., Bilder von blauschwarzem Ton hervorzurufen. (Sci. Ind. fotogr. [2] 3. 447—48; Brit. J. Photogr. 80. 17. Dez. 1932.) RÖLL.

**Will G. Barker**, *Ein ewig haltbarer Tankentwickler für Filme*. Vf. verwendet einen Entwickler folgender Zus.: Metol 6 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (kryst.) 160 g, Hydrochinon 8 g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (kryst.) 128 g, KBr 3 g, H<sub>2</sub>O 3200 g. Die beim Herausnehmen der entwickelten Filme mitgenommene mechan. anhaftende Fl.-Menge wird täglich ersetzt durch eine Lsg. folgender Zus.: Metol 2 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 64 g, Hydrochinon 2,5 g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 48 g, H<sub>2</sub>O auf 480 g. Die Zus. dieser Lsg. ist so berechnet, daß die neu eingebrachte Entwicklermenge die Verluste an Entwicklersubstanz durch Oxydation u. Hinaustragen durch die Filme gerade kompensiert, wenn die Tanks immer auf die gleiche Marke aufgefüllt werden. Die KBr-Menge regeneriert sich aus dem reduzierten AgBr in der nötigen Menge. Mit diesem Entwickler kann 3—4 Jahre ohne besondere Maßnahmen gearbeitet werden, wobei die Entwicklungszeit unverändert bleibt. Es empfiehlt sich, monatlich durch Probeentw. einer Aufnahme mit bekannten Daten die richtige Zus. des Entwicklers zu kontrollieren. (Brit. J. Photogr. 80. 16. 13/1. 1933.) RÖLL.

—, *Neue Methoden zur Umwandlung von Silberbildern in Farbstoffbilder*. Die Umwandlung von photograph. Ag-Bildern in Farbstoffbilder für die Zwecke der Mehr-

farbenphotographie kann erfolgen, indem man das Ag-Bild in eine andere Verb. überführt u. an diese Farbstoffe anlagert. Man kann z. B. das Ag in eine Beize für beizenziehende Farbstoffe umwandeln, u. auf dieser entweder die Farbstoffe selbst, oder ihre Leukoverbb. oder die Ausgangsprod. von Diazofarbstoffen niederschlagen. Man kann auch bei der Emulsionsbereitung das Ag-Halogenid zusammen mit organ. Verb. ausfallen, die durch die Entw. in Farbstoffe verwandelt werden. Auch kann man den Farbstoff selbst in die lichtempfindliche Schicht bringen, u. ihn durch die Entw. an den Ablagerungsstellen des Ag zerstören. Vf. führt einige Patente an, die nach den genannten Verff. arbeiten, u. zeigt Ausführungsbeispiele. (Photographische Ind. **31**. 8—9. 4/1. 1933.) RÖLL.

**R. R. Rawkins**, *Bleichbäder für Sepiatonung*. Entgegen der Angabe von WILLCOCK (C. 1933. I. 886) findet Vf., daß für nachfolgende Sulfidtonung ein Bleichbad aus KMnO<sub>4</sub> u. HCl die besten Ergebnisse bei allen Entwicklungspapieren gibt. Die Weißen bleiben klar, während das Verf. von WILLCOCK leicht belegte Weißen gibt. Es wird eine ausführliche Arbeitsanweisung für Permanganatbleichung gegeben. (Brit. J. Photogr. **79**. 767—69. 23/12. 1932.) RÖLL.

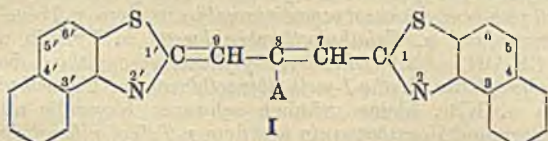
**Hildegart Göthel und Werner Seifert**, *Das neue Sensitometer zur Messung der Empfindlichkeit*. Auf Grund der deutschen Normenvorschläge für die Empfindlichkeitsbest. von photograph. Materialien hat die ZEISS IKON A.-G. eine Betriebsapparatur entwickelt, die mit ihren Ablese- u. Hilfsgeräten ausführlich beschrieben wird. (Photographische Ind. **30**. 1275—78. 28/12. 1932. Dresden, ZEISS IKON A.-G., Wissenschaftl. Lab.) RÖLL.

**C. W. Kendall**, *Ein Reflexionsdensitometer für photographische Papiere*. Auf der Verbindungslinie zwischen Papierprobe u. Standard befindet sich eine Lampe, die beide Objekte beleuchtet u. auf ihrer Verbindungslinie verschiebbar ist. Die Objekte sind so geneigt, daß sie unter 45° beleuchtet werden. Das reflektierte Licht beider Objekte wird durch ein LUMMER-BRODEUN-Prisma vereinigt. Die Lampe wird so lange verschoben, bis Standard u. Prüfobjekt gleiche Helligkeit haben. Die Verschiebung der Lampe ist auf einer Skala ablesbar, die direkte Schwärzungen abzulesen gestattet. Durch Einschaltung von Linsen in den Strahlengang kann das Densitometer zur Schwärzungsmessung an Flächen von 0,5 mm Durchmesser verwendet werden. (Rev. sci. Instruments **3**. 668—74. Nov. 1932. Dayton, Ohio, U. S. Army Air Corp.) RÖLL.

**Kodak Ltd.**, London, und **Leslie George Scott Brooker**, Rochester, New York, *Herstellung von Farbstoffen der Thioisocyaninreihe*. Man kondensiert die quaternären Salze der Methylnaphthothiazole mit quaternären Chinoliniumsalzen. Die Farbstoffe dienen zum Sensibilisieren von photograph. Emulsionen. — 1 Mol. 1-Methyl- $\alpha$ -naphthothiazol kondensiert man mit 1 Mol. p-Toluolsulfosäureäthylester bei 100° in 6 Stdn.; das erhaltene 1-Methyl- $\alpha$ -naphthothiazoläthyl-p-toluolsulfonat kondensiert man mit Chinolinäthojodid in absol. A. unter Zusatz von 1 Mol. KOH, hierbei entsteht der Farbstoff, 1',2-Diäthyl-5,6-benzothioisocyaninijodid, der aus CH<sub>3</sub>OH umkrystallisiert werden kann. Geht man vom 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazoläthojodid aus, so erhält man das in messingglänzenden braunen Nadeln krystallisierende 1',2-Diäthyl-3,4-benzothioisocyaninijodid. Durch Kondensation von 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazoläthyl-p-toluolsulfonat mit 6-Methylchinolinäthobromid erhält man 6'-Methyl-1',2-diäthyl-3,4-benzothioisocyaninibromid, durch Kondensation vom 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazolmethyl-p-toluolsulfonat mit 6-Methoxychinolinmethyl-p-toluolsulfonat u. darauffolgendem Zusatz von NH<sub>4</sub>Br erhält man 1',2-Dimethyl-6'-methoxy-3,4-benzothioisocyaninibromid. (E. P. 380 140 vom 12/3. 1931, ausg. 6/10. 1932. A. Prior. 12/3. 1930.) FRANZ.

**Kodak Ltd.**, London, übert. von: **Leslie George Scott Brooker**, Rochester, New York, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe*. Man kondensiert quaternäre Salze der 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazole oder 1-Methyl- $\alpha$ -naphthothiazole mit einem Orthoester einer Carbonsäure, die Alkyl, Aralkyl oder Aryl an dem C-Atom der Carboxylgruppe enthalten. Die erhaltenen Farbstoffe haben die Formel (I), A = Alkyl, Aryl oder Aralkyl. — 1 Mol. 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazol behandelt man mit 1 Mol. p-Toluolsulfosäureäthylester mehrere Tage bei 130°, entfernt die unverändert gebliebenen Teile durch Aceton, u. erhitzt 1 Mol. des erhaltenen 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazoläthyl-p-toluolsulfonats mit 2 Moll. Triäthylorthoacetat in trockenem Pyridin bis zur völligen Lsg., hierzu gibt man eine Lsg. von NH<sub>4</sub>Br in h. W. u. läßt abkühlen, hierbei scheidet sich das 8-Methyl-2,2'-diäthyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninibromid ab. Mit p-Toluolsulfosäuremethylester erhält man 2,2',8-

*Trimethyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninbromid*. Erhitzt man 1 Mol. *2-Methyl-β-naphthothiazoläthyl-p-toluolsulfonat* mit 2 Moll. *Trimethylorthopropionat* in trockenem Pyridin u. setzt dann eine h. wss. Lsg. von KJ zu, so krystallisiert beim Erkalten *2,2',8-Triäthyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninjodid* aus. — Man erhitzt 1 Mol. *2-Methyl-β-naphthothiazolmethyl-p-toluolsulfonat* mit 2 Moll. *Methyl-diäthylorthoisocapronat* in trockenem Pyridin u. gibt dann eine h. wss. Lsg. von KJ zu, beim Erkalten krystallisiert das *2,2'-Dimethyl-8-isoamyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninjodid*. Die Orthoester erhält man aus den Nitrilen der entsprechenden Säuren, indem die Nitrile in wasserfreiem Ä. löst mit 1 Mol. eines wasserfreien Alkohols versetzt u. etwas mehr als 1 Mol. trockene HCl unter gutem Kühlen einleitet; das abgeschiedene krystallisierte Iminoätherhydrochlorid wird nach dem Waschen mit trockenem Ä. u. Trocknen im Vakuum über festem KOH bis zum Entfernen der überschüssigen HCl mit einem trockenem



Alkohol behandelt, neben dem Orthoester entsteht  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Man erhält so aus *Propionitril*,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. HCl das *Propioiminoäthylätherhydrochlorid* u. hieraus mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  das *Trimethylorthopropionat*; bei

Anwendung verschiedener Alkohole erhält man gemischte Ester. Aus *Isocapronitril* erhält man *Isocaproiminomethylätherhydrochlorid* u. hieraus mit Ä. *Methyl-diäthylorthoisocaproat*. — Aus *Benzylcyanid*,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. HCl erhält man den *Phenylacetoinomethylätherhydrochlorid* u. hieraus mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  *Trimethylorthophenylacetat*. In analoger Weise erhält man aus  $\gamma$ -*Phenoxybutyronitril* das *Trimethylorthophenoxybutyrat*, aus *Benzonitril* das *Benzoiminoäthylätherhydrochlorid* u. hieraus das *Triäthylorthobenzoat*, aus *p-Tolylecyanid* das *Trimethylortho-p-toluat*. (E. P. 378 870 vom 12/3. 1931, ausg. 15/9. 1932. A. Prior. 12/3. 1930.)

FRANZ.

**Kodak-Pathé**, Seine, Frankreich, *Sensibilisierend wirkende Farbstoffe*. Man kondensiert ein Salz eines quaternären Alkylderiv. des 1-Methylbenzothiazols mit einem Orthoester einer aliphat. Carbonsäure mit mehr als 2 C-Atomen in wasserfreiem Pyridin. — Man erhitzt 1 Mol. *1-Methylbenzothiazoljodäthylat* mit 2 Moll. *Trimethylorthopropionat* u. wasserfreies Pyridin unter Rückfluß 1 Stde., verd. dann mit W. u. läßt mehrere Tage zum Krystallisieren stehen, die erhaltenen bronzegrün gefärbten Krystalle krystallisiert man aus einem Gemisch von Aceton u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  um; man erhält das *2,2',8-Triäthylthiocarbocyaninjodid* in grünen, bronzeglänzenden Prismen. In größerer Ausbeute erhält man das Prod., wenn das *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazols* mit *Trimethylorthopropionat* in wasserfreiem Pyridin unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; hierzu gibt man eine w. Lsg. von KJ. Mit dem *p-Toluolsulfonat* des *Metho-1-methylbenzothiazols*, erhältlich durch Kondensation von *1-Methylbenzothiazol* mit *p-Toluolsulfonsäuremethylester*, zur Kondensation mit *Trimethylorthopropionat*, so erhält man das *p-Toluolsulfonat* des *2,2'-Dimethyl-8-äthylthiocarbocyanin*, den Farbstoff erhält man durch Fällen mit einer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; der Farbstoff krystallisiert aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  in violettbraunen grünglänzenden Nadeln. Durch Kondensation des *Jodallylats* des *1-Methylbenzothiazols*, darstellbar durch Einw. von *Allyljodid* auf die Base, mit *Trimethylorthopropionat* in Pyridin u. Fällen mit KJ erhält man das *8-Äthyl-2,2'-diäthylthiocarbocyaninjodid*, grünliche schwach bronzeglänzende Krystalle. — Das *5,5'-Dimethyl-2,2',8-triäthylthiocarbocyaninjodid* entsteht durch Erhitzen von *1,5-Dimethylbenzothiazol* mit *p-Toluolsulfonsäureäthylester*, behandelt das quaternäre Salz mit *Triäthylorthopropionat* in Pyridin; der Farbstoff krystallisiert aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  in tiefgrünen Krystallen. — *2,2'-Dimethyl-8-n-butylthiocarbocyanin* erhält man durch Behandeln des *p-Toluolsulfonats* des *Metho-1-methylbenzothiazols* mit *Trimethylortho-n-valerat* in Pyridin u. Fällen des Farbstoffes mit KJ, der Farbstoff krystallisiert aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  in blaugrünlänzenden dunkelvioletten Nadeln. *2,2'-Diäthyl-8-n-butylthiocarbocyaninjodid* erhält man aus den *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazols* u. *Trimethylortho-n-valerat* in Pyridin u. Fällen mit KJ, das *2,2'-Dimethyl-8-n-amylthiocarbocyaninjodid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Metho-1-methylbenzothiazols* u. *Methyl-diäthylorthocapronat* in Pyridin u. Fällen mit KJ, rötliche Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *2,2'-Diäthyl-8-n-amylthiocarbocyaninjodid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazols* u. *Methyl-diäthylortho-n-capronat* in Pyridin u. Fällen des Farbstoffes mit KJ, der Farbstoff krystallisiert in bronzegrünen Krystallen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *2,2'-Dimethyl-8-isoamylthiocarbocyaninjodid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Metho-1-methylbenzothiazols* u. *Methyl-*

*diäthylorthoisocapronat* in Pyridin u. Zusatz von KJ, bläulichgraue grünglänzende kräftige Prismen aus CH<sub>3</sub>OH. Bei der Herst. der photograph. Emulsion setzt man den Farbstoff in CH<sub>3</sub>OH gel. zu. (F. P. 729 097 vom 30/12. 1931, ausg. 18/7. 1932. A. Priorr. 31/12. 1930 u. 5/3. 1931.) FRANZ.

**Kodak-Pathé, Seine, Sensibilisierend wirkende Farbstoffe.** Man kondensiert ein quaternäres Salz des alkylierten 1-Methylbenzothiazols mit dem Orthoester einer Carbonsäure. — 2,2'-*Dimethyl-8-benzylthiocarbocyaninjodid* erhält man durch Erhitzen von 1 Mol. des *p-Toluolsulfonats* des *Metho-1-methylbenzothiazols* mit 1 Mol. des *Triäthylorthophenylacetats* in Pyridin unter Rückfluß, hierauf versetzt man mit einer Lsg. von KJ, der Farbstoff bildet nach dem Umkrystallisieren aus CH<sub>3</sub>OH braunviolette kleine Nadeln. — 2,2'-*Diäthyl-8-benzylthiocyaninjodid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazol* u. *Triäthylorthophenylacetat* in Pyridin u. KJ, grüne Prismen aus CH<sub>3</sub>OH. — 2,2',5,5'-*Tetramethyl-8-benzylthiocarbocyaninbromid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Metho-1,5-dimethylbenzothiazol* u. *Triäthylorthophenylacetat* in Pyridin u. KBr, kleine grüne Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH. — 2,2'-*Dimethyl-8-γ-phenoxypropylthiocarbocyaninbromid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Metho-1-methylbenzothiazols* u. *Trimethylortho-γ-phenoxybutyrat* in Pyridin u. KBr, kleine grünlich schwarze Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH. — 2,2'-*Diäthyl-8-γ-phenoxypropylthiocarbocyanin* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazols* u. *Trimethylortho-γ-phenoxybutyrat* in Pyridin u. KJ, grau Prismen mit schwach metall. Glanz aus CH<sub>3</sub>OH. (F. P. 729 098 vom 30/12. 1931, ausg. 18/7. 1932. A. Priorr. 31/12. 1930 u. 5/3. 1931.) FRANZ.

**Kodak-Pathé, Seine, Sensibilisierend wirkende Farbstoffe.** Man kondensiert die Salze quaternärer alkylierter 1-Methylbenzothiazole mit einem Orthoester einer aromat. Carbonsäure. — Man erhitzt das *p-Toluolsulfonat* des *Metho-1-methylbenzothiazol* mit *Triäthylorthobenzoat* in Pyridin unter Rückfluß u. gibt dann eine Lsg. von KBr zu, das erhaltene 2,2'-*Dimethyl-8-phenylthiocarbocyaninbromid* krystallisiert aus Methylalkohol in bronzefarbenen Krystallen. — 2,2'-*Diäthyl-8-phenylthiocarbocyaninbromid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazols* u. *Triäthylorthobenzoat* in Pyridin u. KBr große Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH. — 2,2',5,5'-*Tetramethyl-8-phenylthiocarbocyaninbromid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *1,5-Dimethylbenzothiazol* u. *Triäthylorthobenzoat* in Pyridin u. KBr, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH. — 2,2'-*Diäthyl-8-p-tolylthiocarbocyaninjodid* aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methylbenzothiazols* u. *Trimethylortho-p-toluat* in Pyridin u. KI. (F. P. 729 099 vom 30/12. 1931, ausg. 18/7. 1932. A. Priorr. 31/12. 1930 u. 5/3. 1931.) FRANZ.

**Siemens & Halske A.-G., Berlin, Glatte metallische Auflage für bandförmige, lichtdurchlässige Träger lichtempfindlicher Schichten,** 1. dad. gek., daß die Oberfläche derart hochglanzpoliert ist, daß das durch den Träger fallende Licht möglichst ohne Absorptionsverluste reflektiert wird. — Die Fläche kann gefärbt sein, zweckmäßig in einer Farbe, für welche die lichtempfindliche Schicht eine geringere Empfindlichkeit aufweist. Bei der Aufnahme liegt der Film mit seiner lichtempfindlichen Schicht auf der Führungsfläche. (D. R. P. 567 502 Kl. 57b vom 27/4. 1930, ausg. 4/1. 1933.) GROTE.

**Kodak A.-G., Berlin, Herstellung von gefärbten Tonbildfilmen, bei welchen der Tonaufzeichnungstreifen nicht gefärbt ist,** dad. gek., daß die Schichtträgerfläche des Films nach dem Anfärben des Bildstreifens ganz oder teilweise mit W. oder einem wss., den Farbstoff nicht angreifenden Lösungsm., z. B. Aceton, behandelt wird. — Die Behandlung findet vorzugsweise bei einer etwas oberhalb der Zimmertemp. liegenden Temp. statt. (D. R. P. 526 342 Kl. 57b vom 12/11. 1929, ausg. 5/6. 1931. A. Prior. 20/4. 1929.) GROTE.

**Sächsisches Serumwerk A.-G. und Ambros Galetzka, Dresden, Herstellung von Kopiervorlagen für direkte und indirekte Druckverfahren im Ein- und Mehrfarbendruck unter gleichzeitiger Anwendung von Silber- und Chromatbildpunkten,** dad. gek., daß eine auf einem geeigneten Träger aufgebrachte silbersalzhaltige Gelatine oder Kollodiumemulsionsschicht in einer Chromatlg., z. B. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg., gebadet, anschließend unter einer gerasterten Kopiervorlage belichtet, nach der Belichtung das noch Ag-haltige Chromatbild zunächst in einem geeigneten Entwickler geschwärzt u. nach der Entw. bzw. Schwärzung ausfixiert wird, worauf gegebenenfalls nach bekannten Verff. abgeschwächt wird. (D. R. P. 567 997 Kl. 57d vom 28/5. 1927, ausg. 13/1. 1933.) GROTE.