Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I. Nr. 13. 29. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. C. Cantelo, *Der zweite Hauptsatz und die Entropie.* Der 2. Hauptsatz sollte im ersten Unterricht in chem. Thermodynamik eine fundamentale Rolle spielen. Die nützlichste Fassung ist die, daß eine Umwandlung von Wärme in Arbeit nur bedingt möglich ist. Hiervon ausgehend wird im 1. Teil der vorliegenden Arbeit der Begriff der *Entropie* abgeleitet u. im 2. Teil auf irreversible Prozesse angewandt. (J. chem. Educat. **8.** 2198—2201. **10.** 45—46. 1933. Cincinnati [Ohio], Univ.) SKALIKS.

W. G. Penney, *Das Kraftgesetz zwischen zwei Heliumatomen.* Aus der experimentellen Temp.-Abhängigkeit der inneren Reibung von *He* u. seiner Zustandsgleichung hat man nach der kinet. Gastheorie das Wechselwirkungspotential als Summe eines Anziehungs- u. Abstoßungspotentials abgeleitet, die beide Funktionen des Kernabstandes sind. Dabei werden beide Potentiale als Potenzen des Abstandes angesetzt. Diese Potentialkurve ist in guter Übereinstimmung mit der aus der Quantenmechanik abgeleiteten theoret. Kurve. Danach ist zu erwarten, daß eine Berechnung der inneren Reibung aus der theoret. Potentialkurve mit der Erfahrung gut übereinstimmen wird. (Physic. Rev. [2] **42.** 585. 15/11. 1932. Univ. of Wisconsin, Dep. of Phys.) EISENSCH.

O. Hassel und **H. Kringstad**, *Über Größenverhältnisse einiger komplexen Anionen und Gitterdimensionen Wernerscher Einlagerungsverbindungen von Fluorit- bzw. Yttriumfluoridtypus.* (Vgl. C. **1932.** I. 784.) Zur Ermittlung der Größenverhältnisse von komplexen Anionen wurden die Gitterkonstanten der Verbb. $[Ni(NH_3)_6](BF_4)_2$ (A = 11,267 Å, D. 1,543), $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ (A = 11,410 Å, D. 1,598), $[Ni(NH_3)_6]\cdot(SO_3F)_2$ (A = 11,473 Å, D. 1,567), $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$ (A = 11,449 Å, D. 1,582), $[Co(NH_3)_6](BF_4)_2$ (A = 11,308 Å, D. 1,526) u. $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$ (A = 11,384, D. 2,055) bestimmt. Im Falle der Nickelhexamminverbb. ist die Reihenfolge der Größe der Ionen, wie zu erwarten ist, SO_3F^-, ClO_4^- u. BF^-; eine besonders gute Übereinstimmung besteht jedoch nicht zwischen den Ionen ClO_4^- u. BF_4^-, sondern zwischen den Ionen ClO_4^- u. SO_3F^-. Die Verbb. des dreiwertigen $Co(NH_3)_6$-Komplexes mit YF_3-Struktur haben kleinere Gitterkonstanten als die Verbb. des zweiwertigen Hexamminkomplexes mit Fluoritstruktur. Dieser Befund kann in Parallele gesetzt werden zu der entsprechenden Beobachtung bei den Hochtemp.-Formen des PbF_2 u. BiF_3 (vgl. C. **1929.** II. 968). Da der berechnete Wert des Wirkungsradius des $Ni(NH_3)_6^{2+}$-Ions im Mittel 2,52 Å beträgt, lassen sich die Wirkungsradien des Perchlorations (2,42 Å), des Fluorosulfonationen (2,45 Å) u. des Borfluoridions (2,36 Å) berechnen. Aus diesen Wirkungsradien der komplexen Anionen sowie aus den Gitterkonstanten wird übereinstimmend für den Wirkungsradius des Hexamminkobaltoions der Wert 2,54 Å erhalten. Es scheint somit tatsächlich möglich zu sein, mit erheblicher Genauigkeit den Begriff des Wirkungsradius auch auf diese komplexen Ionen auszudehnen. Es kann auch mit Sicherheit angenommen werden, daß die Halogenide des Hexamminkobaltoions nicht kleinere Gitterdimensionen als die entsprechenden Ni-Salze aufweisen. (Z. anorg. allg. Chem. **209.** 281—88. 13/12. 1932. Oslo, Univ., Mineralog. Inst.) KLEVER.

C. Zenghelis, *Betrachtungen über den Gaszustand.* Allgemeiner Überblick über die Vol.-Verhältnisse bei Gasrkk., den Einfluß der Wertigkeit u. der M. auf die Zahl der gasförmigen Verbb. eines Elementes, den Zusammenhang zwischen Gaszustand u. polaren Eigg. eines Körpers, Beziehung zwischen Kp. u. Ionisationsspannung. Bedingungen für den Gaszustand. (Monit. Produits chim. **14.** Nr. 162. 9—13. Nr. 165. 9—11. 15/12. 1932.) R. K. MÜLLER.

M. G. Raeder, *Reziproke Reaktionen und gemischte Halogenide unter Elementen der mittleren Gruppen des periodischen Systems.* In Ergänzung der RAMAN-Unterss. von TRUMPY (C. **1931.** I. 2975. II. 1252) verweist Vf. auf seine früheren kryoskop. u. ebullioskop. Messungen (C. **1930.** II. 3361) u. faßt deren wesentlichen Inhalt zusammen.

(Z. anorg. allg. Chem. **210**. 145—60. 25/1. 1933. Trondheim, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chemie.) R. K. Müller.

Hazime Oosaka, *Kryoskopische Studien über den Umwandlungspunkt der Verbindungen, die organische Lösungsmittel mit Salzen bilden.* II. (I. vgl. C. **1928**. II. 2443.) Vf. gibt für die molekulare Erniedrigung K des Umwandlungspunktes von $NaJ \cdot 3\,CH_3OH$ (Umwandlungspunkt 26,4°) bei Zusatz polarer Substanzen $K = 20{,}0$ u. bei Zusatz unpolarer Substanzen $K = 18{,}3$ an. Aus dem Wert $K = 20{,}0$ wird die *Schmelzwärme* H von $NaJ \cdot 3\,CH_3OH$ zu $H = 7276$ cal/Mol. berechnet. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **20**. Nr. 398—401; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **11**. 132—33. Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku Sect. A. **1**. 241—49. 1933.) L. Engel.

J. I. Achumow und **B. B. Wassiljew**, *Zur Frage der Untersuchung von wässerigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen.* Teil I. *Methodik der Untersuchung von wässerigen Lösungen.* Beschreibung der App. (Luftthermostat) u. der Methodik der nachfolgenden Arbeiten zur Gleichgewichtsbest. von Salzlsgg. (vgl. nachst. Ref.), insbesondere der Verff. zur Best. der Löslichkeit (polytherm. u. isotherm. Methoden), der D.D. u. der elektr. Leitfähigkeit. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 271—81. 1932. Staatl. Inst. für angewandte Chem., Labor. für Mineralsalze.) Klever.

J. I. Achumow und **B. B. Wassiljew**, *Zur Frage der Untersuchung von wässerigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen.* Teil II. *Gleichgewichte im quaternären System KCl-$NaCl$-$MgCl_2$-H_2O.* (Vgl. vorst. Ref.) Die zahlenmäßigen Ergebnisse der Unters. des angegebenen quaternären Systems u. der dazugehörigen binären u. ternären Systeme nach der im vorst. Ref. angegebenen Methodik sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Über die technolog. Anwendungen der Vers.-Ergebnisse vgl. C. **1932**. II. 265. Die theoret. Folgerungen werden in einer weiteren Arbeit bekanntgegeben werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 282—89. 1932.) Klever.

Hubert T. S. Britton und **Beatrice M. Wilson**, *Elektrometrische Studien der Fällung von Hydroxyden.* Teil VII. *Titrationen von Mercurisalzlösungen mit der Glaselektrode.* (VI. vgl. C. **1933**. I. 1238.) Es werden Lsgg. von $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CN)_2$, $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$ u. $Hg(C_2H_3O_2)_2$ mit NaOH titriert. Die Fällung tritt bei sehr verschiedenen p_H-Werten ein, in Abhängigkeit von der Natur des Mercurisalzes u. besonders von der Ggw. gewisser Alkalisalze. Unter Annahme, daß das Löslichkeitsprod. $[Hg^{\cdot\cdot}][OH']^2$ bei 18° den aus der Literatur bekannten Wert von $1 \cdot 10^{-26}$ hat, werden aus den p_H-Werten, bei denen die Fällung eintritt, die Dissoziations-, bzw. Hydrolysen- u. Komplexbildungskonstanten der einzelnen Salze berechnet. (J. chem. Soc. London **1932**. 2550—2557. Okt. Univ. Coll. Exceter England.) J. Lange.

F. E. C. Scheffer und **J. Smittenberg**, *Über binäre Systeme.* I. *Das System as.-o-Xylidin-Kohlensäure.* Theoret. Überlegungen (vgl. C. **1931**. II. 955) hatten gezeigt, daß, wenn in einem binären System der feste Stoff eine Verb. ist, ein Übergang von den Systemen mit stabilem Quadrupelpunkt $S\,L,\,L_2\,G$ in solche vom Typ H_2S-NH_3 erfolgt. Die Unterss. am System 1,2,4-Xylidin-CO_2 ergeben, daß hier der Typ H_2S-NH_3 bereits erreicht ist. — Es besteht eine äquimolekulare Verb. Xylidin-CO_2. — Bei p-Toluidin-CO_2 tritt ein stabiler Quadrupelpunkt auf. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**([4] 13). 1008—11. 15/10. 1932.) Lorenz.

F. E. C. Scheffer und **J. Smittenberg**, *Über binäre Systeme.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. suchen nun einen anderen Übergangsfall zu verwirklichen, der dadurch eintritt, daß bei binären Systemen durch geeignete Wahl der Komponenten der Quadrupelpunkt dem krit. Punkt $L_1 = L_2$ genähert wird. Es wird dann ein System auftreten, in dem der feste Stoff nicht mehr stabil neben den beiden nicht-mischbaren Komponenten auftreten kann. Untersucht werden die Systeme o-Chlornitrobenzol-CO_2 u. m-Chlornitrobenzol-CO_2. Während letzteres System noch einen stabilen Quadrupelpunkt $B\,L_1\,L_2\,G$ (B = Komponente im festen Zustand) besitzt, ist dieser beim ersten System verschwunden. Zwischen diesen beiden Typen liegt der Übergangsfall. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 13). 1—8. 15/1. 1933. Delft, T. H., Labor. für anorgan. Chem.) Lorenz.

D. N. Tarassenkow und **J. N. Poloshinzewa**, *Das Gleichgewicht in den ternären Systemen: Äthylalkohol-Benzol-Wasser und Äthylalkohol-Toluol-Wasser.* Das Lösungsgleichgewicht des Systems A.-Bzl.-W. wurde bei Tempp. von 40, 20 u. zum Teil bei 0° bestimmt. Die gegenseitige Löslichkeit des Bzl. u. des W. ist nur sehr gering. Eine völlige Vermischung tritt ein, wenn die Konz. des A. bei 40° 47 5 Gew.-%, bei 20°

51,5% u. bei 0° 54% beträgt. — Im System A.-Toluol-W. tritt eine vollständige Vermischung der drei Komponenten bei einer A.-Konz. von 51,5% bei 40°, von 53,5% bei 20°, u. von 57% bei 0° ein. — Die Unters. einiger physikal.-chem. Eigg. im letzteren System zeigte, daß die D.D., die Viscosität u. die Oberflächenspannung der beiden Schichten an der Grenze mit der Luft mit Annäherung zur krit. Konz. gleich werden, während die Grenzflächenspannung an der Grenze der beiden Schichten dem Werte 0 zustrebt. Diese Gesetzmäßigkeiten in der Änderung der physikal.-chem. Eigg. bestehen aber nur, wenn keine „Umkehrung der Schichten" stattfindet. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 84—88. 1932.) Klever.

Erich Müller und **Johannes Förster**, *Über den Einfluß des Anions auf die Lösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren.* Es wird die *Lösungsgeschwindigkeit* des *Zinks* in *HCl, HBr, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4* unter Gleichhaltung aller übrigen Einflüsse untersucht. Um reproduzierbare Werte zu erhalten u. vor allem den schwankenden Einfluß der im Zn enthaltenen verunreinigenden Metalle auszuschalten, wurde in Stäbchen aus chem. reinem Zink Pt-Draht mit definierter Oberfläche eingelassen u. die Zinkoberfläche amalgamiert. Mit diesen amalgamierten Kombinationsstäbchen wurden bei konstanter Temp. in einer besonderen Apparatur die Geschwindigkeiten der H_2-Entw. in Abhängigkeit von der Molarität der angewandten 5 Säuren untersucht. Beim Vergleich der Rk.-Geschwindigkeiten des Zn in den verschiedenen Säuren mit deren elektrolyt. Leitfähigkeit zeigen H_2SO_4, $HClO_4$ u. H_3PO_4 einen qualitativ gleichartigen Verlauf der Rk.-Geschwindigkeitskurven u. der Leitfähigkeitskurven bei variabler Molarität, wobei aber das Maximum der Leitfähigkeit bei schwächerer Säurekonz. als das der Rk.-Geschwindigkeit liegt. Bei HCl u. HBr dagegen entspricht dem ausgeprägten Maximum der Leitfähigkeit überhaupt kein Maximum der Rk.-Geschwindigkeit, vielmehr verläuft letztere mit steigender Molarität der Säure nahezu gradlinig. HCl u. HBr sind sowohl in ihrer Leitfähigkeit als auch in ihrer Rk.-Geschwindigkeit einander so ähnlich, daß ein spezif. Einfluß ihres Anions auf letztere nicht herauszulesen ist, ebensowenig wie bei H_3PO_4, welche die kleinste Leitfähigkeit u. auch die kleinste Rk.-Geschwindigkeit aufweist. Für die Erklärung der auffallenden Erscheinungen, daß H_2SO_4 trotz größerer Leitfähigkeit im ansteigenden Ast eine geringere Rk.-Geschwindigkeit als HCl aufweist, u. daß andrerseits $HClO_4$ gegenüber der in der Leitfähigkeit ihr so ähnlichen HCl nur eine sehr geringe Rk.-Geschwindigkeit hat, wird im Zusammenhang mit den Erscheinungen bei der elektrolyt. Abscheidung des Chroms aus wss. Chromsäurelsgg. der Umstand herangezogen, daß H_2SO_4 u. $HClO_4$ ein gegenüber HCl großes Vol. oder eine geringere Deformierbarkeit besitzen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 901—06. Dez. 1932.) Cohn.

M. Prettre, *Über die Existenz von zwei verschiedenen Mechanismen der Oxydation von gasförmigen Brennstoffen durch Luft. Luminescenzphänomene.* (Vgl. C. **1932**. I. 1205 u. 1764.) Die Bestst. der Temp. des beginnenden Leuchtens u. der Entflammungstemp. an der Luft einer großen Zahl von organ. Verbb. wie *Methan, Äthan, Propan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, 2-Methylbutan, Äthylen, Amylen, Cyclohexan, Bzl., Cyclohexen, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, n-Heptylalkohol, Acet-* u. *Butylaldehyd. Ä* u. *Dibutyläther* zeigten für die Verbb. mit langer C-Kette zwei verschiedene Oxydationsmechanismen. Der erste führt zu einer Entflammung zwischen 250 u. 300°, wobei die sich bildenden Peroxyde die entscheidende Rolle spielen. Über 300° wird die „Peroxydation" durch neue Rkk. ersetzt. Diese sind fast ident. für die Verbb. mit langer C-Kette u. für die KW-stoffe u. Alkohole mit niedrigem Mol.-Gew. Dieser Oxydationsmechanismus zeigt eine Rk.-Geschwindigkeit, die nur langsam bis zur Entflammung zunimmt u. die Entflammung bis zu einem gewissen Grade behindert und kann nur durch die „Hydroxylations"-Theorie erklärt werden. Anschließend werden die Vorgänge in Explosionsmotoren auf Grund dieser Anschauungen besprochen. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1132—47. Sept. 1932.) Klever.

Sampuran Das Mahant, *Die Oxydation von Schwefeldioxyd in der elektrodenlosen Entladung.* In der elektrodenlosen Entladung bei 5—10 mm Hg ist die Ausbeute an SO_3 am größten bei einem Gemisch von 60% SO_2 u. 40% O_2; es werden dann — innerhalb der Vers.-Fehler unabhängig von der Frequenz — 30—40% SO_3 erhalten. Thiosulfate u. Polythionate können in der vorgelegten NaOH-Lsg. als Rk.-Prodd. nicht nachgewiesen werden. Ggw. von Hg in der Entladung steigert die SO_3-Ausbeute auf 50%. — Das Spektrum des Glimmlichtes in reinem SO_2 zeigt, daß SO_2 zuerst in S u. angeregten Sauerstoff zersetzt wird, der sich mit weiterem SO_2 zu SO_3 verbindet.

In den SO_2-O_2-Gemischen wird O_2 aktiviert u. reagiert mit SO_2. (J. Indian chem. Soc. **9**. 417—22. Sept.-Okt. 1932. Lahore, Univ. Chem. Labor.) Lorenz.

Fusao Ishikawa und **Hiroshi Hagisawa**, *Über die Geschwindigkeit der Zersetzung von Dithionsäure und über deren volumetrische Bestimmung.* Die Kinetik der Dithionatzers. ist bisher nur in saurer Lsg. untersucht worden (vgl. Muller, Bull. Soc. chim. France **9** [1911]. 183). Vff. bestimmen die Geschwindigkeit der Zers. von reiner Dithionsäure in wss. Lsg., die durch Umsetzen von $BaS_2O_6 \cdot 2\,H_2O$ mit der theoret. Menge verd. H_2SO_4 hergestellt wird. 0,1 mol. Lsgg. von $H_2S_2O_6$ zersetzen sich bei gewöhnlicher Temp. in 1—2 Tagen nicht. Die Zers. der 0,1 mol. Lsgg. wird bei Tempp. zwischen 60 u. 100° in zugeschmolzenen Röhren untersucht. Nach rascher Abkühlung wird die nach der Rk.-Gleichung $H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$ gebildete SO_2-Menge durch Titration mit J_2 bestimmt. Die Rk. ist monomolekular. Der Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit ist 3,14 bei 100° u. steigt auf 3,85 bei 60°. Der Einfluß von 0,2 bis 3,6 Mol./l HCl wird bei 80° untersucht. Die Rk. wird durch HCl stark beschleunigt. — Da sich $H_2S_2O_6$ in HCl-Lsg. bei höherer Temp. rasch quantitativ in H_2SO_4 u. SO_2 umsetzt, können Dithionate durch Erhitzen mit starker HCl in zugeschmolzenen Röhren u. folgender Titration mit J_2 bestimmt werden; die Ergebnisse sind durchweg etwas zu niedrig, wahrscheinlich wegen einer geringen Zers. oder Oxydation von SO_2. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 484—98. Dez. 1932.) Lorenz.

Fusao Ishikawa, Toyosaku Murooka und **Hiroshi Hagisawa**, *Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Kaliumcyanid mit Thiosulfat oder Tetrathionat.* Zwecks weiterer Kenntnis der Rk. $S_4O_6'' + CN' + H_2O = CNS' + SO_4'' + S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot}$ (1) (vgl. C. **1928**. I. 878) wird nun wegen der Rk. zwischen S_2O_3'' u. CN′ bei höherer Konz. u. Temp. die Rk. $S_2O_3'' + CN' = SO_3'' + CNS'$ (2) zwischen 25 u. 70° untersucht. Bei CN′-Überschuß ist die Rk. (2) bimolekular; die Geschwindigkeitskonstante ändert sich bei konstanter S_2O_3''-Konz. linear mit der CN′-Konz. Um zu erklären, warum die Geschwindigkeitskonstante im Verlauf einer Rk. unverändert bleibt, trotzdem die CN′-Konz. mit fortschreitender Rk. abnimmt, während sie doch von der Anfangskonz. CN′ abhängt, wird angenommen, daß die Rk.-Geschwindigkeit von der Gesamtmenge CN′ + SCN′ abhängig ist. Um dies zu prüfen, wird die Geschwindigkeit der Rk. (2) bei Zusatz von SCN′ untersucht; die Konstante der Rk.-Geschwindigkeit ist dann die gleiche wie für eine Rk. mit einer CN′-Konz., die gleich der Gesamtkonz. CN′ + SCN′ ist. Zusatz von Alkali beschleunigt die Rk. (2); die Geschwindigkeit ist linear von der NaOH-Konz. abhängig. Wenn die Rk. (1) bei höherer Temp. vor sich geht, dann wird das gebildete S_2O_3'' mit überschüssigem CN′ nach (2) reagieren. Bei Ggw. von Alkali erfolgt die Rk.

$$S_4O_6'' + CN' + 2\,OH' = S_2O_3'' + SCN' + SO_4'' + H_2O \quad (3);$$

bei höherer Temp. wird die Rk.-Geschwindigkeit bestimmt sein durch die der Rk. (2), die durch das nach (3) gebildete SCN′ beschleunigt wird. Verss., bei denen die Rk. (3) zunächst bei tiefer Temp. bis zur Vollendung abgelaufen ist, wonach erwärmt wird, so daß Rk. (2) abläuft, bestätigen die Schlüsse. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 511—26. Dez. 1932.) Lorenz.

Sobhanlal Banerjee und **Hemendra Kumar Sen**, *Die Kinetik der Einwirkung von Ammoniumhalogeniden auf Epichlorhydrin.* (Vgl. C. **1927**. II. 418.) Vff. untersuchen die Einw. von NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J u. HCl auf Epichlorhydrin in wss. Lsg. kinet. HCl reagiert unvergleichlich schneller als die NH_4-Salze, von denen wieder das Jodid schneller reagiert als das Bromid u. dieses schneller als das Chlorid. Aus der Tatsache, daß die Halogenide verschieden schnell reagieren, schließen Vff., daß die Rk. nicht durch bas. Eigg. des Epichlorhydrins bedingt sei, sondern daß es sich um eine Halogenwasserstoffaddition unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes handelt. Ferner schließen Vff., daß sich die H-Ionen an der Primärrk. nicht beteiligen. (J. Indian chem. Soc. **9**. 509—18. Sept./Okt. 1932. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technology, Dept. of Applied Chem.) L. Engel.

W. A. Uschkow, P. W. Simakow und **E. G. Sinowjewa**, *Über die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von Zinkkatalysatoren von der Herstellungsmethode.* An dem Beispiel der Zers. von gasförmigem *Methylalkohol* an Zn-Katalysatoren (*$ZnCO_3$* u. *ZnO*) wird gezeigt, daß zur eindeutigen Best. der Eigg. des Katalysators es notwendig ist, die Herst.- u. Bearbeitungsbedingungen genau festzulegen. Reines $ZnCO_3$ besitzt bei niederen Tempp. die Neigung, einen gleichzeitigen Zerfall von 2 Moll. CH_3OH unter Bldg. von CO_2, H_2 u. CH_4 zu bewirken. Bei höherer Temp. überwiegt der Zerfall eines jeden einzelnen Mol. in CO u. H_2. Bas. Zn-Carbonat erweist sich als weniger akt. u.

bewirkt eine gemischte Zers. Die Eigg. des Zn-Carbonats sind stark von der Ausgangsverb., aus deren Lsg. es gewonnen wird, abhängig. Die größte Aktivität besitzt ein Katalysator, welcher aus Zn-Nitratlsgg. erhalten wurde, die geringste einer aus $ZnSO_4$-Lsgg. Eine therm. Behandlung bewirkt infolge der Bldg. von bas. Carbonat eine Herabsetzung der Aktivität. Die durch Glühen von verschiedenen Zn-Salzen erhaltenen ZnO-Präparate besitzen verschiedene katalyt. Eigg., die mit einer entsprechenden Veränderung der physikal. Eigg. (D. u. Löslichkeit) Hand in Hand gehen. Das am wenigsten akt. Präparat wurde aus $Zn(NO_3)_2$, das mit der größten Aktivität aus $ZnSO_4$ erhalten. — Ebenso besitzen die *Zinkoxydhydrate* je nach dem Ausgangssalz verschiedene Aktivität. Die aktivsten Oxydhydrate werden aus $ZnSO_4$-Lsg., die am wenigsten akt. aus $ZnCl_2$-Lsg. erhalten. — Geringe Fe-Beimengung bewirkt eine Erhöhung der Aktivität sowohl der $ZnCO_3$- als auch der ZnO-Präparate. Die therm. Bearbeitung führt einerseits zu einer Erniedrigung der Aktivität, andererseits werden Katalysatoren mit einheitlicheren Eigg. erhalten. Das Vorhandensein einer Verzögerung auf den Temp.-Kurven läßt auf eine Veränderung der Oberfläche des Katalysators während der Rk. schließen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 590—604. 1931. Moskauer höhere chem.-technol. Schule.) Klever.

Kiyoshi Masaki, *Eine Revision des Artikels: „Über die Geschwindigkeit der Absorption von CO_2 durch NaOH- und KOH-Lösungen.“* (Vgl. C. **1932**. I. 2695.) Berücksichtigt man bei der mathemat. Auswertung der Vers.-Ergebnisse, daß die Volumabnahme einer Gasblase durch Absorption in jedem Augenblick ihrer Oberfläche proportional ist, so findet man entgegen der früheren Angabe, daß das Verhältnis $K_{NaOH}:K_{KOH}$ zwischen 11 u. 25° von der Temp. unabhängig ist u. 1 : 1,14 ± 0,013 beträgt. (J. Biochemistry **15**. 29—32. 1932. Kyoto Imperial Univ.) Ostertag.

R. Plank, *Über die Zähigkeit von Gasen und Dämpfen.* Vf. versucht in Analogie zur therm. Zustandsgleichung die funktionelle Abhängigkeit der inneren Reibung von Temp. u. Druck zu formulieren. Dabei unterscheidet er zwischen dem Zustandsgebiet idealer u. realer Gase, gesätt. Dämpfe u. Fll. Das erste Zustandsgebiet wird durch Druckunabhängigkeit der inneren Reibung definiert. Hier gelten einfache gaskinet. Beziehungen zwischen freier Weglänge u. innerer Reibung; die freie Weglänge ist temperaturabhängig; diese Abhängigkeit wird am besten durch die von Trautz (vgl. C. **1932**. I. 1051) angegebene Formel erfaßt. Im Gebiet realer Gase ist die freie Weglänge druckabhängig; es ist zu erwarten, daß die innere Reibung in derselben Weise von der *b*-Konstanten abhängt wie der Druck. Die auf dieser Grundlage abgeleitete Beziehung zwischen innerer Reibung u. D. ist bei H_2O u. CO_2 recht gut brauchbar; bei CO_2 gilt sie sogar noch im fl. Zustande. Für die reziproken Werte der inneren Reibung gesätt. Dämpfe u. Fll. gilt ein Gesetz der geraden Mittellinie. (Forschg. Ingenieurwes. Ausg. A. **4**. 1—7. Jan./Febr. 1933. Karlsruhe.) Eisenschitz.

Gorton R. Fonda, Andrew H. Young und **Amy Walker**, *Die Diffusion von Thorium in Wolfram.* Durch 1 Min. langes Erhitzen auf 3000° K in Ar von 600 mm Hg steigt die Korngröße eines Th-haltigen W-Drahtes von .4 μ auf eine Länge von 3 cm u. ca. 7 Körner im Querschnitt des Drahtes (Durchmesser 50 μ). Diese Behandlung hat einen charakterist. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Aktivierung u. Desaktivierung u. auf die Dauer der Elektronenemissionsfähigkeit unter n. Betriebsbedingungen, die hierbei von ca. 200 Stdn. auf das 7-fache erhöht wird. Vff. kommen zu dem Schluß, daß die Diffusion zwischen den Körnern zu schnell gehe, um geschwindigkeitsbestimmend für die beobachteten Erscheinungen zu sein, u. deshalb nur die Diffusion aus dem Inneren der Körner maßgebend sei. Das bedeutet, daß in der Langmuirschen Diffusionsformel (C. **1924**. I. 2064) an Stelle vom Radius des Drahtes der der Körner zu setzen ist. Dadurch ergibt sich eine krit. Korngröße zur Erzielung der größten Emissionszeit, die dad. gek. ist, daß der Th-Verlust durch Verdampfung durch Diffusion gerade kompensiert wird. Die Erwartung, daß sich die Aktivierungskonstante in gleicher Weise ändern wird, wie die nach Langmuir berechnete Diffusionskonstante (die nach dem oben Gesagten von der Korngröße stark abhängt), wurde durch Verss. von **D. M. Dennison** bei 2050° K bestätigt. Pintsch-Einkrystalldrähte zeigten eine sehr kleine Elektronenemission, die durch eine schwache Zugbeanspruchung auf den n. Wert erhöht wurde, obwohl die Beanspruchung keine mkr. sichtbaren Spuren hinterließ. Vff. glauben, daß es sich um so kleine Verzerrungen des Gitters handelt, daß dabei keine merklichen Veränderungen der Orientierung eintreten. (Physics **4**. 1—6. Jan. 1933. Schenectady, Gen. Elektric Co., Res. Lab.) L. Engel.

Ernst Rexer, *Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkrystallen.* II. *Ultramikroskopische Diffusionsbefunde.* (I. vgl. C. **1931**. II. 3588.) Die in I. (l. c.) erhaltenen makroskop. Befunde der Einwanderung von Alkalimetall in Alkalihalogenide werden in der vorliegenden Arbeit durch ultramkr. Befunde vervollständigt u. am Beispiel der Na-Einwanderung in NaCl genauer untersucht. — Die Diffusion des Na erfolgt längs innerer Spalten u. sonstiger Krystallbaufehler im atomdispersen Zustand, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Feinheit der Krystallbaufehler kleiner wird. Die Entstehung von Na-Ultramikronen erfolgt bei ungetemperten oder schwach getemperten Krystallen erst nach Abkühlen auf Tempp. unterhalb des Temp.-Gebietes deutlicher Na-Einwanderung, bei hochgetemperten Krystallen bereits während des Diffusionsvorganges. Die Ausscheidung der Ultramikronen längs der Krystallbaufehler wird dazu benutzt, die durch Tempern der Krystalle eintretende Veränderung des ultramkr. Spaltengefüges sichtbar zu machen. Das Spaltensystem bleibt bis etwa 600° unverändert, verfeinert sich darauf immer mehr, bis eine direkte Auflsg. nicht mehr möglich ist. — Aus dem Einfluß plast. Verformung auf räumliche Anordnung oder Farbe der Ultramikronen ergibt sich eine unmittelbare Beziehung zwischen Gleitebenenbldg. u. Krystallbaufehlern. Die bekannte Rhombendodekaedergleitung des Steinsalzes für Druck senkrecht zur Würfelebene wird bestätigt, u. es wird gezeigt, daß der bisher unbekannte Verformungsmechanismus für Druck senkrecht zur Oktaederebene auf Gleitung längs Würfelebenen beruht. — Verss. an anderen Alkalihalogeniden zeigen die gleichen Erscheinungen. Aus der Übereinstimmung der Spektralverteilungen mit Li, Na, K, Ca, Sr, Ba erhaltener NaCl-Färbungen ersieht man, daß in allen diesen Fällen Na-Färbungen vorliegen. (Z. Physik **76**. 735—55. 12/7. 1932. Halle a. d. Saale, Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

W. D. Kusnetzow und **E. W. Lawrentjewa**, *Über eine Schwingungsmethode zur Untersuchung der Krystallfestigkeit.* Die Methode besteht darin, daß ein Pendel, das an seinem Ende ein Stahlprisma trägt, mit diesem auf die Krystalloberfläche gestellt u. aus der Gleichgewichtslage gebracht wird. Für die einzelnen Schwingungen wird die Dämpfung der Amplitude beobachtet. Diese Dämpfung wird als Maß der Härte oder Festigkeit angesehen. — Bei den untersuchten Salzen *LiCl, NaCl, KCl, NaBr, KBr, KJ*, $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Festigkeit vom Ionenabstand: Die Festigkeit steigt mit abnehmenden Ionenabständen u. zunehmender Ionenladung. — Bei ein u. derselben Salzreihe, z. B. *AgCl, AgBr, AgJ*, ändert sich die Festigkeit scharf beim Übergang von einem Krystallgittertypus zum anderen. — Die Festigkeit von Krystallen aus Lsgg. ist kleiner als von Krystallen aus Schmelzfluß (untersucht an *NaBr*, $NaBr \cdot 2\,H_2O$, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$). — Die Dämpfung einiger Krystalle ist von der Schwingungsrichtung abhängig ($BaCl_2$, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **80**. 54—62. 1931. Tomsk, Sibir. Physikal.-Techn. Inst.) Skaliks.

V. Petržilka, *Längs- und Biegungsschwingungen von Turmalinplatten.* Senkrecht zur opt. Achse geschliffene Turmalinplatten wurden untersucht. Sie gaben erwartungsgemäß in der Ebene der Platte elast. Schwingungen in Übereinstimmung mit der Loveschen Theorie, ferner Biegungsschwingungen nach der Kirchhoffschen Theorie. (Ann. Physik [5] **15**. 881—902. Dez. 1932. Heinrich Hertz-Inst. f. Schwingungsforsch.) Skaliks.

John Eggert, Physical chemistry. New York: Van Nostrand 1933. (632 S.) 8°. $ 7.50.
Joseph Reilly and William Norman Rae, Physico-chemical methods. London: Methuen 1933. (838 S.) 8°. 42 s. net.
[russ.] **L. W. Salutzki**, Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Chemie des Russ. Inst. für Metrologie u. Standardisierung. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (163 S.) Rbl. 6.—.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

C. J. Phillips, *Das neue Wellenatom.* Allgemeinverständliche Zusammenfassung. (Sci. American **148**. 14—17. Jan. 1933.) Leszynski.

L. Rosenfeld, *Über eine mögliche Fassung des Diracschen Programms zur Quantenelektrodynamik und deren formalen Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie.* (Vgl. Dirac, C. **1932**. II. 658.) (Z. Physik **76**. 729—34. 12/7. 1932. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

Wierl, *Mikroskopie des einzelnen Moleküls.* Allgemeinverständliche Darst. der Elektronenbeugung an Moll. (Umschau Wiss. Techn. **36**. 925—29. 19/11. 1932.) Lesz.

Pierre Auger, *Über die Streuung der Neutronen. Unelastische Zusammenstöße mit den Kernen.* Beim Durchgang der Be-Strahlung durch H_2, das in einer Wilson-Kammer enthalten ist, werden zwei Arten von Strahlenbahnen festgestellt. Die einen scheinen von schnellen Protonen zu stammen, die durch Zusammenstöße mit Neutronen großer kinet. Energie hervorgerufen worden sind, während die anderen von Protonen mit 10 bis 100 KV. herrühren, die durch langsame Protonen erzeugt worden sind. Die Unters. über die Erzeugung dieser langsamen Neutronen hat den Einfluß der Diffusion der Neutronen in der Materie ergeben. Für eine Beobachtungsreihe wurden 200—600 photograph. Aufnahmen ausgeführt. Die Be-Quelle war 6 cm vom Mittelpunkt der Kammer entfernt angeordnet u. war teils isoliert, teils einem massiven Streuer benachbart. Weiterhin konnte ein Paraffinschirm von 5 bis 10 cm Dicke um die ganze Anordnung herum angebracht werden. Die Ergebnisse mit der unabgedeckten Be-Quelle ohne Paraffinschirm zeigen ein starkes Auftreten der kurzen Strahlen (30%). Bei unabgedeckter Quelle u. bei Verwendung des Paraffinschirms ist die Anzahl der kurzen Bahnen stark verkleinert, während die langen Bahnen kaum abgenommen haben. Bei der letzten Anordnung u. bei Verwendung eines Kupferstreuers hinter der Quelle erscheinen die kurzen Bahnen in einer Anzahl, die fast derjenigen gleich ist, die bei der Vers.-Reihe ohne Schirm erhalten wurde. Streuer aus Fe, Al, Pb erzeugen ähnliche Effekte. Zur Erklärung dieser Ergebnisse wird angenommen, daß die kurzen Bahnen von langsamen Neutronen stammen, die sich aus der Diffusion von schnellen Neutronen durch die Materie ergeben. Die Zusammenstöße von Neutronen u. Kernen scheinen meistens unelast. Stöße zu sein, die den Kern in einem erregten Zustand lassen. In diesem Falle erfolgt die Rückkehr in den Normalzustand entweder durch γ-Strahlenemission oder sie kann zu einem Zerfall mit Emission von Korpuskularstrahlen führen. Über die Erregungszustände des Kerns werden die beiden Annahmen aufgeführt. I. Es ist ein Hauptniveau vorhanden, welches innerhalb der mittleren kinet. Energie der direkten Neutronen liegt. II. Es ist ein Spektrum von Kernniveaus vorhanden u. die Neutronen erleiden einen oder mehr Zusammenstöße, die sie in einen Verlangsamungszustand überführen, der ausreicht, daß sie nur noch elast. Stöße erleiden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 170—72. 16/1. 1933. Paris.) G. Schmidt.

D. Iwanenko, *Neuberechnung der Massendefekte.* Die Massendefektkurve des alten Kernschemas, die in bezug auf α-Teilchen u. Protonen berechnet war, wies ein Minimum der Bindungsenergie für Sn u. einen ansteigenden Teil zwischen Sn u. Pb auf. Die Massendefektkurve in bezug auf Protonen ergab einen ziemlich glatten, absteigenden Verlauf. Vom Standpunkt des neuen Kernschemas, welches keine Elektronen im Kern zuläßt, sondern nur Neutronen u. Protonen, muß die Anzahl der α-Teilchen beträchtlich verkleinert werden. Die Massendefektkurve in bezug auf Protonen u. Neutronen ist der alten Kurve in bezug auf Protonen sehr ähnlich, nimmt aber weniger schnell ab. Sie liegt zwischen den alten Werten, die in bezug auf die Protonen bzw. auf die α-Teilchen berechnet wurden. Die neue Kurve zeigt keinen ansteigenden Teil zwischen Sn u. Pb. Für die alte sowie für die neue Kurve werden je zwei Beispiele gegeben: Altes Schema: $50\ Sn_{121} = 31\ \alpha + 12\ \varepsilon$, Massendefekt 0,158 Masseneinheiten; $82\ Pb_{208} = 52\ \alpha + 22\ \varepsilon$, Massendefekt 0,035. Neues Schema: $50\ Sn_{121} = 25\ \alpha + 24$ Neutronen, Massendefekt 0,304; $82\ Pb_{208} = 41\ \alpha + 44$ Neutronen, Massendefekt 0,366. (Nature, London **130**. 892. 10/12. 1932. Leningrad-Lesnoi, Physikal.-Techn. Institut.) G. Schmidt.

Y. Mayor, *Die Zertrümmerung der Materie. Der Mechanismus der radioaktiven Umwandlungen. Bestimmung des Alters der Erde.* Allgemeinverständliche Zusammenfassung. (Nature, Paris **1932**. II. 507—09. 536—37. Dez.) Leszynski.

Karl T. Compton, *Der Kampf der Alchemisten.* Allgemein verständliche Darst. der Forschungen auf dem Gebiete der Kernzertrümmerung. (Electr. Engng. **52**. 75—80. Febr. 1933. Massachusetts Inst. of Technology.) G. Schmidt.

A. Brasch, *Erzeugung und Anwendung schneller Korpuskularstrahlen (Atomzertrümmerung).* Es wird über den gegenwärtigen Stand der Verss. mit schnellen Kathoden- u. Kanalstrahlen berichtet, die vom Vf., von **Lange** u. **Urban** unternommen wurden. Zuerst sollten mit schnellen Kanalstrahlen Atomzertrümmerungen in größerem Umfange durchgeführt werden, die bis dahin nur mit α-Strahlen von Ra möglich waren. Ein Kanalstrahlenbündel von der entsprechenden Spannung u. nur 1 mA Stromstärke ist bereits der α-Strahlenintensität von 100 g Ra gleichwertig. Im Anschluß an die Verss. von Cockcroft u. Walton über die Zertrümmerung von Li u. anderen Elementen mit schnellen H-Kanalstrahlen konnte der Vf. mit erheblich höheren Span-

nungen (bis $2,4 \cdot 10^6$ V) entsprechend höhere Ausbeuten u. eine Anzahl neuer Effekte erhalten. Mit wachsender Spannung steigt die Wahrscheinlichkeit in den Kern zu gelangen. Bereits jetzt schon gelang mit relativ niedrigen Spannungen die Zertrümmerung von Pb u. eine abnorm große Reichweite der Atomtrümmer wurde festgestellt. Letztere dringen noch durch etwa $^1/_{10}$ mm Al u. scheinen fast immer aus He zu bestehen. Für die theoret. Erklärung der Zertrümmerung besonders der schweren Atome (Pb) mit relativ niedrigen Spannungen wird angenommen, daß die Wrkg. der Neutronen von großem Einfluß ist. Bei dem Zertrümmerungsvorgang fängt ein Proton bei der Annäherung an den Kern ein Elektron ein u. reicht unter Bldg. eines Neutrons in den Kern hinein, ohne dann aber gegen dessen Potentialschwelle anlaufen zu müssen. Außer Kanalstrahlen können mit diesen extrem hohen Spannungen auch sehr durchdringende u. intensive Kathoden- u. Röntgenstrahlen erzeugt werden, die bisher hauptsächlich medizin. Anwendungsmöglichkeiten bieten. Hierbei ist die Härte der entsprechenden Ra-Strahlen nahezu erreicht worden, so daß von künstlichen β- u. γ-Strahlen gesprochen werden kann. Die verwendeten Apparaturen zielten auf die Erzeugung der erforderlichen Hochspannung durch das atmosphär. Gewitterfeld ab. Zwischen zwei freistehenden Gipfeln des bogenförmigen Generoso-Kammes wurde eine Verspannung angelegt, deren Enden zuerst durch lange Isolatorenketten für etwa $10—15 \cdot 10^6$ V. Stoßspannung isoliert waren. Später wurden diese keram. Isolatoren durch 90 m lange, paraffinierte Hanfseile ersetzt. Mit dieser Anordnung gelang es, eine Blitz-Schlagweite von 18 m zu erreichen, die einer Spannung von 10 bis $15 \cdot 10^6$ V. entspricht. Diese Spannungserzeugung wurde durch eine künstliche Hochspannung abgel., die mit Hilfe des sogenannten Stoßgenerators erzeugt wurde. Das Arbeiten mit Vakuumentladungsröhren bereitete zuerst große techn. Schwierigkeiten, da durch Einsetzen einer besonderen Entladung ein Kurzschluß bewirkt wurde u. außerdem die Wandungen der Röhren oberhalb von einigen 10^5 V. durchschlugen. Durch sehr häufige metall. Lamellierung des Entladungskanals u. durch Einführung großer Gleitwege zwischen den Lamellen konnten Röhren entwickelt werden, die vollkommen durchschlagsicher sind. Die vom Vf. mit $2,5 \cdot 10^6$ V. betriebenen Röhren besitzen nur eine Länge von etwa 75 cm bei einem Durchmesser von 10 cm. Der Stoßbetrieb dieser Röhren gestattet es, Materialien mit einem gewissen Dampfdruck für diese Hochvakuumröhren einzubauen, weil in den kurzen Betriebszeiten von 10^{-4} bis 10^{-6} Sek. keine Zeit vorhanden ist, um Gase aus den Wänden zu befreien. Schlagweiten u. Sprühungen sind relativ sehr gering u. Isolationsschwierigkeiten sind kaum vorhanden. Das Prinzip der Generatoren besteht darin, daß eine Anzahl von Kondensatoren parallel aufgeladen u. hintereinander entladen wird. Die Hintereinanderschaltung erfolgt durch Funkenstrecken, von denen eine zuerst anspringt u. durch entstehende Wanderwellen die ganze Anordnung zündet. Die Generatoranordnung besitzt 12 Stufen von je $2 \cdot 10^5$ Volt. Die Endkapazität beträgt 4000 cm. Die Stromstärke liegt in der Größenordnung von 1 mA. Nach calorimetr. Messungen wird etwa $25^0/_0$ in Kathodenstrahlen umgesetzt. Vor dem Austrittsfenster des Rohres befindet sich ein großer Magnet zur Fokussierung von Kanal- u. Kathodenstrahlen. Vf. geht noch kurz auf die biol. Anwendungsmöglichkeit schneller künstlicher β-Strahlen ein. Bei Spannungen von $2,4 \cdot 10^6$ V. wird eine prakt. Eindringungstiefe in den menschlichen Körper von 7,5 mm erreicht, so daß bei $10 \cdot 10^6$ V. sich jeder Punkt im Innern des menschlichen Körpers mit diesen Strahlen erreichen läßt. Verss. über Dosierung dieser Strahlenintensität sind bereits ausgeführt worden. Außerdem ist für besondere medizin. Unterss. eine Injektionskanüle entwickelt worden, die vorn ein kleines Austrittsfenster für Kathodenstrahlen enthält. Entsprechend der Reichweite u. Intensität dieser Kathodenstrahlen sind auch die Wrkgg. erheblich, die solche Strahlen auf die verschiedenen Substanzen ausüben. Metalle, wie etwa W, Au, Pb, Zn, Al, zeigen kraterförmige Beschädigungen u. Blasenbldgg. Letztere werden in der Weise erklärt, daß tief in das Material eingedrungene Elektronen dort eine Verdampfung u. eine dadurch bedingte Aufwölbung der Oberfläche hervorrufen. Bei längerer Bestrahlung können auch zentimeterdicke Pb- u. Al-Platten durchlöchert werden. Ebenfalls können Krystalle unter der Wrkg. der Kathodenstrahlen zu einer starken Fluorescenz u. einer langandauernden Phosphorescenz angeregt werden. Fast alle nichtleitenden Materialien, wie Glas, Porzellan, Cellon usw., zeigen Nachleuchterscheinungen u. werden stark verfärbt. Die Reichweite der Strahlen in Luft kann bis etwa 10 m verfolgt werden. Durch Abbremsung der schnellen Kathodenstrahlen entstehen sehr durchdringende Röntgenstrahlen, deren Halbwertsdicke etwa 1 cm Pb betrifft. Die benutzte Atomzertrümmerungsapparatur

bestand aus einem rohrartigen Ansatz, der mit der Röhre verbunden wurde. Die von der Anode ausgehenden Protonen, die mit Hilfe einer besonderen Emissionsanordnung erzeugt werden, fallen auf das drehbar angeordnete, zu zertrümmernde Material. Die Beobachtungsmethode ist retrograd. Bei einer Spannung von $2{,}4 \cdot 10^6$ V. ist die Zertrümmerungsintensität beim Li so groß, daß Einzelscintillationen nicht mehr unterschieden werden können u. der ganze Schirm in helles Leuchten übergeht. Bei jedem Entladungsstoß zerfallen etwa $10—100 \cdot 10^6$-Li-Atome. Zertrümmerungsverss. mit anderen Elementen zeigen ebenfalls positive Effekte. Besonders wird noch festgestellt, daß auch einige wenige Scintillationen kurz hinter den Stößen zu beobachten sind. (Naturwiss. **21.** 82—86. 10/2. 1933. Berlin, Physikal. Inst.) G. Schmidt.

Edna R. Bishop, *Radioaktive Familien.* Die Verss. mit der magneto-opt. Methode haben für die Anzahl der Isotope folgender radioaktiver Elemente ergeben, daß U 8, Th 8, Ra 4, Bi 14, Pb 16, Tl 8 Isotope besitzen. In der Arbeit des Vfs. wird ein Umwandlungsschema aufgestellt, welches die Beziehungen mit den bis jetzt bekannten Isotopen erklären soll. Ausgehend von den U-Isotopen wird gezeigt, daß U 238 das häufigste Isotop ist. Über Pb 206 (Ra G) endet der Zerfall bei Pb 202. U 240 besitzt den gleichen Zerfallstyp wie U 238 u. liefert dabei das häufigste Th-Isotop 232. Bei Th 236 beginnend, hat es den gleichen Zerfall wie die gewöhnliche Th-Reihe mit der Ausnahme, daß ThC″ ausgelassen worden ist u. jedes Glied der Reihe um 1 α-Teilchen schwerer ist als die gewöhnlich bestimmte M. Zum Nachweis der Ra-Isotopen in dieser Reihe wurde eine konz. Th-Lsg. untersucht. Es wurden die gleichen 4 Isotopen in demselben Häufigkeitsverhältnis wie in einer Ra-Lsg. gefunden. Der Zerfall von U 238 endet bei Pb 204. In bezug auf die U 239 u. 237 (Ac)-Reihen ist festgestellt worden, daß kein Glied der Ac-Reihe isoliert werden konnte. In diesem Zusammenhang wird auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß Atome, die eine gerade Anzahl von Kernelektronen enthalten, viel häufiger u. stabiler sind, als jene, die eine ungerade Anzahl von Kernelektronen besitzen. Ebenso ist die Anzahl der stabilen Atomarten der ersteren viel größer, U 239, 237, 233 enthalten eine ungerade Anzahl von Kernelektronen, so daß es wahrscheinlich ist, daß diese Isotope sehr bald einen einfachen β-Zerfall erleiden u. sich dann fortlaufend in Elemente mit ungerader Kernladungszahl umwandeln. Dieser Zerfallsmechanismus schließt die beiden Elemente Vi (Virginium) u. Ab (Alabamin) mit den Kernladungszahlen von 87 bzw. 85 in der radioakt. Reihe ein. Zum Nachweis von Vi u. Ab mit der magneto-opt. Methode wurden Samarskit, Pechblende, Carnotit u. Monazit benutzt. Das Zerfallsschema ergibt für Ab ein At.-Gew. zwischen 213 u. 223. Die C-Körper oder die Bi-Isotope in den radioakt. Reihen wurden eingehend untersucht. Im Falle von RaC u. ThC überwiegt der β-Zerfall, wogegen bei AcC die α-Umwandlung vorherrschend ist. Es wird angenommen, daß die untersuchten C-Körper von größerer Komplexität sind u. daß die α-Strahlungen von Bi-Isotopen mit ungeradem At.-Gew. u. die β-Strahlungen von Isotopen mit geradem At.-Gew. herrühren. Diese Auffassung ist durch Unters. der Tl- u. Bi-Isotopen bestätigt worden. Tl hat 8 Isotopen. Die Anzahl der Bi-Isotopen ist gleich der durch das Zerfallsschema verlangten. Die Isotopen mit ungerader M., die α-Strahler sind, treten häufiger auf als jene mit gerader M., die sekundäre β-Strahler sind. Aus der beigegebenen Tabelle ist zu ersehen, daß Pa, Ac u. Ab je 6 Isotopen besitzen, RaEm 4 u. Po 8. (Physic. Rev. [2] **43.** 38—42. 1/1. 1933. Alabama, Polytechnisches Institut.) G. Schmidt.

Charles Snowden Piggot, *Die Isotopen des Urans, Thoriums und Bleis und ihre geophysikalische Bedeutung.* Die Best. des geolog. Alters erfolgt aus dem Verhältnis, welches zwischen dem U in einem bestimmten Mineral u. Pb, das aus dem U durch radioakt. Zerfall erzeugt worden ist, gebildet wird. Die chem. Analyse eines Minerals ergibt das gesamte U u. das gesamte Pb, wogegen die Formel nur ein Teil des U u. den Teil des daraus abgeleiteten Pb enthält. Um eine Schätzung der für die Formel erforderlichen Angaben zu erhalten, ist die Best. der verschiedenen Isotopen von U u. Pb u. ihres Häufigkeitsverhältnisses erforderlich. Die Messungen mit der magneto-opt. Methode haben die Messungen von Aston bestätigt über die Häufigkeit der 3 Hauptisotopen des gewöhnlichen Pb: Pb 208, Pb 206, Pb 207, während in radioakt. Pb die Reihenfolge dieser 3 Isotopen Pb 206, Pb 207, Pb 208 ist. Vf. hat die Best. der Isotopen aller Elemente von der Kernladungszahl 81 bis zur Kernladungszahl 92 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zu einem System der radioakt. Beziehungen zusammengefaßt. Jede Messung wurde durch mehrere Beobachter wiederholt u. in vielen Fällen mit mehr als einem App. Für die Unters. wurden folgende Verbb. ausgewählt: U aus

UCl_4, Th aus $ThCl_4$ u. Ra aus einer Standard-Ra-Lsg. Bi aus $BiCl_3$ u. Pb aus $PbCl_2$ u. Tl aus TlCl. Die Elemente wurden gewogen in Form von trockenen Salzen. Die Verss. zeigen an, daß U 8, Th 8, Ra 4, Bi 14, Pb 16, Tl 8 Isotope hat. 4 der 8 Isotope des U erscheinen als primär, während die weiteren 4 als sekundär in dem Sinne zu betrachten sind, daß die letzteren abgeleitet werden können aus den ersteren durch den Verlust eines α-Teilchens u. zwei β-Teilchen. Diese primären U zusammen mit ihren sekundären Isotopen stellen angeblich die Hauptglieder der 4 radioakt. Reihen dar. Das häufigste U-Isotop ist U 238, welches in erster Ordnung Th 234 erzeugt. Dieses wiederum erzeugt in zweiter Ordnung U 234 u. ebenfalls in zweiter Ordnung Th 230. Diese Serien erzeugen Pb 214, 210, 206, 202. Das nächste U-Isotop ist 239, welches als Hauptglied der Ac-Reihe betrachtet wird. Dieses erzeugt in erster Ordnung Th 235. Ebenso wie U 239 in der Häufigkeit dem U 238 nahesteht, ist U 235 dem sekundären U 234 benachbart. Diese Reihe erzeugt Pb 215, 211, 207, 203. Das nächsthäufigste U-Isotop ist 240, welches als Muttersubstanz der Th-Reihe angenommen wird. Diese Reihe erzeugt Pb 216, 212, 208, 204. U 237 ist am wenigsten häufig von allen primären U-Isotopen. Der Zerfall dieser Reihe führt zu Pb 213, 209, 205, 201. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Beziehung von U zu Pb komplexer ist als ursprünglich angenommen wurde. U 238 ist bei weitem das häufigste der U-Isotopen u. ist deshalb am meisten untersucht worden. In bezug auf Pb hat die magneto-opt. Methode 8 Isotopen mit Massen schwerer als 208 u. 5 mit Massen leichter als 206 aufgezeigt. Es ist ferner festgestellt worden, daß alle untersuchten Pb, gewöhnliches wie radioaktives, alle 16 Isotopen besitzen. Die Tatsache, daß gewöhnliches wie radioakt. Pb dieselbe Anzahl von Isotopen mit gleichen Massen besitzt, spricht dafür, daß alles Pb auf der Erde desselben Ursprungs ist. Die isotop. Zus. des Pb verändert sich mit dem Alter. Die genaueste Altersbest. würde erhalten werden durch Beschränkung der Berechnung auf die U 238 u. Pb 206 Isotopen. (Physic. Rev. [2] **43**. 51—59. 1/1. 1933. Geophysikal. Laboratorium, Carnegie Institut von Washington.) G. Schmidt.

Roy Goslin und **Fred Allison**, *Die Isotopen des Urans, Thoriums und Thalliums.* Mittels der magneto-opt. Methode ist die isotop. Zus. von U, Th u. Tl bestimmt worden. Für jedes der 3 Elemente sind 8 Isotope gefunden worden. Jedes Element wurde in wenigstens 3 Verbb., wie z. B. UCl_4, UCl_6, $U(SO_4)_2$, $U_3(PO_4)_4$, $ThCl_4$, $Th(SO_4)_2$, $Th_3(PO_4)_4$, untersucht. In den beigegebenen Tabellen werden die wahrscheinlichen Massen sowie die Häufigkeit der Isotopen angeführt. Die Tl-Messungen wurden mit den Verbb. TlCl, Tl_2SO_4 u. Tl_3PO_4 durchgeführt. (Physic. Rev. [2] **43**. 49—50. 1/1. 1933. Alabama, Polytechnisches Inst.) G. Schmidt.

Edna R. Bishop und **C. B. Dollins**, *Die Isotopen des Radiums.* Die Unters. der Ra-Isotope erfolgte mit einer Ra-Lsg., aus welcher eine Lsg., die 1 Teil Ra in 10^{11} Teilen W. enthielt, hergestellt wurde. Die gewünschten Verbb. werden durch Hinzufügung von Spuren von HCl, Na_2SO_4 u. $NaNH_4PO_4$ erhalten. Die Lsg. wurde dann geprüft mit der magneto-opt. Methode. Für jede der untersuchten Ra-Verbb. wurden 4 Minima gefunden. Die Häufigkeit der Isotopen wurde durch Rotation des analysierenden Nicols bestimmt. Das häufigste Isotop muß dem gewöhnlichen Ra mit der M. 226 entsprechen. Die anderen Isotopen haben höhere At.-Geww. Während das chem. bestimmte At.-Gew. 225,97 ist, liegt das sich aus dieser Isotopenmessung ergebende über 226. Die wahrscheinlichen At.-Geww. der Ra-Isotopen liegen bei 226, 228, 230, 232. (Physic. Rev. [2] **43**. 48. 1/1. 1933. Alabama, Polytechn. Institut.) G. Schmidt.

Fred Allison und **Edna R. Bishop**, *Die Isotopen des Wismut.* Drei verschiedene Bi-Verbb. ($BiCl_3$, $Bi_2(SO_4)_3$, $Bi_2(PO_4H)_3$ sind mit der magneto-opt. Methode untersucht worden u. zeigen 14 Minima für jede Verb., wodurch angezeigt wird, daß Bi 14 Isotope besitzt. Die wahrscheinlichen At.-Geww. der Bi-Isotope sowie ihre Häufigkeit werden tabellar. angeführt. Die At.-Geww. liegen zwischen 205 u. 219, während die Häufigkeiten sich über einen Bereich von 1—14 erstrecken. (Physic. Rev. [2] **43**. 47. 1/1. 1933. Alabama, Polytechn. Institut.) G. Schmidt.

L. Tuwim, *Allgemeine mathematische Theorie des vertikalen Zählrohreffektes der Höhenstrahlung.* (Vgl. C. **1932**. I. 3151.) Vf. gibt einen Auszug der mathemat. Theorie des vertikalen Zählrohreffektes. Die natürlichen Grenzen u. die Ausdehnung der Theorie werden durch Einführung einer neuen Konstanten, des Ionisationskoeff., aufgezeigt. Der Einfluß des Druckes u. der Beschaffenheit des Gases im Zählrohr auf den vertikalen Zählrohreffekt wird festgestellt. Weiter werden die Absorptionsgesetze der Höhenstrahlung für Messungen mit einem Zählrohr bei geringem Druck sowie bei großem Druck aufgestellt. I. Der vertikale Zählrohreffekt verschwindet für geringe Gasdrucke.

II. Das Absorptionsgesetz der Höhenstrahlung für kleine Gasdrucke im Zählrohr ist das gleiche wie für eine Ionisationskammer, wie auch immer die geometr. Dimensionen des Zählrohrs sind. III. Die Anzahl der Ausschläge, die durch die Höhenstrahlung bedingt sind, in einem Zählrohr mit geringem Gasdruck steigt proportional dem Druck u. dem Vol. des Zählrohrs. IV. Das Verhältnis der Anzahl der Ausschläge der Höhenstrahlung in einem Zählrohr bei geringem Druck zu der Anzahl der Ionenpaare in einer Ionisationskammer ist gleich der mittleren Anzahl der Ionenpaare, die von einem Höhenstrahl bei jedem Zusammenstoß mit den Gasmolekülen erzeugt worden sind. Hierbei ist die Anzahl auf die Zeit-, Druck- u. Vol.-Einheit bezogen. Die Gesetze für große Drucke werden diskutiert. Beim Vergleich der Messungen mit dem Zählrohr bei kleinen u. großen Drucken in ihrer Wrkg. auf die Höhenstrahlung wird der Vf. zu folgender Annahme geführt: mit einer Ionisationskammer wird immer die absorbierte Energie der Höhenstrahlung gemessen; mit einem Zählrohr bei großem Druck wird die durchgehende Energie gemessen, mit einem Zählrohr bei kleinem Druck die absorbierte Energie. Der wesentliche Unterschied zwischen den Ionisationskammern u. den Zählrohren verschwindet also für kleine Gasdrucke im Zählrohr. (J. Physique Radium [7] **3**. 614—28. Dez. 1932. Paris.) G. Schmidt.

Thomas H. Johnson, *Eine Berechnung über die Natur der sekundären Korpuskularhöhenstrahlung.* Durch die Verss. von Schindler (C. **1932**. I. 346) über die Ionisation in einer dünnwandigen Kammer hinter Filtern von verschiedenen Substanzen ist gezeigt worden, daß die Wrkg. eines Filters nicht gänzlich von der Anzahl der äußeren Elektronen pro qcm abhängt, sondern daß Kerneigg. berücksichtigt werden müssen. Die so erhaltenen Übergangskurven stellen die Ionisation als eine Funktion der Entfernung in der Substanz M_2 von dem Zwischenraum zwischen den Substanzen M_1 u. M_2 dar. Die Sekundärstrahlen pro qcm pro Sek. im Gleichgewicht mit den Primärstrahlen in M_1 sind in M_1 erzeugt worden u. werden in M_2 mit einem Koeff. μ_{12} absorbiert. M_2 erzeugt u. absorbiert seine eigenen Sekundärstrahlen mit einem entsprechenden Absorptionskoeff. μ_{22}. Für die Absorptionskoeff. werden folgende Werte gefunden: $\mu_{12} = 0.495$ pro cm Pb, $\mu_{22} = 0{,}98$ pro cm Pb. Unter der Annahme, daß 36 Ionenpaare im Mittel pro cm Weg von beiden Sekundärtypen gebildet werden, wird für die Anzahl der Sekundärstrahlen pro qcm pro Sek. u. pro Winkeleinheit 0,018 bzw. 0,012 gefunden. Aus vergleichenden Betrachtungen der Ergebnisse anderer Autoren kann geschlossen werden, daß die Anzahl der Primärstrahlen geringer ist als die Anzahl der Sekundärstrahlen pro qcm u. Sek. u. zwar wahrscheinlich um einen Faktor von $^1/_2$. Der Absorptionskoeff. von 0,495 entspricht einer Elektronenreichweite von 10^7 bis 10^8 V. Energie. Diese Ergebnisse liefern ebenfalls eine Erklärung für das Versagen der Mott-Smith u. Rossischen Verss., die Strahlen magnet. abzulenken, da die Absorptionen im Eisenmagneten es verhindern würden, daß die Sekundärstrahlen beide Zähler passieren. Der Absorptionskoeff. in dicken Filtern stimmt mit dem der Primärstrahlung überein. (Physic. Rev. [2] **40**. 468—69. 1932. Swarthmore, Pennsylvania, Franklin Institut.) G. Schmidt.

Adam St. Skąpski, *Spektrum der Höhenstrahlung.* Die Arbeit enthält numer. Korrekturen für bereits erschienene Angaben (C. **1932**. II. 2791) über die beobachteten Linien im Spektrum der Höhenstrahlung. (Nature, London **130**. 893. 10/12. 1932. Krakau, Inst. f. physikal. Chem.) G. Schmidt.

W. Kossel, *Über den Betrieb von Vakuumentladungen.* (Nach Versuchen gemeinsam mit **A. Eckardt**.) Die Darst. harter Vakuumentladungen begegnet 2 Schwierigkeiten: Die hohen Spannungen bedingen große Dimensionen des Außenapp., u. die Möglichkeit der Feldverzerrung zwischen den Elektroden bringt das Auftreten von äußeren u. inneren Gleitfunken an der Rohrwand u. die Gefahr von Durchschlägen. Man erreicht Vorteile in beiden Richtungen, wenn man die Hochspannung erst da erzeugt, wo man sie brauchen will, im Vakuum. — Da es z. B. für die Erzeugung von *Röntgenstrahlen* nur darauf ankommt, den kleinen Metallkörper einer Antikathode auf Hochspannung zu bringen, reicht hier die Aufladung einer Kapazität von wenigen cm aus. Hier empfiehlt sich daher ein abgestimmter Transformator kleiner Sekundärkapazität: der mit einer W-Antikathode versehene, gerundete Metallkopf einer Tesla-Sekundärspule ist der einzige Metallteil, der inmitten des Vakuumrohres auf Hochspannung gebracht wird. Die Spule steht frei in geerdeter Umgebung. Dem Spulenkopf gegenüber befindet sich eine Glühkathode. — Es wurden Verss. mit einem Verhältnis der Primär- zur Sekundärkapazität von etwa 250 : 1 u. mit einer Spannung von 24 kV am Rohr ausgeführt. Die Strahlung zeigte hinter einem Filter von 2 mm

Cu eine Halbwertsdicke von mehr als 2 mm Cu, das entspricht einer Scheitelspannung von reichlich 200 kV. — Die Anordnung für die Erzeugung dieser harten Strahlung findet auf einem n. Laboratoriumstisch Platz u. wird über einen Öltransformator für 30 kV aus dem Wechselstromnetz betrieben. — Auf Grund der bisherigen Erfahrungen darf angenommen werden, daß sich auf diesem Wege mit Laboratoriumsmitteln noch höhere Härten erreichen lassen. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1932.** 1—3. Kiel, Inst. f. theoret. Phys.) Skaliks.

Lauriston S. Taylor, G. Singer und **C. F. Stoneburner,** *Die effektive angelegte Spannung als Charakteristikum der von einer Röntgenröhre emittierten Strahlung.* Die C. **1933.** I. 898 referierte Arbeit ist mit denselben Apparaten, aber unter verbesserten Vers.-Bedingungen fortgesetzt worden. Das Ergebnis der Unters., das insbesondere für die Strahlentherapie wichtig ist, besagt, daß jede (vermutlich auch von anderen als den untersuchten Anlagen erzeugte) Strahlung einfach charakterisiert werden kann als angeregt durch ein bestimmtes konstantes Potential. (Bur. Standards J. Res. **9.** 561—69. Okt. 1932. Washington.) Skaliks.

H. J. Groenewold, *Bemerkung zur Theorie der Röntgenabsorption in molekularen Gasen.* In der Theorie von Kronig (C. **1932.** II. 18) war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die beiden Atome des Mol. verschieden seien. Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß Gleichheit der Kerne keine besonderen Effekte bedingt. (Z. Physik **76.** 766—67. 12/7. 1932. Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijks-Univ.) Skaliks.

H. Petersen, *Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird der Verlauf der Röntgenabsorption molekularer Gase an der kurzwelligen Seite der Hauptkanten näher untersucht, wie er aus der allgemeinen Theorie von Kronig (C. **1932.** II. 18) folgt. Der Verlauf weist Maxima u. Minima auf, wie sie in der Tat als Feinstruktur der Absorptionsbanden bei molekularen Gasen gefunden wurden. Im Zusammenhang mit dem bis jetzt bekannten, ziemlich spärlichen Beobachtungsmaterial wird auf die Möglichkeit näher eingegangen, aus der Lage der Maxima u. Minima die Kernabstände im Mol. zu bestimmen. (Z. Physik **76.** 768—76. 12/7. 1932. Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijks-Univ.) Skaliks.

Max Morand und **A. Hautot,** *Über die Feinstruktur der K α-Strahlung des Kohlenstoffes.* Die K α-Linie des C wurde bis zur 5. Ordnung mit einem Gitterspektrographen u. bei streifender Inzidenz photographiert. Sie besteht aus mindestens 2 Komponenten, die etwa 0,6 Å voneinander entfernt sind. Die langwellige Komponente ist intensiver. Breite in allen Ordnungen ungefähr 1 Å. — Vom theoret. Standpunkt ist die Feinstruktur verständlich, die kurzwellige Komponente rührt vom ionisierten Atom her. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195.** 1070—71. 5/12. 1932.) Skaliks.

Frant. Cabicar, *Die Chemie der Krystalle und ihre Arbeitsrichtungen.* Überblick über die neueren Theorien des Krystallaufbaues. (Chem. Listy Vědu Průmysl **26.** 621—24. 15/12. 1932.) R. K. Müller.

C. Putilov, *Zur Frage nach dem Gesetz der Wechselwirkung der Ionen.* Für die Konstante B im Abstoßungsglied B/r^9 der Formel von Mie-Born für die Wechselwirkungsenergie der Ionen im Krystall wird der Ausdruck $B = (Z-\eta)(Z'+\eta')Q$ angegeben, in dem Z, Z' die Ordnungszahl des Anions u. des Kations, η, η' die entsprechenden Wertigkeiten bedeuten u. Q für alle Ionenpaare, deren Kation u. Anion je einer Gruppe mit verwandter Elektronenstruktur angehören, eine Konstante ist. Ist der Gleichgewichtsabstand R eines Krystalles bekannt, so kann man nach der Formel für alle anderen Krystalle derselben Gruppe R berechnen. Ein Vergleich der auf diese Weise berechneten mit gemessenen Werten wird durchgeführt u. als Bestätigung der Beziehung betrachtet. (Z. Physik **76.** 814—25. 12/7. 1932. Moskau, Inst. f. angewandte Mineralogie.) Boris Rosen.

G. W. Brindley, *Die Beziehung der Atomgrößen zu den interatomaren Abständen in homöopolaren Krystallen.* Die Liste der nach Slater (C. **1930.** II. 1824) berechneten Atom- u. Ionenradien wird erweitert u. mit den Atomabständen in Krystallen mit tetraedr. Atomanordnung verglichen. Als versuchsweise Deutung wird folgende vorgeschlagen: Wenn innerhalb der beobachteten tetraedr. Anordnungen die von Slater (C. **1931.** I. 3207) u. Pauling diskutierten homöopolaren Bindungen herrschen, u. wenn die beiden Elektronen, die eine homöopolare Bindung bilden, gleichzeitig beiden Atomen angehören, dann existiert in Krystallen wie AlN, ZnS u. AgJ außer dem homöopolaren Bindungstyp noch eine zusätzliche elektrostat. Anziehung zwischen Al^- u. N^+ zwischen Zn^{-2} u. S^{+2} etc. Hieraus folgt, daß beim Fortschreiten von der SiC-Gruppe zu den AlN-, ZnS- u. AgJ-Gruppen die beobachteten interatomaren Abstände im Ver-

gleich mit den Summen der SLATERschen Atomradien zunehmend kleiner werden; dies ist tatsächlich der Fall. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **84**. 169—72. Dez. 1932. Leeds, Univ., Phys. Lab.) SKALIKS.

E. Zintl und **S. Neumayr**, *Gitterstruktur des Indiums.* VII. Mitt. *über Metalle und Legierungen.* (V. vgl. C. **1932**. II. 496.) Schichtlinien- u. Goniometeraufnahmen nach WEISZENBERG bestätigten die von HULL u. DAVEY (1921) abgeleitete, flächenzentriert hexagonale Struktur. Die genauere Vermessung der Interferenzen von gereinigtem In im Gemisch mit NaCl als Vergleichssubstanz ergab $a = 4{,}583 \pm 0{,}002$; $c = 4{,}936 \pm 0{,}002$ Å. Hieraus folgt mit In = 114,8 die D. 7,308. (Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **39**. 81—84. Febr. 1933. Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ.) SKA.

E. Zintl und **S. Neumayr**, *Krystallstruktur des β-Lanthans.* VIII. Mitt. *über Metalle und Legierungen.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Atomradien der seltenen Erdmetalle sind im Hinblick auf die Lanthanidenkontraktion u. die Gruppeneinteilung der Erden von Interesse. — Vff. machten den Vers., kleine Mengen von wasserfreien Erdchloriden im Vakuum mit Na- oder K-Dampf zu reduzieren u. das gebildete *Erdmetall* (α-La, α-Ce, β-Ce, α-Pr, α-Nd, α-Er, Y) röntgenograph. zu untersuchen, ohne es vorher vom beigemischten Alkalichlorid zu trennen. Die Verss. führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, doch sind einige Erfahrungen mitgeteilt. Es zeigte sich, daß etwas Alkalimetall von den Erdmetallen unter Gitterweitung aufgenommen wird. — Für röntgenograph. Unterss. muß das Erdmetall ferner frei von Wasserstoff sein. Vff. stellten fest, daß hexagonales α-Ce bei Zimmertemp. nicht merklich, kub. β-Ce dagegen ziemlich rasch mit H_2 reagiert, der ebenfalls Gitterweitung hervorruft. — Es wurde schließlich ein durch Schmelzelektrolyse des Chlorids gewonnenes, 99,6%ig. α-La, das frei von anderen seltenen Erden war, durch Tempern bei 350° in *β-La* übergeführt. Diese β-Modifikation wurde unter Beimischung von NaCl als Eichsubstanz nach der Pulvermethode untersucht. Kub. flächenzentriertes Gitter; $a = 5{,}296 \pm 0{,}002$ Å. Berechnete D. 6,17. Atomradius in Zwölferkoordination $r_{La}[12] = 1{,}872$ Å. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 84—86. Febr. 1933.) SKALIKS.

E. Zintl und **S. Neumayr**, *Über Legierungsphasen vom Typus $NaPb_3$.* IX. Mitt. *über Metalle und Legierungen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Folgende Verbb. wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt u. nach der Pulver- u. Drehkrystallmethode röntgenograph. untersucht: *$CaPb_3$*, kub., $a = 4{,}891$ Å; *$SrPb_3$*, tetragonal, $a = 4{,}955$, $c = 5{,}025$ Å; *$CePb_3$*, kub., $a = 4{,}864$ Å; *$CaTl_3$*, kub., $a = 4{,}794$ Å; *$CaSn_3$*, kub., $a = 4{,}732$ Å; *$CeSn_3$*, kub., $a = 4{,}711$ Å. Die Verbb. sind strukturell analog der früher (C. **1931**. I. 3432) untersuchten Phase $NaPb_3$. Ca, Sr oder Ce in 000; Pb, Sn oder Tl in $^1/_2\ ^1/_2\ 0$, $^1/_2\ 0\ ^1/_2$ u. $0\ ^1/_2\ ^1/_2$. Nur bei $CeSn_3$ kann röntgenograph. nicht entschieden werden, ob die Atome geordnet oder statist. auf die Punkte des flächenzentriert kub. Gitters verteilt sind, weil Ce u. Sn sich im Streuvermögen zu wenig unterscheiden. — In allen Fällen ist die für Legierungen unedler Metalle charakterist. starke Verminderung der Atomabstände zu beobachten. Bei $SrPb_3$ ist sie besonders groß u. damit wird in Zusammenhang gebracht, daß $SrPb_3$ ein schwach tetragonal deformiertes Gitter hat. — Eine Überschreitung der Additivität der Gitterkonstanten in Mischkrystallen, wie sie von anderen Autoren bei Cu-Ag u. Cu-Au festgestellt wurde, ist möglicherweise als Folge einer teilweisen Einlagerung der kleineren Atomsorte in die Gitterlücken zu erklären. — Die Regel von HUME-ROTHERY, WESTGREN u. PHRAGMEN, wonach strukturelle Analogie an gleiches Verhältnis von Valenzelektronen u. Atomen gebunden ist, versagt bei den hier untersuchten Phasen AB_3. Die Radienhypothese fordert, daß $r_B \leqq r_A \leqq 2{,}4\, r_B$; damit stimmt die Erfahrung überein. Mit dieser geometr. Bedingung läßt sich andererseits voraussehen, daß z. B. im System Li-Pb keine analoge Verb. $LiPb_3$ mit geordneter Atomverteilung existiert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 86—97. Febr. 1933.) SKALIKS.

Harald Perlitz, *Bemerkungen zu den Regeln über Valenzelektronenkonzentrationen in binären intermetallischen Legierungen.* Die Arbeiten von WESTGREN u. von HUME-ROTHERY haben zu der Auffassung geführt, daß insgesamt 3 bestimmte Gittertypen in vielen Legierungsreihen gerade bei solchen Konzz. auftreten, wo das Verhältnis der Valenzelektronenzahl zur Atomzahl, die „Valenzelektronenkonz.", einen für den jeweiligen Gittertyp charakterist. Wert annimmt oder demselben wenigstens sehr nahe kommt. Als grundlegende Werte der Valenzelektronenkonz. ergaben sich dabei: 1. 3 : 2 für das kub.-raumzentrierte oder β-Mn-artige Gitter („β-Gitter"), 2. 21 : 13 für das γ-messingartige Gitter („γ-Gitter"), 3. 7 : 4 für das Gitter hexagonal dichtester Packung

(„ε-Gitter"). — Aus diesen Regeln ergibt sich als formale Folgerung, daß die β-, γ- u. ε-Gitter als intermediäre Verbb. nur in solchen binären intermetall. Legierungen zu erwarten sind, deren eine reine Komponente höchstens ein, u. deren andere reine Komponente mindestens zwei Valenzelektronen metall. Bindung zum Gitteraufbau beiträgt. — Aus dem tatsächlichen Auftreten u. Ausbleiben von β-, γ- u. ε-Gittern in binären intermetall. Legierungen wird ferner gefolgert, daß diese Gitter als intermediäre Verbb. in solchen binären intermetall. Legierungen zu erwarten sind, deren eine reine Komponente ein Übergangsmetall mit Elektronendefekt oder Cu oder Ag oder Au ist u. deren andere reine Komponente ein Metall der B-Unterperioden oder Be oder Mg ist. — Wenn man annimmt, daß den intermediären Phasen mit β-, γ- u. ε-Gittern stöchiometr. Formeln zuzuschreiben sind, die den jeweiligen Linien konstanter Valenzelektronenkonzz. entsprechen, u. dem Ag ein einziges Valenzelektron metall. Bindung zugeordnet wird, berechnet sich die Zahl der Valenzelektronen metall. Bindung als Null für die einen Elektronendefekt aufweisenden Atome von Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt u. gleich der Salzvalenz (= Elektronenzahl in der äußersten Schale) für Cu, Ag, Au, Be, Mg, Zn, Cd, Al, Si, Ge, Sn u. Sb, von der Salzvalenz jedoch verschieden für Hg u. In. (Acta Comment. Univ. Tartuensis (Dorpatensis) Ser. A. **24**. Nr. 3. 14 Seiten. 1932. Dorpat, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

J. O. Linde, *Die Gitterkonstanten der CuPd-Mischkrystalle.* Messungen nach der SEEMANN-BOHLIN-Methode; Genauigkeit 0,05%. Es werden neue Resultate an einphasig erhaltenen Legierungen mitgeteilt, u. zwar sowohl aus den lückenlosen Mischkrystallgebieten mit statist. ungeordneter Atomverteilung als aus den Konz.-Gebieten 10—25 u. 38—50 Atomprozent Pd mit geordneter Atomverteilung (Phasen Cu_3Pd u. CuPd). Auf Fragen des Zustandsdiagramms wird nicht eingegangen. — Gitterkonstante des *Cu* 3,608 Å, des *Pd* 3,884 Å. Konstanten des kub. flächenzentrierten Cu_3Pd-Gitters (gleicher Gittertyp wie Mischkrystalle) 3,648—3,673 Å, des kub.-körperzentrierten *CuPd* 2,954—2,971 Å. Beim Übergang der Mischkrystalle in die körperzentrierte Phase findet eine beträchtliche Kontraktion (etwa 0,5%) statt; beim Übergang in die Cu_3Pd-Phase bleiben die Gitterdimensionen unverändert. — Die Kontraktionserscheinungen u. ferner die Abweichungen der Werte der Gitterkonstanten vom Additivitätsgesetz gegen größere Werte sind genau analog u. von derselben Größenordnung wie bei den Cu-Au-Legierungen. (Ann. Physik [5] **15**. 249—51. 5/11. 1932. Stockholm, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

G. V. Helwig, *Die Struktur von Kaliumdithionat $K_2S_2O_6$, und die Messung der integrierten Reflexion eines kleinen Krystalls.* (Vgl. VARNES u. HELWIG, C. **1932**. I. 346.) Die röntgenograph. Struktur des $K_2S_2O_6$ wird neu bestimmt, ausführlich diskutiert u. mit der von HUGGINS u. FRANK (C. **1932**. I. 1625) verglichen. Einige Unstimmigkeiten der letzteren Best. werden mit den experimentellen Befunden in Einklang gebracht. — Im zweiten Teil wird eine neue Methode zur quantitativen Best. der röntgenograph. Struktur von kleinen Krystallen angegeben. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **83**. 485—92. Nov. 1932. Manchester, Victoria Univ., Physical. Lab.) KLEVER.

F. M. Jaeger und **J. E. Zanstra**, *Die Struktur der Alkaliosmiamate.* Zusammenfassende, ausführliche Mitt. über die C. **1932**. II. 3360 u. **1933**. I. 563 referierten Arbeiten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13). 1013—53. 15/11. 1932,) SKALIKS.

Rich. Reinicke, *Der tetraedrische Wirkungsbereich der Atome.* II. Die *Natur der Nebenvalenzen.* (I. vgl. C. **1932**. II. 14.) In Teil I (l. c., vgl. auch C. **1932**. II. 2788) wurden als (für Verb.- bzw. Gitterbldg.) funktionstüchtige Stellen des tetraedr. Wirkungsbereiches der Atome aller Elemente die Ecken u. die Flächenmitten der Tetraeder unterschieden. Daraus ergab sich modellmäßig eine Unterscheidung von Metallen u. Nichtmetallen u. ihrer Wertigkeit (1—4) gegen H. Im Gegensatz zu NIGGLI ist Vf. der Ansicht, daß die Valenzkräfte für die Bldg. der Gitter die bestimmenden sind u. daß die Anziehungskräfte zwischen den Massen nur eine sek. Rolle spielen. Bei der Verb.-Bldg. fallen die Valenzpunkte („funktionstüchtigen Stellen") nicht einfach zusammen, wie es ursprünglich VAN'T HOFF annahm, sondern ordnen sich so an, daß höchstmögliche Symmetrie entsteht. — Im II. Teil der Arbeit wird die Brauchbarkeit der entwickelten Prinzipien für die Deutung von Gitteraufbau u. Gitterkräften gezeigt. Das Gitter des *BN* wird aus Tetraedern konstruiert. Es zeigt sich dabei, daß die hypothet. „Kohäsionskräfte" zwischen den einzelnen Sechsringebenen als Nebenvalenzkräfte gedeutet werden können, die nach der vierten, zunächst als „funktionsuntüchtig" betrachteten Ecke bzw. nach der entgegengesetzten Flächenmitte

gehen. Jedem N- resp. B-Atom werden schließlich, neben den 3 Hauptvalenzen, 5 Nebenvalenzen zugeordnet. — In analoger Weise werden ausführlich besprochen: das *Graphit*gitter, der *Diamant-*, *Zinkblende-* u. *Wurtzit*typ. Es wird dabei auf verschiedene Fragen eingegangen, u. a. die der Koordination; vgl. hierüber das Original. Beim Wurtzittyp liefert die Methode des Vfs. einige bisher übersehene Beziehungen zum BN-, Graphit- u. Zinkblendegitter. (Ann. Guébhard-Séverine 7. 174—202. 1931. München-Planegg. Sep.) Skaliks.

Richard Reinicke, *Die Carbonat- bzw. Nitratgruppe des G 1- und G 2-Typs in Tetraederdarstellung.* (Vgl. vorst. Ref.) Unter Zugrundelegung von tetraedr. Atomwirkungsbereichen wird das CO_3- bzw. NO_3-Radikal raumgeometr. veranschaulicht. In Übereinstimmung mit den aus Symmetriegründen bisher gemachten Annahmen ergibt sich, daß die 3 O-Atome die Ecken eines gleichzeitigen Dreieckes besetzen, in dessen Schwerpunkt sich das Atom des eigentlichen Säurebildners befindet. Die räumlichen Zuordnungsmöglichkeiten führen automat. zu den beiden um 60° gegeneinander gedrehten Konfigurationen der Elementarzelle. Die Koordinationszahl 3 ist ebenso wie die im Graphitgitter verwirklichte 6 mit ein Spezialfall der allgemeinen, kubooktaedr. zu deutenden Koordinationszahl 12. Dadurch werden genet. Beziehungen zwischen dem Calcit- u. dem Perowskittyp hergestellt. Es taucht die Möglichkeit auf, auch die di- u. trimorphen Erscheinungsformen ursächlich zu erfassen. Die Eigenform des Säureradikals dürfte der vorzugsweise raumgestaltende Faktor auch von Carbonaten u. Nitraten sein. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **84**. 159—66. Dez. 1932. München-Planegg.) Skaliks.

Henri Brasseur, *Über die optischen Eigenschaften von Carbonaten.* Auf Grund der Vorstellungen von W. L. Bragg (C. **1924**. I. 2858) u. A. Wooster (C. **1932**. I. 345) über die Beziehungen zwischen der Doppelbrechung u. der Krystallstruktur wird durch Best. der Doppelbrechung für die Wellenlänge $\lambda = 5893$ Å nachgewiesen, daß bei den Carbonaten NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, $BaCa(CO_3)_2$, Li_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $(MgOH)_2CO_3 \cdot 3H_2O$, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$, $(La,Dy,Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ u. $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ die CO_3-Gruppen parallel zueinander angeordnet sind, während sie beim $(MgOH)_2 \cdot Mg_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ u. beim $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ nicht parallel sind. Die Anordnung der CO_3-Gruppen beim $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ konnte nicht eindeutig bestimmt werden. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **83**. 493—95. Nov. 1932. Lüttich.) Klever.

H. A. Stuart und **H. Volkmann**, *Über den Zusammenhang zwischen der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit und der geometrischen Struktur eines Moleküls.* (Vgl. C. **1932**. II. 842.) Es sollte in der vorliegenden Arbeit an der Erfahrung systemat. geprüft werden, ob die Silbersteinsche Theorie, welche die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines aus mehreren Atomen bestehenden Mol. auf die Wechselwrkg. der in den einzelnen Atomen induzierten Momente zurückführt, den Zusammenhang der Struktur eines Mol. mit der Anisotropie der Polarisierbarkeit genähert richtig wiedergibt. — Die Kerr-Konstante der Dämpfe von *Bzl.*, *Toluol*, *Chlorbenzol*, *Nitrobenzol*, *Pyridin* u. von den 3 *Xylolen* wurde gemessen u. daraus die Anisotropie der opt. Polarisierbarkeit (das opt. Polarisationsellipsoid) berechnet. Die Glasapparatur ist weiter verbessert worden, so daß Dämpfe bis zu Tempp. von 235° untersucht werden können. Für den Begriff des „opt. Polarisationsellipsoids" wird eine präzise Definition gegeben, u. die Formeln für die Berechnung werden zusammengestellt. In allen Einzelfällen ergeben sich aus den Messungsergebnissen dieselben Polarisierbarkeiten wie nach der Silbersteinschen Theorie. Diese darf daher auch in schwierigeren Fällen als empir. gut gesicherte Arbeitshypothese für die Best. von Molekülstrukturen benutzt werden. Ferner wird gezeigt, daß es in geeigneten Fällen möglich ist, das Polarisationsellipsoid eines Mol. (durch Tensoraddition) vorauszuberechnen. (Z. Physik **80**. 107—24. 6/1. 1933. Königsberg i. Pr., II. Physikal. Inst. d. Univ.) Skaliks.

P. Debye, *Zerstreuung von Licht durch Schallwellen.* In den vorhergehenden Arbeiten (vgl. C. **1933**. I. 182) wurde gezeigt, daß beim Durchgang von Licht durch eine Fl., in der sich hochfrequente Schallwellen fortpflanzen, Interferenzerscheinungen auftreten, die vollkommen denen analog sind, die man an einem gewöhnlichen Strichgitter beobachtet. Es wurde aber schon darauf hingewiesen, daß eine befriedigende Theorie der Erscheinung nur dann erreicht wird, wenn man den Effekt als Volumeffekt auffaßt. Selbst so aber werden noch nicht alle Einzelheiten wiedergegeben, wenigstens solange man die Störung der Lichtwellen durch die Schallwellen als kleine

Größe erster Ordnung behandelt. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate zusammengestellt, welche die Theorie bei Beschränkung auf eine Näherung erster Ordnung liefert. Es stellt sich heraus, daß schon Schallwellen von relativ kleinen Amplituden sehr starke Rückwrkgg. auf die Lichtfortpflanzung bedingen (große Lichtstärke der Interferenzen!). Eine vollständige Theorie kann sich daher nicht mit der Berechnung von Störungen erster Ordnung begnügen, sondern muß zu besseren Näherungen fortschreiten. Die Resultate dieser Näherungen werden nur angedeutet, nicht vollständig berechnet. (Physik. Z. **33**. 849—56. 15/11. 1932. Berkeley [Calif.].) Skaliks.

C. Putilov, *Über ein Paradoxon betreffend das Gleichgewicht der Strahlungsenergie.* Die als Paradoxon bezeichnete Tatsache, daß einerseits die Temp. beim Gleichgewicht im Schwerefeld überall konstant ist, daß aber andererseits wegen der Äquivalenz von Masse u. Energie die D. der Strahlungsenergie von der Lage abhängt, wird dadurch gedeutet, daß die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes auf verschiedenen Niveaus des Gravitationsfeldes verschiedene Werte hat. Dies wird benutzt zur Ableitung der Beziehung zwischen dem Gravitationsfeld u. dem Brechungsindex im Vakuum. (Z. Physik **76**. 826—28. 12/7. 1932. Moskau, Inst. f. angewandte Mineralogie.) Boris Rosen.

T. N. Panay, *Gesamtstrahler (schwarzer Körper) aus elektrisch geheiztem Kohlenstoff.* Der schwarze Körper besteht aus einem Hohlzylinder von C; die Einrichtung zur Heizung mit 5 Kilowatt wird beschrieben. Aufnahmen des Spektrums bei 2200° u. bei 1600° sind wiedergegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1256—58. 19/12. 1932.) Lorenz.

Kurt Scholz, *Zur quantenmechanischen Berechnung von Intensitäten ultraroter Banden.* Es wird für die Intensität von Rotationsschwingungsbanden oder der reinen Rotationsbanden eines 2-atomigen Moleküls eine Formel angegeben, die unter Benutzung des Potentialansatzes von Morse u. unter der vereinfachenden Annahme, daß Rotation u. Schwingung nicht miteinander gekoppelt sind, gewonnen wurde. Die Formel wird zur Berechnung der Intensität der Schwingungsübergänge im Normalzustand des CO angewandt. (Z. Physik **78**. 751—70. 28/10. 1932. Breslau.) Bo. Rosen.

Rupert Wildt, *Absorptionsspektren und Atmosphären der großen Planeten.* (Vgl. C. **1933**. I. 735.) Die Spektren der Planeten Jupiter, Saturn, Uranus u. Neptun zeigen zahlreiche Absorptionsbanden, die sich gegen das rote Ende des sichtbaren Spektrums häufen u. deren Träger bisher nicht identifiziert werden konnten. Vf. hat ferner 3 neue ultrarote Banden J_I, J_{II}, J_{III} im Jupiterspektrum aufgefunden, die wesentlich intensiver sind als die im sichtbaren Bereich gelegenen. Dies spricht dafür, daß die planetar. Banden als Ausläufer ultraroter Rotationsschwingungsspektren zu deuten sind. — Es werden nun systemat. die Möglichkeiten einer Identifizierung der planetar. Banden untersucht. Hierzu werden die bisher bekannten planetar. Banden u. ferner die an einfachen Moll. photographierten Rotationsschwingungsbanden zusammengestellt. Als Träger der planetar. Banden kommen wegen der tiefen Tempp. der Planeten schwer flüchtige Substanzen nicht in Frage. Da die elementaren Gase „ultrarotinaktiv" sind, kommen besonders die Hydride u. Oxyde der häufigsten Elemente in Betracht. — Ozon, W.-Dampf u. Stickstoffperoxyd NO_3 scheiden aus verschiedenen Gründen aus. — Von den 4 NH_3-Banden kommen 3 im Jupiterspektrum vor; die Anwesenheit von NH_3 in der Jupiteratmosphäre darf als sichergestellt gelten. Maximale Menge schätzungsweise 0,03 g cm^{-2}. Die eine Bande λ 6470 kommt auch im Saturnspektrum vor, ist aber viel schwächer; in den Spektren der beiden äußersten Planeten fehlt sie ganz. — Die einzige bisher bekannte CH_4-Bande λ 8860 fällt in die neue Bande J_{III}. Dennison u. Ingram fassen λ 8860 als 3. Oberschwingung (n = 4) der CH_4-Bande bei 3,3 μ auf u. geben die Formel 3085 n — 66 n^2 cm^{-1} für die Oberschwingungen an. Extrapoliert man für n = 5, 6, 7, so kommt man auf $\lambda\lambda$ 7258, 6196, 5444, die mit den planetar. Banden $\lambda\lambda$ 7260, 6191, 5428 überraschend gut übereinstimmen. — Die einzige Äthylenbande liegt im absorptionsfreien Gebiet zwischen J_{II} u. J_{III}. Die drei *Acetylen*banden koinzidieren mit J_I u. J_{II}, doch stimmen die Intensitäten nicht gut. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1932**. 87—96. Göttingen, Univ.-Sternwarte.) Skaliks.

K. Wieland, *Thermooptische Dissoziation von Schwefeldioxyd.* Das ultraviolette Absorptionsspektrum von SO_2 wurde bis zu 1700 Å mit 2-m Vakuumgitter aufgenommen. Bei 450° u. 1,5 mm Druck treten bei Benutzung eines H_2-Entladungsrohres als Lichtquelle an Stelle der SO_2-Banden 2 Absorptionsbandensysteme auf: eins zwischen 2850 u. 2570 Å (bekannte S_2-Banden), das andere zwischen 1800 u. 1650 Å mit Kernschwingungsfrequenz 725 cm^{-1} im unteren Zustand. Es sind wahrscheinlich noch un-

bekannte S_2-Banden. Bei höheren Drucken oder tieferer Temp. treten die SO_2-Banden auf, die bei Zimmertemp. allein noch vorhanden sind. Da einerseits die term. Energie bei 450° zur Dissoziation des SO_2 in $^1/_2\,S_2 + O_2$ nicht ausreicht u. andererseits bei Zimmertemp. keine Andeutung der Dissoziation trotz Belichtung mit dem photochem. aktiven Licht unterhalb 1900 Å (Prädissoziationsgrenze) eintritt, so wird gefolgert, daß ein kombinierter thermo-opt. Effekt vorliegt, von der Art des von Franck, Sponer u. Teller (C. **1932**. II. 2597) beschriebenen, indem durch Temp.-Erhöhung die Breite des Prädissoziationsgebietes wesentlich ansteigt u. somit das Licht der H_2-Lampe wirksamer wird. (Nature, London **130**. 847—48. 3/12. 1932. Bristol, Univ., Wills Phys. Labor.) Boris Rosen.

A. S. Rao und **K. R. Rao**, *Das Spektrum von Br V, VII und Br IV.* Es wurden die höheren Funkenspektren von Br bei verschiedenen Anregungsbedingungen untersucht. Die Multiplettintervalle des tiefsten ^2P-Terms von Br V u. Br VII wurden zu 6090 cm^{-1} bzw. 7580 cm^{-1} ermittelt, während die Werte für $4\,p\,^3P_0 - 4\,p\,^3P_1$ bei Br V 2115 cm^{-1} u. für $4\,p\,^3P_1 - 4\,p\,^3P_2$ 4906 cm^{-1} betragen. Außerdem konnten die Hauptgruppen von Br IV identifiziert werden. Die Klassifikation weicht von der von Deb (C. **1930**. I. 3746) angegebenen ab. (Nature, London **131**. 170. 4/2. 1933. Andhra Univ., Science Coll.) Hölemann.

E. T. S. Appleyard, *Elektronenstruktur des a-X-Bandensystems von N_2.* Die in einer kondensierten Entladung in reinem N_2 emittierten Banden des a-X-Systems (vgl. Birge u. Hopfield, C. **1929**. I. 1081) wurden mit 6,5 m Gitter aufgenommen. Die Rotationsstruktur der Banden (5—13) u. (5—14) konnte untersucht werden. Das System wird als $^1\Pi_u$—$^1\Sigma_g{}^+$ gedeutet ($^1\Sigma_g{}^+$ ist der Grundzustand des N_2). Alle Banden weisen außer den von Birge u. Hopfield gemessenen (l. c.) noch eine zweite Kante im Abstand 13 cm^{-1} nach längeren Wellen hin (wahrscheinlich vom Q-Zweig herrührend) auf. Vorläufige Ausmessung liefert: $B'_5 = 1{,}5207 \pm 0{,}001$, $B''_{13} = 1{,}7625 \pm 0{,}001$, $B''_{14} = 1{,}7424 \pm 0{,}003$ cm^{-1}. Die Λ-Verdoppelung ist sehr gering. Zwei neue, einem anderen System angehörende, nach Violett abschattierte Banden bei 2033,6 u. 2112,1 Å mit alternierender Intensität werden dem N_2 oder $N_2{}^+$ zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] **41**. 254—55. 15/7. 1932. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Labor.) Bo. Rosen.

Joseph Kaplan, *Dissoziationsprodukte im Stickstoff.* Unter Berücksichtigung der beiden Prädissoziationsgrenzen bei $v = 13$ u. $v = 20$ des B-Niveaus ($2\,\Pi_g$) in N_2 (vgl. C. **1931**. II. 1818) u. der durch Prädissoziation gedeuteten Tatsache, daß der C ($^3\Pi$)-Term mit $v = 4$, der D-Term mit $v = 0$ abbricht, werden in N_2 folgende Prädissoziationsgrenzen gedeutet:

Prädissoziationsniveau	Energie (A_0 = 8,2 V.)	Dissoziationsprodukte	Dissoziationswärme
B_{13}	11,78	$^4S + {}^2D$	$\leq$ 9,4
B_{20}	12,87	$^4S + {}^2P$	„ 9,3
C_5	14,14	$^2D + {}^2D$	„ 9,4
D_1	ca. 15,05	$^2D + {}^2P$	„ 9,1

Die Energien wurden unter der Annahme berechnet, daß $v = 0$ des $^3\Sigma_M{}^+$-Zustandes (als A_0 bezeichnet) bei 8,2 Volt liegt. Da die Energie von $B_{v=13}$ 3,6 Volt höher liegt als A_0, so wird gefolgert, daß die Dissoziationsenergie $D \leqq$ als $A_0 + 3{,}6$—$2{,}37 = A_0 + 1{,}2$ Volt ist (2,37 = Energie des ^{2}D-Atoms). Die Dissoziation des A ($^3\Sigma_M{}^+$)-Terms (dessen Kernschwingung bis zu 2,1 Volt verfolgt werden kann) muß deshalb, entgegen der Annahme von Mulliken, wenigstens zu einem angeregten Atom führen. Es wird vermutet, daß die Dissoziationsprodd. ^4S- u. ^2D-Atome sind. Der zu zwei ^4S-Atomen führende Tripletterm ist somit noch unbekannt. Die von verschiedenen Vff. für D vorgeschlagenen Werte werden krit. verglichen. Als obere Grenze wird 9,3 Volt angenommen. (Physic. Rev. [2] **42**. 97—100. 1/10. 1932. Los Angeles, Univ. of California.) Boris Rosen.

Joseph Kaplan, *Luminescenz des festen Stickstoffs.* Ausführliche Arbeit zu C. **1932**. I. 3037. Das Luminescenzspektrum des festen N_2 nach Mc Lennan, Ireton u. Samson (C. **1928**. II. 1745) wird verglichen mit den N_2-Bandenspektren. Viele Luminescenzbanden können als bekannte Banden des 2. positiven Systems identifiziert werden, einige aber fallen mit solchen (berechneten) Banden dieses Systems zusammen (mit $v' = 6, 7, 9$), die im gasförmigen Zustand nicht angeregt werden können, da das System im gasförmigen N_2 wegen Prädissoziation mit $v' = 4$ abbricht. 3 Lumi-

nescenzbanden werden mit Banden des 4. positiven Systems identifiziert. Die als „N_2" bezeichneten Luminescenzbanden (8 Komponenten zwischen 5204—5240) werden als B_{17}—A_{12} u. B_{16}—A_{11}, die „N_1"-Banden (3 Komponenten bei 5556, 5619, 5654 Å) als B_{16}—A_{12}, B_{15}—A_{11}, B_{14}—A_{10}, die Bande bei 5552 als B_{16}—A_{12} des 1. positiven Systems gedeutet. Auch weitere Banden können dem 1. positiven System zugeschrieben werden. Das Aussehen der dem 1. positiven System zugeschriebenen Banden im Luminescenzspektrum (u. auch im Nordlichtspektrum, im Spektrum des Nachthimmels u. im Absorptionsspektrum der Planeten) ist zwar ein gänzlich anderes als in der Entladung oder im aktiven N_2, aber Vf. konnte zeigen, daß das Aussehen dieser Banden durch Änderung der Entladungsbedingungen weitgehend variiert werden kann (z. B. gelang die selektive Anregung der einzelnen Bandenkanten). Es wird vermutet, daß die Luminescenzbanden, die mit N_2-Banden der bekannten Systeme nicht identifiziert werden können, noch unbekannten N_2-Systemen zugehören. Die schmalen Nordlichtbanden bei 3208 u. 3432 Å werden als C_8—B_7 u. C_5—B_6 aus dem 2. positiven System gedeutet. Der Zusammenhang zwischen dem Nordlichtspektrum u. dem Luminescenzspektrum wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] **42**. 86—96. 1/10. 1932. Los Angeles, Univ. of California.) BORIS ROSEN.

B. K. Vaidya, *Das neue ultrarote Bandensystem des CO-Moleküls.* Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß das von JOHNSON u. ASUNDI untersuchte neue Bandensystem in CO (C. **1929**. II. 2641) ident. ist mit dem früher von MC LENNAN, SMITH u. PETERS (C. **1926**. I. 2296) beobachteten System. Die Banden des Systems bestehen aus 3 Bandenkanten. Sie können durch $\nu = 9325\ (9284, 9233) + (1173\ n' - 9\ n'^2) - (1726{,}5\ n'' - 14{,}4\ n''^2)$ dargestellt werden. Die Struktur scheint dafür zu sprechen, daß das Endniveau in Übereinstimmung mit MULLIKEN (C. **1933**. I. 378) ein Triplettterm ist. (Nature, London **130**. 963. 24/12. 1932. Bangalore, Indian Inst. of Phys. Departm. of general Chem.) BORIS ROSEN.

C. D. Child, *Leuchten von Natriumflammen.* (Vgl. C. **1932**. I. 17.) Krit. Bemerkungen zu der Arbeit von BONNER (C. **1932**. II. 670). Bei der Wiederholung seines Vers. konnte der Vf. feststellen, daß es wegen der Diffusion von Na unmöglich ist, eine Grenze zwischen der Na-Flamme u. der Na-freien Flamme zu definieren u. daß somit die Folgerungen, die BONNER aus seinen Verss. zieht, experimentell nicht gesichert sind. (Physic. Rev. [2] **42**. 146. 1/10. 1932. Hamilton, New York, Colgate Univ.) BORIS ROSEN.

Frank H. Spedding und **Richard S. Bear**, *Absorptionsspektrum des Samariumions in festen Körpern.* I. *Absorption in großen Einkrystallen von $SmCl_3 \cdot 6\ H_2O$.* (Vgl. FREED u. SPEDDING, C. **1930**. I. 3009; **1932**. II. 2791.) Erste Arbeit aus einer Serie von Unterss. über die Energieniveaus der Ionen in Krystallen. Das Absorptionsspektrum eines großen, besonders sauber hergestellten $SmCl_3 \cdot 6\ H_2O$-Krystalls (4 mm Schichtdicke) wurde mit einem 3 m-Gitter (Dispersion 5,5 Å/mm in 1. Ordnung) u. HILGER *E* 185 (Dispersion 2 Å/mm bis 3100) bei 15, 20, 60, 78, 112, 169, 298°, absol. untersucht. Ca. 500 Linien u. Bandenkanten zwischen 3000—5850 Å wurden mit relativer Intensität angegeben. Aufnahmen werden reproduziert. Die Liniengruppen verschieben sich mit sinkender Temp. nach Rot, der Abstand der Linien in den Gruppen wird dabei größer, in Übereinstimmung mit dem Verh. der Linien des GdIV-Ions (FREED u. SPEDDING, l. c.). Dies wird durch Kontraktion des Krystalls mit resultierender größerer Aufspaltung im stärkeren Feld gedeutet. Stärkere Beeinflussung der höheren Niveaus durch das Feld bedingt die Gesamtverschiebung der Gruppen. Die Verbreiterung aller Linien u. schmaler Banden (unaufgelöste Linienkomplexe) wird durch Schwankungen der Feldstärke infolge Temp.-Bewegung gedeutet. In bezug auf die Temp.-Abhängigkeit der Intensität werden die Linien eingeteilt in solche, deren Intensität mit sinkender Temp. steigt, u. solche mit umgekehrtem Verh. Die ersteren werden Übergängen aus dem Grundniveau zugeschrieben, die letzteren Übergängen aus höheren Niveaus (vgl. nachst. Ref.). Die Instabilität der höheren Niveaus infolge der Temp.-bedingten Schwankung der Feldstärke wird als Ursache für das Auftreten einer kontinuierlichen Absorption bei höheren Tempp. angenommen. (Physic. Rev. [2] **42**. 58—75. 1/10. 1932. Univ. of California, Chem. Labor.) BORIS ROSEN.

Frank H. Spedding und **Richard S. Bear**, *Absorptionsspektrum des Samariumions in festen Körpern.* II. *Absorption eines Konglomerats von $SmCl_3 \cdot 6\ H_2O$ und ein teilweises Energieniveauschema des in krystallinischem $SmCl_3 \cdot 6\ H_2O$ eingebauten Sm^{+++}-Ions.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das von Vff. früher beobachtete Verstärken der Absorptionslinien bei Reflexion am Konglomerat kleiner Krystalle (C. **1932**. II. 174) wird benutzt,

um in Ergänzung zu den im vorst. Ref. angegebenen auch die schwachen Linien des Sm^{+++}-Ions zu erhalten. Ca. 200 schwache Linien werden angegeben. Es wurde angenommen, daß die bei 15° absol. beobachteten Absorptionslinien vom Grundzustand ausgehen. Aus der Lage u. der Temp.-Abhängigkeit der übrigen Linien wurde versucht, ein Energieschema zu konstruieren. Danach besitzt SmIV Energieniveaus bei 145, 160, 204, 217 u. 300 cm^{-1} oberhalb des Grundniveaus. Das letzte ist möglicherweise doppelt (295 u. 315 cm^{-1}). Weitere Niveaus liegen wahrscheinlich bei 400 cm^{-1} u. höher. Die angegebenen Niveaus sind möglicherweise komplex. Andeutung einer dreifachen Aufspaltung des Grundniveaus ist vorhanden. Dies würde entsprechen dem theoret. Aufspaltungsbild des $^6H^5/_2$-Grundterms des SmIV in mittleren elektr. Feldern. (Physic. Rev. [2] **42**. 76—85. 1/10. 1932. Univ. of California, Chem. Labor.) Boris Rosen.

S. Mrozowski, *Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen.* Die Hg-Resonanzstrahlung wurde in einer gegenüber der früheren (C. **1932**. I. 2549) verbesserten, lichtstarken Anordnung mit den einzelnen Komponenten der Hyperfeinstruktur der Resonanzlinie 2537 angeregt. Die Methode der Aussonderung der einzelnen Komponenten war die früher beschriebene (C. **1931**. II. 2282). Die Resonanzstrahlung wurde sowohl im reinen Hg, als auch bei Fremdgaszusatz mit Lummer-Platten analysiert. Resultate: Stöße mit nicht auslöschenden Gasen bewirkten Überführung in die anderen Komponenten derselben Isotope (z. B. bei Anregung mit der Komponente —25,4 erscheinen in der Resonanzstrahlung außer dieser selbst auch die Komponenten —10,4 u. 21,5). Stöße mit Hg-Atomen bewirken dagegen das Auftreten aller Komponenten. Es wird gefolgert, daß beim Stoß zweier verschiedener Isotopen, von denen die eine angeregt ist, die Überführung des angeregten Atoms in ein anderes Niveau u. die Energieabgabe an das n. Atom bei gleicher in kinet. Energie zu überführenden Energiedifferenz gleich wahrscheinlich ist. Eine Unters. des Füchtbauer-Effektes zeigte, daß die Struktur der Triplettlinien 2 ^3P—2 $^3S_1$ unabhängig ist von der Art der Anregung der Resonanzlinie. Dies wird durch überführende Stöße der metastabilen 2 $^3P_0$-Atome mit Hg-Atomen verschiedener Isotopenart gedeutet. Im Anhang wird die Randall-Richtersche Anomalie besprochen (vgl. nachst. Ref.). (Z. Physik **78**. 826—43. 28/10. 1932. Warschau, Univ., Inst. f. theoret. Phys.) Bo. Ro.

Louis R. Maxwell, *Über die aus dem Elektronenstrahl im Quecksilberdampf emittierte Strahlung und die mittlere Lebensdauer des 2 $^3S_1$-Zustandes.* Das vom Vf. (C. **1929**. I. 482) in Hg festgestellte u. von Lees u. Skinner (C. **1932**. II. 3056) in He untersuchte Leuchten außerhalb des anregenden Elektronenstrahles wird in Hg näher untersucht. Eine (von der Elektronengeschwindigkeit im wesentlichen unabhängige) „Ausbreitung" zeigen die zum 2 $^3P_{0,1,2}$-Triplett führenden Linien, mit Ausnahme von 2 $^3P_2$- u. 2 $^3S_1$ (5461 Å), nicht aber die zu 2 $^1P_1$ führenden. Die Tatsache, daß es außerhalb des Elektronenstrahles Atome im Zustand 2 $^3S_1$ gibt, die zu 2 $^3P_0$ u. 2 $^3P_1$ führen (unter Aussendung der Linien 4047 bzw. 4358 Å), nicht aber solche, die zu 2 $^3P_2$ führen (Linie 5461) wird in Zusammenhang mit der Randall-Richtersche Anomalie gebracht. Diese besteht darin, daß die Lebensdauer des 2 $^3S_1$-Zustandes, gemessen an der Linie 5461 wesentlich größer ist, als die an der Linie 4047 bzw. 4358 gemessene. (Vgl. Richter, C. **1931**. I. 1413; Randall u. Webb, C. **1930**. II. 873.) Beide Erscheinungen werden qualitativ durch die Hyperfeinstruktur der in Frage kommenden Terme gedeutet. (Physic. Rev. [2] **42**. 148—50. 1/10. 1932. Washington, D. C. 5336 bis 5342 nd St.) Boris Rosen.

S. Mrozowski, *Bemerkungen über die Leuchtdauer der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å.* Die neueren Arbeiten über die Lebensdauer der Linie 2537 werden besprochen. Vf. glaubt, daß die Übereinstimmung zwischen den nach der Absorptionsmethode (Ladenburg u. Wolfsohn (C. **1931**. I. 1241) u. nach der Polarisationsmethode (v. Keussler, C. **1927**. II. 13) gewonnenen Ergebnissen nur eine scheinbare ist, weil die Rechnungen von v. Keussler im Zusammenhang mit der Hyperfeinstruktur der Resonanzlinie eine wesentliche Korrektur erfordern. (Z. Physik **78**. 844 bis 846. 28/10. 1932. Warschau, Inst. f. theoret. Phys. d. Univ.) Boris Rosen.

Erik Svensson, *Isotopieeffekt im Spektrum des Cadmiumhydrids.* Die früheren Unterss. (C. **1930**. I. 1899) wurden mit größerer Dispersion wiederholt (3. Ordnung eines großen Konkavgitters, Dispersion 0,6 Å/mm). Der Isotopieeffekt wurde an den Banden des Systems $^2\Sigma^* \longrightarrow {}^2\Sigma$ untersucht. Außer den Linien der bekannten Isotopen Cd 114, 112, 110, 116 (Reihenfolge der Intensität) wurden noch die schwächeren Linien Cd 118, 108 gefunden. Die Lage von Cd 111, 113 war durch andere starke

Linien verdeckt. Nur in wenigen Fällen konnte eine Andeutung von Cd 111 beobachtet werden. In den Übergängen $O—v''$ sind die schwereren Isotopen relativ zu den Übergängen $v'—O$ begünstigt. Dies könnte z. T. durch die Boltzmannsche Verteilung bedingt sein (vgl. Stenvinkel, C. **1931**. I. 220). (Nature, London **131**. 28. 7/1. 1933. Stockholm, Univ., Labor. of Physics.) Boris Rosen.

John Strong und **S. C. Woo**, *Langwellige Ultrarotspektren von Gasen.* Die Ultrarotspektren von 14 Gasen (C_2H_2, C_2H_4, *Dicyan*, N_2O, C_3H_8, HCl, NH_3, NO, NO_2, CH_3J, $CHCl_3$, H_2O, H_2S u. SO_2) werden im langwelligen Ultrarot nach der Reststrahlenmethode aufgenommen. Es wird eine besondere Thermosäule aus 4 Elementen, aber mit nur einem Empfänger konstruiert, die sich sehr gut bewährte. Die Absorptionszellen für die Wellen größer als 20 μ tragen Fenster aus 1 μ starken Lackfilmen, die mit reinem Paraffin überzogen sind. Die Interferenzeffekte werden durch Anwendung von Cu-Rippen über den Fenstern, sowie durch Verwendung stark divergenter Lichtbündel weitgehend eliminiert. Die reinen Rotationsspektren von HCl u. NH_3 werden mit den R-Zweigen ihrer Rotationsschwingungsbanden verglichen. (Physic. Rev. [2] **42**. 267—78. 15/10. 1932. California Inst. of Techn.) Dadieu.

G. Mönch, *Über die optische Durchlässigkeit von Cu_2O im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit.* In Ergänzung zur früheren Mitteilung (C. **1931**. II. 1117) werden Meßergebnisse angegeben, die beweisen, daß die Lage der Absorptionskante von Cu_2O bei 638 mμ vom spezif. Widerstand des benutzten Materials (variiert von 1,7 bis $7{,}9 \cdot 10^1$) u. von dessen Temp. (variiert von —50 bis 300°) völlig unabhängig ist. Es wird angenommen, daß die Ab- oder Zunahme des Sauerstoffes eine Änderung des Geh. an Cu u. CuO im durchsichtigen Cu_2O bewirkt (vgl. Dünwald u. Wagner, C. **1932**. II. 677). Der Sauerstoffgeh. würde dann nicht die Lage der dem reinen Cu_2O zugeordneten Absorptionskante bei 638 mμ, sondern den Durchlässigkeitsgrad bedingen. Die mit unzerlegtem Licht durchgeführten Durchlässigkeitsmessungen beweisen qualitativ die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von Sauerstoffgeh., indem Sauerstoffbehandlung bei 300° (mit nachträglicher Entfernung der Oxydschicht) die Durchlässigkeit um eine Zehnerpotenz erhöhte. Die Erhitzung im Vakuum auf 200 bis 400° bewirkt (nach Abkühlung) eine Durchlässigkeitsänderung von ca. 50% mit gleichzeitiger Abnahme der Leitfähigkeit. Die zur Feststellung des zugrundeliegenden Prozesses erforderliche Unters. mit spektral zerlegtem Licht u. mit gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit wird angekündigt. (Z. Physik **78**. 728—33. 28/10. 1932. Erlangen, Physik. Inst. d. Univ.) Boris Rosen.

Tage Heimer, *Untersuchung über die Kohlenwasserstoffbande λ 3143.* (Vgl. Hori, C. **1929**. II. 2861.) Die in einem Vakuumlichtbogen (Gleichstrom, 440 V., 9 Amp.) bei ca. 50 mm H_2 angeregten CH-Banden bei 3143 Å u. 3155 Å [(0,0)- u. (1,1)-Banden des Systems $^2\Sigma^+ — {}^2\Pi$] wurden in der 2. Ordnung eines großen Konkavgitters (Dispersion 0,95 Å/mm) aufgenommen u. ausgemessen. Die Konstanten für $^2\Sigma^+$ sind: $B_e = 14{,}62$; $\alpha = 0{,}73$; $-D_e \cdot 10^3 = 1{,}48$; $-\beta \cdot 10^4 = 1{,}5$; $r_e \cdot 10^8 = 1{,}112$; $\omega_e = 2906$; $2\,\omega_e\, x_e = 204$; $D = 21\,000$ cm^{-1}. Für $^2\Pi$: $B_e = 14{,}49$; $\alpha = 0{,}53$; $-D_e \cdot 10^3 = 1{,}48$; $-\beta \cdot 10^4 = 1{,}0$; $r_e \cdot 10^8 = 1{,}118$; $\omega_e = 2859$; $2\,\omega_e\, x_e = 148$; $D = 28\,000$ cm^{-1}. Die Konstanten der Λ-Verdoppelung im Normalzustand $^2\Pi$ wurden zu $q_0 = 0{,}036$; $p_0 = 0{,}030$ bestimmt (vgl. hierzu Mulliken u. Christy, C. **1932**. I. 12). (Z. Physik **78**. 771—780. 28/10. 1932. Stockholm, Phys. Inst. d. Hochschule.) Boris Rosen.

A. Rousset, *Molekulare Streuung des Lichtes: Der Cabannes-Daureeffekt und das molekulare Feld.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1932**. II. 2426 referierten Arbeit. (J. Physique Radium [7] **3**. 555—63. Nov. 1932. Faculté des Sciences de Montpellier.) Dadieu.

Balmokand Anand, *Ein verbesserter Apparat für den Ramaneffekt.* Bei der C. **1932**. I. 352 beschriebenen Ramanapparatur werden einige Verbesserungen angebracht. (J. sci. Instruments **9**. 324—25. Okt. 1932. Lahore, Departm. of Physics Governement College.) Dadieu.

S. Bhagavantam, *Ramaneffekt in Gasen: CO und NO.* Das Ramanspektrum des gasförmigen CO wird bei 35 at u. das des NO bei 20 at aufgenommen. Neben den unaufgel. Rotationsramanspektren in der Nähe der erregenden Hg-Linie werden auch die den Schwingungsübergängen entsprechenden Linien beobachtet. Die Frequenz des CO liegt bei 2139, die des NO bei 1877 cm^{-1}. Die Werte stimmen mit den aus dem Ultrarotspektrum abgeleiteten Grundtönen sehr gut überein. Die Herst. der Gase wird angegeben; das NO enthielt — wie das Ramanspektrum zeigte — noch N_2, N_2O u. CO_2. (Physic. Rev. [2] **42**. 437. 1/11. 1932. Calcutta.) Dadieu.

S. Parthasarathy, *Lichtstreuung und Molekularstruktur: Neue Ergebnisse über die Depolarisation in 39 Gasen.* Die Lichtstreuung in 39 Gasen (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, Isobutan, C_2H_4, C_2H_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $CH_3 \cdot NH_2$, $C_2H_5 \cdot NH_2$, HCHO, CH_3CHO, $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, Aceton, Allylalkohol, Luft, O_2, N_2, H_2, Cl_2, CO_2, N_2O, HCl, HBr, HJ, NO, CO, NH_3, H_2S, SO_2, COS, $SiCl_4$, SiF_4, Ar, He) wird visuell, bei Einstrahlung von Sonnenlicht studiert. *Ar* zeigt eine definierte Depolarisation von 0,56%. Die obere Grenze in *He*, die von Rayleigh mit 6,5% angegeben wird, wird zu 3% gefunden. SiF_4 u. $SiCl_4$ ergeben 3,11% bzw. 1,64%. Der Vergleich mit den Werten für CH_4 mit 1,14% u. CCl_4 mit 0,62% läßt vermuten, daß für Moll. des Typus RX_4 die Anisotropie mit zunehmender Größe von X ab u. mit zunehmender Größe von R zunimmt. Polare Gruppen haben großen Einfluß; positive Substituenten, wie OH u. NH_2 scheinen beim Eintritt in einen KW-stoff die Depolarisation zu erniedrigen, während negative Radikale wie Cl usw. sie vergrößern. *Äthan, Äthylen* u. *Acetylen* zeigen progressive Zunahme der Anisotropie. In der Reihe CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ u. CCl_4 steigt die Depolarisation regelmäßig bis CH_2Cl_2, während dann eine Abnahme erfolgt. Für *HCl, HBr* u. *HJ* ergibt sich eine Depolarisation von 0,71, 0,84 u. 1,27%. Der Wert für das polare *COS* ist kleiner als der für CO_2 u. CS_2. Für *CO* wird 1,30, für *NO* 2,68 gefunden, sehr wenig im Vergleich zu CO_2 mit 9,72 u. NO mit 12,47. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **7**. 139—57. 1932.) Dadieu.

A. Carrelli und **J. J. Went**, *Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten.* Form u. Intensität des Kontinuums in der Nähe der unverschoben gestreuten Linien werden untersucht. Es zeigt sich im allgemeinen keine Übereinstimmung zwischen der opt. Anisotropie u. dem Depolarisationsfaktor. Im Streulicht des *Glycerins* wird sowohl eine Fluorescenzbande, als auch ein Ramankontinuum nachgewiesen. Die starke Verbreiterung der Linie 2920 cm in Glycerin ist möglicherweise durch eine zufällige Entartung ($2 \cdot 1466 = 2932$ u. $1080 + 2 \cdot 923 = 2926$) zu erklären. (Z. Physik **80**. 232 bis 236. 23/1. 1933. Neapel u. Utrecht.) Dadieu.

N. Embirikos, *Über den Einfluß von Ionen auf die Ramanbanden des Wassers.* (Vgl. C. **1930**. II. 1663.) Chloride ein- u. zweiwertiger Metalle bewirken eine mit steigender Konz. stärker werdende Abnahme des Teiles der W.-Bande mit niedrigerem $\Delta\nu$. Oberhalb 2—4 n. Lsgg. ist dieser Teil ganz verschwunden, während die übrige Bande intensiver u. schärfer wird. Ein Einfluß des Kations auf Lage u. Struktur der Bande wird nicht beobachtet. Nitrate bewirken eine mit zunehmender Konz. stärker werdende Abstandsänderung der Doppelbande des W., was hauptsächlich durch eine Verschiebung der kurzwelligen Teilbande nach kleinerem $\Delta\nu$ bedingt wird. Na_2SO_4 u. K_2CO_3 liefern eine Doppelbande, die der des W. sehr ähnlich ist. (Physik. Z. **33**. 946 bis 947. 1/12. 1932. München. Physik. Inst. d. Univ.) Dadieu.

Peter Grassmann, *Der Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen.* Fortsetzung der C. **1932**. II. 3058 referierten Arbeit. Die Ramanspektren einer größeren Anzahl neuer *Nitrate* (NH_4-, K-, Mg-, Cu-, Zn- u. Ba-Nitrat) werden in wss. Lsg. bei verschiedenen Konzz., sowie teilweise auch geschmolzen, aufgenommen. Von den zu erwartenden 4 Schwingungen für das NO_3-Ion werden 3, nämlich $\omega_1 \simeq 1048$ cm^{-1}, $\omega_3 \sim 1390$ u. $\omega_4 \sim 720$ cm^{-1} beobachtet, während $\omega_2 \sim 830$, das im Ultrarot auftritt, im Ramanspektrum fehlt. Bezüglich ω_1 werden folgende Feststellungen gemacht: In konz. Lsgg. ist die Lage der Linien vom Kation u. der Konz. abhängig. Für alle verd. Lsgg. ergibt sich ungefähr die gleiche Lage, nämlich $\simeq 1048$ cm$^{-1} \pm 1$. In Mischungen verschiedener Salze scheint die Lage von ω_1 allein durch die Konz. des Kations bestimmt zu sein. Bei Erhöhung der Temp. verkleinert sich bei Li- u. Cd-Nitratlsgg. das $\Delta\nu$. ω_1 ist fast vollständig polarisiert, die Linienbreite beträgt ca. 10 cm^{-1} u. die Bande wird mit steigender Verdünnung schärfer. Es werden die Messungen in Lsgg. u. geschmolzenen Nitraten mit früheren Messungen an Krystallen u. ihren verschiedenen Hydraten verglichen. Für ω_4 gilt folgendes: die meisten Nitratlsgg. zeigen eine breite Ramanlinie mit $\Delta\nu = 720$ cm^{-1}. Beim Verdünnen der Lsg. verschwindet die Linie bei 741 cm^{-1}. Vielleicht ist auch die Linie bei Pb- u. Li-Nitrat doppelt. ω_4 ist vollständig depolarisiert. (Z. Physik **77**. 616—31. 1932. München, Physik. Inst. d. Univ.) Dadieu.

John Warren Williams und **Alexander Hollaender**, *Die molekulare Lichtstreuung in Ammoniaklösungen. Die Feinstruktur einer Schwingungsramanbande.* Die der Ultrarotabsorption bei ca. 3 μ entsprechende Ramanbande des NH_3 wird an konz. wss. Lsgg. studiert. Die Bande zeigt eine Feinstruktur u. die beobachteten Linien können den *Q*-, *P*-, *R*-, *PP*- u. *RR*-Zweigen, entsprechend der Änderung der Rotationsquantenzahl $k = 0, \pm 1$ u. ± 2, zugeordnet werden. Das Trägheitsmoment des Mol.,

u. zwar bezüglich einer Linie senkrecht auf die Symmetrieachse konnte aus dem Linienabstand zu $2,82 \cdot 10^{-40}$ g·cm² berechnet werden. Nach den bisherigen, noch nicht ganz vollständigen Verss. scheinen die Kraftfelder der Lösungsmittelmoll. die Struktur des NH_3-Mol. nicht wesentlich zu beeinflussen. (Physic. Rev. [2] **42**. 379—85. 1/11. 1932. Univ. Wisconsin.) DADIEU.

R. W. Wood und **George Collins**, *Die Ramanspektren einer Reihe von normalen Alkoholen und anderen Verbindungen.* Die Ramanspektren von *Bzl.*, *Cyclohexan*, *Cyclohexen*, CS_2, *Butylbromid* u. der *normalen Alkohole* von CH_3OH bis $C_{12}H_{25}OH$ werden mit der WOODschen Anordnung aufgenommen. Als neue Filtersubstanz wurde neben Chininsulfat eine 30%ig. Lsg. von *Praseodym-Ammoniumnitrat* verwendet, die den kontinuierlichen Untergrund neben der Hg-Linie 4358 Å absorbiert. Fast in allen Fällen werden neue Linien, manchmal sogar in doppelter Anzahl (gegenüber den in der Literatur bekannten) gefunden. 2 neue Frequenzen bei 2660 u. 2730 cm⁻¹ treten in allen Alkoholen u. Butylbromid auf. Sie scheinen für die gesätt. KW-stoffe charakterist. zu sein. Die Linien, die in den gesätt. KW-stoffen bei 1450 u. 1300 cm⁻¹ auftreten, werden den Transversalschwingungen der H-Atome der CH_3-, bzw. CH_2-Gruppe zugeschrieben. Die Linie 1270 cm⁻¹ der Alkohole soll der Transversalschwingung der H-Atome der CH_2OH-Gruppe entsprechen. Die neuen, von WEILER u. KRISHNAMURTI gefundenen Linien des *Bzl.* können alle, mit Ausnahmen der bei 806 cm⁻¹, bestätigt werden. Dazu wird eine neue Linie bei 1690 cm⁻¹ gefunden. Die 2 relativ starken Linien des CS_2 werden beide als doppelt erkannt, ganz in Analogie zum CO_2. Der Abstand der Komponenten beträgt in beiden Fällen 10 cm⁻¹. Die Existenz einer erstmalig von BHAGAVANTAM beobachteten Linie bei 391 cm⁻¹ wird ebenfalls bestätigt. (Physic. Rev. [2] **42**. 386—92. 1/11. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) DADIEU.

Jarl A. Wasastjerna, *Über die wellenmechanische Theorie der Refraktion.* (Soc. Sci. fenn., Comment. physic.-math. **6**. Nr. 18. 11 Seiten. Dez. 1932.) SKALIKS.

Paul Gaubert, *Durch Pleochroismus bedingte Farben von Krystallen und künstlich gefärbten Sphärolithen.* Doppelbrechende Krystalle, die künstlich gefärbt sind, zeigen bei Beleuchtung mit linear polarisiertem Lichte Pleochroismus. Ist der Farbstoff für Rot u. Blau durchlässig (Methylviolett), so erscheint ein zu den opt. Achsen paralleles Krystallplättchen bei bestimmter Dicke violett nach n_g u. rot nach n_p. Beispiele: Phthalsäure, Harnstoffoxalat. — Gewisse gefärbte Sphärolithe zeigen im gewöhnlichen Licht abwechselnd blaue u. rotviolette Ringe. An den faserigen Sphärolithen von α- u. β-Vanillin zeigt sich neben dem Pleochroismus ein Pseudopleochroismus, der durch die Zwischenräume zwischen den Fasern bedingt ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **194**. 2222—24. 1932.) KUTZELNIGG.

Otto Schönrock, *Die Mischungsregel für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene.* (Vgl. C. **1928**. I. 1363.) Der Gültigkeitsbereich der VERDETschen Mischungsregel wird untersucht. Es wird gezeigt, daß sie nur dann streng erfüllt ist, wenn bei der Lsg. keine merklichen Kontraktionen oder Dilatationen der vermischten Stoffe eintreten. Es werden einige lineare Beziehungen zwischen den Konstanten der Mischungsregel aufgestellt, deren experimentell nachgewiesene Gültigkeit als Kriterium der Anwendbarkeit der Mischungsregel dienen kann. Es werden unter diesem Gesichtspunkt die Arbeiten von PILLAI (C. **1932**. II. 1752) u. PFLEIDERER (C. **1927**. I. 239) neu durchgerechnet u. die Resultate berichtigt. Aus dem Beobachtungsmaterial von KRETHLOW (C. **1926**. I. 20) u. von OLLIVIER (C. **1928**. I. 3040) werden die VERDETschen Konstanten der dort untersuchten Substanzen bestimmt. (Z. Physik **78**. 707—21. 28/10. 1932. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) BO. RO.

H. B. Baker, *Photochemische Reaktion von Wasserstoff und Chlor.* Vf. erwidert auf eine Mitteilung von A. I. ALLMAND (C. **1933**. I. 1411) u. beschreibt seine Methode, H_2- u. Cl_2-Gas zu trocknen, so daß das Gemisch unter Einw. von Licht nicht explodiert. (Nature, London **131**. 27. 7/1. 1933. London, Imperial College of Science.) GAEDE.

G. Kögel, *Die Lichtempfindlichkeit organischer Verbindungen für Röntgenstrahlen.* Es wird die Einw. von Röntgenstrahlen auf die folgenden Verbb. untersucht: *β-Anthrachinonsulfonsäure, Na-Salz* (I), *Phenanthrenchinondisulfonsäure, Na-Salz* (II), *Phenanthrenchinon* (III), ein *Chinondiazid* $R < N_2$ (IV), *o-Nitrobenzylidenacetophenon + Thiosinamin* (V), *Trinitrobenzoesäure, NH_4-Salz* (VI). Gelatinepapier u. reines Papier wurden mit den Verbb. imprägniert u. unter Ausschluß von sichtbarem Licht exponiert. Die latenten Bilder wurden mit Eisen-Ferricyankali, aber auch mit Metol-Eg. mit Silberung nach der Belichtung entwickelt. Stets wurden kräftige Bilder erhalten.

Vf. vermutet, daß die Belichtungszeiten in einzelnen Fällen bis auf 1 Min. herabgesetzt werden können. IV wurde auch mit einem Phenol gekuppelt, wodurch ein roter Farbstoff an den nicht belichteten Stellen erzeugt wurde. V bildet unmittelbar einen Indigofarbstoff. Diskussion der Beziehungen zwischen Konst. u. Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen u. zwischen Konst. u. Absorption von Röntgenstrahlen. (Photogr. Korresp. **69**. Nr. 1. Beilage 1—4. Jan. 1933. Karlsruhe, T. H.) Leszynski.

W. Leo, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. VII. Lichtelektrische Eigenschaften von Halbleitersperrschichten.* (VI. vgl. C. **1932**. II. 3207.) In Fortführung der C. **1931**. II. 389 referierten Arbeit über Oberflächenladungen an Halbleitern im Vakuum werden Aufladungserscheinungen nach Glühelektronenübergang an Cu_2O u. Ag_2S näher untersucht, wobei sich eine örtliche Begrenzung der aufgebrachten Ladung nachweisen läßt. Die Sperrschicht muß also auch in der Längsrichtung außerordentlich geringe Leitfähigkeit besitzen. Nachfolgende Belichtung mit kurzwelligem Ultraviolett bewirkt einen beschleunigten Potentialabbau. Gegenüber der n. lichtelektr. Ausbeute an nicht aufgeladener Oberfläche wird nach Aufladung der Oberflächenschicht eine Verschiebung der langwelligen Grenze gefunden. Im Gebiet nahe der Grenzwellenlänge tritt eine Steigerung der Ausbeute, unterhalb 220 mμ dagegen eine Verminderung ein. Aus dem Stromverlauf nahe der langwelligen Grenze wird auf die Größe der Ladungsabfuhr geschlossen u. die Sperrschichtkapazität zu $4—5 \cdot 10^{-3}$ μF/qcm berechnet. Der Sperrschichtwiderstand wird in Abhängigkeit von Schichtaufladung u. Temp. verfolgt. Anhaltspunkte für Schichtdicke u. Bedeckungsgrad. (Ann. Physik [5] **15**. 129—44. 25/10. 1932. Erlangen, Physikal. Inst. d. Univ.) Skaliks.

P. Fourmarier, *Wirkung eines Magnetfeldes auf eine gasgefüllte Photozelle.* An Stromspannungscharakteristiken u. Stromoscillogrammen wird gezeigt, daß in Gasphotozellen ein Magnetfeld senkrecht zum Photostrom diesen herabsetzt. Aus dem Verlauf der Kurven wird geschlossen, daß sich die Beeinflussung nicht auf die Elektronen, sondern nur auf die langsam fliegenden positiven Gasionen bezieht (vgl. C. **1932**. II. 3060). Im Einklang damit steht, daß die Wrkg. des Magnetfeldes bei Zellen mit He-Füllung im Gegensatz zu den schwereren Edelgasen besonders klein ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1387—89. 27/12. 1932.) Etzrodt.

G.-A. Boutry, *Über die Berechnung eines Niederfrequenzverstärkers für die lichtelektrische Zelle.* Für die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors eines Kondensator-Widerstandsverstärkers von den Röhrendaten u. den Größen der Schaltelemente werden Gleichungen aufgestellt. Es zeigt sich, daß speziell für Photozellenverstärker Schirmgitterröhren vorteilhaft sind. Die Ergebnisse werden experimentell bestätigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1384—87. 27/12. 1932.) Etzrodt.

E. Rupp, *Bemerkung zu F. Waibel: Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen.* Die Angaben von Waibel (vgl. C. **1932**. II. 3676), Vf. hätte über einen Sperrschichtphotoeffekt an Bleiglanz berichtet, ist irrtümlich. (Z. Physik **79**. 562. 2/12. 1932. Berlin.) Skaliks.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Ernst Weber, *Ein Vorschlag zur Lösung des Problems der elektrischen Einheitensysteme.* Ausführlicherer Bericht über die C. **1932**. II. 1753 referierte Arbeit. (Elektrotechn. u. Maschinenbau **51**. 45—51. 22/1. 1933. New York.) Skaliks.

George Jaffé, *Theorie der Leitfähigkeit polarisierbarer Medien.* I. Zur Deutung der Anomalien, die beim Stromdurchgang durch fl. u. feste Dielektrica auftreten, nimmt Vf. an, daß es außer den gewöhnlichen Ionen (Ionen erster Art) auch noch eine 2. Sorte von Ionen (Ionen zweiter Art) gibt, die sich von den gewöhnlichen Ionen nur dadurch unterscheiden, daß sie das Dielektrikum nicht verlassen können. (Ann. Physik [5] **16**. 217—48. 20/1. 1933.) L. Engel.

George Jaffé, *Theorie der Leitfähigkeit polarisierbarer Medien.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit der in Teil 1 gemachten Annahme lassen sich die Verss. von Hochberg u. Joffé (C. **1931**. I. 904) an $NaNO_3$ u. von Joffé (C. **1923**. III. 1549) an Quarz deuten. (Ann. Physik [5] **16**. 249—84. 2/2. 1933. Gießen, Inst. f. theoret. Physik.) L. Engel.

Sadakichi Shimizu, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Tridymit und Cristobalit und deren Umwandlungstemperaturen.* Vf. untersucht, ob die bekannten Umwandlungen der SiO_2-Modifikationen auch durch Messung der elektr. Leitfähigkeit verfolgt werden können. Bei dem Umwandlungspunkt von β-Quarz in Tridymit (bei 870°) zeigt eine parallel der opt. Achse geschnittene Quarzplatte einen Knick der Leitfähig-

keits-Temp.-Kurve, während eine n. zur opt. Achse geschnittene keinen Knick zeigt. Cristobalit zeigt eine sprunghafte Änderung der elektr. Leitfähigkeit bei 225—245° u. Tridymit bei 175—202°, was den von Fenner (C. **1913**. II. 2159) entdeckten Umwandlungen der Cristobalit- bzw. Tridymitmodifikationen ineinander entspricht. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 882—905. Dez. 1932.) L. Engel.

Frank G. Dunnington, *Der elektrooptische Verschluß. Seine Theorie und Technik.* (Physic. Rev. [2] **38**. 1506—34. 1931. Univ. of California.) Schnurmann.

Frank G. Dunnington, *Eine optische Untersuchung der Bildungsstufen des Funkenübergangs.* Mit dem elektroopt. Verschluß (vgl. vorst. Ref.) wurde visuell u. photograph. untersucht, wie der stat. Zusammenbruch einer Luftfunkenstrecke mit nahezu homogenem Anfangsfeld vor sich geht. Die Unters. umfaßt einen Druckbereich P von 20 cm Hg bis 76 cm Hg u. eine Funkenstrecke mit Längen δ zwischen 1,25 mm u. 10 mm. Die Bedingung für das Zusammenbrechen gibt das Prod. $(P^{1/3} \cdot \delta)$. Für kleinere Werte als 11,9 beginnt der Zusammenbruch an der Kathode. Für größere Werte gibt es zwei Gebiete, in denen der Vorgang beginnt, eines an der Kathode u. eines innerhalb der Funkenstrecke. Der Vorgang des Überschlags wird genau gezeigt u. diskutiert. Der Einfluß von Raumladungen auf die zum vollkommenen Ausgleich erforderliche Zeit wird betrachtet. (Physic. Rev. [2] **38**. 1535—46. 1931. Univ. of California.) Schnurmann.

J. A. M. van Liempt, *Das Verhältnis zwischen Ionenradius und höherer Ionisierungsspannung.* Wie Saha (Nature, London **107** [1921]. 682) gezeigt hat, ist die erste Ionisierungsspannung umgekehrt proportional dem Atomradius. Vf. weist nach, daß dies angenähert auch für die höheren Ionisierungsspannungen gilt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 13). 85—87. 15/1. 1933. Eindhoven, Holland, Philips' Glocilampenfabrieken, Physikal.-Chem. Labor.) Lorenz.

Otto Beeck, *Die Ionisation von Argon und Neon durch neutrale Argonstrahlen.* Die Arbeit deckt sich im wesentlichen mit der C. **1932**. II. 676 referierten. Es werden einige Ionisierungskurven von Ar u. Ne durch neutrale Ar-Teilchen angegeben. Da die ionisierende Wrkg. des Ionenstoßes wegen des hohen Einsatzpotentials nur eine geringe Rolle spielen kann, so ist die Neutralisation des Ions in einer Entladung von großer Bedeutung. Das neutrale Teilchen kann als Ionisator auch bei kleiner Energien wirksam sein. (Z. Physik **76**. 799—800. 12/7. 1932. Pasadena, California, Inst. of Technology.) Boris Rosen.

Charles J. Brasefield, *Ionisierung des Heliums, Neons und Argons durch Stoß mit eigenen Atomen und positiven Ionen.* (Vgl. Beeck, C. **1932**. II. 676 u. vorst. Ref.) Die aus einer Entladung durch einen Spalt mit variabler Spannung herausgezogenen Ionen laden zum Teil im eigenen Gas um u. treten durch weitere Spalte in eine Ionisierungskammer ein. Der Bruchteil der neutralen Teilchen im Strahl wird aus der freien Weglänge für Ionisierung roh abgeschätzt. Besteht der Strahl aus ca. 95% neutralen Teilchen, so tritt die Ionisierung bei ca. 60 Volt in He, bei ca. 50 Volt in Ne u. bei ca. 40 Volt in Ar ein. Diese Spannungen liegen in jedem Fall etwa 10 Volt höher als die nach dem Impulssatz (unter Annahme, daß die ganze, beim Stoß zur Verfügung stehende Energie zur Ionisierung verwandt wird) zu erwartende. Besteht der Strahl in Ar zum größten Teil aus Ar^+, so tritt eine zusätzliche Ionisierung bei ca. 330 Volt ein. Diese wird in Übereinstimmung mit Wolf (C. **1932**. I. 3148) der Wrkg. von Ar^+ zugeschrieben. Eine entsprechende Ionisierung von Ne u. He durch eigene Ionen konnte bis 500 Volt nicht beobachtet werden. Die Ionisierungsfunktionen von Ar, Ne, He durch eigene Atome wird graph. dargestellt. Ein Vergleich mit den Resultaten von Beeck (C. **1931**. I. 2023) zeigt, daß die ionisierende Wrkg. eigener Atome stärker ist als die der Alkaliionen von ähnlicher Masse. (Physic. Rev. [2] **42**. 11—16. 1/10. 1932. Yale Univ., Sloane Physics Labor.) Boris Rosen.

Harold F. Batho, *Neutralisation und Ionisation von Neon-, Argon- und Krypton-Ionen hoher Geschwindigkeit durch Stoß mit ähnlichen Atomen.* Ausführliche Mitt. zu der C. **1932**. II. 3518 referierten Arbeit. Nach der Methode von Rudnick (C. **1932**. I. 28) werden die freien Weglängen der Ionisation der Atome L_0 u. der Neutralisation der Ionen L_1 für Ne, Ar u. Kr bei Drucken um 10^{-2} mm zwischen 10 u. 22 kV gemessen. L_0 (reduziert auf 760 mm Druck; in 10^{-4} cm) nimmt bei Steigerung des Potentials von 13 auf 22 kV ab: bei Ne von 6,7 auf 5,3; bei Ar von 6,7 auf 5,1; bei Ar von 8,0 auf 6,0; L_1 nimmt ab: bei Ne von 1,01 auf 0,88; bei Ar von 0.46 auf 0,44; bei Kr von 0,40 auf 0,27. Im Gleichgewicht besteht der Strahl bei Ne zu 86%, bei Ar zu 93% u. bei Kr zu 95% aus neutralen Atomen; mit zunehmender Geschwindigkeit

nimmt der Anteil der neutralen Atome beim Ne u. Ar leicht ab, bei Kr leicht zu. — Die gaskinet. freie Weglänge ist 0,21; 0,11 bzw. $0{,}10 \cdot 10^{-4}$ cm; die von Kallmann u. Rosen (C. **1930**. I. 3160) bei 400 Volt gemessenen Weglängen der Neutralisation von Ne- u. Ar-Ionen sind nur rund $^1/_3$ der vom Vf. gemessenen. (Physic. Rev. [2] **42**. 753—65. 1/1. 1933. Chicago, Univ. Ryerson Physical Labor.) Lorenz.

Eugene W. Pike, *Die Wirksamkeit der Elektronenemission durch metastabile Atome.* Vf. wendet sich gegen den Einwand von Spiwak u. Reichrudel (C. **1933**. I. 1250) gegen seine Arbeit (C. **1933**. I. 185) u. meint, daß dadurch die Ergebnisse nicht berührt würden. (Physic. Rev. [2] **43**. 144—45. 15/1. 1933. Princeton, New Jersey, Palmer Physical Lab.) L. Engel.

Walter Heinze, *Die Bestimmung der Austrittsarbeit an Oxydkathoden.* Vf. wendet sich gegen die Best. der Austrittsarbeit von Elektronen durch Messung der Temp.-Abhängigkeit des Sättigungsstromes, weil hierbei angenommen werden muß, daß die Austrittsarbeit temperaturunabhängig ist. Vf. bestimmt die Austrittsarbeit aus der mit der Elektronenemission verbundenen Abkühlung der Kathode bzw. der Verstärkung der Heizung, die zur Konstanthaltung der Temp. nötig ist. Da hierbei auf das äußere Feld 0 extrapoliert werden muß u. die Schottkysche Beziehung zwischen dem Emissionsstrom im Sättigungsgebiet u. der Anodenspannung zwar für reine Metalle gilt, nicht aber für Oxydkathoden, stellt Vf. für Oxydkathoden eine empir. Beziehung auf. Die Austrittsarbeiten für nach dem Metalldampf- bzw. Pasteverf. hergestellte Oxydkathoden ergaben sich zu ca. 2,05 bzw. 1,87 V, wobei wahrscheinlich die Austrittsarbeit mit zunehmender Temp. steigt. (Ann. Physik [5] **16**. 41—76. 7/1. 1933. Berlin, Osram G. m. b. H., Fabrik A, Vers.-Lab.) L. Engel.

Th. V. Ionescu, *Elektrische Ströme aus Glühkathoden in Gasen und Dämpfen von Atmosphärendruck. Bemerkung über die Arbeit von M. Ruhnke.* Vf. wendet sich gegen die Erklärung, die Ruhnke (C. **1932**. II. 3526) für die Unterschiede seiner Befunde gegen die des Vf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182** [1926]. 1016) gibt, u. meint, daß Ruhnke die Erscheinungen, die Vf. in Luft gefunden hatte, in N_2 auch gefunden hätte, wenn er zu kleineren Abständen zwischen Glühdraht u. Anode gegangen wäre. (Ann. Physik [5] **16**. 39—40. 7/1. 1933. Jassy, Rumänien, Univ., Lab. f. experim. Physik.) L. Engel.

G. Kalckhoff, *Über die Geschwindigkeitsverteilung der an Isolatoren ausgelösten Sekundärelektronen.* Vf. mißt die Geschwindigkeitsverteilung von Sekundärelektronen, die von Kathodenstrahlen (von 500, 1600, 2200 u. 3000 V. Geschwindigkeit) aus *Glas* u. *Glimmer* ausgel. werden in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel α der primären Kathodenstrahlen durch Ablenkung im Magnetfeld. Die Zahl der Sekundärelektronen pro Zeiteinheit als Funktion von deren Geschwindigkeit gibt stets eine Glockenkurve, ähnlich einer Gaussschen Fehlerkurve. Die Geschwindigkeit u_m, die mit maximaler Häufigkeit auftritt, ist bei kleinerer Primärelektronengeschwindigkeit U als 1500 V. unabhängig von α. Wenn aber $U > 1500$ V. ist, hat u_m als Funktion von α ein Maximum u. ein Minimum, die um so ausgeprägter werden, je größer U ist. Außerdem zeigt sich, daß u_m in ähnlicher Weise von α abhängt wie die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit ausgel. Sekundärelektronen. (Z. Physik **80**. 305—23. 31/1. 1933. Berlin, Univ., Physikal. Inst.) L. Engel.

S. D. Gvosdover, *Die Wirkung der Sekundäremission von einer in eine Entladung eingetauchten Metallsonde.* Vf. untersucht die Wrkg. von 2 in einer Entladungsröhre befindlichen Metallsonden, von denen die eine so steht, daß sie von schnellen Primärelektronen erreicht u. dadurch zur Emission von Sekundärelektronen angeregt wird, während zur anderen keine schnellen Primärelektronen gelangen. Die Wrkg. der beiden Sonden auf die Strom-Spannungscharakteristik ist bei hoher negativer Spannung der Sonde gegen die Anode sehr verschieden, während der lineare Teil der Charakteristik, der langsamen Elektronen entspricht, prakt. unbeeinflußt bleibt. Bei einer Elektronenverteilungstemp. von 15000° K wurde der Reflexionsfaktor für langsame Elektronen an einer Ni-Sonde zu 0,28 bestimmt. (Physic. Rev. [2] **43**. 146—47. 15/1. 1933. Moscow-Univ., Physical Res. Inst.) L. Engel.

Gerald W. Fox und **Morris Underwood**, *Über die piezoelektrischen Eigenschaften von Turmalin.* Vff. untersuchen die piezoelektr. Eigg. von Turmalinplatten verschiedener Herkunft (aus Südafrika bzw. Californien), die n. zur trigonalen Achse geschliffen sind. Die Frequenz ist umgekehrt proportional der Dicke, ist bei 1 mm Dicke $3{,}77 \cdot 10^6$ Hertz u. unabhängig von der Farbe der Probe. Der Temp.-Koeff. der Frequenz beträgt zwischen 20 u. 50° 35,5 bzw. $38{,}1 \cdot 10^{-4}$% pro Grad für den afrikan. bzw.

californ. Turmalin. Vff. wenden sich gegen die Verwendung des Turmalins zur Steuerung von Ultrahochfrequenz, weil die z. B. für 5 m Wellenlänge verwendbaren Turmaline schon sehr dünn sind. Schließlich werden vergleichsweise die piezoelektr. Eigg. von (allerdings in anderer krystallograph. Orientierung geschnittenen) Quarzplatten untersucht u. festgestellt, daß Turmalin bei der Stabilisierung von Hochfrequenz keinen Vorzug gegenüber Quarz bietet. (Physics **4**. 10—13. Jan. 1933. Iowa, State Coll., Physics Lab.) L. Engel.

K. S. van Dyke, *Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung und der piezoelektrischen Konstanten von Quarz.* Aus Messungen des Dekrementes longitudinaler Schwingungen eines *Quarz*-Resonators wird extrapolator. das Dekrement bei äußerem Kurzschluß bestimmt. Unter Berücksichtigung der Verluste in der Aufhängung, den Silberelektroden u. im umgebenden Gase, ist dieses Dekrement ein Maß für die Reibungsverluste im Inneren des Quarzes. Bei der Kreisfrequenz von 67500 wird die Temp.-Abhängigkeit des Dekrementes gemessen; das Verhältnis des Dekrementes zum Elastizitätsmodul variiert zwischen — 80 u. + 40° von 0,7 bis $2{,}4 \cdot 10^{-17}$. Bei Zimmertemp. ändert es sich um 1% pro Grad. In demselben Bereiche variiert die piezoelektr. Konstante von 5,57 bis $5{,}27 \cdot 10^{1}$ elektrostat. Einheiten. Die Materialkonstanten sind bei den höheren Tempp. stärker temperaturabhängig als bei den tiefen. (Physic. Rev. [2] **42**. 587. 15/11. 1932. Wesleyan Univ.) Eisenschitz.

Kotarô Honda, Tamotu Nishina und **Tokutarô Hironé**, *Eine Theorie der Änderung des elektrischen Widerstandes von Metallen, die durch hydrostatischen Druck bewirkt wird.* Deckt sich inhaltlich mit der C. **1932**. II. 2154 referierten Arbeit. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 851—68. Dez. 1932. 297. Ber. des Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.) L. Engel.

J. Schiele, *Über den elektrophoretischen Effekt des Konzentrationseffektes.* Mit steigender elektr. Feldstärke nimmt bekanntlich die elektr. Leitfähigkeit von Elektrolytlsgg. zu (Spannungseffekt). Der Spannungseffekt hängt mit der Abnahme der durch die Ionenverteilung bedingten Relaxation mit steigender Feldstärke zusammen. Vf. zeigt nun, daß bei hohen Feldstärken nicht nur die durch die Ionenverteilung bedingte Relaxation verschwindet, sondern auch die durch die Ionenbewegung bedingte Erhöhung der inneren Reibung. Die Grenze des Spannungseffektes für sehr hohe Feldstärken wurde zwar nicht erreicht, aber der Verlauf des Spannungseffektes zeigt, daß die Theorie von Debye u. Onsager die Grenze größenordnungsmäßig richtig wiedergibt. Es wurde die Feldstärkenabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit von $LiJO_3$-, K_2SO_4- u. Li_2SO_4-Lsgg. relativ gegen KCl-Lsgg. gemessen. (Physik. Z. **34**. 61—64. 15/1. 1933. Jena, Univ., Physikal. Inst.) L. Engel.

J. Baborovský, *Über die Hydratation der Ionen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 982 referierten Arbeit. (Arh. Hemiju Farmaciju **6**. 85—106. 1932.) Mautn.

E. Lange und **J. Monheim**, *Zur Frage der Abstufung der Verdünnungswärmen in großer Verdünnung.* (Vgl. C. **1931**. I. 1076; II. 1112.) Es wird die umgekehrte Abstufung der Verdünnungswärmen, — d. h. die Verdünnungswärmen sind stets eindeutig positiver bei dem Salz mit kleinerem variablen Ion —, noch wesentlich unterhalb 0,001-molar gefunden. Es zeigt sich für die Verdünnungswärmen kein eindeutiger Gang mit den Radien der variierten Ionen, wie es unter vereinfachenden Annahmen nach Debye-Hückel erwartet werden sollte. Die gemessenen integralen Verdünnungswärmen V_{μ} von $MgSO_4$, $CaSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$ u. $CuSO_4$ sind graph. dargestellt. (Naturwiss. **21**. 24. 13/1. 1933. Erlangen, Phys.-Chem. Lab. d. Univ.) Gaede.

A. I. Vogel und **G. H. Jeffery**, *Grenzbeweglichkeiten einiger einwertiger Ionen und die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei 25°.* Vff. erwidern Mac Innes, Shedlovsky u. Longsworth, die eine Arbeit gleichen Titels beanstandet haben (C. **1933**. I. 740). Für die Kationenüberführungszahl bei unendlicher Verdünnung wird der Wert 0,490 von Mac Innes, Dole u. Longsworth gewählt. Für die Grenzleitfähigkeit des Chloridions finden sie 76,45. Die gewöhnliche Quadratwurzelformel kann über einen beträchtlichen Bereich an Stelle der Shedlovskyschen Formel zur Extrapolation bei unendlicher Verdünnung für KCl, NaCl u. HCl bei 25° benutzt werden. Die Shedlovskysche Formel ist begrenzt anwendbar, wie sich bei KNO_3, Chloraten u. Jodaten zeigt. (Nature, London **131**. 27—28. 7/1. 1933. London, The Woolwich Polytechnic; Southampton, Univ. College.) Gaede.

J. Veliśek, *Über Calciumelektroden dritter Art.* (Vgl. C. **1931**. I. 1949.) Vf. diskutiert die Bedingungen der Elektroden dritter Art u. die Mängel der bisher vorgeschlagenen Typen (vgl. Luther, Z. physik. Chem. **27** [1898]. 364, Corten u. Ester-

MANN, C. **1928**. II. 1912, LE BLANC u. HARNAPP, C. **1930**. II. 100). Auch die neu untersuchten Elektroden Hg | $Hg_3(PO_4)_2$ | $Ca_3(PO_4)_2$ | $Ca^{\cdot\cdot}$ u. Pb | $Pb(JO_3)_2$ | $Ca(JO_3)_2$ | $Ca^{\cdot\cdot}$ zeigen wie die früheren sehr langsame Einstellung der EK. Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß die Konstruktion einer allgemein brauchbaren Elektrode dritter Art für Ca-Ionen mit Rücksicht darauf, daß die Wahl der Depolarisatoren sehr von der Natur der Anionen in der Elektrodenlsg. abhängt, sehr geringe Aussichten bietet. (Chem. Listy Vědu Průmysl **27**. 3—8. 10/1. 1933. Brünn, Tschech. T. H., Chem.-techn. Abt. Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

W. A. Zisman und **H. G. Yamins**, *Experimente über das Kontaktpotential von Zinkkrystallen.* Vff. bestimmen den VOLTA-Effekt von entlang der Basisfläche gespaltenen Zn-Einkrystallen gegen Au in Luft nach der Methode des schwingenden Kondensators. Es zeigt sich eine auf 1% reproduzierbare Abhängigkeit der Spannung von der Zeit, die nach dem Spalten verflossen ist. Daß bei polykrystallinem Zn der VOLTA-Effekt nicht reproduzierbar ist, erklären Vff. durch die Annahme der Anisotropie des Zn-Krystalls bzgl. des VOLTA-Effekts. Der VOLTA-Effekt wird auch durch die zur Reinigung der Oberfläche benutzten Scheuermittel beeinflußt. (Physics **4**. 7—9. Jan. 1933. Harvard Univ., Res. Lab. of Physics.) L. ENGEL.

Robert Kremann und **Robert Baum**, *Beiträge zur Kenntnis der galvanischen Spannungen und der Konstitution von Goldamalgamen.* Es werden die galvan. Spannungen von Goldamalgamen über das gesamte Konz.-Gebiet systemat. untersucht. Die Messungen werden durchgeführt mit den Ketten I: $Au_xHg_{(1-x)}$ 0,1-mol. $HgCl_2$ | $KCl_{gesätt.}$ | 1-n. $KCl \cdot Hg_2Cl_2$ | Hg u. II: $Au_xHg_{(1-x)}$ | 0,1-mol. $SnCl_2$ + 0,1-n. HCl | $KCl_{gesätt.}$ | 1-n. $KCl \cdot Hg_2Cl_2$ | Hg. Die Konsistenz der Amalgame mit 13,2 u. 15,6% Au ist fl. Die festen Phasen Hg-Au sind im Gebiet der Au-reichen Systeme von BILTZ u. MEYER (C. **1929**. I. 342) u. von PABST (C. **1929**. II. 1626) untersucht worden. Sämtliche Phasen werden diskutiert u. graph. dargestellt. Zur Feststellung der festen Phase, die bei 25° im Gleichgewicht mit der fl. Lsg. von Au in Hg, ist, werden von **Lämmermayr jun.** Auspreßverss. unternommen. Es wird dabei ein Rückstand von 43,3—46,6% Au erhalten. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Verb. $AuHg_2$ hierbei existiert. Von 24,6%ig. Amalgam an lassen sich Schliffe darstellen, doch enthalten sie noch ein Geäder von Hg-Tröpfchen, was erst bei 46%ig. Amalgam aufhört. Zur Messung befinden sich die Ketten in einem Thermostaten von 25°. Es wird nach der POGGENDORFschen Kompensationsmethode unter Verwendung eines LIPPMANNschen Capillarelektrometers als Nullinstrument, nach verschiedenen Zeiten (0—24 Stdn.) gemessen. Bis ca. 75% Au zeigen die Au-Amalgame die Hg-Spannung mit einem Mittelwert für Kette I von 0,42 ± 0,02 V, für Kette II von 0,30 ± 0,1 Volt. Bei 75% Au zeigt sich ein erheblicher Spannungsabfall bei Kette I auf eine Spannung von ε_h = 0,7 V u. bei II auf 0,45 V, wobei das sich hier ergebende Au-Potential infolge der geringen Au-Ionenkonz. viel unedlere Werte hat als das Au-Potential einer Au-Ionenlsg. (Mh. Chem. **61**. 315—29. Dez. 1932. Graz, Inst. f. theoret. u. physikal. Chem. d. Univ.) GAEDE.

Franz Griengl und **Robert Baum**, *Die galvanischen Spannungen der ternären Gold-Zinn-Quecksilberlegierungen.* Die Unters. der ternären Legierungen erfolgt in der Weise, daß die Spannungskurven einer Reihe pseudobinärer Systeme gemessen werden, in denen das Verhältnis Au-Sn jeweils konstant ist, der Reihe nach 89 : 11, 60 : 40, 52,4 : 47,6, 40 : 60, 17 : 83 beträgt, u. das Verhältnis dieser Au-Sn-Mischungen einerseits, Hg andererseits wechselt. Ferner gelingt es, eine Legierung Au-Hg im konstanten Verhältnis 86 : 14 u. 78 : 22 mit wechselnden Mengen Sn herzustellen. Das ternäre Raummodell, in dem als Horizontalflächenabszissen die Mischungsverhältnisse des ternären Systems im GIBBSschen Konzentrationsdreieck u. als senkrechte Ordinate darauf die auf eine Kalomelnormalelektrode bezogenen Spannungen aufgetragen sind, wird von den Spannungskurven der Au-Hg-, Sn-Hg- u. Au-Sn-Legierungen begrenzt. Sämtliche Messungen sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. Es wird immer bei 25° gearbeitet. Aus dem Verlauf der Potentialstufen in der Figur der Isopotentiallinien sämtlicher Systeme wird geschlossen, daß in der Hg-Phase die Verbb. Au-Sn u. $AuSn_2$ nicht als solche gel., sondern zum Teil dissoziiert vorkommen. Es wird auf die Analogie ähnlicher Erscheinungen bei den Potentialmessungen mit verd. Amalgamen von TAMMANN u. JANDER (C. **1924**. I. 1018) hingewiesen. (Mh. Chem. **61**. 330—44. Dez. 1932. Graz, Inst. f. theoret. u. physikal. Chem. d. Univ.) GAEDE.

H. E. Bent und **E. S. Gilfillan jr.**, *Ein galvanisches Element, das Triphenylmethylkalium enthält.* Da sich die äth. Lsgg. der Alkaliadditionsverbb. von organ. freien

Radikalen wie Elektrolytlsgg. verhalten, untersuchen Vff. die EK. von galvan. Elementen, in denen solche Lsgg. den Elektrolyten bilden. Dabei ergab sich, daß die EK. zwischen 2 K-Amalgamelektroden von verschiedenem K-Geh. innerhalb der Vers.-Genauigkeit von 0,01 mV dieselbe ist, gleichgültig, ob wss. KOH-Lsg. oder äth. Lsg. von *Triphenylmethylkalium* oder eine Lsg. den Elektrolyten bildet, die durch 5 Wochen langes Schütteln von K mit einer äth. Lsg. einer Mischung von *Diphenylbiphenylmethylcarbinolmethyläther* (F. 94—95°), *Diphenyl-α-naphthylmethylcarbinolmethyläther* (F. 142°) u. *Phenylbiphenyl-α-naphthylmethylcarbinolmethyläther* (F. 190—191°) hergestellt wurde. Hingegen gab die Messung der EK. einer K-Elektrode gegen eine K-Amalgamelektrode bei Verwendung derselben äth. Lsgg. als Elektrolyte zu kleine u. völlig inkonstante Werte. Daß dieser Effekt durch eine langsame irreversible Veränderung des Triphenylmethylkaliums durch K bedingt ist, wird durch folgende Verss. gezeigt: 2 von Vff. verwendete K-Amalgamelektroden zeigten in einer äth. Lsg. von Triphenylmethylkalium gegeneinander eine EK. = 0,0655 V. Nun kam der Elektrolyt außerdem mit K in Berührung u. dadurch sank die EK. auf 0,0605 V. Nach 3wöchigem Stehen der Lsg. ohne Berührung mit K war die EK. = 0,0599 V u. durch nochmaliges Eintauchen von K sank die EK. auf 0,0523 V. Nach dem Gesagten ist also auf diese Weise eine Best. des Elektrodenpotentials des K unmöglich u. Vff. konnten deshalb die ursprünglich beabsichtigte Best. des noch unbekannten Elektrodenpotentials des Cs nicht in Angriff nehmen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 247—49. 11/1. 1933. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ., Chem. Lab.) L. ENGEL.

R. Ziegenberg, *Das Ätznatronelement.* Es wird ein Zn-C-Element der CARBONE A.-G. Frankfurt a. M. beschrieben, welches als kathod. Depolarisator Luftsauerstoff verwendet. Der Sauerstoff wird durch die poröse Kohle aufgenommen, welche ein Stück aus dem Elektrolyten herausragt. Hierdurch wird eine besonders gleichmäßige Entladungsspannung erzielt (1,28 V bzw. 1,02 V bei 0,2 Amp. bzw. 3 Amp.). Der Preis pro KWh ergibt sich zu 12,30 RM. unter Einrechnung aller Betriebsunkosten. (Elektrotechn. Z. **54**. 131—32. 9/2. 1933. Berlin.) J. LANGE.

M. Haïssinsky, *Elektrochemische Untersuchung des Poloniums.* (Vgl. C. **1931**. II. 69 u. **1932**. II. 1756.) In Fortsetzung der Arbeiten über die Stellung des Po in der Spannungsreihe, über die Natur der Ionen u. den elektrolyt. Nd. werden die Methoden besprochen, die für die folgenden Unterss. angewendet wurden: Best. der Potentiale der Lsgg., der chem. Rkk. der Lsgg. der elektrolyt. Ndd., Best. der Wanderungsrichtung der Ionen in einem elektr. Felde. Aus den Verss. geht hervor, daß sich das Po in NaOH-Lsg. im l. u. ionenhaften Zustand befindet u. zwar als Na_2PoO_3. Während die einzelnen Ergebnisse bereits früher mitgeteilt wurden, werden einige Besonderheiten des Verlaufs der Niederschlagsgeschwindigkeit, die in Beziehung zu dem vorhergehenden Polarisationszustand der Elektroden stehen, beschrieben. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Niederschlagsmechanismus in NaOH-haltiger Umgebung verschieden von dem Mechanismus ist, der in Säuren beobachtet worden ist. (J. Chim. physique **29**. 453—73. 25/11. 1932. Paris.) G. SCHMIDT.

V. Sihvonen und **L. Tuura**, *Über das Verhalten des Graphits bei der Elektrolyse.* (Vgl. C. **1932**. II. 3356.) Es wird das Verh. reinen Graphits als Anode u. Kathode bei Zimmertemp. in 2-n. NaOH u. 2-n., sowie 8-n. H_2SO_4 bei Anwendung eines Diaphragmas untersucht. Die Stromstärke variiert von 0,005—1 Amp., die scheinbare Stromdichte bei den verschiedenen Graphitelektroden von 0,000 14—0,1 Amp. Es treten keine charakterist. Potentialsprünge auf. In alkal. u. saurer Lsg. ist anfänglich eine geringe Absorption von elektrolyt. H_2 konstatierbar, bis schließlich die H_2-Entw. quantitativ erfolgt. Der elektrolyt. O_2 folgt in alkal. Lsg. bei geringer Stromdichte (0,001 Amp.) dem FARADAYschen Gesetz, ohne den Graphit anzugreifen. Bei höherer Stromdichte (0,01—0,1 Amp.) beträgt der Stromverbrauch etwa 20—30%. Die Verbrennungsprodd. sind Carbonat u. CO. In saurer Lsg. wird nach der Elektrolyse bei höherer Stromdichte beträchtliche Gasentw. beobachtet, wenig O_2 neben CO_2 u. CO. Während der Elektrolyse steigt die CO-Bldg. in bezug auf das stark dominierende CO_2 mit abnehmender Stromdichte u. mit zunehmendem Säuregeh. Bei niedriger Stromdichte an einer neuen Graphitelektrode wird kein Gas entwickelt, die O_2-Absorption bewirkt Quellung der Anode, bei höherer Stromstärke variiert das Defizit zwischen $^2/_3$ u. $^1/_3$ der theoret. Stromausbeute, die Absorption verursacht völlige Zerbröcklung der Anode. Es wird die Unters. des elektrolyt. veränderten Anodengraphits beschrieben. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **6**. 56 B. 15/1. 1933. Helsinki, Techn. Hochsch.) GAEDE.

Robert Schwarz und **Josef Halberstadt**, *Über die Elektrolyse des Glases bei hohen Temperaturen.* (Vgl. C. **1932**. I. 1752.) Als Anode wird in dieser Arbeit Cu benutzt, wegen der größeren Temperaturbeständigkeit des entstehenden Kupfersilicats. Oberhalb 700° geht Cu 1-wertig in Lsg., unterhalb dieser Temp. sowohl 1- wie 2-wertig. Die Stromleitung ist rein elektrolyt.; das kathod. abgeschiedene $Na^{\cdot}$ erscheint im Glas als blaues Sol. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 286—88. 6/2. 1933. Frankfurt a. M. Anorg. Abt. d. Chem. Inst.) J. Lange.

Th. V. Ionescu und **C. Mihul**, *Ionisierte Gase im Magnetfeld bei Drucken größer als 10^{-3} mm Hg.* (Vgl. C. **1933**. I. 741.) Die Werte für die Leitfähigkeit u. DE. von H_2 u. N_2 als Funktion der Wellenlänge u. des Magnetfeldes sind gut reproduzierbar, die für Luft nur im allgemeinen Kurvenverlauf reproduzierbar, nicht im Zahlenwert. — Bei Drucken von der Größenordnung 10^{-2} mm Hg läßt sich nur der Einfluß der freien Elektronen feststellen. Bei höheren Drucken ändert sich der Kurvenverlauf. Ohne Magnetfeld wächst die Leitfähigkeit mit wachsendem Druck. Bei bestimmten Drucken erhält man mit Magnetfeld andere Maxima, wie die durch freie Elektronen bedingten; es scheint also so, als ob es andere Schwingungen wie die durch freie Elektronen bedingten gäbe. Bei hohen Feldstärken verschwinden diese Schwingungen. Die Feldstärken, für die die Leitfähigkeit durch ein Maximum geht, ändern sich mit dem Druck. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1008—10. 28/11. 1932.) Lorenz.

H. Verleger, *Der Halleffekt in Wismuteinkrystallen.* Es wurden bei Zimmertemp. (etwa 21°) Krystallplatten verschiedener Orientierung, die nach der Bridgmanschen Methode gezüchtet waren, in einem Magnetfeld von ungefähr 1000—3600 Gauss untersucht. Die Gültigkeit der Voigtschen Vektorformel $R_\varphi = R_\parallel \cos^2\varphi + R_\perp \sin^2\varphi$ für die experimentellen Hall-Koeff. $R_\perp = -10{,}2$ u. $R_\parallel = -1{,}33$ wurde bestätigt. (Z. Physik **76**. 760—65. 12/7. 1932. Gießen, Physikal. Inst. d. Univ.) Skaliks.

C. T. Lane, *Der Diamagnetismus von dünnen Wismutfilmen.* Vf. findet, daß die magnet. Susceptibilität von auf Glas aufgedampften Bi-Filmen von 0,2—15 μ Dicke von der Dicke unabhängig ist. Dieser Befund widerspricht den Angaben von Rao (C. **1931**. II. 2973). (Nature, London **130**. 999. 31/12. 1932. München, Univ., Physikal. Inst.) L. Engel.

Kiyoshi Kido, *Die diamagnetische Susceptibilität von anorganischen Verbindungen.* Teil III. *Die Salze der Sauerstoffsäuren und die Chloride.* (II. vgl. C. **1933**. I. 910.) Vf. findet für $-\chi_m \cdot 10^6$ (χ_m = Molsusceptibilität) folgende Werte: $ZrSiO_4$ (tetragonaler Einkrystall; Mittel aus verschiedenen Richtungen) bei 19° 39,5, H_3PO_4 (geschmolzen) bei 25° 47,2, KH_2AsO_4 (fest) bei 25° 70,3, H_2SeO_4 (geschmolzen) bei 25° 51,2, $Te(OH)_6$ (fest) bei 20° 81,0, $KClO_4$ (fest) bei 18° 45,5, KJO_4 (fest) bei 22° 67,0, H_3PO_3 (63,4%ig. wss. Lsg.) bei 24° 42,5, H_3AsO_3 (fest) bei 20° 51,2, K_2SO_3 (fest) bei 26° 63,7, H_2SeO_3 (fest) bei 17° 47,5, Na_2TeO_3 (fest) bei 10° 72,5, $NaClO_3$ (42,3%ig. wss. Lsg.) bei 25° 37,8, $KBrO_3$ (fest) bei 22° 53,2, KJO_3 (fest) bei 23° 65,8, H_3BO_3 (fest) bei 22° 34,8, K_2SiO_3 (34,8%ig. wss. Lsg.) bei 26° 59,2, $NaPO_3$ (fest) bei 19° 34,6, Na_2HPO_4 (berechnet aus Messung an $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$, fest) bei 21° 60,2, NaH_2PO_4 (berechnet aus Messung an $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, fest) bei 23° 52,9, KH_2PO_4 (fest) bei 17° 59,2, $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$ (fest) bei 22° 71,0, $(NH_4)H_2PO_4$ (fest) bei 23° 61,0, $Na_2S_2O_3$ (berechnet aus Messung an $Na_2S_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, fest) bei 17° 58,2, $Na_2S_2O_4$ (fest) bei 21° 67,7, $K_2S_2O_5$ (fest) bei 22° 86,4, $K_2S_2O_7$ (fest) bei 22° 101,1, $(NH_4)_2S_2O_8$ (fest) bei 21° 100,3, BCl_3 (fl.) bei 13° 62,0, CCl_4 (fl.) bei 18° 68,0, $SiCl_4$ (fl.) bei 19° 87,4, $SnCl_4$ (fl.) bei 14° 114,1, $SnCl_2$ (berechnet aus Messung an $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, fest) bei 11° 65,1, $PbCl_2$ (fest) bei 13° 73,5, PCl_3 (fl.) bei 19° 66,0, $AsCl_3$ (fl.) bei 18° 73,9, $SbCl_3$ (43,8%ig. alkoh. Lsg.) bei 11° 85,8, PCl_5 (18,9%ig. Lsg. in Benzoylchlorid) bei 25° 102,2, $SbCl_5$ (fl.) bei 15° 120,5, $InCl_3$ (fest) bei 29° 83,8, $TlCl$ (fest) bei 30° 58,2, $BiCl_3$ (fest) bei 19° 95,4, SCl_2 (fl.) bei 12° 49,4, JCl (fl.) bei 12° 54,6, JCl_3 (36%ig. alkoh. Lsg.) bei 15° 90,1, $POCl_3$ (fl.) bei 13° 68,9, $SOCl_2$ (fl.) bei 14° 53,2, SO_2Cl_2 (fl.) bei 10° 54,6, $SO_2OH \cdot Cl$ (fl.) bei 11° 46,6, $COCl_2$ (20%ig. Lsg. in Toluol) bei 13° 47,9, *Benzoylchlorid* (fl.) bei 20° 75,3, *Toluol* (fl.) bei 10° 66,4 u. *A.* (fl.) bei 10° 34,5. Unter der Annahme, daß sich bei Salzen χ_m aus der *Ionensusceptibilität* χ_{ion} des Kations u. des Anions additiv zusammensetzt, berechnet Vf. aus χ_m u. den Kationensusceptibilitäten der 2. Mitt. für $-\chi_{ion} \cdot 10^6$ der Anionen: PO_4^{---} 47,2, AsO_4^{---} 56,7, PO_3^{---} 42,5, AsO_3^{---} 51,2, BO_3^{---} 34,8, SO_4^{--} 39,0, SeO_4^{--} 51,2, SO_3^{--} 36,5, SeO_3^{--} 47,5, TeO_3^{--} 57,3, CO_3^{--} 28,1, SiO_3^{--} 32,0, $S_2O_3^{--}$ 43,0, $S_2O_4^{--}$ 52,2, $S_2O_5^{--}$ 59,2, $S_2O_7^{--}$ 73,9, $S_2O_8^{--}$ 75,5, ClO_4^- 31,9, JO_4^- 53,4, ClO_3^- 30,2, BrO_3^- 39,6, JO_3^- 52,2, NO_3^- 20,1 u. PO_3^- 27,0. Es zeigt sich, daß bei Ionen ähnlicher Elektronenkonfiguration $-\chi_{ion}$ mit zunehmender Ladung u. ab-

nehmender Ordnungszahl des Zentralions abnimmt. Der Unterschied zwischen χ_{ion} von XO_4 u. von XO_3 bei gleichem X nimmt mit steigender Ordnungszahl von X ab. Bei den Chloriden ähnlicher Struktur steigt $-\chi_m$ mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms. Ersatz von —OH durch —Cl bzw. Anlagerung von 2 Cl-Atomen bewirkt eine Erhöhung von $-\chi_m \cdot 10^6$ um 7,2—9,9 bzw. ca. 35,6. Aus der Tatsache, daß χ_m von $PCl_3 + 3\,\chi_m$ von H_2O ungefähr gleich ist χ_m von $H_3PO_3 + 3\,\chi_m$ von HCl u. vielen analogen Beispielen, schließt Vf., daß die magnet. Eigg. eines Atoms oder Ions durch chem. Umsetzungen des Moleküls nur wenig beeinflußt werden u. deshalb die Atom- u. Ionensusceptibilität näherungsweise als charakterist. Größen betrachtet werden können. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 869—81. Dez. 1932. Yokohama, Technological Coll., Physical Dep.) L. Engel.

Yosomatsu Shimizu, *Die magnetische Susceptibilität von einigen Systemen von binären Legierungen.* Die magnet. *Susceptibilität* von Metallen u. Legierungen wird durch *adsorbierte Gase* sehr stark beeinflußt. So ist z. B. der abnormale Verlauf der magnet. Susceptibilität, den Spencer u. John (C. **1927**. II. 2650) bei den Systemen Cd-Sn u. Al-Sn gefunden haben, nur auf adsorbierte Gase zurückzuführen. Vf. stellt fest, daß sich die Susceptibilität von Legierungen, die in Gasen hergestellt sind, durch Ausglühen im Vakuum wesentlich ändert, aber durch Schmelzen im Vakuum u. nochmaliges Ausglühen tritt nochmals eine wesentliche Änderung der Susceptibilität ein. Die so vorbehandelten Legierungen zeigen im Falle der Mischkrystallbldg. gleichmäßige Abhängigkeit der Susceptibilität bzw. der D. von der Zus., wobei die Abweichungen vom linearen Verlauf nur wenige % bzw. weniger als 1% betragen. Bei Legierungen, die Eutektika bilden, ist in dem Gebiete, in dem die eutekt. Zus. auftritt, die Susceptibilität-Konz.-Kurve geradlinig. Bldg. einer Verb., z. B. *BiTe*, wird durch den Verlauf der Susceptibilität-Konz.-Kurve angezeigt. Es wurden folgende Systeme untersucht: *Au-Ag*, *Au-Cu*, *Bi-Sb*, *Pt-Pd*, *Bi-Sn*, *Bi-Pb*, *Cd-Sn*, *Sb-Pb*, *Bi-Te* u. *Al-Sn*. Die erhebliche Abweichung der Susceptibilität-Konz.-Kurve vom linearen Verlauf, die bei dem eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bildenden System Pt-Pd auftrat, kann dadurch bedingt sein, daß in diesem einzigen Falle nicht im Vakuum geschmolzen, sondern nur bei 1100° im Vakuum geglüht wurde. Für die *Ag-Au*-Legierungen wurde auch die Abhängigkeit des *elektr. Widerstandes* von der Zus. untersucht u. festgestellt, daß die bekannte Tatsache, daß der elektr. Widerstand von Legierungen größer ist als der der reinen Metalle, reell ist u. nicht durch adsorbierte Gase vorgetäuscht wird. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 826—50. Dez. 1932. 296. Ber. des Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.) L. Engel.

Ch. Bedel, *Über die magnetische Susceptibilität von siliciumreichen Ferrosiliciumsorten.* Vf. untersucht die magnet. Susceptibilität von Si—Fe-Legierungen mit 34 bis 99,86% Si. Es zeigt sich ein Maximum bei der Zus. Si_2Fe. Da aber die Susceptibilität der Legierungen von ungefähr dieser Zus. durch therm. Behandlung, z. B. Schmelzen sehr stark herabgesetzt werden kann, untersucht Vf. die Wrkg. von Ausglühen bei 975° u. darauffolgendem Abschrecken. Es zeigt sich ein starker Anstieg der Susceptibilität der Legierungen der ungefähren Zus. Si_2Fe, so daß schließlich ein steiles Maximum der Susceptibilität bei der Zus. Si_2Fe resultiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 262—64. 23/1. 1933.) L. Engel.

L. Tonks und **K. J. Sixtus**, *Die Fortpflanzung von großen Barkhausendiskontinuitäten.* III. *Die Wirkung eines zirkularen Feldes bei gleichzeitiger Torsion.* (II. vgl. C. **1933**. I. 1257.) Vff. untersuchen die Fortpflanzung von großen Barkhausendiskontinuitäten in Drähten einer *Ni-Fe-Legierung* (15% Ni + 85% Fe) bei gleichzeitiger Zugbeanspruchung u. Torsion u. in Ggw. eines zirkularen Magnetfeldes, das sie mit einem elektr. Strom erzeugen, der durch den Draht fließt. Bei untordiertem Draht ist das zirkulare Magnetfeld fast ohne Einfluß auf die Erscheinungen, während bei Torsion ein sehr starker Einfluß vorhanden ist. Die Analyse der Erscheinungen ergab, daß nur die Komponente des Magnetfeldes von Bedeutung ist, die parallel der Hauptspannungsrichtung ist, in der die größte Zugbeanspruchung erfolgt, u. die n. hierzu stehende Komponente keinen Einfluß hat. Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit können durch die Abhängigkeit der Stärke des zirkularen Magnetfeldes vom Abstand von der Drahtmitte u. durch die Ungleichmäßigkeiten der Spannungsverteilung im Draht infolge der inneren Spannungen des verwendeten Materials erklärt werden. Die Hysteresiskurven bei konstantem zirkularem Magnetfeld zeigen zum Teil negative Koerzitivkraft u. negative Remanenz. Wenn man die longitudinale Komponente der magnet. Induktion als Funktion der Feldstärke des zirkularen Magnetfeldes aufträgt,

so erhält man eine geschlossene symm. Schleife mit je einem großen Barkhausensprung in jedem Ast. (Physic. Rev. [2] **43**. 70—80. 1/1. 1933. Schenectady, General Electric Co., Res. Lab.) L. ENGEL.

W. J. De Haas, J. v. d. Handel und **C. J. Gorter**, *Paramagnetische Sättigung in einem Einkrystall.* Vff. untersuchen den FARADAY-Effekt von einem *Dy-Äthylsulfat*-Einkrystall (einachsiger Krystall) in der Richtung der opt. Achse u. in der Richtung einer dazu n. sekundären Achse im Temp.-Bereich zwischen Zimmertemp. u. der Temp. des fl. He in Abhängigkeit von der magnet. Feldstärke. Bei der Temp. des fl. He ergibt sich in der Richtung der opt. Achse ein magnet. Moment von 5,7 BOHRschen Magnetonen, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit opt. Messungen steht, die 5,66 BOHRsche Magnetonen gaben. In der anderen Richtung wurde unter 14° K eine fast temperaturunabhängige Susceptibilität um ca. $1,2 \cdot 10^{-3}$ gefunden. Bei 14° K unterschieden sich die Susceptibilitäten von ca. 10% u. in der Richtung der opt. Achse war beginnende Sättigung bemerkbar. Bei 20° K ist der Unterschied nur 3% u. bei 64° K steigt das Verhältnis der Susceptibilitäten auf 1,3, steigt dann langsam auf 1,33 bei 200° K u. sinkt auf ca. 1,25 bei 290° K, wobei die Susceptibilität in der Richtung der opt. Achse stets die größere ist. Zwischen 20° K u. 290° K folgt die Susceptibilität n. zur opt. Achse angenähert dem CURIEschen Gesetz mit einer Magnetonenzahl von ca. 9,5 BOHRschen Magnetonen. (Physic. Rev. [2] **43**. 81. 1/1. 1933. Leiden, Holland, KAMERLINGH ONNES-Lab.) L. ENGEL.

J. Pernet, *Das magnetische Drehungsvermögen von Cerchlorür in wässeriger Lösung und seine thermische Veränderung.* (Vgl. C. **1932**. II. 2429.) Es wurde das magnet. Drehungsvermögen von $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ in wss. Lsg. untersucht. Gefunden wurde, daß bei verd. positiven Lsgg. der CURIE-Punkt wenig von dem Verhältnis von M. des Salzes ohne W. zu M. der Lsg. abhängt. Konzentriertere Lsgg. geben eine negative Drehung u. der CURIE-Punkt wird niedriger, wenn das oben genannte Verhältnis wächst. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 376—78. 1/8. 1932.) WOECKEL.

L. S. Ornstein und **W. R. v. Wyk**, *Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekulartranslation und dessen Verteilungsfunktion in einem verdünnten Gase.* Forts. zu C. **1932**. II. 3835. Die dort beschriebene Apparatur wurde im wesentlichen beibehalten, nur wurden statt Metallzylindern 2 koaxiale Glaszylinder (Abstand 1 mm) benutzt, die auf verschiedene Temp. gebracht werden konnten. Eine Entladung (10000 V.) in He von 1 mm Druck wurde mittels eingeschmolzener Anode u. Glühkathode aufrechterhalten. Untersucht wurde die Form der He-Linie 5016 mittels FABRY-PEROT. Es wird eine Methode angegeben, die wahre Intensität einer mit Etalon oder anderem Spektralapp. aufgenommenen Linie aus dem gemessenen Intensitätsverlauf zu berechnen. Die wahre Intensitätsverteilung von 5016 zeigt, daß die violettverschobene Hälfte exakt eine Fehlerfunktion ist, entsprechend der MAXWELL-Verteilung der von der k., rauhen Wand ausgesandten Atome. Aus der Form des rotverschobenen Teiles wurde der Akkomodationskoeff. von He an der glatten, h. Wand bei 650° abs. zu $\alpha = 0,32$ bestimmt. (Z. Physik **78**. 734—43. 28/10. 1932. Utrecht, Physik. Inst. d. Univ.) BORIS ROSEN.

N. A. Kolossowski und **B. N. Grebenschtschikow**, *Über die Beziehungen zwischen dem Volumen des gesättigten Dampfes und den Capillareigenschaften der Flüssigkeit.* 11. Mitt. (Vgl. C. **1932**. II. 3683.) Die thermochem. Betrachtung über die Beziehungen zwischen dem Vol. des gesätt. Dampfes u. den Capillareigg. derselben Fl. führte zu dem Ergebnis, daß für alle nichtassoziierten Fll. beim Kp. unter n. Druck das Verhältnis des spezif. Vol. zur Capillarkonstante 7126 beträgt. Die Nachprüfung dieses Verhältnisses an folgenden nichtassoziierten Fll.: *n-Hexan, n-Octan, Cyclohexan, Bzl., Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Chlf., Tetrachlormethan, Ä., Ameisensäuremethylester, Essigsäuremethylester, Buttersäuremethylester, Ameisensäureäthylester, Essigsäureäthylester, Propionsäureäthylester, Ameisensäurepropylester* u. *Essigsäurepropylester* zeigte jedoch an Stelle des Wertes 7126 einen solchen von 7246 im Mittel. Von den assoziierten Fll.: W., *Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol* u. *Essigsäure* unterscheidet sich die Konstante der letzteren nur wenig von der der n. Fll. Für die assoziierten Fll. konnte weiter festgestellt werden, daß das Verhältnis der inneren latenten Verdampfungswärme zur gesamten latenten Verdampfungswärme $> 0,905$, u. nicht, wie zu erwarten, $= 0,905$ ist. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 189—92. 1932. Staatl. Mittelasiat. Univ., Lab. f. physikal. u. anorgan. Chem.) KLEVER.

Giovanni Bottecchia, *Volumenkontraktion in Gemischen von Benzol mit Nitrobenzol und von Chloroform mit Nitrobenzol.* Die dilatometr. Unters. von Bzl.-Nitrobenzolgemischen bei 16 u. 40° ergibt ein Maximum der Kontraktion bei einem Nitrobenzolgeh. von ca. 70 Gewichts-%. Bei Gemischen von Chlf. u. Nitrobenzol wird die maximale Kontraktion bei 50% (16°) bzw. 65% (40°) Nitrobenzol gefunden. Vf. berechnet für die untersuchten Systeme die mittleren Ausdehnungskoeff. zwischen 16 u. 40° die in der Größenordnung von 1‰ liegen u. ein Minimum etwa in der Gegend der maximalen Kontraktion aufweisen. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **92**. 9—17. 1932—33. Padua, Univ., Physikal. Inst.) R. K. Müller.

Livia Alberta Alberti, *Über die Darstellung der Dichten und Kontraktionen binärer flüssiger Gemische.* Vf. untersucht die rechner. Beziehungen zwischen D., Vol., Kontraktion u. Konz. binärer Fl.-Gemische u. zeigt die graph. Ermittlung der Kontraktion aus Diagrammen mit der D. als Ordinate u. der Konz. (in Gewichts-%) oder $k = V_2/V_1$ (Voll. des gel. Stoffes u. des Lösungsm. vor der Mischung) als Abscisse am Beispiel der A.-W.-Gemische. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **92**. 1—7. 1932 bis 1933.) R. K. Müller.

Max Trautz und **Herbert Blum**, *Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen. V. Neue Messungen; C_v von Kohlensäure.* (IV. vgl. C. **1930**. II. 2749.) Unter ständiger Bezugnahme auf die früheren Arbeiten wird berichtet, wie die Korrekturgrößen verkleinert u. sicherer gemessen werden. Verwendung ganz dünner Ag-Folien als Heizwiderstand, wodurch die Wärmeverluste verkleinert worden wären, mißlang. Als C_v für das Bezugsgas (Luft) wird bei 20° 4,957 ± 0,005 angenommen, als R 1,986, als Wärmeäquivalent 0,2387. Als definitiver Wert ergibt sich für CO_2 bei 18° u. 1 at 6,79 ± 0,02 cal pro °. Ein Vergleich mit anderen Zahlen zeigt, daß die Durchströmungsmethode zu hohe Werte liefert. Bei 20° ist 6,80 ziemlich sicher. (Ann. Physik [5] **16**. 362—76. 2/2. 1933. Heidelberg, Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth.

F. M. Jaeger und **E. Rosenbohm**, *Die exakte Messung der spezifischen Wärmen von festen Stoffen bei hohen Temperaturen. XI. Über das auffällige Verhalten von Beryllium nach vorherigem Erhitzen auf über 420°.* (X. vgl. C. **1933**. I. 390.) Die beiden Proben enthalten 99,55% Be, ca. 0,4 Fe u. Spuren von Al u. C u. verhalten sich gleich. Die vorliegenden Literaturwerte für die spezif. Wärme u. andere Eigg. des Be streuen merklich. Eine gewöhnliche Allotropie erklärt die Erscheinungen nicht. — Be, das lange bei Zimmertemp. gelegen hat, gibt nach dem Erhitzen auf 100° die Wärme rasch an das Ganzmetallcalorimeter ab, auf ca. 400° erhitztes ganz langsam, ähnlich wie ein die Wärme schlechtleitender Stoff, z. B. Ebonit. Erhitzen auf höhere Temp. verstärkt die Anomalie, die auch nach Tiefkühlung nur langsam verschwindet; erst nach 9 Monaten ist das Metall wieder n. Dabei ist die insgesamt zwischen 100 u. 20° abgegebene Wärmemenge die gleiche. Wenn also eine Umwandlung vorliegt, ist die Wärmetönung unmerklich klein. Ferner läßt sich keine Änderung des Wärmeleitvermögens nachweisen, so daß die „*therm. Hysteresis*" unerklärbar ist. Die D. von erhitztem u. abgeschrecktem oder nicht abgeschrecktem Be ist gleich: 1,902—1,903 bei 17°. Auf keine Weise läßt sich eine diskontinuierliche oder abrupte Veränderung nachweisen. Das Problem der Struktur des Be ist noch ungel.: feine Extralinien im *Röntgendiagramm* rühren nicht von Verunreinigungen her. Eine zweite Modifikation scheint bei allen Tempp. zu existieren, die aber das gleiche therm. Leitvermögen besitzt. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1055—61. 1932. Groningen, Univ., Inst. f. anorg. u. phys. Chem.) W. A. Roth.

H. O. Kneser, *Schallabsorption in mehratomigen Gasen.* Die Dispersion des Schalls kommt dadurch zustande, daß sich die Schwingungszustände der Moleküle in jeder Phase mit steigender Frequenz von ihrem Gleichgewichtswert entfernen. Dieser Vorgang bewirkt aber nicht nur Dispersion, sondern auch Absorption des Schalls. Vf. berechnet die Frequenz-Abhängigkeit der Schallabsorption für CO_2, N_2O, SO_2, O_2 u. *Luft* u. erzielt gute Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Messungen. Emission u. Absorption von Lichtquanten kann bei Erfüllung gewisser Bedingungen auch die Ursache von Schallabsorption sein, u. Vf. kann geringe Abweichungen der Verss. von seinen Berechnungen an CO_2 u. SO_2 auf diesen Effekt zurückführen. (Ann. Physik [5] **16**. 337—49. 2/2. 1933. Marburg, Univ., Physikal. Inst.) L. Engel.

A. J. Rutgers, *Zur Dispersionstheorie des Schalles.* (Vgl. Kneser, vorst. Ref.) (Ann. Physik [5] **16**. 350—59. 2/2. 1933. Amsterdam, Gemeente-Univ., Natuurkundig Lab.) L. Engel.

H. O. Kneser, *Bemerkung zur vorstehenden Arbeit von A. J. Rutgers.* (Vgl. vorst. Reff.) (Ann. Physik [5] **16**. 360—61. 2/2. 1933. Berkeley, Californien, Faculty Club.) L. Engel.

Theodore E. Sterne, *Die Dampfdruckkonstante von Methan.* Während in früheren Berechnungen von Dampfdruckkonstanten stets Moll. behandelt wurden, die 2 verschiedene Hauptträgheitsmomente haben (vgl. C. **1931**. II. 970), wird jetzt die Berechnung für ein Mol. durchgeführt, dessen Hauptträgheitsmomente gleich sind, CH_4. Es gibt 3 verschiedene Mol.-Zustände, die in Rechnung gestellt werden müssen, die in allen 4 H-Kernspin, bzw. in 3 bzw. in 2 symm. Ferner ist darauf zu achten, daß die CH_4-Moll. im Krystall nicht eine Rotations-, sondern eine Schwingungsbewegung ausführen. Unter Voraussetzung eines Molgew. von 16,04 u. eines Trägheitsmomentes von $5{,}17 \cdot 10^{-40}$ cgs ergibt sich eine Dampfdruckkonstante für gewöhnliche Tempp. in Atmosphären u. in Briggschen Logarithmen zu — 1,94, während der experimentelle Wert — 1,97 ± 0,05 beträgt. (Physic. Rev. [2] **42**. 556—64. 15/11. 1932. Harvard Univ. u. The Massachusetts Inst. of Technology.) Eisenschitz.

Alfred W. Porter, *Die Dampfdrucke von binären Gemischen.* (Vgl. C. **1921**. III. 1222.) Vf. weist darauf hin, daß die von Bancroft (C. **1932**. I. 2821) angegebene Formel für die Berechnung der Dampfdrucke von binären Gemischen im allgemeinen zwar gut verwendbar ist, bei der Anwendung auf verd. Lsgg. aber zu ungenauen Resultaten führt. Die von Bancroft angegebenen u. die von dem Vf. wiederholt verwendeten Gleichungen sind spezielle Fälle des Margulesschen Theorems u. unterscheiden sich vor allem durch die verschiedene Wahl der Größe der in der Gleichung enthaltenen Koeff. (Trans. Faraday Soc. **28**. 95—97. 1932.) Juza.

Theodor Kleinert, *Zur Kenntnis der Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte von Äthylalkohol-Wassergemischen bei Temperaturen von 120 bis 180° (Auszug).* Vf. mißt Isothermen (Temp., Druck, Zus. der Fl. u. des Dampfes) in einer verzinnten Stahlflasche mit innerem Rührer u. Entnahmeröhrchen für Fl. u. Dampf. Analyse pyknometr. 1,7—95,1%ig. A. wird untersucht. Mit steigender Temp. u. dadurch bedingtem steigendem Druck nimmt der A.-Geh. des Dampfes ab. Die Siede- u. Tauisothermen werden als Funktion der Zus. gezeichnet, sie sind wegen der Polarität der Komponenten stark gekrümmt. Die *azeotropen Gemische* sind: bei 120° 95,05% A. (Siededruck 4,41 kg/qcm), bei 140° 94,91% A. (7,73 kg/qcm), bei 160° 94,80% A. (12,77 kg/qcm), bei 180° 94,73% A. (20,11 kg/qcm). Der W.-Geh. der azeotropen Mischung wächst, wie schon bekannt, mit steigender Temp., aber immer langsamer. Techn. ist es bei der mit steigender Temp. fallenden Verdampfungswärme vorteilhaft, den A. unter Druck, also bei höherer Temp. abzutreiben. (Angew. Chem. **46**. 18—19. Beih. **2**. 7 Seiten. 7/1. 1933. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. organ. Ch.) W. A. Roth.

Frederick D. Rossini und **Mikkel Frandsen**, *Die calorimetrische Bestimmung der inneren Energie von Gasen als Funktion des Druckes. Angaben für Sauerstoff und seine Mischungen mit Kohlendioxyd bis zu 40 Atmosphären bei 28°.* Meßprinzip s. C. **1933**. I. 189. Das Gas strömt langsam bei 28° aus einer ca. 1 l fassenden Bombe (40—10 at) durch ein langes Cu-Rohr, so daß es mit Calorimetertemp. austritt, der Wärmeverbrauch wird durch elektr. Beheizung fast kompensiert. Korrigiert wird für die kleinen Temp.-Änderungen im Calorimeter (<0,61°), für die Änderung der inneren Energie der Stahlbombe beim Druckabfall (9—43 Joules), für die Reibungswärme beim Öffnen des Ventils (1,5 Joules). Die Resultate sind auf etwa $2^1/_2$% genau: ΔU von p auf 1 at wächst stets linear mit dem Druck, d. h. $(\partial U/\partial p)_p$ ist konstant u. pro at u. Mol für Luft —6,08, für O_2 —6,51 (daraus für N_2 —5,97), ferner werden 4 O_2-CO_2-Gemische bis 0,366 Mol-% CO_2 untersucht, für letzteres ist $(\partial U/\partial p)_p$ — 12,04 Joules. Ist x der Molenbruch für CO_2 in dem O_2-CO_2-Gemisch, so ist:

$$(\partial U/\partial p)_p = -6{,}51 - 11{,}0 \cdot x - 11{,}0 \cdot x^2.$$

Aus p-v-T-Messungen, Beststs. des Joule-Thomson-Effektes u. $(\Delta H/\Delta p)_H$-Werten ergeben sich Zahlen für $(\partial U/\partial p)_p$, die mit den Daten der Vff. gut zusammengehen. (Bur. Standards J. Res. **9**. 733—47. Dez. 1932. Washington.) W. A. Roth.

Karl Fredenhagen, *Physikalisch-chemische Messungen am Fluorwasserstoff.* (Vgl. C. **1933**. I. 1565.) I. *Dampfdichten der gesätt. Dämpfe zwischen — 78 u. + 19,54°*, mit **Marianne Wellmann**. In einem kolonnenartigen Vierbödenapp. aus Feinsilber wird Luft über wasserfreie Flußsäure geleitet; die Dampfdrucke werden den Unterss. von Simons (1924) entnommen, die mitgeführte Menge wird gewogen u. titriert. Die DD. geht bei — 34 durch ein Maximum (85,5), ist bei — 78° 74,2, bei + 4,4° 70,2; das Maximum erklärt sich aus der mit abnehmendem Druck zunehmenden Dissoziation

der Polymolekeln. — II. *DD. der ungesätt.* Dämpfe bei 1 at (mit **W. Klatt** u. **O. Metzing**). In Capillaren endende Feinsilberkugeln werden mit fl., reiner HF gefüllt, diese wird verdampft, der in den Kugeln bleibende Dampf in W. gel. u. titriert. Die DD. sinkt von 62,8 bei 23,6° bis 20,6 bei 79,3°. Die Übereinstimmung mit den Messungen von THORPE u. HAMBLY (1889) ist gut. Für den Kp. extrapoliert sich die DD. 70. — III. *Verdampfungswärme* (mit **Marianne Wellmer**), für die GUNTZ 1883 7,24 kcal für 20 g fand. Gearbeitet wird bei 4,4 u. 15,8° mit dem unter I. beschriebenen Ag-App., wobei dafür gesorgt wird, daß der Dampf gesätt. bleibt, so daß keine Dissoziationswärme auftritt. Für 20 g ergeben sich 1704 bzw. 1751 cal. — IV. *Molare Verdampfungswärme aus d p/d T* (mit **W. Klatt** u. **O. Metzing**). Es werden in einem geeigneten Ag-App. Kp.-Bestst. bei 650—900 mm Hg ausgeführt: $\log P = 7{,}48 - 1345{,}3/T$ ($Kp._{760}$ 19,54°). Nach CLAUSIUS-CLAPEYRON folgt als molare Verdampfungswärme beim Kp. 6,15 kcal, da das Mol.-Gew. dabei 69 ± 1 ist, folgen für 20 g HF 1,78 kcal, ähnlich wie direkt beobachtet. — V. *Siedepunktserhöhungen, Dampfdruckerniedrigungen, Molargröße des fl. HF.* Die molare Kp.-Erhöhung ist, wenn in der Lsg. keine Ionen vorhanden sind, pro Mol in 1000 g HF 1,90 ± 0,05°, was einer molaren Dampfdruckerniedrigung von 52 mm entspricht. Nach RAOULT sind in 1000 g HF 760/52,3 = 14,5 osmot. wirksame Molekeln vorhanden, also ist der Assoziationsfaktor der Fl. 3,44 ± 0,8, mit dem Ergebnis von II. übereinstimmend. Das RAOULTsche Gesetz gilt für HF (Eg. u. Ameisensäure) nur, wenn der gesätt. Dampf das gleiche Mol.-Gew. besitzt wie die Fl. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 210—24. 25/1. 1933. Greifswald, Chem. Inst., Phys.-chem. Abt.) W. A. ROTH.

L. J. P. Keffler, *Über die Verbrennungswärme der Salicylsäure und des Naphthalins unter dem Gesichtspunkt ihrer etwaigen Verwendung als sekundäre calorimetrische Eichsubstanz.* BECKERS hatte (C. **1932**. I. 1502) Korrekturen an den Werten für die Verbrennungswärme von Salicylsäure, die Vf. gemessen (letzte Arbeit C. **1932**. I. 361), angebracht: Änderungen der Ablesungen in der nächsten Nähe eines Teilstrichs. Dagegen wendet sich Vf., da die Unregelmäßigkeiten bei Stabthermometern auftreten können, bei BECKMANN-Thermometern, die mit geteiltem Okular abgelesen werden, nicht, außerdem sehr von der persönlichen Konstante des Beobachters abhängen. Vf. zeigt, daß seine Ablesemethode fast 0,0001° genau gibt. — Folgen Ausführungen über das Eingehen des Wasserwertes in die Rechnung, wenn man stets genau das gleiche Thermometerintervall benutzt. Die Messungen von BECKERS werden eingehend kritisiert; sie sind kein Beweis für die Richtigkeit der höheren Verbrennungswärme von Salicylsäure (5238 gegen 5235 cal/g im Vakuum). Auch BECKERS' Werte für Naphthalin sind nicht so sicher, wie angegeben wird. Vf. hält 5235 ± 2 cal/g im Vakuum für die sicherste Zahl für Salicylsäure (vgl. nachst. Ref.) (Bull. Soc. chim. Belgique **41**. 607—20. Dez. 1932. Liverpool, Univ.) W. A. ROTH.

M. Beckers, *Untersuchungen über Verbrennungswärme.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält die Korrekturen der Thermometerablesungen für richtig u. bis auf 0,0005° sicher; die Anomalien sind auch an BECKMANN-Thermometern beobachtet. Für gut gereinigte Salicylsäure hält Vf. seinen Wert 5237 cal/g im Vakuum aufrecht; er ist so sicher wie die anderer thermochem. Forscher. Wenn BERNER u. KEFFLER ident. Werte finden, liegt die Möglichkeit eines systemat. Fehlers immer noch vor. Ein solcher wird wahrscheinlich, da auch bei Austausch der Präparate (KEFFLER ⇌ VERKADE) die Diskrepanzen blieben. Man sollte wie BERNER zur elektr. Temp.-Messung übergehen. Es ist fraglich, ob die Benzoesäure vom Bureau of Standards stets ident. ist. Folgen Ausführungen über die Verbrennungswärme des Naphthalins. — Man kann zur Zeit noch keine Zahl für die Verbrennungswärme von Salicylsäure festlegen. (Bull. Soc. chim. Belgique **41**. 621—29. Dez. 1932. Brüssel, Univ., Bur. des Étalons phys.-chim.) W. A. ROTH.

Hans Esser und **Walter Grass**, *Die Wärmetönung der Austenit-Perlitumwandlung.* In eutektoidem Stahl sollen bei der Umwandlung Austenit ⟶ Perlit nach früheren Messungen ca. 16 cal/g frei werden. Diese Zahl muß zu klein sein. Die Wärmeinhalt-Temp.-Kurve eines Stahls mit 0,82% C, 0,1% Si, 0,12% Mn, 0,01% P u. 0,01% S zeigt nach Messungen im Ganzmetallcalorimeter bei 721° einen Sprung von 19,33 cal/g, was für streng eutektoid. mit 0,9% C 21,22 cal ergibt. R. AVERDIECK hat (Diss., Aachen 1932) mit einem Durchflußcalorimeter 22,54 cal/g gefunden. (Stahl u. Eisen **53**. 92. 26/1. 1933. Aachen, Techn. Hochsch., Inst. f. Eisenhüttenk.) W. A. ROTH.

Fusao Ishikawa, Gen Kimura und **Toyosaku Murooka**, *Thermodynamische Angaben über Zinkchlorid und Cadmiumchlorid.* Zu dem kurzen Ref. C. **1931**. I. 237 ist

folgendes nachzutragen. Das anhydr. $[ZnCl_2]$ kann unterhalb des Umwandlungspunktes (28°) neben Lsg. existieren. Die Bildungswärme von [HgCl] wird aus E u. dE/dT von galvan. Ketten abgeleitet, wobei THOMSENs Bildungswärme für (HCl) benutzt wird, ferner aus älteren thermochem. Daten für [HgCl]. Für $[Zn] + (Cl_2) = [ZnCl_2]$ folgt thermo- u. elektrochem. als beste Bildungswärme bei 25° 98,415 kcal. — *Löslichkeit von* $[CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O]$ bei 18° 52,511 g $CdCl_2$ in 100 g Lsg. ($CdCl_2$ 9,203 H_2O). (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 455—73. Dez. 1932. Tokio, Univ.) W. A. ROTH.

Fusao Ishikawa und **Takeko Yoshida**, *Thermodynamische Untersuchungen über Zinkbromid.* Zu dem kurzen Referat C. **1930**. II. 884 ist nachzutragen: 10% Zn-Amalgam / $ZnBr_2$, gesätt. alkoh. Lsg. / HgBr / Hg, $E = 0{,}68133 + 0{,}0001389 \cdot (t - 25°) - 0{,}000006334 \cdot (t - 25°)^2$; für die gleiche Kette mit gesätt. wss. Lsg. von $[ZnBr_2 \cdot 2H_2O]$, $E = 0{,}68741 - 0{,}0004584 \cdot (t - 25°) - 0{,}000001533 \cdot (t - 25°)^2$; für die Kette mit gesätt. Lsg. des Anhydrids $E = 0{,}68328 + 0{,}0001348 \cdot (t - 25°) + 0{,}000001739 \cdot (t - 25°)^2$. Die Dampfdrucke in dem System $[ZnBr_2 \cdot 2H_2O] \cdot [ZnBr_2]$ sind durch die Formel gegeben $\log p_{mm} = 8{,}02124 - 2318{,}6/T$, für die gesätt. Lsgg. von $[ZnBr_2 \cdot 2H_2O]$ gilt $\log p_{mm} = 5{,}58058 - 1564{,}8/T$, für die gesätt. Lsgg. von $[ZnBr_2]$ $\log p_{mm} = 8{,}37547 - 2426{,}6/T$. — Die freie Energie der Bldg. von [HgBr] wird = 21,35 kcal gesetzt, die Bildungswärme = 48,94 kcal. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 474—83. Dez. 1932. Tokyo, Univ.) W. A. ROTH.

Fusao Ishikawa und **Eiichi Shibata**, *Eine thermodynamische Untersuchung von Cadmiumhydroxyd.* Das *Aktivitätsprod. von* $Cd(OH)_2$ wird aus der EK. von Ketten, aus potentiometr. Titrationen u. aus Leitvermögen abgeleitet. Die Kette 10%ig. Cd-Amalgam / $[Cd(OH)_2]$ 1-n. NaOH[HgO]/Hg hat bei 25° die EK. von 0,8598 V., für $[Cd]/[Cd(OH)_2]$ 1-n. NaOH folgt 0,7968 V., $[Cd^{\cdot\cdot}] = 2{,}54 \cdot 10^{-14}$, $OH' = 0{,}68$; Aktivitätsprod. $1{,}17 \cdot 10^{-14}$ bei 25°. — Zu der Kette 10%ig. Cd-Amalgam/0,02-m. $CdSO_4$/KCl gesätt./0,1-n. Kalomelelektrode wird unter starkem Rühren 0,1-n. NaOH gefügt. Die EK. steigt rapide, wenn $^3/_4$ der theoret. nötigen Menge NaOH zugefügt ist, weil sich das bas. Salz $[CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2]$ bildet. Das Aktivitätsprod. berechnet sich zu $1{,}0 \cdot 10^{-13}$. — [CdO] u. W. (Leitvermögen $1{,}35 \cdot 10^{-6}$) werden in einem zugeschmolzenen Hartglasrohr lange bei 25° geschüttelt. Die Lsg. zeigt ein um $1{,}22 \cdot 10^{-4}$ höheres Leitvermögen. Das Aktivitätsprod. ist $8{,}5 \cdot 10^{-11}$. Die drei Werte sind verschieden, die erste Methode ist die sicherste: *Löslichkeit von* $Cd(OH)_2$ bei 25° $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mole/l, kleiner als für die Hydroxyde von Zn, Mn u. Fe. — Nach der ersten Methode folgt die freie Bildungsenergie von $[Cd(OH)_2]$ aus den Elementen zu 112,394 kcal. Aus Messungen mit der gleichen Kette, aber 33%ig. NaOH folgt 112,543 kcal; das Mittel 112,469 kcal ist ein sicherer Wert. Für die Rk. $[Cd(OH)_2] + (H_2) = [Cd] + 2H_2O$ folgt die freie Energie von 0,949 kcal, für $[Cd] + [HgO] + H_2O = [Cd(OH)_2] + Hg$ 42,100 kcal. Alle Vorzeichen sind thermochem. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**. 499—510. Dez. 1932. Tokyo, Univ.) W. A. ROTH.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

R. O. Herzog, **O. Kratky** und **E. Petertil**, *Über einen mit Hilfe des Tyndallichtes aufgefundenen Schütteleffekt in Celluloselösungen und anderen Solen.* Lsgg. von *Celluloseacetat-*, *Äthylcellulose-* oder *Polystyrolfraktionen*, *Polyvinylacetat* in organ. Lösungsmm. u. von *Gelatine*, *l. Stärke*, *Blutserum*, *Mercurisulfosalicylsäure* in W. zeigen eine andere Depolarisation des *Tyndallichtes*, wenn sie längere Zeit gestanden haben, als unmittelbar nach kräftigem Schütteln („Schütteleffekt"). Der Einfluß von Konz., Mol.-Gew. u. Natur des Lösungsm., sowie die Abhängigkeit des Effekts von der Schichthöhe in Solen, die längere Zeit ruhig gestanden haben, wird untersucht. Die Erscheinung ist reversibel u. steht wahrscheinlich mit der Thixotropie in engem Zusammenhang. (Trans. Faraday Soc. **29**. 60—64. Jan. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. of Faserstoffchemie.) KRÜGER.

S. Ramachandra Rao, *Die magnetischen Eigenschaften von kolloidem Nickel.* Vf. hatte gezeigt, daß der Diamagnetismus von kolloidem Bi von der Teilchengröße abhängt (vgl. C. **1932**. II. 1758). Die Unterss. ergeben nun, daß bei kolloidem Ni die Magnetisierungsintensität um 70—85% geringer ist, als bei kompaktem Ni (vgl. MONTGOMERY, C. **1932**. II. 343). (Current Sci. **1**. 170. Dez. 1932. Annamalainagar, Univ.) LORENZ.

G. R. Paranjpe und **R. M. Joshi**, *Stabilität flüssiger Natriumamalgame.* Vff. hatten aus den Eigg. von Amalgamen auf eine kolloide Natur der fl. Amalgame geschlossen (vgl. C. **1933**. I. 30). Zur Prüfung der Frage, ob es sich um lyophile oder lyo-

phobe Koll. handelt, wird das Sedimentationsgleichgewicht untersucht. Die Unterss. von Amalgamen bis zu 0,14% Na ergeben, daß keine Sedimentation eintritt. Es ist daraus zu schließen, daß es sich um lyophile kolloide Lsgg. handelt. (J. Univ. Bombay **1**. Part II. 17—24. Sept. 1932, Bombay, Royal Inst. of Science. Dept. of Phys.) LOR.

J. Postma, *Elektrolytkoagulation von Kieselsäuresolen.* (Vgl. KRUYT u. POSTMA, C. **1925**. II. 1510). Der Schwellenwert verschiedener Elektrolyte bei neutralen u. mit NaOH versetzten *SiO_2-Solen* wird bestimmt. Mit steigender Alkalität des Sols nimmt der Schwellenwert von $BaCl_2$ u. $CaCl_2$ ab, derjenige von NaCl, NH_4Cl u. $Al_2(SO_4)_3$ zu. Die mit NaOH versetzten Sole stellen ein Gemisch von SiO_2-Sol u. Na-Silicatlsg. dar; ihr Verh. gegenüber Elektrolyten hängt einerseits von der Teilchenladung, andererseits von der Menge der vorhandenen SiO_3''-Ionen u. damit der Löslichkeit des durch doppelte Umsetzung mit der Salzlsg. gebildeten Silicats ab. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13). 726—38. 15/7. 1932. Jogjakarta, Lab. der „A. M. S.") KRÜGER.

René Dubrisay und **René Arditti**, *Über ein Phänomen der Capillarchemie.* In Fortsetzung der C. **1932**. I. 3158 referierten Arbeit wird die Erniedrigung der Oberflächenspannung des *W.* durch Lsg. aus gleichen Teilen von *Na-Laurat* u. *Na-Arachinat* (Konz. 0,1%) ermittelt. Sie beträgt bei 30° 0,5 für das Arachinat u. 32,75 Dyn/cm für das Laurat. Nach dem Aufschäumen der Lsg. sind in der „Kopf"-Fl. 98% Laurinsäure enthalten, so daß nach dieser Methode eine Anreicherung der aktiveren Säure möglich erscheint. Ein analoger Vers. mit den Farbstoffen *Nachtblau* u. *Fuchsin bas.* führte zu einer Trennung in eine blaue „Kopf"-Fl. u. einen roten Rest. — Die Verss. der prakt. Anwendung dieser Methode bei der Reinigung einer techn. *Ölsäure* mit der JZ. 72 (theoret. 90,5) führten zu einer Ölsäure mit der JZ. 80 bzw. 87. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1199—1202. Sept. 1932.) KLEVER.

L. D. Mahajan, *Der Effekt niedriger Drucke auf die Lebenszeit flüssiger Tropfen auf der Oberfläche der gleichen Flüssigkeit.* (Vgl. C. **1933**. I. 1420.) Die Lebensdauer fl. Tropfen auf der Oberfläche der gleichen Fl. nimmt mit abnehmendem Druck ab. (Current Sci. **1**. 162—63. Dez. 1932. Patiala, Mohindra Coll. Physics Labor.) LORENZ.

Wei-Yung Lee und **Hsien Wu**, *Die Eigenschaften von Proteinfilmen.* Es werden untersucht: natürliches *Oxyhämoglobin*, natives u. denaturiertes *Eialbumin*, *Serumalbumin* u. *Serumglobulin*. Hämoglobin wird in $^1/_{10}$-n. HCl augenblicklich denaturiert u. breitet sich darauf rasch aus, Eialbumin wird langsam denaturiert u. gibt die maximale Fläche erst nach 8 Stdn. Denaturierung ist jedoch nicht der einzige Faktor bei der Spreitungsgeschwindigkeit, da das langsam denaturierte Serumalbumin in wenigen Minuten auf $^1/_{10}$-n. HCl sich zur maximalen Fläche ausbreitet, während auch denaturiertes Eialbumin ca. 8 Stdn. braucht. Die Spreitungsgeschwindigkeit hängt vom p_H ab. Bei Annahme von M = 34000 u. D. 1,3 ist die pro Mol. eingenommene maximale Fläche für Harnstoff-denaturiertes Eialbumin 10400 Å², für natives Eialbumin 8400 Å², entsprechende Filmdicke 4,1 bzw. 4,8 Å. Die pro Mol. eingenommene Fläche hat bei nativem Eialbumin ein Maximum bei $p_H = 4,8$, bei Harnstoff-denaturiertem Eialbumin ein Maximum bei $p_H = 7,0$. Vff. schließen, daß $p_H = 7,0$ der isoelektr. Punkt dieses denaturierten Eialbumins ist. Durch Säure, Alkali u. A. denaturiertes Eialbumin verhält sich untereinander u. vom Harnstoff-denaturierten Eialbumin verschieden. Die Kompressibilität der Albuminfilme ist am isoelektr. Punkt am größten. Der Unterschied zwischen den bei zunehmendem u. abnehmendem Druck erhaltenen Kurven, der durch die „Filmviscosität" gedeutet wird, ist bei Serumglobulin viel größer als für Eialbumin. Die „Filmviscosität" hat am isoelektr. Punkt ein Minimum. Die mit dem Tensiometer von DU NOÜY gemessene „Oberflächenspannung" von Eialbuminfilmen ist eine lineare Funktion des Druckes; der Proportionalitätsfaktor hängt vom p_H ab u. hat bei $p_H = 4,8$ ein Maximum. (Chin. J. Physiol. **6**. 307—18. 15/8. 1932. Peiping Union Med. Coll.) KRÜ.

Nikolaus Schönfeldt, *Elektroosmose und Elektrophorese.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 3067.) Sammelreferat mit Literaturverzeichnis. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 103—16. Febr. 1933.) SKALIKS.

S. C. Bradford, *Liesegangsche Ringe.* Vf. wendet sich gegen Einzelheiten der Darst. seiner Theorie (C. **1922**. I. 198) im Buche von HEDGES. (Nature, London **130**. 1002. 31/12. 1932. London, Science Museum.) L. ENGEL.

B. N. Desai und **G. M. Nabar**, *Einfluß der Acidität von Gelatinelösungen auf die Fällungsverzögerung und auf die Löslichkeit von Silberchromat.* In Fortführung früherer Verss. (vgl. C. **1932**. II. 2025) wird nun untersucht, wie durch Zusatz von Essigsäure zu Gelatinelsg. das Erscheinen des Ag_2CrO_4-Nd. u. die Löslichkeit dieses Salzes beeinflußt wird. Potentiometr. Best. der Ag-Konz. ergibt, daß bei einem geringen An-

wachsen der Acidität ($p_H = \sim 5$) die Ag-Konz. in gesätt. Lsg. nicht geändert wird, während beim gleichen p_H die Fällung bereits sehr stark verzögert wird. Je saurer die Gelatine ist, um so größer wird die Verzögerung. Zugleich mit der Verzögerung wächst das Vermögen, Ag_2CrO_4 als Ionen in Lsg. zu halten. (J. Univ. Bombay **1**. Part II. 28—30. Sept. 1932. Bombay, WILSON Coll.) LORENZ.

Victor Lombard und **Charles Eichner**, *Experimentelle Untersuchungen über die Durchlässigkeit von Palladium für Wasserstoff.* Zusammenfassung u. Ergänzung der C. **1932**. II. 2160; **1933**. I. 34 referierten Unterss. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1462—86. Nov. 1932. Sorbonne, Labor. f. allgem. Chem.) LORENZ.

Thos. C. Poulter und **Robert O. Wilson**, *Die Durchlässigkeit von Glas und geschmolzenem Quarz für Äther, Alkohol und Wasser unter hohem Druck.* (Vgl. C. **1933**. I. 1744.) Glas- u. Quarzstäbe werden in Fll. auf 15 000 at gebracht. Bei A., Ä. oder W. wird selten Bruch beobachtet, wenn der hohe Druck nur momentan einwirkt; wenn der Druck 5 Min. bestehen bleibt, dann erfolgt bei plötzlicher Entspannung Bruch in ziemlich regelmäßige Stücke. Wird der Druck 15 Min. auf 15 000 at gehalten, dann erfolgt bei plötzlicher Entspannung Bruch in regelmäßige kleine Stücke. Bei sehr allmählicher Entspannung erfolgt kein Bruch, ebenso erfolgt kein Bruch in Öl oder Glycerin. Wenn eine Glasplatte auf der einen Seite in Kontakt mit W., auf der andern in Kontakt mit Öl, 5—10 Min. unter 20 000 at steht, dann zerspringt die im Kontakt mit W. befindliche Seite der Platte bei plötzlicher Entlastung, während die andere Seite intakt bleibt. Die Effekte können nicht den plötzlichen Temp.-Änderungen bei der Entlastung zugeschrieben werden. Es wird daher angenommen, daß die Fll. niederen Mol.-Gew. bei hohen Drucken in Glas oder Quarz eindringen können; die Kohäsionskraft von Glas oder Quarz reicht nicht aus, um die komprimierten Fll. zurückhalten zu können. (Physic. Rev. [2] **40**. 877—80. 1/6. 1932. Iowa Wesleyan Coll., Dept. of Physics.) LOR.

Markus Reiner, *Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?* ERK (vgl. C. **1928**. I. 2571) ist der Meinung, daß man auch bei der Viscosimetrie von Fll., die die Wände nicht benetzen, so rechnen müßte, wie im Falle, daß die Fl. an der Wand haftet. Demgegenüber verweist Vf. auf seine Berechnung der Capillarströmung bei Vorhandensein einer „Schmierschicht" an der Wand, d. h. einer Schicht einer weniger zähen Fl. Nun befindet sich etwa zwischen dem strömenden *Hg* u. der Glaswand eine dünne Luftschicht. Vf. zeigt, daß bei den bisher vorliegenden Messungen ihr Einfluß innerhalb der Fehlergrenze bleibt. Dagegen könnte man unter Verwendung hinreichend dünner Capillaren experimentell prüfen, ob infolge der vorhandenen Luftschicht eine Art Gleitung des *Hg* hervorgebracht wird. (Z. Physik **79**. 139—40. 4/11. 1932. Easton, Pa. Gayley Chem. Labor., Lafayette College.) EISENSCHITZ.

S. Erk, *Entgegnung zu der Arbeit von M. Reiner: „Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?"* (Vgl. vorst. Ref.) Nach Ansicht des Vfs. darf für die Zähigkeit der Luftschicht, die sich zwischen Hg u. der Glaswand befindet, nicht die gewöhnliche Zähigkeit der Luft eingesetzt werden, sondern eine um ein Vielfaches höhere Zähigkeit. Dies begründet Vf. damit, daß eine solche Gashaut sehr fest haftet u. nicht durch Spülen entfernt werden kann. Unter Voraussetzung der hohen Zähigkeit wirkt sich die vorhandene Luftschicht dann so aus, daß scheinbar die Capillare um die Dicke der Gashaut enger wird. Die Abweichungen von der POISEUILLEschen Formel sind dann kleiner als die von REINER berechneten u. haben entgegengesetztes Vorzeichen. Deshalb ist die Behauptung, daß eine Fl. an einer Wand haftet, die sie nicht benetzt, als Rechenvorschrift richtig. (Z. Physik **79**. 141—42. 4/11. 1932. Charlottenburg, P. T. Reichsanstalt.) EISENSCHITZ.

Th. Sexl, *Beweis der Stabilität der Poiseuilleschen Strömung.* Vf. behandelt die Stabilitätstheorie der 2-dimensionalen stationären Strömung zwischen parallelen Platten bei parabol. Geschwindigkeitsverteilung. Diese Strömung hat weitgehende Analogie zur stationären Strömung durch Kreiscapillaren; insbesondere sind 2-dimensionale Störungen der erstgenannten Strömung den 3-dimensionalen Störungen der Capillarströmung äquivalent. Aus dem Ergebnis der Theorie folgert Vf., daß die Stabilität der POISEUILLEschen Strömung erwiesen sei. (Nature, London **130**. 663. 29/10. 1932. Wien, Inst. f. Theoret. Phys. d. Univ.) EISENSCHITZ.

R. Eisenschitz, *Der Einfluß der Brownschen Bewegung auf die Viscosität von Suspensionen.* Bei der Berechnung der inneren Reibung von Suspensionen erhält man die größtmögliche Vereinfachung durch die Annahme, daß die als Suspensionsmittel dienende Fl. ohne Rücksicht auf ihren molekularen Feinbau als Kontinuum aufgefaßt werden darf, welches den hydrodynam. Gleichungen genügt. Unter dieser Voraussetzung

hat Vf. die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen quantitativ berechnet (vgl. C. **1932**. I. 1640); die so erhaltene Beziehung gilt wegen der eingeführten Voraussetzungen nur beim Fehlen von BROWNscher Bewegung, in diesem Falle aber streng. Zur Berechnung der inneren Reibung von Suspensionen, in welchen die Teilchen in starker BROWNscher Bewegung begriffen sind, muß man eine Hypothese einführen, welche aussagt, wie die Bewegung des Suspensionsmittels durch das suspendierte Teilchen verändert wird. Vom Standpunkt der früheren Überlegungen ist die Annahme nahegelegt, diejenige Bewegung einzusetzen, die sich auf hydrodynam. Wege berechnen läßt. Vf. weist aus bekannten Ergebnissen der kinet. Gastheorie nach, daß ein solches Verf. zulässig ist; weiterhin wird gezeigt, wie es im einzelnen durchgeführt werden muß. Damit ist die weitere Ableitung wieder auf die Hydrodynamik zurückgeführt. Sie wird unter Verwendung strenger Lsgg. des hydrodynam. Problems durchgeführt. Wie in der ersten Arbeit erweist sich die „spezif. Viscosität" als proportional dem Vol.-Verhältnis der suspendierten Phase u. der Suspension. Der Proportionalitätsfaktor hängt in komplizierter Weise vom Achsenverhältnis des rotationsellipsoid. Teilchens ab. Für den Grenzfall isotroper Richtungsverteilung wird diese Abhängigkeit explizite mitgeteilt. Für extrem langgestreckte Teilchen wird (mit den Bezeichnungen der ersten Arbeit): $\eta/\eta_0 - 1 = [v\,a^2]/[15\,V\,b^2\,(\ln 2\,a/b - {}^3/_2)]$. Der Gültigkeitsbereich dieser Formel wird durch eine dimensionslose Zahl gek., das Verhältnis aus Geschwindigkeitsgefälle u. der Diffusionskonstanten der Rotationsbewegung; wenn diese Zahl klein ist, gilt die angegebene Formel; im entgegengesetzten Grenzfalle die in der ersten Arbeit abgeleitete Beziehung. Das Übergangsgebiet zwischen den Gültigkeitsbereichen dieser beiden Gleichungen dürfte bei vielen Kolloiden im experimentell zugänglichen Bereiche liegen. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 133—41. Jan. 1933. Berlin, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie, Abt. HESS.) EISENSCHITZ.

Werner Kuhn, *Über Teilchenform und Teilchengröße aus Viscosität und Strömungsdoppelbrechung.* Die Doppelbrechung u. die Viscosität von Suspensionen werden unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte behandelt; sie hängen nämlich beide von der gegenseitigen Wechselwrkg. ab, die zwischen Strömung des Suspensionsmittels u. Teilchenbewegung besteht. Bei der Durchführung der Theorie werden stäbchenförmige Teilchen durch Kugeln schematisiert, die miteinander starr verbunden sind. Solche Teilchen werden, wenn das umgebende Suspensionsmittel eine ebene, laminare Strömung ausführt, unter dem Einfluß der hydrodynam. Kräfte allein in ständige Drehbewegung versetzt; diese Bewegung ist ungleichförmig, u. zwar umso ungleichförmiger, je mehr das Teilchen von der Kugelgestalt abweicht. Infolgedessen halten sich die Teilchen im Mittel in verschiedenen Orientierungen verschieden lange Zeit auf. Die Richtung größter mittlerer Verweilzeit der Teilchen liegt parallel zu den Stromlinien. Dieser durch die hydrodynam. Kräfte bewirkten Richtungsverteilung wirkt die BROWNsche Drehbewegung entgegen. Ihre Beschreibung erfolgt durch die Diffusionskonstante der Rotationsbewegung des Teilchens. In die Berechnung der Diffusionskonstante geht der Reibungswiderstand der Teilchen gegen Drehung ein; dieser kann sowohl für die starr verbundenen Kugeln als auch aus den für Ellipsoide streng gültigen Formeln berechnet werden; es zeigt sich, daß die beiden Wege zu annähernd dem gleichen Ergebnis führen. Nun wird die stationäre Verteilung bei Überlagerung von BROWNscher Bewegung u. hydrodynam. Kräfte berechnet. Es ergibt sich, daß dann die Richtung der größten mittleren Verweilzeit von dem Geschwindigkeitsgefälle abhängig ist u. bei kleinem Geschwindigkeitsgefälle unabhängig vom Schlankheitsgrad der Teilchen gegen die Richtung von 45° zu den Stromlinien konvergiert. Die Größe der Doppelbrechung ergibt sich dann als abhängig von der Doppelbrechung bei vollständiger Orientierung der Teilchen u. der Länge des Stäbchens. — Weiterhin schätzt Vf. die Erhöhung der inneren Reibung ab, die durch das Vorhandensein langgestreckter Teilchen verursacht wird. Er zerlegt die durch das Teilchen verursachte zusätzliche Reibungswärme in 2 Anteile, von denen der erste sich nach der EINSTEINschen Formel berechnet, der zweite gleich der (nach der STOKESschen Formel berechneten) Reibungswärme ist, die infolge der Relativbewegung des Teilchens gegen die Fl. auftritt. Die Erhöhung der inneren Reibung erweist sich als Funktion des Gesamtvolumens der suspendierten Phase u. des Verhältnisses der Teilchen Länge zur Dicke. Bei der Berechnung dieser Funktion ist vorausgesetzt, daß die Richtungsverteilung infolge heftiger Wärmebewegung prakt. isotrop ist. Die Kombination der Formeln für Strömungsdoppelbrechung u. innere Reibung ermöglicht eine Best. der Teilchengröße u. -form. — Die Thixotropie wird als Zerreißen der Stäbchen (oder netzartigen Strukturen) auf-

gefaßt. Die dafür maßgebende Zerreißfestigkeit läßt sich abschätzen. Die sich aus dieser Vorstellung ergebende Abhängigkeit der inneren Reibung thixotroper Stoffe vom Geschwindigkeitsgefälle ist nach Ansicht des Vfs. in Übereinstimmung mit Erfahrungen an V_2O_5-Solen. Die Formeln für die Doppelbrechung werden aus bekannten Messungsergebnissen an *Paraffinöl, Polystyrole, Kautschuk, Acetyl-* u. *Äthylcellulose* angewendet u. liefern Angaben über die Teilchenform, die auf Grund andersweitiger Erfahrungen als richtig angesehen werden können. (Z. physik. Chem. Abt. A. **161**. 1—32. Aug. 1932. Karlsruhe, Phys.-chem. Inst. d. T. H.) Eisenschitz.

Paul Pascal und **Jean Grévy**, *Über den Einfluß von Ammoniak und Aminen auf die Viscosität von Kollodiumpräparaten.* Vff. untersuchen die Viscositäten verschiedener Lsgg. von *Nitrocellulose* (Schießbaumwolle, Type CP_2). Als Lösungsmittel wird ein Gemisch von *Ä.* u. *A.* (65 : 35) verwendet. Aus Capillar- oder Kugelfallverss. wurde die Viscosität ermittelt. Zusatz von gasförmigem NH_3 bewirkt zunächst einen starken Anstieg der Viscosität; sie erweist sich als zeitabhängig, durchläuft ein Maximum u. sinkt nach einigen Tagen unter die Ausgangsviscosität. Es werden Verss. ausgeführt, in welchen 10—200 mg NH_3 zu 100 g Lsg. zugesetzt wurden. Sowohl der erste Anstieg, als auch die spätere Abnahme der Viscosität erstreckt sich bis über mehrere Zehnerpotenzen. — Eine weitere Vers.-Reihe wird mit Lsgg. durchgeführt, denen 20 mg NH_3 zu 100 ccm Lsg. bzw. äquivalente Mengen *Methyl-, Dimethyl-Trimethyl-* u. *Äthylamin* zugesetzt sind. Die Amine bewirken eine starke u. schnelle Abnahme der Viscosität. Der Einfluß von *Methyl-Dimethyl-* u. *Äthylamin* ist etwa der gleiche; der von *Trimethylamin* ist stärker; dies hängt vielleicht damit zusammen, daß durch größere Mengen dieser Base ein Teil der *Nitrocellulose* gefällt wird. Verss. mit *Anilin* ergeben nur einen schwachen Einfluß der aromat. Base auf die Viscosität. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 726—29. 2/11. 1932.) Eisenschitz.

James W. McBain und **Otto O. Watts**, *Die Struktur anisotroper Seifenlösungen bestimmt mittels einer neuen Zentrifugal-Kugelfallmethode.* Vff. führen eine Unters. der mechan. Eigg. von Seife durch. Als Unters.-Material dient *K-Laurat* in *W.* Das Schmelzdiagramm dieses Systems läßt folgende Phasen erkennen: Krystall. Hydrat, Lsg., sowie 2 anisotrop-fl. Phasen, die miteinander nicht mischbar sind, Kernseife (neat soap) u. „Mittlere" Seife (middle soap); die beiden Mesophasen treten bei sehr hoher Konz. an K-Laurat auf (zwischen 70 u. 100%), die „Mittlere" Seife hat den relativ größeren W.-Geh. Aus qualitativen Beobachtungen ergibt sich, daß die Mesophasen an Metallen schlecht, an Glas nur unvollkommen haften; bei Unters. der mechan. Eigg. muß deshalb der Einfluß etwa vorkommender Gleitung möglichst ausgeschaltet werden. Die ersten Messungen werden nach der Capillarmethode ausgeführt. Die ausfließende Menge erweist sich als vom Überdruck nicht-linear abhängig. Vff. glauben aus ihren Messungen die Existenz einer Fließgrenze nachweisen zu können, da unterhalb eines bestimmten Überdruckes überhaupt kein Fließen beobachtet wird. Die scheinbare Viscosität liegt in der Größenordnung 10^5 c. g. s. Die Temp.-Abhängigkeit des scheinbaren Reibungskoeff. wird zwischen 21 u. 60° bestimmt. In einigen Vers.-Reihen werden in verschiedenen charakterist. Gebieten des Phasendiagramms die mechan. Eigg. festgelegt. Für die weitere Unters. wird ein App. verwendet, der nach dem Prinzip des Kugelfallviscosimeters arbeitet; doch wird als treibende Kraft auf die Kugel an Stelle der Schwerkraft die Zentrifugalkraft herangezogen. Bei dieser Anordnung ist der Einfluß der Gleitung besonders klein. Die Messungen mit diesem App. scheinen die Existenz einer Fließgrenze zu bestätigen. Ferner ergibt sich eine komplizierte Abhängigkeit der scheinbaren Viscosität von der treibenden Kraft: In 2 Bereichen nimmt die scheinbare Viscosität mit der treibenden Kraft stark zu; im dazwischen liegenden Bereich ist die scheinbare Viscosität von der Kraft nahezu unabhängig. Im Gegensatz zu Gelen, die gleichfalls Zähigkeitsanomalien zeigen, scheinen die Seifen nicht elast. zu sein. Vff. sind der Ansicht, daß es unmöglich ist, in allen Teilen der anisotropen Seifenlsgg. zugleich Fließen zu bewirken. (J. Rheology **3**. 437—60. Okt. 1932.) Eitz.

R. L. Wegel und **H. Walther**, *Der innere Reibungswiderstand fester Körper gegen Verzerrung und sein Zusammenhang mit anderen physikalischen Eigenschaften.* Es werden Messungen der inneren Reibung an Proben verschiedener Festkörper (unter anderen *Glas, Hartgummi, Metalle, Legierungen*) durchgeführt. Bei den Verss. wird eine stangenförmige Probe des Materials bei Resonanz angeregt. Die Unters. erstreckt sich auf Dehnungs- u. Drillungsschwingungen, bei Frequenzen zwischen 500 u. 50000 u. Deformationsamplituden von 10^{-8} bis 10^{-6}. Bei diesen Schwingungen erweist sich die innere Reibung von *Glas* als unabhängig von der Amplitude u. umgekehrt pro-

portional der Frequenz, so daß die irreversible Leistung von der Frequenz unabhängig wird; derartige Reibungsvorgänge pflegt man als Hysterese zu bezeichnen. Die Messungsergebnisse lassen sich durch einen komplexen Elastizitätsmodul beschreiben. Vff. kommen zur Ansicht, daß bei *Glas* die Kompression ebenso wie die Scherung mit Energiedissipation verknüpft ist. Bei reinem *Al* variiert der Reibungskoeff. mit der Potenz —4/3, bei *Ni* mit der Potenz —1/2 der Frequenz. Bei den anderen untersuchten Materialien liegt die Frequenzabhängigkeit zwischen diesen beiden Grenzen. Die Ergebnisse können dahin interpretiert werden, daß die Energiedissipation durch einen Relaxationsmechanismus zustande kommt, wobei die Relaxationszeit zwischen 10^{-5} u. 10^{-3} sec. liegt. Die bei groben plast. Deformationen gefundenen Relaxationszeiten liegen größenordnungsmäßig höher. — Die innere Reibung der Festkörper nimmt mit der Temp. stark zu im Gegensatz zur inneren Reibung von Fll. In *legiertem Stahl* läßt sich ein Zusammenhang der inneren Reibung mit der Härte nachweisen. Bei *Pb*-Legierungen ändert sich die innere Reibung beim Altern; bei *Pb-Ca* (0,04%) nimmt sie dabei um 300% zu, während die elektr. Leitfähigkeit sich nur um 10% ändert. Auch bei reinem *Pb* wird ein Einfluß der Alterung auf die innere Reibung beobachtet. (Physic. Rev. [2] **41**. 402. 1/8. 1932. Bell Telephone Lab.) Eisenschitz.

R. C. Bosworth, *Untersuchungen über Adsorption.* Teil II. *Adsorption der niedrigeren Fettsäuren.* (I. vgl. C. **1933**. I. 1751.) Um die Messungen einfacher zu gestalten, wird das Refraktometer (vgl. I.) ersetzt durch eine Leitfähigkeitszelle. Zunächst wird versucht, die Adsorption von Fettsäuredämpfen an W.-Tropfen zu messen. Verss. mit HCOOH u. CH_3COOH zeigen jedoch, daß die Menge der vom W. aufgenommenen Säure annähernd proportional dem Partialdruck des Dampfes ist, daß also Lsg. erfolgt. W. wird daher durch Hg ersetzt. Hg-Tropfen fallen durch ein zylindr. Gefäß, das den Fettsäuredampf enthält, u. das mit einem Katharometer zur Messung des Fettsäuregeh. der Luft verbunden ist, durch eine Öffnung, die genau dem Tropfendurchmesser entspricht, in eine bekannte Menge Leitfähigkeitswasser. Die Tropfenzahl wird durch ein Stroboskop bestimmt, das aus einer Ne-Lampe mit einem Kondensator von 0,1 μF u. der Anodenheizdrahtimpedanz einer Elektronenröhre als Widerstand gebildet ist; über ein Relais, das mit der Ne-Lampe verbunden ist, wird ein Zähler betrieben. — Die ersten Ergebnisse mit Hg sind denen mit W. ähnlich. Dies liegt daran, daß die Tropfkammer mit W.-Dampf gesätt. ist; der gesätt. Dampf gibt eine multimolekulare Adsorptionsschicht auf dem Hg, die dann Fettsäure löst. Nach Entfernung des W.-Dampfes wird die Adsorption der ersten fünf Fettsäuren bei verschiedenen Partialdrucken (p) bis zur Sättigung bestimmt. Einige Verss. mit HCOOH u. Luft geringen W.-Geh. zeigen, daß die Adsorption in diesem Falle geringer ist als bei trockener Luft. Wenn also die W.-Menge zur Ausbildung einer multimolekularen Schicht nicht ausreicht, werden HCOOH-Moll. von der Oberfläche verdrängt, wie es in I. an CO_2 u. SO_2 beobachtet wurde. Die Adsorption der fünf Fettsäuren aus trockener Luft ändert sich nahe dem Sättigungsdruck plötzlich, die Adsorptionsschicht wird multimolekular, die Säure kondensiert auf dem Hg. HCOOH gibt diese Kondensationsschichten leicht, mit zunehmender Mol.-Größe nimmt diese Neigung ab. Bei HCOOH u. CH_3COOH nimmt die Adsorption stetig mit p zu, bei Propion-, Butter- u. Valeriansäure erfolgt bei einem bestimmten p eine Änderung der Adsorption; die letzten drei Fettsäuren können also auf der Hg-Oberfläche in verschiedenen zweidimensionalen Phasen bestehen, in einer bei niedrigen Drucken u. in einer anderen bei hohen Drucken. Der Übergang von einer Phase in die andere ist verhältnismäßig scharf. HCOOH u. CH_3COOH können anscheinend nur in einer zweidimensionalen Phase existieren. Der Flächenbedarf pro Mol. auf der Hg-Oberfläche ist bei HCOOH 23 Å², CH_3COOH 31 Å², Propionsäure 36 Å², Buttersäure 40 Å² u. Valeriansäure 45 Å²; die Zahlen für die letzten drei Säuren beziehen sich auf die bei niedrigem Druck stabile Phase, in der Hochdruckphase beträgt die Fläche für jede der drei letzten Säuren 22 Å². Diese Säurefilme sind also dichtgepackte fl. oder feste zweidimensionale Phasen, in denen der Flächenbedarf durch die COOH-Gruppe, auf der die C-Kette senkrecht steht, bestimmt ist. In der anderen Phase liegen die Fettsäuremoll. anscheinend flach auf der Oberfläche, für jedes neue CH_2 nimmt der Flächenbedarf um 5 Å² zu. — Die Beziehung zwischen Adsorption u. p über den p-Bereich, in dem der Film noch nicht dicht gepackt ist, ist von der Form $n \alpha p^{3/2}$.

Die Ergebnisse werden nun durch Messungen der Oberflächenspannung des Hg nach der Tropfengewichtsmethode gesichert. Die Oberflächenspannung von Hg in Luft von 14° wird zu 482 Dyn/cm gefunden. Die Messungen in Luft, die Fettsäure-

dampf verschiedener Sättigung enthalten, ergeben: HCOOH hat den geringsten Effekt auf die Oberflächenspannung des Hg, mit steigendem Mol.-Gew. der Fettsäure wird der Effekt größer. Bei Propion-, Butter- u. Valeriansäure zeigen sich in der Oberflächenspannungs-Konz.-Kurve bei einem Sättigungsgrad von 0,6 Diskontinuitäten, ähnlich wie bei den Adsorptionsmessungen. Bei Sättigung fällt in jedem Fall die Oberflächenspannung auf Werte unter 400 Dyn/cm. Diese Änderung erfolgt plötzlicher u. bei höheren Partialdrucken, als der Übergang von mono- zu multimolekularer Schicht bei der Adsorption. Der Unterschied beruht wahrscheinlich auf der verschiedenen Tropfgeschwindigkeit; die hohe Tropfenzahl bei den Adsorptionsverss. bedingt anscheinend eine lokale Übersättigung u. erleichtert so die Bldg. multimolekularer Schichten; bei der langsamen Tropfenbldg. während der Oberflächenspannungsmessung stellt sich das therm. Gleichgewicht stets wieder ein. — Vergleich der Ergebnisse der Adsorptions- u. der Oberflächenspannungsmessungen auf Grund der GIBBSschen Theorie zeigt, daß oberhalb des Sättigungsgrades 0,3 die aus den Oberflächenspannungswerten berechnete Adsorption gut mit der gemessenen übereinstimmt; bei kleineren p-Werten sind die berechneten Werte für die Adsorption viel zu groß. Diese Diskrepanz beruht wahrscheinlich auf der Ggw. geringer W.-Mengen bei den Adsorptionsverss. Bei höherer Fettsäurekonz. wird W. von der Oberfläche des Hg verdrängt; bei niedrigeren Konzz. macht sich die W.-Adsorption bemerkbar. Diese Erklärung stimmt mit der Tatsache überein, daß auch bei niedrigen Konzz. die Beziehung $n \alpha p^{2/3}$ gilt, während nach der LANGMUIRschen Theorie $n \alpha p$ zu erwarten wäre. (Trans. Faraday Soc. **28**. 903—12. Dez. 1932. Adelaide, Univ., Physics Dept.) LORENZ.

W. Eissner, *Ultrafiltration mit der Hochdruckapparatur.* Bei der Ultrafiltration kolloidaler Fll. unter Hochdruck steigt die Elektrolytkonz. im Ultrafiltrat dauernd an. Das Gewichtsverhältnis Cl : Na (bzw. Ca) ist während jedes Einzelvers. konstant, aber von Filter zu Filter verschieden. Als Ursache wird nicht die Elektrolytadsorption durch die Filterporen, sondern durch die festhaftenden Kolloidteilchen selbst angesehen. (Biochem. Z. **255**. 420—28. 25/11. 1932. Leipzig, Univ.-Frauenklinik.) SIMON.

J. R. Katz, *Die Gesetze der Quellung.* Zusammenfassende Darst. (vgl. C. **1932**. II. 3690.) (Trans. Faraday Soc. **29**. 279—300. Jan. 1933. Amsterdam.) KRÜGER.

Kopaczewski, Traité de biocolloidologie. T. III. Phénomènes colloidaux. Fasc. III. Caractères généraux de l'état colloidal. Paris: Gauthier-Villars 1933. (228 S.) Br.: 35 fr.

B. Anorganische Chemie.

H. Copaux, *Der aktive Stickstoff und aktive Wasserstoff. Die beiden Wasserstoffmodifikationen.* Überblick. (Monit. Produits chim. **15**. Nr. 166. 3—9. 15/1. 1933. Paris.) R. K. MÜLLER.

Lothar Wöhler und **W. Schuff**, *Über die Silicide der Erdalkalien.* Analog der Bldg. von Ca_2Si_2 aus den Komponenten (vgl. Z. anorg. allg. Chem. **120** [1921]. 49) wurden die Monosilicide Sr_2Si_2 u. Ba_2Si_2 durch kurzes Erhitzen auf 1000° u. Abschrecken des Prod. gewonnen. Kurze Rk.-Zeit mit nachfolgendem Abschrecken verhindert dabei ihre sekundäre Weiterveränderung. Ein geringer Geh. an freiem Metall wurde durch Hydridbldg. nachgewiesen. Wie sich das Ca_2Si_2 bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. infolge der Verdampfung von Metall, in das Disilicid, $CaSi_2$, umwandelt u. ebenso durch die erneute Bindung des hälftigen Metalls mit freiem Si, so konnte auch $SrSi_2$ u. $BaSi_2$ nach diesen Methoden, wenn auch nur langsam u. bei höheren Tempp., am zweckmäßigsten im Vakuum erhalten werden. Bei höheren Tempp. entsteht dabei leicht auch das $BaSi_3$. Bei der techn. Darst. der Disilicide aus den Metalloxyden oder Peroxyden u. Si entstehen nach diesem Verf. wohl die Disilicide des Ca u. Sr, vom Ba aber zumeist nur das Trisilicid u. noch höhere Silicide, wie Ba_2Si_7 oder $BaSi_4$, offenbar infolge höherer Rk.-Temp. dieser Darstst. Das unterschiedliche Verh. der beiden Ca-Silicide gegen 2 n.-HCl entfällt bei den entsprechenden Siliciden des Sr u. Ba, welche gleichmäßig heftig unter Selbstentzündung des gebildeten weißen Schaumes (Siloxen) mit der HCl reagieren. Gegen W. reagiert das Ba_2Si_2 am heftigsten, das $CaSi_2$ am wenigsten. Nur das $BaSi_2$, das viel freies Si enthält u. die noch höheren Ba-Silicide sind gegen Feuchtigkeit beständig. Die Monosilicide reduzieren H_2SO_3 zu vermutlich unterschwefliger Säure, da das Prod. Indigo reduziert. — Die ausgeführten Beststt. der Bldg.-Wärmen der Silicide aus den Verbrennungswärmen hatten folgendes Ergebnis in kcal/Mol: Ca_2Si_2 170,6, $CaSi_2$ 161,5, Sr_2Si_2 225,6, $SrSi_2$ 147,4, Ba_2Si_2 363,0 u.

$BaSi_3$ 399,2. Die freiwillige Umwandlung von Monosilicid in Disilicid verläuft steigend endotherm vom Ca zum Ba u. daher bei Sr u. Ba nur sehr langsam. — Weiter wurde die Zers. der Erdalkalioxalate (nach Verss. von **K. Pauly**) beim Erhitzen untersucht. Sie bilden bei ihrer Zers. zu Carbonat u. CO keine Gleichgewichte, wie die Carbonate. Im Vakuum beginnt die Dissoziation beim *Ca-Oxalat* bei 380°, beim *Sr-Oxalat* bei 400° u. beim *Ba-Oxalat* bei 425°. Das entstehende Carbonat dagegen beginnt im Vakuum erst bei etwa 550° (Ca) bis 650° (Sr u. Ba) zu zerfallen. Der Gleichgewichtsdruck von 1 at wurde für $CaCO_3$ bei 906° u. für $SrCO_3$ bei 1268° gefunden. (Z. anorg. allg. Chem. **209**. 33—59. 18/11. 1932. Darmstadt, Techn. Hochschule, Chem. Inst.) Klever.

L. H. Borgström, *Über die Formel des Apatits und über synthetischen Natriumfluoridapatit.* (Unter Mitarbeit von **E. Suominen**.) (Vgl. C. **1931**. II. 1839.) Vf. beschreibt die Herst. von synthet. Apatitkrystallen, die isomorphe Mischungen von $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ mit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot NaF$ u. von $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot NaF$ mit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot NaCl$ darstellen. Aus der Unters. der an Natriumfluorid reichsten Prodd. ergeben sich die folgenden Werte für Brechungs- u. Doppelbrechungsindex des reinen Natriumfluoridapatits: $\omega = 1{,}6325$, $\omega - \varepsilon = 0{,}0015$. (Finska Kemistsamfund. Medd. **41**. 116—21. 1932.) Willstaedt.

J. Leick, *Gleichgewichte bei der Umsetzung von Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Trinatriumphosphat mit Calcium- und Magnesiumsulfat.* Bei Umsetzung von reiner $CaCl_2$- u. $CaSO_4$-Lsg. mit einer äquivalenten Na_2CO_3-Lsg. ist das Gleichgewicht bei niederer Temp. nach 2 Stdn., bei hoher Temp. nach 1 Stde. prakt. erreicht; ein Sodaüberschuß ist zweckmäßig nicht über 1,5—2,0 mval zu steigern. $MgSO_4$ u. Soda setzen sich nur sehr unvollständig um; in Ggw. selbst kleiner Mengen $MgSO_4$ wird auch die Umsetzung $CaSO_4$-Soda verzögert u. unvollständiger. Die Umsetzung zwischen $MgSO_4$ u. NaOH oder $Ca(OH)_2$ ist wenig von Temp., Rk.-Dauer u. Konz. abhängig; ein Überschuß von 0,5—1,0 mval führt zu einem Rest-MgO-Geh. von 0,15—0,20 mval. Die Umsetzung zwischen $CaCl_2$ u. einer äquivalenten Menge Na_3PO_4 führt nach $^1/_4$ Stde. bei 70° zu einem Rest-CaO-Geh. von 0,25 mval; der P_2O_5-Geh. des Bodenkörpers steigt mit Temp., Rk.-Dauer u. Konz.; mit einem Überschuß von 0,5—1,0 mval wird bei 20° ein Rest-CaO-Geh. von 0,15—0,20, bei 80° von 0,1 mval erreicht. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 203—09. 25/1. 1933. Duisburg-Mündelheim.) Manz.

Yeu-Ki-Heng, *Die Wirkung von Aluminiumsalzen auf Alkalitartrate.* Aus der Änderung des opt. Drehvermögens beim Vermischen von Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3$, die z. T. alkal. gemacht wurden, mit solchen von Na-Tartrat wird auf die Bldg. von Al-Tartratkomplexen mit dem Anion $(Al\text{-}Tartrat_3)^{---}$ geschlossen. Aus solchen Lsgg. läßt sich das Al nicht durch Phosphat ausfällen. Aus dem zeitlichen Ablauf der bei Vermischen auftretenden Mutarotation läßt sich zeigen, daß die Bldg. wenigstens im ersten Augenblick monomolekular verläuft. Es werden Werte für die Gleichgewichtskonstante des Komplexes gegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 259—61. 23/1. 1933.) Höl.

Louis Cloutier, *Beitrag zur Untersuchung der Fällung von basischen Bleisalzen und Metallphosphaten.* Ausführlichere Wiedergabe zweier bereits (C. **1933**. I. 586. 1264) referierter Arbeiten. (Ann. Chim. **19**. 5—77. Jan. 1933.) R. K. Müller.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt und **Cl. Peters**, *Zur Geochemie des Bors.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 3857.) In Fortsetzung der l. c. referierten I. Arbeit sind eine größere Anzahl von B-Beststt. durchgeführt worden, welche die früher erhaltenen Ergebnisse u. Schlußfolgerungen bestätigen u. ergänzen. Folgende Materialien wurden untersucht: *Eruptivgesteine* u. deren *Mineralien*, zahlreiche *Sedimentgesteine*, *Meerwasser*, *Verwitterungsprodd.* u. *Böden*, pflanzliche u. tier. *Organismen* verschiedener Art. Aus den Ergebnissen werden die Grundzüge der Geochemie des B abgeleitet.

In magmat. Gesteinen ist das B im allgemeinen nur in sehr geringer Menge vorhanden, meist um 0,000 5—0,001% B_2O_3. In tonerdereichen terrestr. Verwitterungsprodd. ist der Geh. an B, im Verhältnis zur Tonerde, noch etwas geringer geworden, durch teilweise Auslaugung von B bei den Verwitterungsvorgängen. Wesentlich höhere Mengen finden sich in den Meeressalzen (viel höhere, als man bisher angenommen hat) u. a. Meeressedimenten. In paläozoischen Tonschiefern ist der Geh. an B_2O_3 durchschnittlich 0,1%, in rezenten Meerestonen 0,03%; in marinen Fe-Sedimenten ist er ebenfalls fast immer hoch, während er in limnischen Fe-Sedimenten, ebenso wie in

magnet. Fe-Erzen, sehr gering ist. Da die in Süßwasser sedimentierten (limnischen) Fe-Erze also wesentlich geringere Gehh. an B haben als die marinen, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß der B-Geh. der marinen Fe-Erze wesentlich aus dem Meerwasser stammt. — Aus einer tabellar. Gegenüberstellung erkennt man, daß die B-Gehh. der magmat. Gesteine u. terrestr. Verwitterungsprodd. eine nur ganz geringe Rolle spielen, verglichen mit den B-Gehh. von Meeressedimenten. Aus dem Meer wird das B nicht nur mit tonigen Sedimenten u. Fe-Erzen entfernt, sondern auch mit Hartteilen von Organismen, insbesondere Kieselskeletten, ferner mit Korallenriffen u. mit Sedimenten, die reich an pflanzlichen Substanzen sind. Der B-Geh. der Meeressedimente kann durch Vorgänge der Verwitterung mindestens teilweise wieder ausgelaugt werden u. gelangt dann ins Meer zurück oder kann sich in abflußlosen Senken der Kontinente anreichern; auf diese Weise dürften die borsäurereichen Salzablagerungen arider Gebiete entstanden sein. — In vielen Fällen beweisen die beobachteten lokalen Anreicherungen von Turmalin u. a. B-Mineralien in Kontaktzonen nicht ohne weiteres eine Zufuhr des B vom Eruptivgestein her, sondern es hat wohl öfters nur eine Mobilisierung, Umlagerung u. örtliche Anreicherung des B aus ursprünglichen Sedimentgesteinen stattgefunden. Vff. liegt es aber fern, alle Fälle von Bor-Pneumatolyse ableugnen zu wollen. — Die Frage nach der Herkunft des B im Meerwasser bietet ein ähnliches Problem wie die Frage nach der Herkunft des Cl im Meerwasser; es erscheint nicht undenkbar, daß in der ursprünglichen Dampfhülle der Erde Cl-Verbb. des B. wie BCl_3, vertreten waren. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1932**. 528 bis 545.) Skaliks.

A. N. Schtschukarew, *Über die Theorie der Umwandlung des Quarzes in Cristobalit.* (Vorl. Mitt.) Aus der Betrachtung der röntgenograph. Struktur des *β-Quarzes* u. des Cristobalits erweist sich der Mechanismus des Überganges als ein Prozeß der „Verdrehung" der ursprünglichen Bausteine des *β*-Quarzes bis zur Bldg. der „Diamant"-Struktur des Cristobalits. Dieser Prozeß muß mit einer Vol.-Vergrößerung bzw. Verringerung der D. verbunden sein, wie es auch tatsächlich beobachtet wird. — Aus kinet. Betrachtungen der Umwandlung von *Quarziten* konnte weiter gefunden werden, daß die Rk. eine polymolekulare Umwandlung darstellt, bei der nicht ein Mol., sondern zwei Moll. beteiligt sein müssen. Diese Schlußfolgerungen werden durch die Tatsache bestätigt, daß bei der Cristobalitbldg. durch den „Verdrehungsprozeß" zwei benachbarte Gruppen des *β*-Quarzes zur Bldg. der Cristobalit-„Zelle" notwendig sind. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 231—37. 1932.) Klever.

Michel Deflandre, *Die Krystallstruktur von Diaspor.* Drehkrystallaufnahmen lieferten folgende Identitätsperioden: $a = 4{,}40$, $b = 9{,}38$, $c = 2{,}83$ Å. Genauigkeit mindestens $^1/_{200}$. Inhalt des Elementarkörpers: $Al_3O_8H_4$ oder $2\ Al_2O_3 \cdot H_2O$. Raumgruppe D_{2h}^{16} ($b\ n\ m$). — Entwässerungsverss. gaben Korund unter Erhaltung der ursprünglichen Krystallform. Drehkrystallaufnahmen von diesen Entwässerungsprodd. haben das Aussehen n. Einkrystalldiagramme. Die aus diesen Aufnahmen berechneten Identitätsperioden sind in der ursprünglichen *a*-Richtung (des Diaspor) 12,91 Å, in der *c*-Richtung 8,23 Å. Die korrespondierenden Perioden des natürlichen Korund sind 12,97 u. 8,20 Å. Es bestehen also enge Beziehungen von Diaspor zu Korund. Schwenkaufnahmen um kleine Winkel lieferten den Beweis, daß die Entwässerungsprodd. keine Einkrystalle sind; sie bestehen vielmehr aus 2 Systemen von Mikrokrystallen mit Korundstruktur, welche gemeinsame dreizählige Achse haben, deren zweizählige Achsen parallel, jedoch entgegengesetzt gerichtet sind. (Die unpolare zweizählige Achse des Diaspor wird polare Achse des Korund.) Die beiden Systeme von Mikrokrystallen sind also gegeneinander um 180° um die dreizählige Achse gedreht. — Die Parameterbest. geht von der Tatsache aus, daß die Gitterdimensionen des Diaspor nur wenig von denen einer hexagonal dichtesten Sauerstoffpackung abweichen (*O*-Durchmesser 2,7 Å). In bestimmten Lücken der *O*-Packung liegen die Al-Atome. Vergleich der wichtigsten Intensitäten führt schließlich auf folgende Werte: O_I in (0; 0,05; 0); O_{II} in ($^1/_2$; 0,20; 0); Al in (0,292; 0,394; 0). Die übrigen Koordinatenwerte ergeben sich durch Anwendung der Symmetrieoperationen. Über die Lage der H-Atome werden Hypothesen gemacht, die aber auf Widersprüche mit den Pauling-schen Regeln führen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **55**. 140—65. 1932.) Skaliks.

S. Goldsztaub, *Krystallstruktur von Goethit.* In seiner früheren Arbeit (C. **1931**. II. 3589) erhielt Vf. folgende Werte für den rhomb. Goethit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$): $a = 4{,}64$, $b = 10{,}0$, $c = 3{,}03$ Å. Raumgruppe V_h^{16}. Im Elementarkörper befinden sich 2 Moll.

Die Parameter der Atome werden aus Analogiebetrachtungen zu *Hämatit* u. anschließender Berechnung der relativen Intensitäten einiger Reflexe von Drehspektrogrammen bestimmt: O_I in 0 $^1/_{24}$ 0; 0 $^{13}/_{24}$ 0; $^1/_2$—$^1/_{24}$ $^1/_2$; $^1/_2$ $^{11}/_{24}$ $^1/_2$. O_{II} in $^1/_2$ $^5/_{24}$ 0; $^1/_2$ $^{17}/_{24}$ 0; 0—$^5/_{24}$ $^1/_2$; 0 $^7/_{24}$ $^1/_2$. Fe in 0,30 0,397 0; —0,30 0,897 0; 0,80 —0,397 0,5; 0,20 0,103 0,5. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 964—67. 21/11. 1932.) SKALIKS.

M. Baccaredda, *Über die Struktur des Kobaltspats.* An Kobaltspat mit 55,72% CoO u. 35,87% CO_2 (Rest CaO, CuO, W., NiO u. Fe_2O_3) wird röntgenograph. eine Kantenlänge des Rhomboeders von 5,72 Å bestimmt, die D. ergibt sich mit 2 Moll. $CoCO_3$ im Elementarrhomboeder zu 4,10. Kobaltspat gehört der Raumgruppe D_{3d}^6 an. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **16**. 248—52. 1932. Mailand, Techn. Hochsch., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Tom. F. W. Barth und **C. J. Ksanda**, *Krystallographische Daten über Mellit.* Aus Dreh-, Schwenk-, Goniometer- u. LAUE-Aufnahmen wurde ein tetragonaler Elementarkörper bestimmt: $a = 22{,}0$, $c = 23{,}3$ Å. Inhalt 16 Moll. $Al_2C_{12}O_{12} \cdot 18\,H_2O$. Berechnete D. 1,65. Raumgruppe D_4^3 oder D_4^7. Hiernach ist Mellit das erste bekannte Mineral, das der tetragonal-trapezoedr. Klasse angehört. Genaueres über die Krystallstruktur läßt sich nicht sagen, da mindestens 240 Parameter zu bestimmen wären. (Amer. Mineralogist **18**. 8—13. Jan. 1933. Geophysikal. Lab.) SKALIKS.

Jaroslav Kokta, *Beiträge zur Mineralogie der Tschechoslowakischen Republik.* Beschreibung einiger Mineralien: *Halotrichit* von Most, isomorph gemischt mit *Pickeringit*, mechan. mit *Melanterit*; *Hexahydrit* von Kelčany, pseudomorph nach *Epsomit*, der noch zu 29% vorhanden ist; *Chalkosin* von Lipůvka, teils mit *Malachit*, teils mit *Limonit* gemischt, in geringer Menge mit *Covellin*. (Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk **1932**. Nr. 166. 13 Seiten. 1 Tafel. Brünn, Masaryk-Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

Ladislaus Tokody, *Einige Mineralien von Désakna.* Vf. beschreibt Proben von Pyrit, Quarz, Dolomit u. Analcim aus dem bisher nur als NaCl-Fundort bekannten Vork. von Désakna, Ungarn. (Math. Nat. Anz. ung. Akad. Wiss. **48**. 776—81. 1932.) R. K. MÜLLER.

Jacques de Lapparent, *Verbreitung der Diasporbauxite.* Die Verbreitung des Diaspor in den Bauxiten in Europa wird besprochen. In allen den Lagerstätten, bei denen während der Bldg. mit erhöhter Temp. zu rechnen ist, hat sich Diaspor gebildet, während bei niedrigen Tempp. der Böhmit die gebildete Modifikation des AlO(OH) darstellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 187—88. 16/1. 1933.) ENSZLIN.

R. E. Stevens, *Wasserstoffionenkonzentrationen, die durch die Löslichkeit von Silicatmineralien verursacht werden.* Durch Zerreiben der Silicate unter W. werden Lsgg. mit kennzeichnenden u. reproduzierbaren p_H-Werten erhalten. Bei Einw. von reinem W. bilden sich sehr alkal. Lsgg., die wichtig sind als Regulatoren bei geochem. Prozessen. (J. Washington Acad. Sci. **22**. 540—47. 19/12. 1932. U. S. Geolog. Survey. Washington.) TRÖMEL.

Karl Krejci-Graf, *Zum Lösungsgehalt der Oberflächenwasser.* Berechnet man den Salzgeh. von Oberflächenwasser nach Äquivalentprozenten u. nach dem Verhältnis von Carbonat zu Sulfat u. Chlorid einerseits, einwertigen zu zweiwertigen Basen andererseits, so ergeben sich bei graph. Darst. Beziehungen zwischen Salzgeh., Konz. u. Klima. (Chem. d. Erde **7**. 609—15. 1932. Canton, Sun Yatsen Univ.) MANZ.

H. v. Wartenberg, **H. Werth** und **A. Zodrow**, *Wasseranalysen der Ostsee und des Freistaates Danzig.* Es werden 12 Analysen von Oberflächenproben aus verschiedenen Teilen der östlichen Ostsee mitgeteilt. Die küstenfernen Proben zeigen das für Meerwasser typ. Verhältnis Na : K $\sim$ 30, in den Küstenwässern ist das vermutlich aus den Diluvialschichten stammende K angereichert. (Chem. d. Erde **7**. 616—19. 1932. Danzig, Techn. Hochschule.) MANZ.

D. Organische Chemie.

Jagaraj Behari Lal und **Sikhibhushan Dutt**, *Metallisches Cer in der organischen Synthese.* (Vgl. RAY u. DUTT, C. **1928**. I. 2370; CHAKRABARTY u. DUTT, C. **1929**. I. 500.) Bei der trockenen Dest. mit Ce-Pulver im H-Strom erhält man aus *Phenol* u. *Benzoesäure* Bzl. u. Diphenyl, aus *Resorcin*, *Hydrochinon* u. *Salicylsäure* Bzl. u. Phenol, aus *Pyrogallol* Bzl., Phenol u. Brenzcatechin, aus α- u. *β-Naphthol* Naphthalin, aus *α-Nitronaphthalin* α-Naphthylamin u. Naphthalin, aus *p-Nitrotoluol* p-Toluidin u. Toluol, aus *Phthalsäureanhydrid* Phthalid u. Benzaldehyd, aus *p-Nitrophenol* bzw. *o-Nitrophenol* Anilin u. p- bzw. o-Aminophenol, aus *Azobenzol* Anilin, aus

Anthrachinon Anthracen, aus *Phenanthrenchinon* Phenanthren, aus *p-Nitroanilin* p-Phenylendiamin u. Anilin, aus *Benzophenon* Diphenylmethan, aus *Thiodiphenylamin* Carbazol. Mit Ce-Pulver als Kondensationsmittel wurden dargestellt: *Triphenylmethan* aus Benzalchlorid u. Bzl., aus Chlf. u. Bzl., F. 92°. *Triphenylcarbinol*, aus Benzoylchlorid u. Bzl., F. 160°. *Benzoylbenzoesäure* aus $C_6H_5 \cdot COCl$ u. $C_6H_5 \cdot CO_2H$, F. 128°. *Triphenylchlormethan*, aus $C_6H_5 \cdot CCl_3$ u. Bzl., F. 106°. *Diphenyl*, aus Bzl. + C_6H_5Br, Bzl. + C_6H_5Cl oder Bzl. + C_6H_5J oder aus 2 Mol C_6H_5Hlg. *Anthrachinon* aus Bzl. u. Phthalylchlorid, F. 276°. *Benzalacetophenon*, aus $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ u. Acetophenon, F. 57°. *Diphenylmethan*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Bzl., Kp. 260—262°. *Phenyltolylmethan*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Toluol. Kp. 279—280°. Daneben *Dibenzyltoluol*, Kp. 390 bis 398°. *4-Methoxydiphenylmethan*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Anisol. Kp. 305—310°. Daneben *Dibenzylanisol* (?), Kp. 378—380°. *4-Äthoxydiphenylmethan*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Phenetol. Kp. 338—341°. Daneben *Dibenzylphenetol* (?), gelbe Tafeln aus A., F. 57°. *Benzylhydrochinondimethyläther*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Hydrochinondimethyläther, Kp. 354—356°. *p-Benzylphenol*, aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Phenol. Kp. 320—322°. Daneben *p-Benzylphenolbenzyläther*, Kp. 365—367°. *Acetophenon*, aus Bzl. u. $CH_3 \cdot COCl$. Kp. 198—200°. *Benzophenon*, aus Bzl. u. $C_6H_5 \cdot COCl$. F. 47°. *β-Oxy-β-phenylbuttersäureäthylester*, aus Acetophenon u. Chloressigester oder Bromessigester in sd. Bzl. $Kp._5$ 118—120°. *Diäthylsuccinat*, aus Essigester u. Chloressigester. Kp. 216—218°. *Adipinsäure*, aus *β*-Jodpropionsäure. F. 148°. *Diphenyläther*, aus Phenol u. C_6H_5Br. Kp. 253—254°. *Diphenylamin*, aus Anilin u. C_6H_5Br. F. 52°. *Bernsteinsäure*, aus chloressigsaurem Na u. Na-Acetat. F. 185°. — Bei der Red. mit Ce u. wss. oder alkoh. NH_4Cl-Lsg. wurden erhalten: *Pikramidsäure* u. *Triaminophenol* aus *Pikrinsäure*, *Sulfanilsäure* u. *Dimethylanilin* aus *Methylorange*, *o-Aminophenol* aus *o-Nitrophenol*, *Benzhydrol* aus *Benzophenon*, *Anilin* aus *Nitrobenzol*, *p-Toluidin* aus *p-Nitrotoluol*. (J. Indian chem. Soc. **9**. 565—71. Nov. 1932. Allahabad, Univ.) Ostertag.

F. E. Frey und **W. F. Huppke**, *Gleichgewichtsdehydrierung des Äthans, des Propans und der Butane.* Paraffin-KW-stoffe lassen sich durch CrO_3-*Gel* bei 350—500° in Olefine u. H_2 spalten. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Nebenrkk. weitgehend vermeiden, so daß man die Gleichgewichte $C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$ durch direkte Messungen untersuchen kann. Die Dissoziation beträgt bei 400° u. 760 mm bei *Äthan* 1,2, bei *Propan* 4,5, bei *Isobutan* 9,2, bei *Butan* 8,5%; das Gleichgewicht wurde zum Vergleich auch an einem Propylen-H_2-Gemisch ermittelt. Neben den Olefinen treten infolge weitergehender Zers. geringe Mengen CH_4, C_2H_4 u. C_2H_6 auf. Butan liefert ein Gemisch von Butylenen, das z. B. bei 400° aus 26% *Buten-(1)*, 43,5% *trans-Buten-(2)* u. 30% *cis-Buten-(2)* besteht u. außerdem 0,5% *Butadien* enthält; die Zus. des Gemisches wurde durch Dest. u. Br-Addition ermittelt. — Die aus den Vers.-Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten stimmen mit den aus thermochem. Daten berechneten befriedigend überein. Bei den höheren Paraffinen ist eine stärkere Dissoziation zu erwarten. (Ind. Engng. Chem. **25**. 54—59. Jan. 1933. Barthesville [Okla.], Phillips Petroleum Co.) Ostertag.

A. Dansi, *Untersuchungen über die Reaktion Alkohol-Salpetersäure in Gegenwart von Metallnitraten.* Bei der Rk. zwischen *A.* u. HNO_3 in Ggw. von Metallnitraten bilden sich bekanntlich direkt nur die *Hg-* u. *Ag-Fulminate*. Vf. untersucht die Rk. zwischen *A.* u. HNO_3 in Ggw. von *Cu-* u. *Ni-Nitrat*. Als Endprod. wird immer nur *Cu-* u. *Ni-Oxalat* erhalten. Die l. Zwischenprodd. der Rk. konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden, wahrscheinlich handelt es sich um Gemische der noch nicht zers. *Cu-Salze der Glyoxylsäure* u. *Isonitrosoessigsäure*. Bei der Rk. zwischen *Isonitrosoessigsäure* mit *Cu-Nitrat* in saurer Lsg. entstand ebenfalls *Cu-Oxalat* als Endprod. — Eine Lsg. von Cu-Pulver in HNO_3 wird in vorher auf 50° erwärmten A. geschüttet. Die Rk. verläuft lebhaft. Das Endprod. der Rk. ist *Cu-Oxalat*, $CuC_2O_4 + {}^1/_2\,H_2O$. Aus den Zwischenprodd. wurde ein *Cu-Salz der Glyoxylsäure*, $HOCuC_2HO_3 + H_2O$, isoliert. Bei der Einw. von Cu-Pulver in HNO_3 auf *Isonitrosoessigsäure* entsteht unter Entw. nitroser Gase *Cu-Oxalat*. — Das *Hg-Salz der Isonitrosoessigsäure*, $Hg_2(C_2H_2O_3N)_2$, entsteht durch Umsetzung von Hg-Nitrat mit wss. Isonitrosoessigsäure. Zers. sich bei der Einw. von konz. HCl unter Abscheidung von metall. Hg. — *Ag-Salz der Isonitrosoessigsäure*, $AgC_2H_2O_3N$, amorphes Pulver, verbrennt heftig beim Erhitzen an freier Flamme unter Abscheidung von Ag. (Gazz. chim. ital. **62**. 953—58. Sept. 1932. Mailand, Inst. G. Ronzoni.) Fiedler.

C. R. Noller und **G. R. Dutton**, *Bemerkung über die Darstellung von Trialkylphosphaten und ihre Verwendung als Alkylierungsmittel.* Vff. suchten nach neuen Alky-

lierungsmitteln u. fanden in den Trialkylphosphaten ein geeignetes Reagens. Für die Darst. dieser Ester war allein prakt. anwendbar die Einw. von $POCl_3$ auf die Alkohole in Ggw. von Py. (Milobedzki u. Sachnovski, C. **1918**. I. 911) in äth. Lsg. u. Abfiltrieren des Pyridinchlorhydrats. Zum Vergleich der verschiedenen Wirksamkeit der Ester wurde 1 Äquivalent Alkylierungsmittel auf 1 Mol. Phenol verwendet.

Versuche. *Äthylsulfat* liefert 73% Phenetol (Kp. 168—170°). — *Triäthylphosphat* (51,7% Ausbeute bei der Darst., $Kp._{16}$ 104—107°) liefert 21,6% Phenetol. — *Tri-n-propylphosphat* (entsteht zu 63,5%, $Kp._{15}$ 128—134°). — *Tri-n-butylphosphat* (entsteht zu 74%, $Kp._{15}$ 160—162°) liefert 39% Phenoläther (Kp. 204—211°). — *Tri-sec.-butylphosphat* (entsteht zu 44%, $Kp._{8-12}$ 119—129°) liefert 18,7% Phenoläther (Kp. 188—198°). — *Tri-n-amylphosphat* (entsteht zu 63,7%, $Kp._8$ 158—163°) liefert 15% Phenoläther, $Kp._{25}$ 125—128°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 424—25. Jan. 1933. Stanford [Kal.], Univ.) Hillemann.

I. Ribas und **E. Tapia**, *Reaktion der Ätherate der Magnesiumhalogenide mit Äthylenoxyden (Epoxyden). II. Reaktionen des Äthers des Magnesiumbromids mit einigen aliphatischen monosubstituierten Äthylenoxyden.* (I. vgl. C. **1932**. II. 3862.) Bei der Einw. von Äthylenoxyden auf das Ätherat von $MgCl_2$ entstehen Prodd. der allgemeinen Formel $CH_2Br(R)CHOMgBr$ + 1 Mol. Äther (R = H, $—CH_2Cl$, $—CH_2 \cdot OCH_3$), die mit den nach der Rk.:

$$R—CHOH—CH_2Br + C_2H_5MgBr = C_2H_6 + CH_2Br(R)CHOMgBr$$

erhaltenen Verbb. ident. sind. Läßt man das Ätherat des $MgBr_2$ mit einem Überschuß an Äthylenoxyd reagieren, so entsteht das Prod. $CH_2Br(R)CHO—Mg—OCH(R)CH_2Br$. Dagegen konnte auch bei —21° keine Molekülverb. zwischen $MgBr_2$ u. den Oxyden gefunden werden (vgl. Meisenheimer, C. **1925**. I. 2438). — Die im folgenden genannten Prodd. wurden nach obiger Rk.-Gleichung dargestellt. Sie stellen meist weiße, krystalline Pulver dar, die jedoch nicht gereinigt werden konnten u. darum im Rohzustand analysiert wurden (Br- u. Mg-Beststs.). — *$BrCH_2—CH_2OMgBr$.* Aus C_2H_5MgBr u. Glykolbromhydrin. Dasselbe Prod. wurde auch (vgl. I. Mitt.) aus dem Ätherat des $MgBr_2$ u. Äthylenoxyd erhalten. — *$BrCH_2—CH(OMgBr)—CH_2Cl$.* Mit $BrCH_2—CHOH \cdot CH_2Cl$, ident. mit dem aus Epichlorhydrin u. $MgBr_2$ (1 : 1) in Ä. erhaltenen Prod. Gibt bei der Hydrolyse *α,γ-Glycerinbromchlorhydrin (3,5-Dinitrobenzoat,* $C_{10}H_8O_6N_2ClBr$, F. 134°; *Phenylurethan,* $C_{10}H_{11}O_2NClBr$, F. 73°). — *$CH_3O—CH_2—CH(OMgBr)—CH_2Br$.* Mit Brommethylin (Brom-1-methoxy-3-propanol-2), auch aus 3-Methoxypropylenoxyd, $CH_3O—CH_2—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2$ u. $MgBr_2$ (1 : 1). Gibt bei der Hydrolyse ein *Bromhydrin* vom Kp. 79°; *3,5-Dinitrobenzoat,* $C_{11}H_{11}O_7N_2Br$, F. 82°. — Mit $MgBr_2$ in A. u. *3* Moll. Epichlorhydrin entstand *$BrCH_2—CH(CH_2Cl)—O—Mg—O—CH(CH_2Cl)—CH_2Br$* im Gemisch mit dem obigen n. Prod. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **30**. 778—91. Sept./Okt. 1932. Salamanca.) Hellriegel.

M. H. Palomaa und **T. O. Herna**, *Studien über ätherartige Verbindungen.* VIII. *Hydrolyse der Alkylformylformale.* (VII. vgl. C. **1932**. II. 3382.) Skrabal u. Mitarbeiter (C. **1924**. II. 1576) stellten bei der Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten der *Alkylacylformale* vom Typ $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot COR'$ fest, daß das Radikal *R* wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der sauren Hydrolyse hat, welche sowohl die Verseifung der Ester als auch der Acetalgruppe bewirken kann. Zur genauen Klärung dieser Frage untersuchten Vff. Formylformale vom Typus I $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot OCHO$. Es werden folgende auf 1-n. HCl reduzierte Hydrolysenkonstanten bei 15, 22 u. 35° gefunden: $R = CH_3$ ($k_{15} = 0{,}183$, $k_{25} = 0{,}551$, $k_{35} = 1{,}71$, $k_{25} : k_{15} = 3{,}0$, $k_{35} : k_{25} = 3{,}1$); $R = CH_3CH_2$ ($k_{15} = 0{,}461$, $k_{25} = 1{,}48$, $k_{35} = 4{,}79$, $k_{25} : k_{15} = 3{,}2$, $k_{35} : k_{25} = 3{,}2$); $R = CH_3(CH_2)_2$ ($k_{15} = 0{,}457$, $k_{25} = 1{,}48$, $k_{35} = 4{,}89$, $k_{25} : k_{15} = 3{,}2$, $k_{35} : k_{25} = 3{,}3$); $R = CH_3(CH_2)_3$ ($k_{15} = 0{,}476$, $k_{25} = 1{,}52$, $k_{35} = 4{,}59$, $k_{25} : k_{15} = 3{,}2$, $k_{35} : k_{25} = 3{,}0$); $R = (CH_3)_2CH \cdot CH_2$ ($k_{15} = 0{,}450$, $k_{25} = 1{,}34$, $k_{35} = 3{,}80$, $k_{25} : k_{15} = 3{,}0$, $k_{35} : k_{25} = 2{,}9$); $R = (CH_3)_2CH$ ($k_{15} = 1{,}94$, $k_{25} = 6{,}77$, $k_{35} = 18{,}8$, $k_{25} : k_{15} = 3{,}5$, $k_{35} : k_{25} = 2{,}8$); $R = Cl \cdot CH_2CH_2$ ($k_{15} = 0{,}0875$, $k_{25} = 0{,}221$, $k_{35} = 0{,}498$, $k_{25} : k_{15} = 2{,}53$, $k_{35} : k_{25} = 2{,}25$). Der Einfluß von Äthyl bis Butyl ist ziemlich gleich, auch in Verbb. vom Typus II ($R \cdot O \cdot CHO$) u. III ($R \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$), was Vff. durch eine Zusammenstellung von in der Literatur beschriebenen *k*-Werten zeigen. Die Größen in den verschiedenen Gruppen I, II u. III verhalten sich wie 100 : 10 : 1. Die Äther- u. Esterfunktion an demselben C-Atom bewirkt also höhere Rk.-Fähigkeit. Die Beeinflussung in der Reihenfolge $Cl \cdot (CH_2)_2$, CH_3, $C_nH_{2n+1} \cdot CH_2$ u. $(CH_3)_2CH$ ist bei allen 3 Typen gültig, mit Ausnahme des Wertes für Isopropyl bei II, welcher niedriger ist als erwartet. *Sekundäres Alkyl* hat für Ester- u. Acetal-

hydrolyse also gegensätzliche Beeinflussung. Die Hydrolyse von *Isopropylformylformal* trägt also das Gepräge der Acetalhydrolyse. Chlor in β-Stellung bedeutet Rk.-Minimum, so daß beim $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$ *reine Esterhydrolyse* gefunden wird. Der sonst sehr wirksame Äthersauerstoff ist indifferentes Kettenglied geworden. Der andere Grenzfall mit $R = (CH_3)_2CH$ ist *keine reine Acetalhydrolyse*, deren Temperaturkoeff. 4,0 ist, während nur 3,1 gefunden werden.

Versuche. *Methylformylformal*, $C_3H_6O_3$, aus Chlordimethyläther + Bleiformiat (WEDEKIND, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 1385). 2-malige Dest. im H_2-Strom. $Kp._{778}$ 103,9—104,1°. $d^{20}_4 = 1{,}0844$, $n_D^{20} = 1{,}38101$. $M_D = 19{,}28$ (19,35). — *Äthylformylformal*, $C_4H_8O_3$, analog. $Kp._{769}$ 118—118,7°, $d^{20}_4 = 1{,}0238$, $n_D^{20} = 1{,}38813$, $M_D = 23{,}99$ (23,97). — *n-Propylformylformal*, $C_5H_{10}O_3$, analog. $Kp._{22}$ 47,8—48,1°, $d^{20}_4 = 0{,}9889$, $n_D^{20} = 1{,}39646$, $M_D = 28{,}72$ (28,59). — *Isopropylformylformal*, $C_5H_{10}O_3$, analog. $Kp._{767}$ 127,5—128,2, $d^{20}_4 = 0{,}9818$, $n_D^{20} = 1{,}39248$, $M_D = 28{,}63$. — *n-Butylformylformal*, $C_6H_{12}O_3$, analog, $Kp._{16}$ 57,5°, $d^{20}_4 = 0{,}9680$, $n_D^{20} = 1{,}40431$, $M_D = 33{,}40$ (33,20). — *Isobutylformylformal*, $C_6H_{12}O_3$, analog. $Kp._{16}$ 53,5°. $d^{20}_4 = 0{,}9565$, $n_D^{20} = 1{,}40020$, $M_D = 33{,}50$ (33,20). — *β-Chloräthylformylformal*, $C_4H_7O_3Cl$, analog. $Kp._6$ 65,5 bis 66,0°, $d^{20}_4 = 1{,}2582$, $n_D^{20} = 1{,}43632$, $M_D = 28{,}80$ (28,84). — *β-Chloräthylformiat* $C_3H_5O_2Cl$, aus Äthylenchlorhydrin + Ameisensäure + Na_2SO_4. $Kp._{768}$ 127—129°, $d^{20}_4 = 1{,}2214$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 305—10. 1/2. 1933. Turku [Finnland], Univ.) HILLEMANN.

Suttekiti Maruyama, *Über die Synthese einiger [Methoxymethyl]-alkylketone und ihre Beziehung zum Aroma der Gärungsprodukte.* Im Anschluß an eine frühere Unters. (HIGASI u. MARUYAMA, C. **1928**. II. 2639) hat Vf. einige *[Methoxymethyl]-alkylketone* nach bekanntem Verf. synthetisiert:

$$CH_3 \cdot OH + CH_2O + HCl \longrightarrow CH_3O \cdot CH_2Cl \xrightarrow{CuCN} CH_3O \cdot CH_2 \cdot CN \xrightarrow{RMgBr}$$
$$CH_3O \cdot CH_2 \cdot C(:NMgBr) \cdot R \xrightarrow{Hydrolyse} CH_3O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R.$$

Bemerkenswert ist, daß die Semicarbazone dieser Ketoläther in W. mehr oder weniger ll. sind. Die unverd. Ketoläther riechen nicht angenehm u. entfalten erst stark verd. ihren eigentümlichen Geruch, welcher mehr dem Frucht- als dem Blütenaroma ähnelt. In 15%ig. A. bei 0,1%ig. Konz. riechen die Verbb. mit $R = C_2H_5$ u. n-C_3H_7 anfangs ätherartig, später mehr esterartig, die mit $R =$ n-C_4H_9 u. i-C_5H_{11} zu stark u. etwas widrig, in noch verdünnterer Lsg. angenehm. Die i-C_5H_{11}-Verb. riecht ähnlich wie Cyclohexylacetat, aber nicht wie Saké.

Versuche. *Methoxyacetonitril.* Gemisch von 102 g bei 120° getrocknetem CuCN u. 92 g Chlormethyläther in W. von ca. 50° vorsichtig erwärmen (Rk. nicht zu lebhaft!), kurz bei Raumtemp. stehen lassen, wieder erwärmen usw., bis die M. steinhart ist, jetzt im sd. W.-Bad erhitzen, dann im Ölbad 20 Min. kochen, schließlich unter at-Druck, später unter ca. 50 mm dest. u. rektifizieren. — *[Methoxymethyl]-äthylketon* oder *1-Methoxybutanon-(2)*. In 0,7 Mol. C_2H_5MgBr-Lsg. 0,5 Mol. des vorigen in Ä. unter Eiskühlung eintropfen, nach Stehen über Nacht 30—40 Min. kochen, im Kältegemisch mit Eiswasser zers., mit 20%ig. H_2SO_4 schwach ansäuern, äth. Schicht verdampfen, Rückstand in die wss. Lsg. zurückgeben u. nach Zusatz von etwas Soda mit Dampf dest. Destillat mit K_2CO_3 sättigen, Rohprod. mit 40%ig. $NaHSO_3$-Lsg. schütteln, mit Ä. waschen, nach Zusatz von K_2CO_3-Lsg. (saure Rk.) wieder mit Dampf dest. usw. Kp. ca. 130°. — *Semicarbazon*, $C_6H_{13}O_2N_3$. Mit Semicarbazidacetat in sehr wenig W. bei Raumtemp.; schließlich noch Na-Acetat zugeben u. stehen lassen, Rohprod. ungewaschen trocknen. Aus Bzl.-Bzn. Blättchen, F. 84—85°, zll. in W. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{14}O_5N_4$. Wie üblich in verd. HCl. Aus Essigester orangegelbe Säulen, F. 198—198,5°. — *[Methoxymethyl]-n-propylketon* oder *1-Methoxypentanon-(2)*, $C_6H_{12}O_2$. Mit n-C_3H_7MgBr. $Kp._{175}$ ca. 117°. *Semicarbazon*, $C_7H_{15}O_2N_3$, aus Bzl.- wenig PAe., F. 97—98°, zl. in W. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}O_5N_4$, dargestellt mit dem freien Hydrazin in A. (Rohr, 100°), aus A. Säulen, F. 128,5—129°. — *[Methoxymethyl]-n-butylketon* oder *1-Methoxyhexanon-(2)*, $C_7H_{14}O_2$. Mit n-C_4H_9MgBr unter Kühlung mit W. von ca. 15°. $Kp._{173}$ 131—132°. *Semicarbazon*, $C_8H_{17}O_2N_3$, aus Bzl.-PAe., Bzn., PAe., Säulen, F. 95°, zl. in W. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{18}O_5N_4$, aus CH_3OH hellgelbe, seidige Nadeln, F. 93°. — *[Methoxymethyl]-isoamylketon* oder *1-Methoxy-5-methylhexanon-(2)*, $C_8H_{16}O_2$. Mit i-$C_5H_{11}MgCl$ ohne Kühlung. $Kp._{87}$ 117°. *Semicarbazon*, $C_9H_{19}O_2N_3$, aus h. A.-Bzn. Nadeln, F. 105—106°, zwl. in W. *2,4-Dinitro-*

phenylhydrazon, $C_{14}H_{20}O_5N_4$, aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 109,5°. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **20**. 53—62. Jan. 1933. Tokio.) Lindenbaum.

A. Konowalowa, D. Kraft und **M. Sserga**, *Synthetisches Diacetyl.* Nachprüfung der Methoden zur Darst. von Diacetyl, ausgehend von Methyläthylketon. Bei der Herst. des *Diacetylmonoxims*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(: NOH)CH_3$, liefert Äthylnitrit bessere Ausbeuten als Methylnitrit. Herst. des Oxims: In eine mit Kühler versehene Flasche gibt man 400 g $CH_3COC_2H_5$ u. 16 ccm HCl 1,19. In das Gemisch läßt man durch Zutropfen von 580 ccm H_2SO_4 (200 ccm H_2SO_4 1,84 + 380 ccm W) zu 350 g A. + 520 g $NaNO_2$ + 2310 g W. gebildetes Äthylnitrit einleiten. Bei Verdampfen des A. u. des Äthylmethylketons im Vakuum (Temp. 30—35°) krystallisiert das Monoxim aus. Ausbeute 80%. F. des durch Vakuumdest. gereinigten Oxims 73—75° (Dest.-Verlust 20%). Die Umwandlung des Monoxims in das Diacetyl erfolgt zweckmäßig nach Olivier (C. **1932**. I. 2448). Selbst reines Diacetyl zers. sich leicht beim Aufbewahren. (Öl- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932**. Nr. 9. 32—35.) Schönfeld.

N. A. Kolossowski und **I. S. Meshenin**, *Über die Verteilung gesättigter Fettsäuren zwischen Wasser und Toluol.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. **1925**. I. 2678) wurde die Verteilung von *Ameisen-* (I), *Essig-* (II) u. *Propionsäure* (III) zwischen W. u. Toluol bei 25° untersucht. Für I ergibt sich im Konz.-Intervall von 4,4—25,7 (Grammäquivalent/Liter) eine Kurve, die durch die Gleichung

$$k = 488{,}7 - 36{,}48\,(C_1 + C_2) + 0{,}6993\,(C_1 + C_2)^2$$

wiedergegeben werden kann, wobei C_1 die Konz. der Säure in W., C_2 diejenige in Toluol bedeutet. Das System wird homogen bei einer Totalkonz. von 50,79. — Für II gilt im Konz.-Bereich von 0 bis 7,27 die Gleichung

$$k = 39{,}285 - 17{,}944\,(C_1 + C_2) + 4{,}89\,(C_1 + C_2)^2 - 0{,}6504\,(C_1 + C_2)^3 + 0{,}032813\,(C_1 + C_2)^4,$$

während bei höheren Konzz. der Verteilungskoeff. linear nach $k = 13{,}896 - 0{,}6683\,(C_1 + C_2)$ fällt. Homogenität tritt bei einer Konz. von 25 ein. — Für die Verteilung von III läßt sich eine Gleichung nicht aufstellen, da hier ein Minimum bei $C_1 + C_2 = 5$ bis 10 u. ein Maximum bei 13 auftritt (vgl. auch C. **1911**. II. 928). Homogenität tritt bei $C_1 + C_2 = 16$ ein. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 197—201. Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1000—04. 1932. Taschkent, Physikochem. Lab. d. Mittelasiat. Univ.) Bersin.

R. Ahlberg, *Über die α-Brom-n-buttersäure.* I. *Ihre Darstellung, Reinheit und Hydrolysiergeschwindigkeit.* (Vgl. C. **1931**. II. 34.) Aus Gärungsbuttersäure gelingt es nicht, reine Brombuttersäure herzustellen, auch nicht durch sorgfältige Dest. des Ausgangsmaterials u. des Endprod. Es sind stets in den erhaltenen Präparaten mehrere % einer in neutraler u. alkal. Lsg. unbeständigen Verb. vorhanden. Aus synthet. Buttersäure läßt sich dagegen auch schon aus billigeren Sorten glatt eine Brombuttersäure darstellen, die dieses Nebenprod. nicht enthält. Reinste Brombuttersäure, wie sie für die kinet. Unterss. des Vf. erforderlich ist, läßt sich dagegen nur aus reinster synthet. Buttersäure gewinnen. Die Hydrolyse der brombuttersauren Salze erfolgt in wss. Lsg. scheinbar monomolekular. Sie ist von der Konz. innerhalb weiter Grenzen ziemlich unabhängig. Der Temp.-Koeff. der Rk. ist 5,53. — *α-Brombuttersäure*, $C_4H_7O_2Br$. In einem besonderen Kolben (Abbildung im Original) zu 4,6 g rotem P u. 132 g Buttersäure langsam 100—102 ccm Br_2 geben. Wenn alles zugesetzt ist, erhitzt man noch 10 bis 15 Min. 12 ccm W. in kleinen Portionen zusetzen, noch einige Min. auf 140° erhitzen. Phosphorsäure abtrennen, im Vakuum dest. $Kp._{13}$ 108°, $Kp._{14}$ 110°. Ausbeute über 90%. (J. prakt. Chem. [N. F.] **135**. 282—304. 6/12. 1932. Örebro [Schweden].) Willstaedt.

R. Ahlberg, *Über die α-Brom-n-buttersäure.* (II. Mitt.) *Die Zerlegung der rac. Säure.* (Vgl. vorst. Ref.) Die bisher aus (—)-α-Aminobuttersäure durch Einw. von Br_2 u. NO gewonnene opt. akt. Brombuttersäure (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **77** [1912]. 474) bestand nur etwa zu 50% aus opt. reinem Material. Vf. beschreibt die Darst. der opt. reinen (—)-α-Brombuttersäure durch Zerlegung des Racemats mit *Strychnin.* Außer Strychnin wurden folgende Basen auf ihre Eignung zur Zerlegung von Brombuttersäure untersucht: *Brucin, Cinchonin, Cinchonidin,* (+)-[*α-Amino-α-phenyläthan*], (—)-[*α-Amino-α-naphthyl-2-äthan,* (—)-*Isodiphenyloxäthylamin* u. (+)-{*α-[2-Oxynaphthyl-(1)]}-benzylamin,* doch waren die Ergebnisse weniger gut als mit Strychnin. (Die Salze wurden sämtlich aus den Komponenten in alkoh. Lsg. dargestellt.) Während bei den α-Brompropionsäuren schon bei Zimmertemp. Autoracemisation erfolgen soll (Liebigs Ann. Chem. **370** [1909]. 237), beobachtete Vf. bei seinen Präparaten bei 20-tägigem Stehen keine Abnahme der Drehung.

Versuche. (—)-*α-Brombuttersäure.* In 120 ccm 95%ig. A. 20 g Brombutter-

säure u. 40 g Strychnin lösen, bei 5° krystallisieren lassen. Zehnmal umkrystallisieren. Ausbeute an *Strychninsalz* $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_4H_7O_2Br$ 2,8 g. Mit H_2SO_4 daraus die freie Säure $[\alpha]_D^{16} = -32^0$. Die Drehung wurde noch in CCl_4-, äth. u. wss. Lsg. bestimmt. — *Salz aus* (+)-α-{2-[*Oxynaphthyl-(1)*]}-*benzylamin* u. *Brombuttersäure* $C_{17}H_{15}ON \cdot C_4H_7 \cdot O_2Br$. Aus den Komponenten in A. durch Versetzen mit W. bis zur Trübung. Analog umkrystallisieren. Aus dreimal umkrystallisiertem Salz wird eine Säure mit $[\alpha]_D = +25,9$ erhalten. (J. prakt. Chem. [N. F.] **135**. 335—44. 30/12. 1932.) WILLSTAEDT.

R. Ahlberg, *Stereoisomere α-Brom-n-buttersäuren.* Vf. hat (vgl. vorst. Ref.) über das *Strychninsalz* die reine (—)-Form der α-Brom-n-buttersäure erhalten. Zur Darst. der (+)-Form erwies sich das *Morphinsalz* als geeignet. Während für die (—)-Form $[\alpha]_D$ zu — 34° gefunden worden war, hatte die (+)-Form $[\alpha]_D = +40^0$. Neben der Möglichkeit, daß die dargestellte (—)-Form noch nicht opt. rein war, zieht Vf. auch die Möglichkeit in Betracht, daß es zwei verschiedene opt. akt. Brombuttersäurenpaare gibt, eins mit $[\alpha]_D = \pm 34^0$ u. eins mit $[\alpha]_D = \pm 40^0$, denen also zwei verschiedene Racemate entsprechen müßten. Solche Isomere sind nach der VAN'T HOFFschen Theorie allerdings nicht vorauszusehen. Bei der Unters. des Verlaufs der beim Erhitzen erfolgenden Racemisation findet Vf. Anhaltspunkte dafür, daß neben der langsam verlaufenden Racemisation noch ein schneller verlaufender Umlagerungsvorgang erfolgt. Vf. sieht diesen Befund aber noch nicht als Beweis für das Vorliegen zweier Isomerenpaare an. (Svensk kem. Tidskr. **44**. 301—05. Dez. 1932.) WILLSTAEDT.

W. M. Lauter, A. E. Jurist und **W. G. Christiansen**, *Studien über die Darstellung, Giftigkeit und Absorption von Wismutverbindungen.* I. *Wismutsalze von Fettsäuren.* Die Bi-Salze der Fettsäuren sind in W. unl. u. werden bei intramuskularer Injektion ihrer Lsgg. bzw. Suspensionen in Olivenöl im Gegensatz zu wasserlöslichen Bi-Präparaten nur langsam u. unregelmäßig absorbiert; ein Vergleich ihrer Giftigkeit läßt sich daher nicht ausführen, doch ist die Giftigkeit relativ gering. Wegen der unregelmäßigen Absorption sind die Verbb. für therapeut. Zwecke ungeeignet. — *Oleat* („*Oleo-Bi*"), $Bi(OH)_2C_{18}H_{33}O_2$, aus einer Lsg. von Ölsäure u. NaOH in verd. A. u. einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ u. Mannit in W. Gelbliches Pulver. *Linolenat*, $Bi(OH)_2 \cdot C_{18}H_{31}O_2$, gelb. *Stearat*, $Bi(C_{18}H_{35}O_2)_3$, weiß. *Palmitat*, $Bi(C_{16}H_{31}O_2)_3$, weißes Pulver. *Myristinat*, $Bi(C_{14}H_{27}O_2)_3$, weiß; enthält etwas bas. Salz. — *Azelainat*, $Bi(OH)C_8H_{14}O_4$, weiß. *Salz der Chaulmoograsäure*, $Bi(OH)_2C_{18}H_{31}O_2$. *Salz der Hydnocarpussäure*, weiß. Die Salze der Laurinsäure, α-Octyl-α-oxysebacinsäure; 9,10-Dioxystearinsäure u. Ricinolsäure sind Gemische. (J. Amer. pharmac. Ass. **21**. 1277—82. Dez. 1932. Brooklyn [N. Y.], Labor. v. E. R. SQUIBB & SONS.) OSTERTAG.

H. N. Griffiths und **T. P. Hilditch**, *Die Umlagerung der cis- und trans-Modifikationen der höheren, einfach ungesättigten Fettsäuren mittels Stickstofftrioxyd* (*die „Elaidinreaktion"*). Es wurde die cis-trans-Umlagerung der gewöhnlichen *Ölsäure* ($\Delta^{9:10}$-Octadecensäure), *Petroselinsäure* ($\Delta^{6:7}$-Octadecensäure) u. *Erucasäure* ($\Delta^{13:14}$-Dokosensäure), der entsprechenden trans-Formen, des *Methyloleats* u. des *Trioleins* untersucht. Das Isomerisationsprod. der *Ölsäure* wurde auf Grund der verschiedenen Löslichkeit des Pb-Oleats u. Pb-Elaidinats getrennt u. der Geh. der beiden Fraktionen an Octadecensäure durch die JZ. ermittelt (WIJS). Die Säuren aus dem l. Pb-Salz u. noch mehr die Säuren aus dem unl. Pb-Salz zeigten niedrigere JZZ. als Öl- oder Elaidinsäure. Qualitativ wurde in beiden Fraktionen Ggw. von gebundenem N nachgewiesen. Die Rk.-Prodd. bestanden also aus den Octadecensäuren u. wechselnden Mengen Additionsprodd. der Säuren mit Stickoxyden. POUTETs Reagens (Hg-HNO_3) ergab hohe Ausbeuten an Elaidinsäure (65—67%) u. weniger Additionsprodd. als gasförmige Stickoxyde, mit Ausnahme der aus As_2O_3 u. HNO_3 hergestellten Stickoxyde; aus $NaNO_2$ u. H_2SO_4 bereitete Stickoxyde ergaben eine 56—60%ig. Umlagerung zu Elaidinsäure, während die Menge Additionsprodd. merklich größer war. Cu-HNO_3 ergab nur 25% Elaidinsäure u. etwa 67% der ursprünglichen Ölsäure in Form des Additionsprod. Unter günstigsten Bedingungen wurde Ölsäure zu ca. 66% in Elaidinsäure umgelagert; begünstigt wird dieses Resultat durch Anwendung minimaler Mengen von N_2O_3 entsprechenden Stickoxydgasen bei 10—20°; höhere Temp. oder Reagens-Überschuß führen zur vermehrten Bldg. der Additionsprodd. Nach RANKOFF (C. **1930**. I. 35) in Ggw. von S isomerisierte *Ölsäure* ergab 56—60% Elaidinsäure, neben nur 2—3% Additionsprodd. Einw. des Hg-HNO_3-Reagens auf *Elaidinsäure* führte zu einem etwa 68% Elaidinsäure enthaltendem Säuregemisch; mit den Stickoxyden aus As_2O_3 u. HNO_3 oder $NaNO_2$ u. H_2SO_4 wurde ein Gemisch mit 66 bzw. 60% Elaidin-

säure erhalten. Die Menge der Additionsprodd., die nicht mit der Jodlsg. reagieren, war am größten nach Einw. der Stickoxyde aus $NaNO_2$ u. am niedrigsten nach Einw. des Reagens von Poutet. Die Ausbeuten an Öl- u. Elaidinsäure nach Erreichung des Gleichgewichts sind, ausgehend von beiden Säuren, gleich groß, soweit die Stickoxyde nach derselben Methode bereitet wurden; die Elaidinrk. ist demnach reversibel. *Petroselinsäure* oder *Erucasäure* liefern mit Poutets Reagens nur ca. 60% der trans-Säure. Ebenso wie Ölsäure verhält sich *Methyloleat*, das mit Poutets Reagens 66% *Elaidinsäuremethylester* ergibt. Aus dem Einw.-Prod. von Hg-HNO_3 auf *Triolein* wurden 26—31% Trielaidin isoliert. Die Fettsäuren aus dem isomerisierten Glycerid enthielten 61—66% Elaidinsäure. Danach scheinen nur etwa 30% des Trioleins vollständig in Trielaidin umgelagert zu werden, während daneben auch Oleoelaidine entstehen. Bei der Trioleinbest. in Fetten ist demnach die Elaidinrk. nur von geringem Wert. (J. chem. Soc. London **1932**. 2315—24. Sept. Liverpool, Univ.) Schönfeld.

H. Kiliani, *Zur elektrolytischen Gewinnung der Aldonsäuren.* Vf. wendet die elektrolyt. Oxydation von Zuckern (vgl. Isbell u. Frush, C. **1931**. II. 3331) zum Nachweis der Zuckerradikale in Glykosiden an. Die Hydrolyse muß aber mit HBr vorgenommen werden, da in Ggw. von $CaCl_2$ die Elektrolyse nicht mit guten Ausbeuten durchführbar ist, wie an Glucose gezeigt wird. — Im *Digitonin* wird ein Glykosid, das *Glucose*, *Galaktose* u. *Xylose* enthält, nach diesem Verf. behandelt, u. die Calciumsalze der entsprechenden Aldonsäuren in guten Ausbeuten erhalten. — Für die Darst. von *Mannonsäure* aus Mannose u. *Galaktonsäure* aus Milchzucker werden neue vereinfachte Vorschriften gegeben.

Versuche. Die Oxydation wird in wss. Lsg., die $CaBr_2$ u. $CaCO_3$ enthält, an Kohleelektroden mit 0,5—0,7 A durchgeführt, wobei gerührt werden muß. An der Kathode scheidet sich $CaCO_3$, event. auch bas. Ca-Salz der Aldonsäure ab. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 117—20. 1/2. 1933. Freiburg i. B., Univ.) Erlbach.

Felix Ehrlich und **Renate Guttmann**, *Zur Kenntnis der d-Galakturonsäure.* I. Mitt. *1-Methyl-d-galakturonsäuremethylester und 1-Methyl-d-galakturonsäure.* d-Galakturonsäure (C. **1929**. II. 2670) läßt sich leicht mit methylalkoh. HCl in *α-1-Methyl-d-galakturonsäuremethylester* überführen. Führt man die Methylierung aber nach Vosz (C. **1931**. I. 2604) mit Dimethylsulfit u. methylalkoh. HCl durch, so erhält man ein Gemisch der α- u. β-Formen, die durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton trennbar sind. Die Unterschiede in der Krystallform erlauben unter Umständen sogar eine Trennung durch Auslesen. Beide Epimeren lassen sich zu den freien *1-Methylgalakturonsäuren* verseifen. Für die α-Form, die mit 2 Moll. W. krystallisiert, aber nur 1 Mol. durch Trocknen verliert, ist vielleicht eine offene Kette eines *Aldehydhydrathalbacetals* anzunehmen. — Die Spaltung mit Säuren liefert aus beiden Methylgalakturonsäuren die freie *Galakturonsäure* analog der Hydrolyse von Tetragalakturonsäure. — Neben den α- u. β-Formen der Methylester, denen wohl pyroide Struktur zuzuschreiben ist, entsteht noch ein sirupöses Nebenprod., das bei saurer Spaltung Galakturonsäure liefert, also vielleicht eine furoide Form darstellt. — Sowohl die α- u. β-Formen der Methylester, wie auch die freien Säuren waren völlig resistent gegen *Maltase*, *Emulsin* u. *Pektolase*, wahrscheinlich wegen der geringen Molekulargröße, dagegen wurde α-1-Methylgalakturonsäuremethylester durch *Luzernepektase* gespalten.

Versuche. *1-Methyl-d-galakturonsäuremethylester.* α-d-Galakturonsäure wird nach Fischer mit 3%ig. methylalkoh. HCl 56 Stdn. auf 100° erhitzt, oder nach Vosz mit $CH_3OH \cdot HCl$ u. Dimethylsulfit 2 Stdn. auf dem W.-Bad gekocht. Entfernung der HCl mit Ag_2CO_3, Eindampfen, aus Aceton krystallisieren. *α-Form*, $C_8H_{14}O_7 + H_2O$. Farblose, rechteckige Platten u. Stäbchen. F. 140° unter Zers., ll. in W., CH_3OH, A., Butylalkohol, Essigester, Aceton, Dioxan, swl. in Chlf. u. Ä., unl. in Bzl., PAe. $[\alpha]_D^{20} = +125,4°$ (W., c = 1,1). *β-Form*, $C_8H_{14}O_7$. Aus den leichter l. Fraktionen. Drusen von feinen Nädelchen. F. 193—194°, $[\alpha]_D^{19} = -45,6°$ (W., c = 1,06). — *1-Methylgalakturonsäure.* *α-Form*, $C_7H_{12}O_7 + 2\,H_2O$. Durch Verseifen des α-Esters mit k. Barytwasser. Ausbeute 88,5%. Große Täfelchen, ll. in W., A., CH_3OH, wl. in Chlf., unl. in Ä., Essigester u. Aceton. F. 109—113°, $[\alpha]_D^{20} = +129,9°$ (W., c = 1,19). Reduziert Fehlingsche Lsg. nicht, gibt keine rote Bleirk., stark sauer gegen Lackmus. *β-Form*, $C_7H_{12}O_7 + H_2O$. Analog der α-Form, Ausbeute 87,7% der Theorie. F. 134° unter Zers. (Sintern bei 126°), $[\alpha]_D^{21} = -39,2°$ (W., c = 1,37). *d-Galakturonsäure.* Die Hydrolyse der α-Methylgalakturonsäure mit 0,5-n. H_2SO_4 bei 100° gibt 50% der Theorie an reiner d-Galakturonsäure. — *Fermentspaltung des α-Esters.* Eine 1%ig. Lsg. des Esters mit

Luzernepektase versetzt, änderte das p_H in 4 Tagen von 6,1 nach 4,2. 29,5% des Esters sind gespalten worden. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 220—27. 1/2. 1933. Breslau, Univ., Inst. f. Biochemie u. landw. Technol.) ERLBACH.

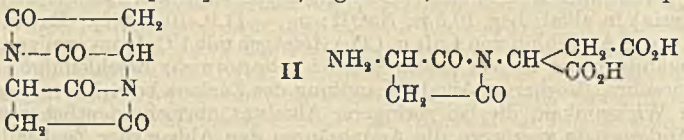
Jûkichi Watanabe, *Die Einwirkung von Zuckern auf Aminosäuren.* I. *Die Reaktion in alkalischem Medium.* Zucker (untersucht sind *Glucose, Fructose, Galaktose, Glycerinaldehyd*) beschleunigen die Zers. von Aminosäuren (*Glycin, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, Lysin*) in alkal. Lsg. (0,5 n. NaOH; p_H = 11,9, 10,4, 9,2). Es entstehen dabei (bei 37° unter Ausschluß von Luft u. CO_2) *Aldehyde* mit 1 C-Atom weniger, NH_3 u. CO_2. Je unbeständiger der Zucker gegen Alkali ist, desto mehr beschleunigt er den Zerfall der Aminosäure. Vorherige Alkalibehandlung des Zuckers bewirkt eine weitere Steigerung der Wirksamkeit, die bei geringerer Alkalität übrigens deutlicher wahrnehmbar ist. — Andererseits verzögern die Aminosäuren den Abbau der Zucker in alkal. Lsg. — In wss. Lsg. bei 100° verschwinden Aminosäuren u. Zucker in etwa äquimolekularen Mengen, u. zwar setzt die Abnahme viel eher ein, als wenn Lsgg. der Komponenten allein gekocht werden. Das p_H verschiebt sich dabei nach der sauren Seite. Die Rkk. sowohl in alkal., wie in wss. Lsg. sind irreversibel, wenigstens diejenigen, die durch chem. Methoden feststellbar sind.

Versuche. Aminosäuren u. Zucker wurden in verschiedenen Mol.-Verhältnissen (1 : 0,6 bis 1 : 3) u. bei verschiedener Alkalität (0,5 n. NaOH bzw. Pufferlsgg.) bei 37° aufbewahrt, wobei durch Überschichtung mit Öl die Luft ferngehalten wird. Die analyt. Verfolgung der Rk. wurde folgendermaßen vorgenommen: 1. Abnahme des Aminostickstoffes nach VAN SLYKE; 2. Abnahme der Zucker nach SCHAFFER-HARTMANN-SOMOGYI; 3. Verschiebung der Alkalität; 4. Bldg. von NH_3 nach VAN SLYKE-CULLEN oder mit Permutit; 5. Bldg. von Harnstoff nach der Xanthydrolmethode; 6. Cyansäurebldg. nach EWAN (C. **1904**. I. 1297); 7. Kohlendioxydbldg. bestimmt durch Absorption mit Alkali aus der VAN SLYKE-Best.; 8. Aldehyde wurden jodometr. ermittelt im Destillat der neutralisierten Lsg. Die Ergebnisse sind in 17 Tabellen dargestellt. (J. Biochemistry **16**. 163—89. Sept. 1932. Niigata, Medical School, Biochem. Abt.) ERLBACH.

Shiro Akabori, *Oxydativer Abbau von α-Aminosäuren durch Zucker.* Schon teilweise nach Proc. Imp. Acad. Tokyo referiert (C. **1928**. I. 1757). Nachzutragen ist: Beim Erhitzen von *Glutaminsäure* u. *Glykose* mit Glycerin auf ca. 130° färbte sich das Gemisch unter lebhafter CO_2-Entw. dunkelbraun. Durch Ausäthern wurde wenig einer wohlriechenden Substanz isoliert, in welcher kein *γ*-Acetobutyraldehyd, dessen Bldg. KURONO angenommen hat, wohl aber *5-[Oxymethyl]-furfurol* nachgewiesen werden konnte. Ersetzte man die Glykose durch *Arabinose* bzw. *Rhamnose*, so entstand *Furfurol* bzw. *5-Methylfurfurol.* — Aus bekannten Tatsachen (Literatur im Original) kann man schließen, daß Verbb. mit der Gruppe —CO·CO— oder —CO·CH : CH·CO— auf α-Aminosäuren oxydierend wirken. Auch die Rk. zwischen Zuckern u. α-Aminosäuren gehört hierher. In letzteren Rk.-Fll. fand sich immer etwas Furanaldehyd. Als daraufhin *Leucin* mit *Furfurol* bzw. *5-[Oxymethyl]-furfurol* in Glycerin erhitzt wurde, bildeten sich unter CO_2-Entw. *Isovaleraldehyd* u. ein brauner Farbstoff. Analog lieferten *Alanin, Valin, Phenylalanin* u. *α-Aminoisobuttersäure* mit Furanaldehyden *Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Phenylacetaldehyd* u. *Aceton.* Im allgemeinen reagieren die Furanaldehyde mit α-Aminosäuren bei tieferer Temp. als die Zucker; die CO_2-Entw. beginnt schon bei ca. 100°. Da gewöhnliche Aldehyde nicht in dieser Weise wirken, kann die oxydative Wrkg. auf die Aminosäuren nicht von der Aldehydgruppe ausgehen, sondern muß eine charakterist. Eig. der Furanaldehyde sein. — Vf. gibt folgende Erklärung: Aus einer Pentose, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CHO$, entsteht durch Dehydratisierung, aus dem Furfurol (weiteres Dehydratisierungsprod. der Pentose) durch Hydratisierung unter Ringaufspaltung der Oxyglutacondialdehyd, $HO \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CHO$, bzw. der tautomere α-Oxoglutardialdehyd, $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO$. Letzterer wirkt oxydierend auf die α-Aminosäure, denn er enthält die Gruppe —CO·CO—, welche möglicherweise in der Peroxydform, $-\underset{O}{C}=\underset{O}{C}-$, reagiert. — Vf. erörtert schließlich den Verlauf des oxydativen Abbaus der α-Aminosäuren u. gelangt zu der Auffassung, daß eine Zwischenstufe nicht anzunehmen ist, sondern daß die Rk. direkt wie folgt verläuft: $RR'C(NH_2) \cdot CO_2H + O = RR'CO + CO_2 + NH_3$. — Aus den Verss. sei noch angeführt, daß *α-Aminomethyläthylessigsäure* durch *Galaktose* zu *Methyläthylketon, α-[Methylamino]-œnanthsäure* durch *Glykose* zu *n-Capronaldehyd*

abgebaut wird. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 143—50. 1/2. 1933. Sendai [Japan], Univ.) LINDENBAUM.

C. Ravenna und **R. Nuccorini**, *Über ein neues cyclisches Dipeptid der Asparaginsäure.* (Vgl. C. **1931**. II. 3486.) Bei Wiederholung der Herst. des *β-Dipeptids der Asparaginsäure* mit offener Kette durch Einw. von Barytwasser auf das *tricycl. Dipeptid* I (vgl. Gazz. chim. ital. **51** [1921]. II. 281) ergibt sich, daß diese Rk. nicht quantitativ



verläuft, sondern daß gleichzeitig ein *monocycl. Dipeptid der Asparaginsäure*, $C_8H_{10}O_6N_2$, entsteht. Die Verb. schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern zers. sich bei 140—160°. Man erhält leicht das *Ba-Salz*, $BaC_8H_8O_6N_2$, amorph, u. das *Cu-Salz*, $CuC_8H_8O_6N_2$, ebenfalls amorph, blau. Das cycl. Dipeptid liefert bei längerem trocknen Erhitzen auf 210° eine *Verb.* $C_8H_8O_5N_2$. — Bei der Veresterung des Dipeptids mit absol. A. in Ggw. von gasförmiger HCl entsteht eine *Verb.* $C_{10}H_{14}O_6N_2$, deren Analysendaten annähernd auf den *Monoäthylester* stimmen. Der Ester schmilzt nicht; zers. sich beim Erhitzen bei ca. 240°. Als Konst.-Formel für das monocycl. Dipeptid kommen nach Ansicht der Vff. 4 Formeln in Betracht, von denen sie II als die wahrscheinlichste bevorzugen. (Gazz. chim. ital. **62**. 1019—24. Okt. 1932. Pisa, Labor. der Landwirtschaftl. Hochschule.) FIEDLER.

James C. Andrews, *Die Oxydation von Cystin in saurer Lösung.* In saurer Lsg. ist Cystin bis jetzt als sehr beständig angesehen worden. Gelegentlich einer Unters. über die Racemisation von Cystin in HCl-Lsg. zeigte sich jedoch ein beachtenswerter Einfluß von Luft-O_2. Zu diesem Zweck wird Cystin in HCl verschiedener Konz. (0,5-, 2,5- u. 6-n.) u. in H_2SO_4 (2,5-n.) unter Luftzutritt bei Zimmertemp. bzw. 38° *mehrere Jahre lang* aufbewahrt u. durch Drehungsbestst. im Abstand mehrerer Monate beobachtet. Höhere Temp. u. konzentriertere Säure bewirken raschere Racemisation. In 6-n. HCl schlägt sogar die für Cystin erforderliche Linksdrehung in eine Rechtsdrehung um, was auf Zers. hinwies. Nach FOLIN-MARENZI ist kein Cystin mehr vorhanden. Auch keine wesentlichen Mengen von N oder S sind abgespalten. Es wird *Cysteinsäure* als Oxydationsprod. durch Eindunsten von Lsgg. in 20%ig. HCl im Vakuum bis zum Sirup u. Ausfällen mit absol. A. isoliert ($[\alpha]_D^{25} = +6,0°$). Ausbeute 78%. Die vermutlich vorliegende Luftoxydation wird vielleicht durch intermediäre Bldg. von Halogenverbb. oder Spuren von freiem Halogen katalysiert. Es können auch geringe Mengen von Fe u. Cu katalyt. wirken. Die Oxydation zu Cysteinsäure scheint von dem Umfang der Racemisation von Cystin unabhängig zu sein. (J. biol. Chemistry **97**. 657—62. Sept. 1932. Philadelphia, University of Pennsylvania, Department of Physiological Chemistry, School of Medicine.) SCHÖBERL.

Venancio Deulofeu, *Das Molekulargewicht von l-Erythrose. Erythrose* zeigt in W. das n. Molekulargewicht ohne Assoziationserscheinungen.

Versuche. *Tetraacetylarabonitril.* Aus Arabinoseoxim mit Acetanhydrid in Pyridin. F. 119—120°. — *Erythrosediacetamid.* Triacetylerythrose wird mit alkoh. NH_3 behandelt. Krystalle aus W., F. 210°. — *Triacetylerythrosediacetamid.* Aus dem vorigen durch Acetylieren in Pyridin. Krystalle aus A.-Ä., F. 147°, ll. in W., Chlf., A., wl. in Ä. $[\alpha]_D^{20} = +31,7°$ (W.). — *Erythrosebenzylphenylhydrazon.* Erythrosediacetamid wird mit H_2SO_4 hydrolysiert, die Lsg. mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert. Der alkoh. Auszug wird mit Benzylphenylhydrazin umgesetzt. Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 102—103°. — *Calciumarabonat.* Durch Oxydation von Arabinose mit Br in Ggw. von Ba-Benzoat. Ausbeute 90%. — *l-Erythrose.* Ca-Arabonat wird reduziert nach RUFF (C. **1900**. I. 329), die Erythrose als Benzylphenylhydrazon isoliert u. mit CH_2O in Freiheit gesetzt. Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +1,3° \longrightarrow +22,1°$ (W.), Mol.-Gew. 130 bzw. 132 in W. (J. chem. Soc. London **1932**. 2973—75. Dez. Buenos Aires Physiolog. Inst.) ERLBACH.

P. A. Levene und **Albert L. Raymond**, *Die Substitution von Glucose in Stellung 4.* I. Vff. benzoylieren *4,6-Benzyliden-β-methylglucosid* zum 2,3-Dibenzoat (vgl. OHLE u. SPENCKER, C. **1929**. I. 43), das nach Abspaltung des Benzaldehyds bei weiterer Einw. von Benzoylchlorid *2,3,6-Tribenzoyl-β-methylglucosid* gibt. Sein Acetylderiv. ist verschieden von dem bekannten *6-Acetyl-2,3,4-tribenzoyl-β-methylglucosid.* Das Tribenzoat

läßt sich methylieren zu einem Sirup, der nach Verseifung u. Acetylierung ein krystallisiertes *Triacetylmethylmethylglucosid* liefert. Es ist ident. mit einem aus *4-Methylglucose* (vgl. Schinle, C. **1932**. I. 1891) erhaltenen. — Für synthet. Zwecke wird an Stelle der Benzoylverb. besser die *2,3,6-Triacetylverb.* verwendet, die durch Hydrolyse des Diacetylbenzyliden-β-methylglucosids u. Nachacetylierung zugänglich ist.

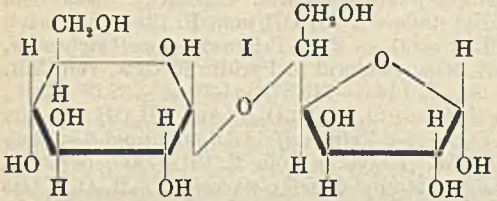
Versuche. *2,3-Dibenzoyl-β-methylglucosid*, $C_{21}H_{22}O_8$. Die Benzylidenverb. wird in Aceton mit n.-HCl hydrolysiert. Amorph erstarrender Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +92,8^0$ (Chlf., c = 2). — *2,3-Dibenzoyl-4,6-diacetyl-β-methylglucosid*, $C_{25}H_{26}O_{10}$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid in Pyridin. Krystalle aus CH_3OH vom F. 131—132°, nach Sintern bei 123°. $[\alpha]_D^{20} = +79,8^0$ (Chlf., c = 2). — *2,3,6-Tribenzoyl-β-methylglucosid*, $C_{28}H_{20}O_9$. Aus dem Dibenzoylkörper mit Benzoylchlorid in Pyridin in Ggw. von Chlf. Krystalle aus Ä. + PAe. oder 75%ig. A., F. 144,5—145,5°, $[\alpha]_D^{20} = +82,0^0$ (Chlf., c = 2). — *4-Acetyl-2,3,6-tribenzoyl-β-methylglucosid*, $C_{30}H_{28}O_{10}$. Aus CH_3OH. F. 156 bis 157°, $[\alpha]_D^{20} = +96,0^0$ (Chlf., c = 2). — *4-p-Toluolsulfo-2,3,6-tribenzoyl-β-methylglucosid*, $C_{35}H_{32}O_{11}S$. Aus Essigester + PAe. Krystalle vom F. 191—192°, $[\alpha]_D^{20} = +43,0^0$ (Chlf., c = 2). — *4-Methyl-2,3,6-tribenzoyl-β-methylglucosid*, $C_{29}H_{28}O_9$. Das Tribenzoat wird mit CH_3J u. Ag_2O methyliert. Sirup, der nach der Analyse noch nicht rein war (10,96% OCH_3 statt 11,92), $[\alpha]^{21} = +58,5^0$ (Chlf., c = 2). — *4-Methyl-2,3,6-triacetyl-β-methylglucosid*, $C_{14}H_{22}O_9$. Das Benzoylderiv. wird in CH_3OH mit Baryt bei 50 u. 100° verseift, die eingeengte Lsg. mit Ä. gefällt, das Filtrat verdampft u. in Pyridin mit 3,3 Mol. Acetanhydrid behandelt. Krystalle aus Ä. + PAe. vom F. 107—108°, $[\alpha]_D^{20} = -32,8^0$ (Chlf., c = 2). Ident. nach Mischungs-F. u. Drehung (—33,5°) mit einem Präparat, das aus Methyldibenzylmercaptoglucose (vgl. Schiele, l. c.) durch Hydrolyse, Acetylierung, Bromierung mit HBr-Eg. u. Umsetzung mit CH_3OH u. Ag_2O erhalten war. — *2,3-Diacetyl-β-methylglucosid.* Sirup, durch Hydrolyse der Benzylidenverb. — *2,3-Diacetyl-4,6-dibenzoyl-β-methylglucosid*, $C_{25}H_{26}O_{10}$. Aus dem vorigen durch Benzoylieren in Pyridin. Krystalle aus absol. A., F. 164—165°, $[\alpha]_D^{20} = -5,8^0$ (Chlf., c = 2). — *2,3,6-Triacetyl-β-methylglucosid*, $C_{13}H_{20}O_9$. Aus der Diacetylverb. Krystalle aus Ä., F. 113,5—114,5°, $[\alpha]_D^{20} = -59,0^0$ (Chlf., c = 2). — *4-Benzoyl-2,3,6-triacetyl-β-methylglucosid*, $C_{20}H_{24}O_{10}$. Aus Ä. + PAe. F. 98—99°, $[\alpha]_D^{20} = -61,0^0$ (Chlf., c = 2). — *4-Toluolsulfo-2,3,6-triacetyl-β-methylglucosid*, $C_{20}H_{26}O_{11}S$. F. 116—117° aus A., $[\alpha]_D^{20} = -40,0^0$ (Chlf., c = 2), —29,5° (Pyridin). (J. biol. Chemistry **97**. 763—75. Sept. 1932. New York, Rockefeller-Inst. für medizin. Forschung.) Erlbach.

P. A. Levene und **Albert L. Raymond**, *Über die Struktur der sogenannten 5-Methylglucose von Ohle und v. Vargha.* Die von Ohle u. v. Vargha (C. **1929**. II. 2663) dargestellte krystallisierte „*5-Methylglucose*" ist ident. mit der 6-Methylglucose von Helferich u. Becker (C. **1924**. II. 2829), die diese Forscher nur amorph erhalten hatten; FF. u. Drehungen der Osazone sind gleich, ebenso die Eigg. der acetylierten 1-Bromderivv. u. Methylglucoside. — Bei der Methylierung des „5"-Methylmethylglucosids wird *2,3,4,6-Tetramethylglucose* erhalten, die Lactonbldg. der *Methylgluconsäure* erfolgt unter Bedingungen, die eine Wanderung der Methylgruppe ausschließen u. führt zu zwei Lactonen.

Versuche. *Methylmonoacetonglucose*, $C_{10}H_{18}O_6$. Die Abspaltung von Toluolsulfosäure aus 6-Toluolsulfosäure wird mit $NaOCH_3$ in der Kälte durchgeführt, wobei gleichzeitig die Anlagerung vor sich geht. Ausbeute 38% an Rohmaterial. — *Tetraacetyl-6-methylglucose*, $C_{15}H_{22}O_{10}$. Nach den Helferichschen Angaben aus „5"-Methylglucose. F. 95—96°, $[\alpha]_D^{20} = +21,5^0$ (Chlf., c = 2). — *Triacetyl-6-methyl-β-methylglucosid*, $C_{14}H_{22}O_9$. Aus dem vorigen über den Bromkörper. F. 104—105°, $[\alpha]_D^{20} = -14,5^0$ (Chlf., c = 2). — *Methylmethylglucosid*, $C_8H_{16}O_6$. Aus Methylglucose mit methylalkoh. HCl. Sirup, $[\alpha] = +115^0$. Bei der Methylierung mit CH_3J wird *Tetramethylglucosid*, $C_{11}H_{22}O_6$, erhalten, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +101^0$ (A.), $n_D^{19} = 1,4413$. Hydrolysierbar zu *Tetramethylglucose* vom F. 88—90°. — *Tetramethylglucoseanilid.* Aus 2,3,4,6-Tetramethylglucose u. Anilin in A. F. 137—138°. — *Methylgluconsäure.* Methylglucose wird in wss. Lsg. mit Bariumhypojodit oxydiert. *Ba-Salz*, $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$, glasige M., $[\alpha]_D^{21} = +26,5^0$ (W., c = 2). — *Lactonbildung* wird polarimetr. verfolgt. Tabelle u. Kurve im Original. — Die *Glucosidifizierung* der Methylglucose wird nach den C. **1932**. I. 3412; II. 2041 angegebenen Methoden verfolgt. Der Verlauf (Tabelle, Kurve) ist weitgehend dem bei Glucose gefundenen analog. (J. biol. Chemistry **97**. 751—61. Sept. 1932. New York, Rockefeller-Inst. für medizin. Forschg.) Erlbach.

H. H. Schlubach, H. Knoop und **M. Liu**, *Über einen neuen Bautypus von Polysacchariden. Irisin,* ein Polysaccharid aus Iris pseudoacosus, ist aus zwei verschieden konstituierten Fructoseresten aufgebaut. Bei der Hydrolyse des *Methylirisins* (3 OCH_3-Gruppen je Hexoserest) werden etwa gleiche Teile *Tetra-* u. *Dimethylfructose* erhalten. (Naturwiss. **21**. 62—63. 27/1. 1933. Hamburg.) ERLBACH.

R. Sutra, *Über die Struktur der Stärke.* (Vgl. C. **1933**. I. 933.) Für das Disaccharid, das dem bei der Acetolyse von Stärke zuerst entstehenden unbeständigen Octoacetat ($[\alpha]_{578}^{20}$ = +116,7° in Chlf.) zugrunde liegt, schlägt Vf. den Namen *Maltosose* vor. Es wird angenommen, daß es aus je einem Mol. Glucopyranose u. Glucofuranose nach Formel I besteht u. der eigentliche Baustein der Stärke ist. Erst durch seine Umlagerung entsteht Maltose oder Maltosederivv. (Dextrine). Diese Formulierung steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer Forscher über die Einw. von Bakterien u. Fermenten auf Stärke u. widerspricht nicht den chem. Befunden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1282—84. 19/12. 1932.) ERLBACH.



Giuseppina Dragone-Testi, *Neue mikrochemische Methode zur Abtrennung der Cellulose in pflanzlichen Membranen.* Anwendung der Methode von PATERNO (C. **1932**. II. 1160) an Stelle von fertiger SCHWEIZER-Lsg. zur Auflösung der Cellulose bei mikrochem. Unterss. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **15**. 992—94. 19/6. 1932.) KRÜGER.

S. E. Sheppard, *Die Struktur von Xerogelen aus Cellulose und ihren Derivaten.* (Vgl. SHEPPARD u. NEWSOME, C. **1932**. II. 2304). Als „Xerogele" werden Kolloide in relativ trockenem Zustande bezeichnet. Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse des Vfs. über die Sorption von W. u. A. durch *Cellulose* oder *Celluloseester*, über die opt. Eigg. von Filmen u. über Spreitungsverss. Die N-Sorption von mercerisierter, gewaschener Cellulose u. von Cellulose, die aus Kupferamminlsg., Viscose oder Celluloseacetat regeneriert worden ist, ist ungefähr gleich, aber höher als für native Cellulose. Die W.-Sorption der Cellulosefettsäureester fällt mit steigendem Mol.-Gew. der Fettsäure (bei Sättigung bei 30° 10% für Triacetat, 2—3% für Tripropionat, 1,8% für Tributyrat, ca. 1,6% für Trivalerat, ca. 1% für Tristearat). (Trans. Faraday Soc. **29**. 77—85. Jan. 1933. Comm. Nr. 504 from the Kodak Res. Labb.) KRÜGER.

L. Zechmeister, H. Mark und **G. Tóth**, *Cellotriose und ihre Bedeutung für das Strukturbild der Cellulose.* Vff. wenden sich gegen die von DZIENGEL, TROGUS u. HESS (C. **1932**. II. 2633 u. a.) geäußerte Auffassung der Cellotriose als Gemisch bzw. Molekülverb. von Hydratcellulose u. Cellobiose oder einer anderen Komponente. Fraktionierung von Cellotriose (Jodzahl 39,4, $[\alpha]_D^{20}$ = +23,2°) aus Methylalkohol oder Pyridin-Ä. ergab keine Anzeichen für eine Aufteilbarkeit. Bei der Fällung mit Ä. aus Pyridin ist zu beachten, daß Pyridin hartnäckig an dem Zucker haftet u. kaum durch Trocknen zu entfernen ist. Dadurch kann eine amorphe Beschaffenheit u. Uneinheitlichkeit vorgetäuscht werden. Löst man jedoch die einzelnen Fraktionen aus A.-W. um, so erhält man wohlkrystallisierte Präparate von gleichen Drehungen u. Jodzahlen. Die *Röntgendiagramme* (Kupfer K-Strahlung, DEBYE-Aufnahme, 1 Stde. Belichtung) aller Fraktionen stimmen untereinander u. mit den Angaben von DZIENGEL, TROGUS u. HESS für Cellotriose überein. Acetyliert man Cellotriose, krystallisiert das Acetat aus A. (3 mal) u. Chlf. (1 mal) u. regeneriert dann die Triose durch Verseifung mit $NaOCH_3$, so sind die Eigg. der Cellotriose unverändert erhalten geblieben. Schließlich spricht noch die Isolierung der *permethylierten Cellotriose* (FREUDENBERG u. Mitarbeiter, C. **1930**. II. 2768; HAWORTH u. Mitarbeiter, C. **1931**. II. 550) sowie die Synthese der *Undekamethylcellotriose* (FREUDENBERG u. NAGAI, C. **1932**. I. 3169) für das Vorliegen n. Hauptvalenzen. — Vff. halten an ihren Anschauungen über die Hauptvalenzkettenstruktur der Cellulose fest. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 269—75. 1/2. 1933. Pécs, Univ. u. Wien, I. Chem. Inst. d. Univ.) ERLBACH.

K. Dziengel, C. Trogus und **K. Hess**, *Zur Cellotriosefrage.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. konnten durch Fällung von Cellotriose aus Pyridin mit Ä. andere Prodd. erhalten als das Ausgangsmaterial, wobei allerdings mit größeren Substanzmengen gearbeitet werden muß. Ausgangsmaterial: Jodzahl 39,7, $[\alpha]_D^{20}$ = +32,0° ⟶ +23,2° (W.).

1. Pyridinfraktion nach Umkrystallisieren aus A. + W. Jodzahl 34,0, $[\alpha]_D^{20} = +20,4^0$ (Endwert). (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 276. 1/2. 1933.) Erlbach.

E. H. Büchner und **P. J. P. Samwel**, *Das Molekulargewicht von Celluloseacetat und Cellulosenitrat.* Im wesentlichen ident. mit der C. **1931**. I. 432 referierten Arbeit; zu ergänzen ist, daß die *Celluloseacetate* noch in Gemischen von Acetophenon u. Benzylalkohol (1:1) untersucht wurden. — Ähnliche Verss. von **Steutel** an *Nitrocellulose* ergaben in keinem Bereich Proportionalität zwischen osmot. Druck u. Konz. Für 3%ig. Lsgg. wurden Mol.-Geww. zwischen 12000 u. 20000 berechnet; eine einfache Beziehung zwischen Teilchengewicht u. Viscosität besteht auch hier nicht. (Trans. Faraday Soc. **29**. 32—40. Jan. 1933. Amsterdam.) Krüger.

I. Sakurada und **S. Lee**, *Löst sich Acetylcellulose molekular in organischen Flüssigkeiten?* (Vgl. C. **1932**. II. 1550.) Löst man mit K-Acetat hergestellte Acetylcellulose einmal in Chlf., dem soviel Bzl. zugesetzt wird, daß gerade keine Ausfällung stattfindet u. einmal direkt in demselben Gemisch Chlf.-Bzl. u. bestimmt die spezif. Viscositäten, so findet man nicht die nach Staudinger erwartete Gleichheit. Die nach den üblichen Vorschriften hergestellte Acetylcellulose u. Zellit zeigen ebenso wie etwas unregelmäßig Nitrocellulose in beiden Fällen dieselbe Viscosität. Vff. schließen aus ihren Verss., daß das Staudingersche einfache Viscositätsgesetz nicht ohne weiteres für die natürlichen organisierten Substanzen gilt. (Kolloid-Z. **61**. 50—54. Okt. 1932. Kita, Kioto, Inst. of Physic. and Chem. Research.) Ch. Schmidt.

L. Meunier und **M. Gonfard**, *Über die Analyse und einige Eigenschaften der Benzylcellulosen.* Ausführlichere Wiedergabe der C. **1933**. I. 336 referierten Arbeit. (Rev. gén. Matières plast. **8**. 427—35. 467—73. Aug. 1932. Faculté des Sciences de Lyon.) Krüger.

Jean-Jacques Trillat, *Untersuchungen über die Gitteränderung der Nitrocellulose.* Im wesentlichen ident. mit der C. **1932**. II. 2313 referierten Arbeit. (Trans. Faraday Soc. **29**. 85—89. Jan. 1933. Paris.) Krüger.

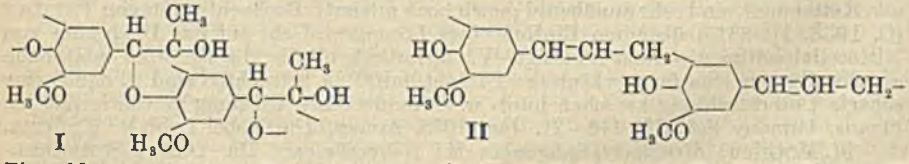
F. D. Miles, *Die molekulare Aggregation der Nitrocellulose.* Die Röntgendiagramme von *Nitrocellulosen* mit verschiedenem N-Geh. (vgl. Miles u. Craik, C. **1931**. II. 158) werden im Hinblick auf den Mechanismus der Nitrierung diskutiert. Die Auffassung der Nitrierung durch Hess, Trogus u. Schön (C. **1932**. I. 1224) als micellare Oberflächenrk. vermag die Quellung bei der Nitrierung, das Auftreten eines Gleichgewichtes zwischen Nitrocellulose u. Nitriersäure, die Ergebnisse der Spreitungsverss. von Adam u. die Zerlegbarkeit der Nitrocellulose in Fraktionen mit gleichem N-Geh. nicht zu erklären. In HNO_3-Dampf hergestellte Trinitroramie gibt ohne jegliches Waschen ein scharfes Punktdiagramm. Die Annahme verschiedener Nitrocellulosemodifikationen durch Hess u. Trogus vermag nicht alle Daten zu erklären. Bei der großen Leichtigkeit, mit der HNO_3 in die Cellulosestruktur eindringt, ist es keineswegs sicher, daß auch die Nitrierung bis zu weniger als 7,5% N im wahren Sinne heterogen ist. Nitrierungen bis zu einem N-Geh. von 7,5—10,5% sind in allen n. Fällen von einem Zerfall der Fasern u. von starker HNO_3-Absorption aus der Nitriersäure begleitet. Die Ergebnisse lassen sich als Wrkgg. einer Veränderung des Nitrierungsgrades der Einzelkette betrachten; alle Kettenmoll. sind sehr annähernd gleich hoch nitriert. Beobachtungen von Trillat (C. **1932**. II. 2313) über den Einfluß eines Lösungsm.-Geh. auf das Diagramm von Nitrocellulosefilmen werden bestätigt. Vf. diskutiert, ob die Mizellgrenzen tatsächlich als Oberflächen scharfer struktureller Diskontinuität zu betrachten sind u. damit eine scharfe Unterscheidung zwischen inter- u. intramizellarer Quellung gerechtfertigt ist. (Trans. Faraday Soc. **29**. 110—21. Jan. 1933. Ardeer, The Nobel Labb.) Krüger.

M. Mathieu, *Strukturveränderungen bei Nitrocellulose.* Die Debye-Scherrer-Diagramme von nitrierter Baumwolle mit 11—13,9% N zeigen sämtlich einen scharfen Ring entsprechend einem wohldefinierten Gitterabstand, der mit steigendem N-Geh. regelmäßig von 6,6 Å bei 11,35% N auf 7,5 Å bei 13,9% N zunimmt. Nitrocellulose mit 13,9% N zeigt außerdem 2 scharfe Ringe entsprechend den Abständen 4,5 u. 4 Å. Diese Ringe werden mit sinkendem N-Geh. breit, ihre Intensität nimmt ab, u. bei 12,10% N sind nicht mehr 2 Ringe zu unterscheiden, sondern nur noch 2 gleichförmige, sich berührende konz. Regionen. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche strukturelle Anisotropie bzgl. der Einführung von Nitratgruppen in das Cellulosemol. an. Einerseits bleiben die Elementarketten von Glucoseresten in wohldefinierten Entfernungen getrennt, die jedoch mit dem N-Geh. etwas schwanken; andererseits sind die Nitratgruppen anscheinend unregelmäßig längs der Ketten verteilt; bei Annäherung an die Zus. des Trinitrats besteht Neigung zur Wiederkehr strenger Regelmäßigkeit.

Zusammenfassung früherer Unterss. an Nitrocellulosefilmen (vgl. Desmaroux u. Mathieu, C. **1932**. I. 1774; u. **1932**. II. 1285. 3223. 3384). Aus den Unterschieden in den Diagrammen der Filme u. der faserigen Nitrate kann auf den Dispersitätszustand in der Lsg. geschlossen werden. (Trans. Faraday Soc. **29**. 122—32. Jan. 1933. Paris, Sorbonne.) Krüger.

Max Phillips und **M. J. Goss**, *Chemie des Lignins.* VII. *Destillation von Alkalilignin in reduzierter Kohlendioxydatmosphäre.* (VI. vgl. C. **1932**. I. 3054.) Alkalilignin aus Maiskolben wurde der trockenen Dest. unter vermindertem Druck in einer CO_2-Atmosphäre bei einer Höchsttemp. von 400° unterworfen. Als Durchschnittswerte wurden aus 5 Verss. erhalten: wss. Destillat 11,7% (auf trockenes Lignin berechnet), öliges Destillat 28,3%, kohliger Rückstand 50,5%, Gas 9,3% (aus der Differenz). Das wss. Destillat enthält *Essigsäure* (Acet-p-toluidid, F. 146—147°, korr.), *Aceton, Methanol* u. *Brenzcatechin* (F. 102—103° korr.). Die Ausbeuten der ersten drei betragen 0,30; 0,10 u. 0,65% (auf trockenes Lignin ber.). Das Öl wurde mit 5%ig. $NaHCO_3$- dann mit 5%ig. NaOH-Lsg. extrahiert. Im Bicarbonatextrakt wurden Essigsäure u. Brenzcatechin identifiziert. Im NaOH-Extrakt fanden sich die folgenden Verbb.: *Phenol* (3,5-Dinitrobenzoylphenol $C_{13}H_8O_6N_2$), *o-Kresol* (Dinitrobenzoylester $C_{14}H_{10}O_6N_2$, F. 125—130°, unrein), *Guajacol* (Dinitrobenzoylester $C_{14}H_{10}O_7N_2$), *Kreosol* (*1-Methyl-3-methoxy-4-oxybenzol*, Dinitrobenzoylester $C_{15}H_{12}O_7N_2$), *1-Vinyl-3-methoxy-4-oxybenzol* (Dinitrobenzoylester $C_{16}H_{12}O_7N_2$, F. 108° korr.; wurde auch synthet. durch Decarboxylierung von Ferulasäure u. Veresterung dargestellt, F. 109° korr.), *1-n-Propyl-3-methoxy-4-oxybenzol* (Dinitrobenzoylester nicht rein erhalten, Identifizierung opt.) u. eine nicht näher zu kennzeichnende *Dimethoxycarboxylsäure*, $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$. Der nach dem $NaHCO_3$- u. NaOH-Auszug verbleibende Rückstand wurde der Dampfdest. unterworfen. Die neutrale Fraktion des Dampfdestillats gab bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Anissäure* (F. 184° korr.). In der mit W.-Dampf nichtflüchtigen neutralen Fraktion wurde *n-Nonakosan* (F. 67—68° korr.) festgestellt. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1436—41. Dez. 1932. Washington, U. S. Dep. of Agric.) Hellriegel.

Karl Freudenberg und **Ferdinand Sohns**, *Zur Kenntnis des Lignins.* XXI. Mitt. *über Lignin und Cellulose.* (XX. vgl. C. **1933**. I. 1605.) Zu den Verss. wird Fichtenholzlignin durch wechselnde Behandlung von Holz mit Kupferoxydammoniak u. verd. Säure dargestellt. Die Ergebnisse der *Oxydation* stehen mit den früher gegebenen Konst.-Schemen, z. B. I, im Einklang: Oxydation von in W. suspendiertem Lignin mit Ozon (bei gewöhnlicher Temp. in 24 Stdn. vollständig) gibt Oxalsäure u. Essigsäure (1,4% des Lignins). Bei unvollständiger Oxydation ist der ungel. Rest wenig verändert; Lignin wird von dem Reagens völlig zerstört, sobald es angegriffen wird. Nasse Oxydation mit CrO_3 nach Kuhn u. d'Orsa (C. **1931**. II. 3127) gibt 6% Essigsäure, während polymerer Coniferylalkohol keine Essigsäure liefert. — Die Bausteine des Lignins können nicht nur ätherartig verknüpft sein, da Jodwasserstoff auch bei 150° keine niedermolekularen Bruchstücke liefert. — Die Löslichkeit von Lignin in h. angesäuerten Alkoholen (so in Benzylalkohol) wird auf eine Hineinkondensation der Hydroxylgruppe in den Benzolkern zurückgeführt, die besonders leicht bei Phenolen u.



Phenolderivv. erfolgt. Dem polymeren Coniferylalkohol wird die Formulierung II zugeschrieben. Durch ähnliche Kondensation wird auch die Bldg. von Phlobaphenen aus Catechin, die Verharzung des Glucals, der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts des Lignins, die Vergrößerung der Teilchen bei postmortaler Lagerung im Holze oder bei chem. Eingriffen, die Bldg. der „Ligninacetale" u. „Phenollignine" erklärt. Neben einer solchen Kondensation spielt bei der Lsg. von Lignin in angesäuerten Alkoholen vermutlich Ätherbldg. u. Umätherung eine Rolle. — *Ligninsulfosäure* wird durch Verkochen mit Calciumbisulfitlsg. (1 Stde. bei 100°, 4—5 Stdn. bei 120—125° in 6 Teilen einer Lsg., die in 100 g W. 4 g SO_2 u. 1 g CaO enthielt), ansäuern u. Fällen mit wss. essigsaurer Lsg. von Chinolin dargestellt. Nach Zerlegen mit Alkali wird mit W.-Dampf im Vakuum abgeblasen, elektrodialysiert u. im Vakuum eingeengt. Graubraunes Pulver, frei von N, fast aschefrei. 4% S, der völlig als SO_3H vorhanden ist. Analysen

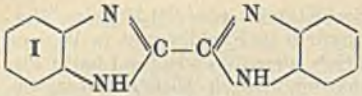
(C,H; OCH_3; CH_2O; OH; CH_3—C) zeigen, daß außer Eintritt von SO_3H keine Veränderung im Mol. erfolgte. Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin gibt in W. unl. Methylprod. mit 20% OCH_3; auch hier ist der OH-Geh. derselbe wie im Lignin (die SO_3H-Gruppe abgerechnet). Methylierte Ligninsulfosäure, durch Elektrodialyse gereinigt 27,7% OCH_3. Mit p-Chlorbenzolsulfochlorid wird ein Prod. mit 74% der für Lignin (mit 9,5% OH) zu erwartenden Cl-Menge, mit m-Nitro-p-toluolsulfochlorid mit 90% der zu erwartenden N-Menge erhalten. Ligninsulfosäure enthält etwa 1 SO_3H auf 4 ursprünglich vorhandene Methoxyle; das Verhältnis ist aber nicht stöchiometr. Lignin enthält nicht so viel Doppelbindungen wie SO_3H-Gruppen eintreten, es entstehen auch keine Doppelbindungen durch W.-Abspaltung bei der Sulfitierung, da sonst $^1/_4$ des OH fehlen müßte. Dadurch wird eine Sulfitierung der Benzolkerne wahrscheinlich. — Die Piperonylgruppe ist in Ligninsulfosäure noch erhalten. Buchenholz- u. Maisspindellignin geben viel weniger CH_2O. Im Scholler-Tornesch-Verf. wird durch die Säurebehandlung CH_2O völlig abgespalten; ebenso mit verd. Alkali. Aus dem Alkaliverbrauch an den freigesetzten phenol. Hydroxylen läßt sich die Menge des gebundenen CH_2O für Fichtenholzlignin zu 1,5—2% bestimmen; durch Rücktitration mit Säure wird der entsprechende Betrag von 1 bis 1,5% gebundenem Natrium gefunden; vorher kann also kein nennenswerter Betrag phenol. Hydroxyls frei gewesen sein. — Diazomethan führt 3, nicht 5% OCH_3 mehr ein, bis insgesamt 19%. — Lignin adsorbiert bei 20° nur 1—2% seines Gewichts an A. oder Bzl., hält aber letzte Anteile von Lösungsm. sehr fest. — Opt. Aktivität ließ sich nicht nachweisen, die spezif. Drehung ist jedenfalls kleiner als 5°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 262—69. 1/2. 1933. Heidelberg, Univ.) Lemberg.

Geo. J. Ritter, R. L. Mitchell und **R. M. Seborg**, *Potentielle Reduktionszahlen des Lignins und der Kohlenhydrate des Holzes.* (Vgl. C. **1932**. II. 471.) Aus Holz nach der H_2SO_4- u. Chlormethode abgetrenntes Lignin besitzt potentielle reduzierende Eigg., die durch Lsg. u. hydrolyt. Behandlung reaktiv werden. Die potentiellen Red.-Zahlen, die durch Fällung von Cu_2O aus Fehlings Lsg. bestimmt wurden, sind bei Fichtenholz- oder Catalpa (Hartholz)-*Lignin* ungefähr dieselben, sowohl wenn die Isolierung nach der H_2SO_4-Methode erfolgte, als auch wenn die Abtrennung aus Holz durch Chlorierung u. Auflösung in Na_2SO_3 vorgenommen wurde. Isoliertes Fichtenholzlignin besitzt eine potentielle Red.-Zahl, die 29,6% derjenigen der Glucose beträgt; bei Catalpalignin entsprechend 38,7%. Die potentielle Red.-Zahl der *Kohlenhydrate* des Holzes ist dieselbe bei Isolierung der Cellulose in fester Form, oder bei direkter Auslösung aus dem Holz. Die mit dem Lignin bei der Chlorierung u. Sulfitbehandlung in Lsg. gehenden Pentosane erklären die Red.-Zahl der nicht in der Cellulose enthaltenen Kohlenhydrate. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1285—87. Nov. 1932. Madison, Wis., Forest Products Lab.) Hellr.

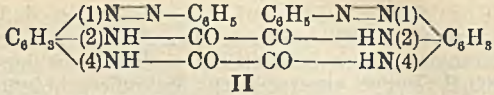
J. V. Dubský und **J. Trtilek**, *Oxydation von Xanthogenamid.* Bei Einw. von wss. oder alkoh. $CuCl_2$ auf Xanthogenamid färbt sich die Lsg. vorübergehend rot; aus der Lsg. ließen sich nach Filtration vom ausgeschiedenen S farblose, bald grün werdende Krystalle vom F. 103—110° isolieren, die vermutlich eine Verb. des Xanthogenamids (Xd) mit CuCl: *Xd·CuCl* darstellen. Die Rotfärbung dürfte Verbb. $CuCl_2(HCl)_x$ zuzuschreiben sein. Daneben entsteht sowohl bei Einw. von $CuCl_2$ wie bei Einw. von H_2O_2 auf Xd *Thio-(1,3)-diazol*, $C_6H_{10}O_2N_2S$. (Chem. Obzor **8**. 1—3. 1933. Brünn.) Schön.

Ramart-Lucas und **Wohl**, *Farbe und Struktur der Amide.* (Vgl. C. **1933**. I. 1615.) Die Struktur der *Säureamide* ist schon öfters diskutiert worden; eine Entscheidung zwischen den Formeln R·CO·NH_2 (I) u. R·C(OH): NH (II) hat sich bisher nicht herbeiführen lassen. Hantzsch (C. **1931**. I. 3459) hat aus Absorptionsmessungen geschlossen, daß den Amiden u. ihren Monoalkylderivv. die Konst. II zukommt. Dieselbe Schlußfolgerung ergibt sich aus den von den Vff. ermittelten Absorptionskurven von *Acetanilid, N-Methylacetanilid, Acet-p-toluidid* u. *N-Methylacet-p-toluidid*; die Methylderivv. in denen die Konst. analog I festgelegt ist, zeigen völlig andere Absorption als ihre Stammverbb., denen man also Formel II zuschreiben muß. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 120—22. 9/1. 1933.) Ostertag.

G. B. Crippa und **P. Galimberti**, *Über die Festigkeit der Bindung zwischen der Arylazogruppe und dem Kern in Aminoazoderivaten.* (Vgl. C. **1930**. I. 1307.) Vff. stellen Verss. an über die Festigkeit der Bindung, mit der Arylazogruppen in Aminoazoverbb. am Naphthalin- oder Benzolkern haften. In der Naphthalinreihe ist diese Festigkeit verschieden, je nachdem die beiden funktionellen Gruppen benachbart oder voneinander entfernt stehen. Im ersteren Fall ist die Arylazogruppe relativ beweglich u. löst sich bei Behandlung mit *Phthalsäureanhydrid* (vgl. C. **1929**. I. 886) oder mit *Oxalsäure*



I



II

vom Kern los. Bei den o-Aminoazoderivv. des Bzl. dagegen haftet die Arylazogruppe fest, ausgenommen, wenn am selben Ring symm. zwei Arylazogruppen stehen. Für diese Erscheinungen geben Vff. eine, auf der Theorie der Nebenvalenzen begründete Erklärung. — *Benzolazo-β-naphthylamin* u. *Oxalsäure* werden auf dem Metallbad erhitzt. Bei 135° beginnt Entw. von W.-Dämpfen, bei 175° schmilzt die M., wobei *Phenol* mit den W.-Dämpfen entweicht. Die Temp. von 180° wird ca. 1 Stde. beibehalten. Aus dem Rk.-Prod. werden zwei Verbb. isoliert: *Oxalsäuremono-β-naphthylamid*, F. 190°, u. *Oxalsäure-bis-β-naphthylamid*, F. 275,5°. — Wenn *Oxalsäure* u. *1-Benzolazo-4-aminonaphthalin* im Metallbad ca. 1 Stde. auf 190° erhitzt werden, entsteht neben *Ammoniumoxalat Oxalsäure-bis-[1-benzolazonaphthyl-(4)-amid]*, $C_{34}H_{24}O_2N_6$, rote Krystalle, F. 180°. — *Oxalsäure-bis-[o-benzolazophenylamid]*, $C_{26}H_{20}O_2N_6$, orangegelbe Nadeln, F. 279°, entsteht, wenn *Oxalsäure* mit *o-Aminoazobenzol* im Metallbad ca. 2 Stdn. auf 200° erhitzt werden. Die Verb. liefert bei der Red. mit Eisenpulver in Eg. *Dibenzimidazolyl-(2,2')*, $C_{14}H_{10}N_4$ (I), strohgelbe Krystalle. — Bei der Rk. zwischen *Chrysoidin* u. *Oxalsäure* unter den angegebenen Vers.-Bedingungen wird eine *Verb.* $C_{28}H_{20}O_4N_8$ (II), F. 229°, erhalten. (Gazz. chim. ital. **62**. 937—44. Sept. 1932. Pavia, Univ.) Fiedler.

A. N. Nesmejanow und **L. G. Makarowa**, *Aus dem Gebiet der organischen Quecksilberverbindungen. V. Arylierung von Quecksilberoxyd mittels aromatischer Jodoverbindungen.* (II., III. u. IV. vgl. C. **1929**. I. 2528. **1932**. I. 2947. II. 1011.) Aus Jodoso- u. Jodoverbb. entstehen in wss. Lsg. in Ggw. von AgOH oder Alkali bekanntlich Jodoniumbasen: $R \cdot JO + R \cdot JO_2 + MeOH = R_2J \cdot OH + MeJO_3$ oder $R \cdot JO + R \cdot JO_2 \longrightarrow R_2J^{\cdot} + JO_3'$. Daraus folgt, daß Jodoverbb. arylierende Agenzien mit besonderen Eigg. sind. Um diese Eigg. gegenüber anderen Verbb. zu untersuchen, haben Vff. HgO gewählt, weil es als schwache 2-wertige Base mit deutlich oxydierenden Eigg. u. geringer Löslichkeit in W. eine gewisse Analogie mit den Jodosoverbb. aufweist. Die Rk. verläuft tatsächlich nach der Gleichung: $HgO + R \cdot JO_2 \longrightarrow R \cdot Hg^{\cdot} + JO_3'$ u. unter denselben Bedingungen wie oben, am besten unter Verwendung von AgOH in sd. W. Die organ. Hg-Base kann isoliert werden, wird aber einfacher als Halogenid ausgefällt. Ausbeuten 80—90%.

Versuche. *Phenylquecksilberbromid.* 1. 1,18 g $C_6H_5 \cdot JO_2$, 2 g HgO-Paste (mit ca. 80% HgO) u. 40 ccm 10%ig. KOH 8 Stdn. geschüttelt, filtriert, Rückstand mit viel h. W. gewaschen, Filtrat mit konz. KBr-Lsg. u. Essigsäure versetzt; Ausbeute 19,6%. 2. Ebenso mit Ag_2O; Ausbeute 80%. 3. mit 20 ccm gesätt. Barytlsg. erwärmt usw.; Ausbeute 53%. 4. Mit 2 g Ag_2O-Paste u. 100 ccm W. 4 Stdn. gekocht, filtriert, Nd. wiederholt mit W. gekocht, bis KBr keinen Nd. mehr gab, usw.; Ausbeute 88%. Aus Aceton, F. 275°. Werden die Filtrate nicht mit KBr gefällt, sondern im Vakuum unter CO_2-Ausschluß eingeengt, so krystallisiert *Phenylquecksilberhydroxyd* aus. — Analog aus den entsprechenden Jodobenzolderivv. nach dem 4. Verf. (die Chloride mit NaCl gefällt): *p-Tolylquecksilberbromid*, aus Aceton, F. 235°. *o-*, *m-* u. *p-Chlorphenylquecksilberchlorid*, aus Aceton, FF. 147, 210 u. 240°. *o-*, *m-* u. *p-Nitrophenylquecksilberchlorid*, FF. 185, 236 u. 265°. Die letztgenannte Verb. wurde durch Verreiben des Nd. mit NaCl u. 2-n. Essigsäure, Absaugen u. Extrahieren mit Aceton isoliert. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 199—201. 1/2. 1933. Moskau.) Lindenbaum.

G. Schuster, *Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Arylarsinsäuren und Arsinchloride und -oxyde.* (J. Pharmac. Chim. [8] **16** (124). 525—30. 16/12. 1932. — C. **1932**. II. 3866.) Schönfeld.

W. W. Hartman, **L. A. Smith** und **J. B. Dickey**. *Diphenylsulfid.* Aus den leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien Bzl., S_2Cl_2 u. $AlCl_3$ läßt sich *Diphenylsulfid* leicht in halbtechn. Maßstab darstellen. Die Rk., bei der sich auch etwas *Thianthren* bildet, verläuft nach: $2\,C_6H_6 + S_2Cl_2 \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5SC_6H_5 + 2\,HCl + S$ u. $S_8 + 6\,C_6H_6 \xrightarrow{(AlCl_3)} 2\,(C_6H_5)_2S + (C_6H_4)_2S_2 + 4\,H_2S$. In einem 22-l-Kolben werden 7500 g trockenes Bzl., 4050 g $AlCl_3$ u. 3525 g techn. S_2Cl_2 in 3120 g Bzl. zur Rk. gebracht. Nach Ablauf der Rk. wird in Eis gegossen, der gebildete S entfernt u. zuletzt unter vermindertem Druck rektifiziert. Aus der Hauptfraktion ($Kp._{18}$ 155—170°) lassen sich 4050 g (= 83,3% Ausbeute) Diphenylsulfid vom $Kp._{18}$ 162—163° gewinnen. Eine höhere Fraktion gibt 80 g Thianthren vom F. 155—156°. Zusammenstellung anderer

Darst.-Methoden. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1317—18. Nov. 1932. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) Hellriegel.

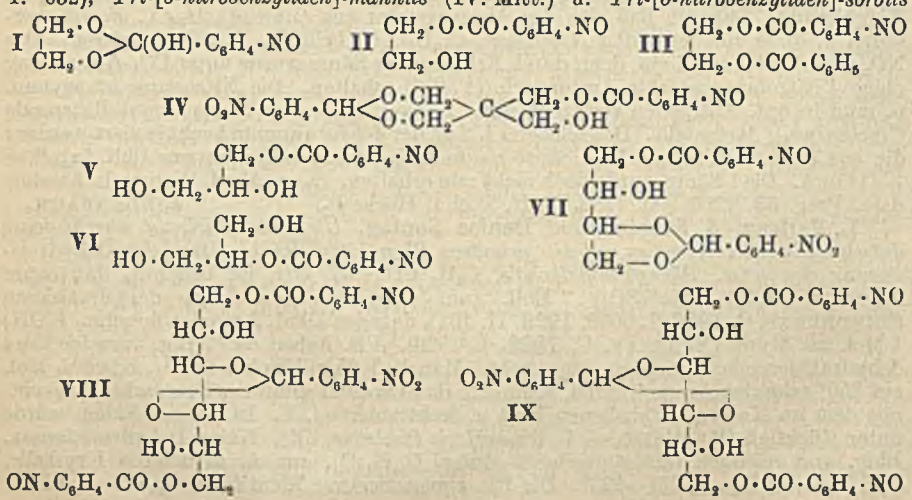
R. Fischer und **A. Kofler**, *Über den Dimorphismus des Phenacetins.* Unterwirft man reines Phenacetin der Mikrosublimation, so erhält man Sublimate, die zweierlei Krystallformen erkennen lassen. Beide Krystallformen sind monoklin, lassen sich aber durch den Mikroschmelzpunkt u. die Brechungsindices unterscheiden. Die stabile Modifikation schm. bei 134—135°, die metastabile bei 128—129°. Eine bestimmte Arbeitsvorschrift für die Herst. größerer Mengen metastabiler Krystalle kann nicht angegeben werden. Einige Umwandlungserscheinungen werden beschrieben. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 433—35. Nov. 1932. Innsbruck.) Skaliks.

J. Böeseken und **G. Slooff**, *Bildung von cyclischen Verbindungen des Brenzcatechins mit Aldehyden und Ketonen.* (Vgl. C. **1932**. I. 3171.) Die Darst. der *Acetonverb. des Brenzcatechins* wurde verbessert u. das Verf. auf andere Ketone u. auf einige Aldehyde angewendet. Ausbeuten 65—80% bei den Ketonen, 45—50% bei den Aldehyden. Man löst Brenzcatechin in 2—3 Moll. Aldehyd oder Keton u. gibt langsam P_2O_5 (doppelte Menge des Brenzcatechins) zu, wobei man die Temp. so hoch wählt, daß eben Rk. eintritt (P_2O_5 wird braun u. klebrig). Nur für die Acetaldehydverb. verfährt man anders, indem man das P_2O_5 auf einmal in das auf —5° gekühlte Gemisch von Brenzcatechin u. Paraldehyd gibt u. dann zeitweise kühlt. In allen Fällen wird die fast farblose Fl. von dem braunen Bodensatz in verd. Lauge gegossen, ausgeäthert, Ä.-Rückstand im Vakuum fraktioniert. — Kp.$_{20}$ der *Kondensationsprodd. des Brenzcatechins mit*: *Acetaldehyd*, 118°, F. 32°; *Önanthaldehyd*, 155°; *Aceton*, 78°, F. 3°; *Methyläthylketon*, 94°; *Methyl-n-propylketon*, 94°; *Methylisopropylketon*, 102°; *Methylisobutylketon*, 115°; *Methylnonylketon*, 188°; *Diäthylketon*, 105°; *Di-n-propylketon*, 132°; *Cyclopentanon*, 124°; *Cyclohexanon*, 140°, F. 45°; *Acetessigester*, 155°. Die niedersten Glieder können mit W.-Dampf dest. werden. Alle Verbb. riechen eigentümlich aromat. u. sind völlig beständig gegen W. Nach kurzem Kochen mit 2-n. HCl gibt die Acetaldehydverb. deutliche, die Acetonverb. schwache, die Önanthaldehyd- u. Methylnonylketonverb. keine Färbung mit $FeCl_3$. — Ferner wurden dargestellt die *Acetonverbb. von*: *3-* u. *4-Nitrobrenzcatechin*, FF. 83 u. 93°; *4-Chlorbrenzcatechin*, Kp.$_{750}$ 224°; *4,5-Dichlorbrenzcatechin*, F. 88°. — Die *Acetonverb. des Brenzcatechins* (weitere Eigg. vgl. l. c.) gibt mit Chlor- u. Bromwasser Verbb. von FF. 88 u. 92°, erstere ident. mit obigem *4,5-Dichlorderiv.* Mit HNO_3 (D. 1,2) entsteht obiges *4-Nitroderiv.*, aus A. gelbe Nadeln, F. 93°. Daraus in Ä. mit Sn u. HCl das *4-Aminoderiv.*, $C_9H_{11}O_2N$, Kp.$_{11}$ 134 bis 136°, F. 35°, diazotierbar. — Die *Acetessigesterverb. des Brenzcatechins*, $C_{12}H_{14}O_4$ = $C_6H_4{<}O_2{>}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, liefert mit HNO_3 (D. 1,3) ein *Nitroderiv.*, $C_{12}H_{13}O_6N$, hellgelb, am Licht orangen, F. 72°. Es ist nicht gelungen, dasselbe zur Säure zu verseifen. Mit alkoh. KOH entstand schon in der Kälte ein *K-Salz* $C_{12}H_{14}O_7NK$; daraus mit Säure 2 verschiedene *Säuren* $C_{12}H_{13}O_6N$, FF. 125 u. 137°. Der Ester ist also nicht verseift, sondern nur zu einer sauren Verb. umgelagert worden, wahrscheinlich unter Ringöffnung. Dagegen ließ sich der Ausgangsester zur *Säure*, $C_{10}H_{10}O_4$, F. 61°, verseifen u. diese zur gesuchten *Nitrosäure*, $C_{10}H_9O_6N$, hellgelb, F. 125°, nitrieren. Das NO_2 nimmt Stellung 4 ein, denn durch Erhitzen der Säure wurde unter CO_2-Abspaltung obige 4-Nitrobrenzcatechin-Acetonverb. (F. 93°) erhalten. Die Nitrosäure ist asymm. u. muß in opt. Antipoden zerlegbar sein. Es wurde das aus W. gut krystallisierende *Cinchoninsalz* dargestellt. Das schwerer l. Salz der *d-Säure* konnte leicht isoliert werden; die aus demselben regenerierte Säure zeigte nach Umkrystallisieren aus Chlf. $[\alpha]_D^{16}$ = +41° in A. Die l-Säure wurde noch nicht rein erhalten. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1250—55. 1932. Delft, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

L. Palfray, **S. Sabetay** und **Denise Sontag**, *Über die Wirkung verschiedener dehydratisierender Agenzien auf den primären Phenyläthylalkohol.* Bzgl. der Dehydratisierung des *prim. Phenyläthylalkohols*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, ist bekannt, daß saure Agenzien (H_2SO_4, $NaHSO_4$) 2 Moll. zum entsprechenden Äther dehydratisieren (Senderens, C. **1926**. I. 3038. **1929**. II. 162), dagegen alkal. Agenzien (geschm. KOH) 1 Mol. zu Styrol (Sabetay, C. **1929**. I. 1929). Vff. haben die Wrkg. verschiedener dehydratisierender Agenzien untersucht. Man ließ 25 g Alkohol auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ Mol. auf 250° erhitztes Agens tropfen, sammelte das Destillat quantitativ, mischte es event. mit dem im Kolben verbliebenen Rest u. fraktionierte i. V. In einigen Fällen wurde unter Rückfluß (R) erhitzt. — 1. *Wasserfreie Oxalsäure* (R). Keine Dehydratisierung. Bldg. von reichlich *Oxalsäurephenäthylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, aus A. geruchlose Krystalle, F. 51—51,5°, Kp.$_{2-3}$ 221—223°. Die Rk. eignet sich zur Identifizierung des Alkohols:

Man erhitzt 5 g desselben mit 0,1 g Oxalsäure 1—2 Min. über der Flamme, gibt 1 ccm W. zu, kocht, gibt 2 ccm A. zu, erwärmt bis zur Lsg. u. läßt krystallisieren. — 2. *Acetanhydrid.* Glatte Bldg. des *Acetats.* — 3. *Phthalsäureanhydrid.* Gibt 3—4 g *Styrol.* — 4. P_2O_5 (R). 3 g fluorescierende Fl. von $Kp._{19}$ 165—210° u. Harze. — 5. $SOCl_2$ (R). *Phenyläthylchlorid* u. 1 g *Mercaptan.* — 6. $ZnCl_2$. 7 g fluorescierende Fl. von $Kp._{16}$ 167 bis 190° (Distyrol, Äther). — 7. $NaHSO_4$ (SENDERENS). 72% [*Phenyläthyl*]-*äther*, $C_{16}H_{18}O$, $Kp._{15}$ 180,5°, $D.^{18,5}_4$ 1,014, $n_D^{18,5}$ = 1,5488, M_D = 70,88 (ber. 70,52), nicht fluorescierend. — 8. *Calcinierter Alaun.* 11—13 g Styrol u. 3,5 g fluorescierende Fl. von $Kp._{20}$ 170—210°. — 9. *Wasserfreies* $CuSO_4$. 3 g Styrol, 18 g unveränderter Alkohol u. 1 g von $Kp._{15}$ 170—180°. — 10. *Br.* Etwas *Phenyläthylbromid* u. 9 g von $Kp._{17}$ 188 bis 190°. — 11. *NaOH* u. *KOH* von 36° Bé. (R). Keine Wrkg. — 12. *Geschm. NaOH.* Styrol, aber viel weniger glatt als mit KOH. — 13. Na_2CO_3. Keine Wrkg. — 14. K_2CO_3. 1 g Styrol. — 15. *BaO.* Bis zu 60% Styrol. — 16. *CaO* u. $Ca(OH)_2$. Kaum 4 g Styrol. — Aus den Verss. folgt, daß die Neigung zur Bldg. von Styrol größer ist als zur Bldg. des Äthers. Saure Agenzien begünstigen die Ätherbldg., während in alkal. Medien nur Styrol entsteht, das beste Agens ist KOH. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1392 bis 1394. 27/12. 1932.) LINDENBAUM.

Ioan Tanasescu und **Eugen Macovski**, *Photochemische Reaktionen in der Reihe der Derivate der o-Nitrobenzylidenacetale.* VI. *Über die Konstitution der aus der photochemischen Isomerisierung der o-Nitrobenzylidenacetale hervorgehenden Substanzen.* (V. vgl. C. **1930**. II. 717.) Dem Photoisomerisierungsprod. des *o-Nitrobenzylidenglykols*, für welches a priori Formel I oder II möglich erscheint, hatte man früher (C. **1926**. I. 632) Formel I zugeschrieben, weil es die STEPHANsche Rk. der primären Alkohole (Veresterung durch Phthalsäureanhydrid) nicht zeigt. Nun haben aber BAMBERGER u. ELGER (C. **1930**. I. 675) festgestellt, daß diese Rk. auch beim Glykolmonobenzoat negativ ist, u. ferner, daß das aus Glykoljodhydrin u. Ag-o-Nitrosobenzoat synthetisierte Prod., welches Formel II besitzen sollte, mit dem fraglichen Photoisomerisierungsprod. ident. ist. Sie halten aber auch eine Tautomerie zwischen Verbb. vom Typus I u. II für möglich. — Vff. sind zu analogen Resultaten gelangt. Sie haben nicht die Synthese der Verb. selbst, sondern die ihres Benzoylderiv. durchgeführt, weil bei diesem eine Tautomerisierung viel schwerer anzunehmen ist. Die aus Benzoylglykolbromhydrin u. Ag-o-Nitrosobenzoat erhaltene Verb., welche offenbar Formel III besitzt, hat sich mit dem Benzoylderiv. des Photoisomerisierungsprod. (l. c.) als ident. erwiesen. Letzterem selbst ist folglich Formel II zuzuschreiben. Desgleichen erhält das Photoisomere des *Di-[o-nitrobenzyliden]-pentaerythritspirans* (C. **1924**. II. 2827) Formel IV. Bei den Polyolen liegt die Frage komplizierter. Das Isomere des *o-Nitrobenzylidenglycerins* (C. **1930**. I. 972) kann Formel V oder VI besitzen; jedoch ist V wegen der viel größeren Bildungsgeschwindigkeit der primären Ester wahrscheinlicher. Aus demselben Grunde sind die Isomeren des *Di-[o-nitrobenzyliden]-erythrits* (C. **1926**. I. 632), *Tri-[o-nitrobenzyliden]-mannits* (IV. Mitt.) u. *Tri-[o-nitrobenzyliden]-sorbits*



(V. Mitt.) entsprechend VII, VIII u. IX zu formulieren. — Trotz obiger Synthesen erscheint eine Tautomerie im Sinne I ⇌ II nicht ausgeschlossen. Ungeachtet dieser Strukturfrage ermöglicht die photochem. Isomerisierung der o-Nitrobenzylidenpolyole die partielle Acylierung der Polyole.

Versuche. *NH_4-o-Nitrosobenzoat*, $C_7H_8O_3N_2$. 3 g o-Nitrosobenzoesäure in 5 ccm W. mit 2,5 ccm 25%ig. NH_4OH lösen, im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 verdampfen u. mit wenig A. waschen. Weiße Krystalle, ll. in W. mit grüner Farbe. — *Ag-o-Nitrosobenzoat*, $C_7H_4O_3NAg$. Aus vorigem in W. mit $AgNO_3$. — *1-Benzoyl-2-[o-nitrosobenzoyl]-glykol*, $C_{16}H_{13}O_5N$ (III). Benzoylglykolbromhydrin mit vorigem 1 Stde. auf 70—80°, 12 Stdn. auf 60—65° erwärmen, mit k. A. schütteln, filtrieren, Nd. mit sd. A. ausziehen, Lsg. verdampfen. Aus Bzn., F. 112—113° (l. c. 103—104°). (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1371—77. 1932. Cluj [Rum.], Univ.) Lindenbaum.

Arthur T. Dann, William Davies, Arthur N. Hambly, Richard E. Paul und **George S. C. Semmens**, *Phthalylfluorid*. Ott (Liebigs Ann. Chem. **392** [1912]. 274) hat die gegenseitigen Umwandlungen von cycl. u. acycl. Phthalylchlorid beschrieben, aber nicht bewiesen, daß die beiden Verbb. tautomere Formen sind. Da die Möglichkeit besteht, daß das leichtere u. kleinere F-Atom tautomere Umwandlungen erleichtert, haben Vff. *Phthalylfluorid* dargestellt. Dieses konnte nur in einer Form erhalten werden, der die Formel $C_6H_4(COF)_2$ (I) zugeschrieben werden muß. Diese Konst. ergibt sich 1. aus Parachorbestst., 2. aus dem Vergleich der Rk.-Geschwindigkeiten von I, *cycl.* u. *acycl. Phthalylchlorid, Benzoylchlorid* u. *-fluorid* u. *Chlormaleinsäure-* u. *Chlorfumarsäuredichlorid* u. überschüssigem Methanol u. Isopropylalkohol u. 3. aus dem Vergleich der Rk. von I u. den beiden Phthalylchloriden mit Anilin. Farbrkk., die verschiedentlich zur Unterscheidung offener u. cycl. Dicarbonsäuredichloride herangezogen worden sind, müssen vorsichtig bewertet werden. — Säurehalogenide, die auf Alkohole u. W. langsam einwirken, reizen stärker zu Tränen als solche von höherer Rk.-Fähigkeit; cycl. Phthalylchlorid u. das cycl. Chlormaleinsäuredichlorid wirken stärker als acycl. Phthalylchlorid u. Fumarsäuredichlorid; $C_6H_5 \cdot COF$ ist wirksamer als $C_6H_5 \cdot COCl$. — *Phthalylfluorid*, $C_8H_4O_2F_2$ (I), aus acycl. Phthalylchlorid mit ZnF_2 bei 60° oder mit NaF bei 250—300°. Prismen oder derbe Krystalle aus PAe., F. 42—43°. $Kp._{54}$ 135°, $Kp._{65}$ 142°, $Kp._{760}$ 224—236°. $D.^{50}$ 1,3065—1,3067, γ_{50} 34,45—34,63 dyn/cm; P gef. 315,6, ber. für acycl. Formel 318,9, für cycl. Formel 304,2. Reizt besonders in der Wärme zu Tränen. Wird durch Luftfeuchtigkeit langsamer in Phthalsäureanhydrid verwandelt als die beiden Phthalylchloride. Greift bei gewöhnlicher Temp. Glas nur wenig an. Gibt mit $AlCl_3$ cycl. Phthalylchlorid u. liefert deshalb mit Bzl. + $AlCl_3$ *Diphenylphthalid*, F. 117°. Reagiert mit sd. HCO_2H im Gegensatz zu den Phthalylchloriden sehr langsam. Gibt in Bzl. mit wss. NH_3 *o-Cyanbenzoesäure* (F. 184°), die beim Erhitzen in *Phthalimid* übergeht. Gibt mit Anilin in Bzl. *Phthalyldianilid*, F. 253—255° (niedrigere F.-Angaben sind auf Verunreinigung mit Phthalanil zurückzuführen). — *Benzoylfluorid*, aus $C_6H_5 \cdot COCl$ u. ZnF_2 oder besser NaF bei 150°. $Kp._{760}$ 155—156°. *Benzoylchlorid*, $Kp._{761,3}$ 196,2—196,5°. *Succinylchlorid*, $Kp._{55}$ 114—116°. *Chlorfumarylchlorid*, $Kp._{40}$ 96—96,5°. *Chlormaleinsäurechlorid*, F. 11—12°, $Kp._{50}$ 104—104,5°. Kinetik der Rk. dieser Chloride u. Fluoride mit CH_3OH u. $(CH_3)_2CH \cdot OH$ bei 20 bzw. 30° s. Original. Die Geschwindigkeitskurve von I mit Methanol weist nach Verbrauch von 50% I einen Knick auf, der vielleicht auf Bldg. von o-Carbomethoxybenzoylfluorid zurückzuführen ist; die Geschwindigkeitskonstante der Rk. mit $(CH_3)_2CHOH$ bei 30° beträgt für I $k = 5,2 \times 10^{-5}$, für acycl. Phthalylchlorid $9,93 \times 10^{-2}$, für $C_6H_5 \cdot COF$ $5,1 \times 10^{-6}$, für $C_6H_5 \cdot COCl$ $2,64 \times 10^{-3}$; die Chloride reagieren ca. 200 bzw. 500-mal rascher als die Fluoride. — *o-Toluolsulfofluorid*, $D.^{30,5}$ 1,278, $\gamma_{30,5} = 35,91$—36,05 dyn/cm, $P = 333,5$. *p-Toluolsulfofluorid*, $D.^{60}$ 1,233, $\gamma_{60} = 33,04$ dyn/cm, $P = 338,5$. (J. chem. Soc. London **1933**. 15—21. Jan. Melbourne, Univ.) Ostertag.

Ernst Bergmann und **Alfred Bondi**, *Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids. III. Einwirkung auf Acetylenderivate.* (II. vgl. C. **1931**. II. 1138.) In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Addition von PCl_5 an gewisse substituierte Äthylene, welche zu ungesätt. Phosphinsäuren führt u. deren Mechanismus z. B. beim Styrol über das nicht gefaßte Zwischenprod. $C_6H_5 \cdot CH(Cl)CH_2 \cdot PCl_4$ mit nachfolgender spontaner HCl-Abspaltung u. Hydrolyse zu $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot PO_3H_2$ interpretiert wurde, versuchen Vff. diesen Rk.-Verlauf experimentell zu beweisen, indem sie aus einem geeigneten Äthylen durch PCl_5-Addition ein chlorhaltiges Primärprod. darstellen, welches das Chlor nicht mehr in einer *labilen*, sondern in einer besonders festen Bindung enthält, z. B. an einem olefin. C-Atom. Bei der Hydrolyse entsteht dann eine chlor-

haltige Phosphinsäure. In der Tat entsteht bei Einw. von PCl_5 auf Phenylacetylen das Zwischenprod. $C_6H_5 \cdot C(Cl)=CH \cdot PCl_4$, welches bei der Hydrolyse die Phosphinsäure $C_6H_5C(Cl)=CH \cdot PO_3H_2$ (I) liefert, welche auch bei Addition von PCl_5 an α-Chlorstyrol u. nachfolgender Hydrolyse sich bildet, was bei Annahme eines Zwischenprod. $C_6H_5C(Cl)_2 \cdot CH_2 \cdot PCl_4$ leicht verständlich ist. Die Struktur von I folgt aus der Rk. mit h. alkoh. Lauge, die unter HCl-Abspaltung zu *Phenylacetylenphosphinsäure* $C_6H_5C=C \cdot PO_3H_2$ führt, welche durch katalyt. Hydrierung die früher dargestellte *Äthylbenzol-β-phosphinsäure*, $C_6H_5CH_2CH_2PO_3H_2$ liefert. Bei den substituierten Phenylacetylenen wurde ein ausgesprochener ortho-Effekt nicht festgestellt, wohl aber zeichnen sich die methoxylierten Verbb. durch große Zersetzlichkeit aus. Es bildet sich bei Einw. von Alkali auf *1-[p-Methoxyphenyl]-1-chloräthylen-2-phosphinsäure* das *p-Methoxyphenylacetylen*, während aus *1-[o-Chlorphenyl]-1-chloräthylen-2-phosphinsäure* n. die *o-Chlorphenylacetylenphosphinsäure* entsteht. *p-Nitrophenylacetylen* reagiert nicht mit PCl_5, ebenso nicht *Tolan* analog dem *Stilben* der Äthylenreihe, *Diphenyldiacetylen* analog dem *1,4-Diphenylbutadien*, *Phenyläthylacetylen* analog dem *β-Benzylstyrol*. Dagegen reagiert Phenylmethylacetylen glatt. Vff. erklären dies durch eine unter dem Einfluß von PCl_5 eintretende Umlagerung zu *Benzylacetylen*, welches als asymm. substituiertes Acetylen in n. Rk. zu $C_6H_5CH_2C(Cl)=CHPO_3H_2$ reagiert. Ebenso leicht findet die inverse Isomerisierung des Benzylacetylens unter Einw. von Alkali statt. Das Analogon der Äthylenreihe, *Allylbenzol* reagiert nicht mit PCl_5, wohl aber bildet das schwach asymm. *α-Heptin* $C_5H_{11}C=CH$ glatt *1-n-Amyl-1-chloräthylen-2-phophinsäure*.

Versuche. *1-Phenyl-1-chloräthylen-2-phosphinsäure*, $C_8H_8O_3ClP$ (I), aus Phenylacetylen + PCl_5 in Bzl., nach 2-tägigem Stehen in Eis eingetragen, mit Ä. extrahiert, gewaschen, getrocknet u. der Ä.-Rückstand mit Ä. angerieben auf Ton getrocknet u. aus verd. HCl (1 : 1) umkrystallisiert. Nadeln vom F. 162°, in organ. Solvenzien ll. Auch aus α-Chlorstyrol + PCl_5. Als Nebenprod. entsteht Benzoesäure. *Silbersalz*, $C_8H_6O_3ClPAg_2$, Blätter. *Dimethylester*, $C_{10}H_{12}O_3ClP$, aus dem Silbersalz + Jodmethyl bei 100°. Öl vom Kp.$_{14}$ 202—203°. — *Phenylacetylenphosphinsäure*, $C_8H_7O_3P$, aus I mit 5%ig. KOH. Blätter vom F. 142°. — *Äthylbenzol-β-phosphinsäure*, durch Hydrierung der eben beschriebenen Säure in Propanol mit $Pd/BaSO_4$. Aus A.-Lg. weiße Tafeln. Mischprobe keine Depression. — *o-Chlorzimtsäure*, aus Malonsäure, o-Chlorbenzaldehyd in Py. + etwas Piperidin. Aus Propanol Nadeln, F. 208°. — *Äthylester*, Kp.$_{12}$ 162°. — *o-Chlorzimtsäureäthylesterdibromid*, aus dem Ester in Ä. + Brom. Direkt nach Schlenk u. Bergmann (C. **1928**. II. 654) in *o-Chlorphenylpropiolsäure* übergeführt. Aus Bzl. zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 131—132°. — *o-Chlorphenylacetylen*, C_8H_5Cl, durch Lösen von o-Chlorphenylpropiolsäure in Na-Bicarbonat, Zusatz von $CuCl_2$ u. Einleiten von Wasserdampf. Unter CO_2-Entw. dest. o-Chlorphenylacetylen, Kp.$_{18}$ 71°. — *1-[o-Chlorphenyl]-1-chloräthylen-2-phosphinsäure*, $C_8H_7O_3Cl_2P$, aus *o-Chlorphenylacetylen* + PCl_5 in Bzl. Aus verd. HCl Blätter, F. 187°. — *Silbersalz*, $C_8H_5O_3Cl_2 \cdot PAg_2$, aus wss. A. — *o-Chlorphenylacetylenphosphinsäure*, $C_8H_6O_3ClP$, aus der eben beschriebenen Säure + 5%ig. KOH. Aus Bzl.-Eg. (8 : 2) Stäbchen, F. 134°. — *o-Methoxyphenylacetylen*, C_9H_8O, aus o-Methoxyphenylpropiolsäure (F. 128°) durch Lösen in Na-Bicarbonat, Zusatz von $CuCl_2$ u. Wasserdampfdest. Kp.$_{14}$ 92°. — *1-o-Anisyl-1-chloräthylen-2-phosphinsäure*, $C_9H_{10}O_4ClP + H_2O$, aus o-Methoxyphenylacetylen + PCl_5 in Bzl. Aus verd. HCl Blättchen, F. 64—67° (Monohydrat). Beim Trocknen Verlust des Krystallwassers, F. 125—127°. — *1-p-Anisyl-1-chloräthylen-2-phosphinsäure*, $C_9H_{10}O_4ClP$, aus p-Methoxyphenylacetylen (Kp.$_{17}$ 86—87°, Nadeln vom F. 28—29° nach Manchot, Liebigs Ann. Chem. **387** [1912]. 283) + PCl_5 in Bzl. Aus Soda mit HCl umgefällt. F. 105°. Wandelt sich beim Aufbewahren in rotes Öl um, welches sich beim Kochen mit 5%ig. KOH in *p-Methoxyphenylacetylen* umwandelt. — *1-Benzyl-1-chloräthylen-2-phosphinsäure*, $C_9H_{10}O_3ClP$, aus Phenylmethylacetylen + PCl_5 in Bzl. Aus verd. HCl Nadeln, F. 179°. Das ölige Restprod. krystallisiert nach längerem Stehen. F. 154°. Es ist das Stereoisomere, denn es wandelt sich langsam in das hochschmelzende um. *Silbersalz*, in HNO_3 u. NH_3 l. Beim Kochen der Säure mit 5%ig. KOH entstand Benzylacetylen. — *1-n-Amyl-1-chloräthylen-2-phosphinsäure*, aus Heptin + PCl_5 in Bzl. Öl, welches nicht krystallisiert. *Bleisalz*, $C_7H_{12}O_3ClPPb$, aus der alkoh. Lsg. der Säure + Bleiacetat, gel. in 30%ig. A. *Diäthylester*, $C_{11}H_{22}O_3ClP$, aus dem Bleisalz + Jodäthyl bei 160°. Öl vom Kp.$_{17}$ 152°. — Bei den negativen Additionsverss. wurde das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen. — *Phenyläthylacetylen* (Truchet, C. **1932**. I. 1359) aus Phenylacetylen-Na in Bzl. mit p-Toluolsulfonsäureäthylester. Entfernung des isomeren $C_6H_5CH_2CH_2C=CH$ durch Addition

von PCl_5. Kp.$_{18}$ 87—90°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 278—86. 1/2. 1933. Berlin, Univ.) Hillemann.

Ernst Bergmann und **Alfred Bondi**, *Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids. IV. Weitere Versuche über die Einwirkung auf Äthylene.* Der in der III. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) durch Isolierung chlorhaltiger Phosphinsäuren bewiesene Rk.-Mechanismus wird von Vff. durch Verss. in der Äthylenreihe weiter gestützt. Aus *Isobutylen* + PCl_5 wurde die Säure $(CH_3)_2C(Cl)CH_2PO_3H_2$ (I) isoliert, deren Neigung zur HCl-Abspaltung geringer ist als bei aromat. Äthylenen. Diese Rk. zeigt, daß nicht aromat. Substanzen, sondern Molekularsymmetrie Voraussetzung für die Addition von PCl_5 ist. Nicht dagegen addieren im Gegensatz zu α-Chlorstyrol *1-Methyl-1-chloräthylen* u. *1-Benzyl-1-bromäthylen*, erwartungsgemäß auch nicht *ω-Bromstyrol*. An o-Substitutionsprodd. des asymm. Diphenyläthylens war festgestellt worden, daß Methoxylgruppen die Rk. hemmen, Halogenatome dagegen nicht wirksam sind oder beschleunigen. Vff. stellen nunmehr fest, daß ortho-ständiges Methyl ebenfalls hemmend wirkt. *1-Phenyl-1-o-tolyläthylen* II addiert erst bei *sehr langer* Einw. PCl_5, auch *Phenyl-α-naphthyläthylen* reagiert viel träger als das *β-Isomere*. Es entstehen nach der Hydrolyse die erwarteten Körper: *o-Methyldiphenylvinylphosphinsäure, Phenyl-α- bzw. -β-naphthylvinylphosphinsäure. 10-Methylen-9,9-diphenyl-9,10-dihydroanthracen* (III) liefert in n. Rk. die Säure IV. *1-Phenyl-1-o-anisyläthylen* u. *1,1-Di-o-anisyläthylen* addieren nicht. Dieses Verh. deutet auf die starke elektrostat. Wrkg. des Methoxyls hin, welches ja räumlich keineswegs sehr groß ist. Vff. hatten in der II. Mitt. (C. **1931**. II. 1138) aus den Rkk. u. aus physikal. Daten die Konfiguration des PCl_5 diskutiert. Ein Analogieschluß auf die Konfiguration des PBr_5 ist unzulässig, da diese Verb. anders, z. B. mit Inden zu Indendibromid, mit Phenylacetylen zu α,β-Dibromstyrol reagiert. Diese Rkk. sind nur zu erklären durch die schon bei gewöhnlicher Temp. beträchtliche Dissoziation des PBr_5 in PBr_3 + Br_2. Vielleicht ist das PBr_5 nach Ephraim (Lehrb. der Anorg. Chemie 1922, S. 591) eine Anlagerungsverb., die auch die dem PCl_5 unähnliche Krystallstruktur erklären würde. Im Gegensatz dazu ist das PCl_5 eine Pyramide mit einem ausgezeichneten Chloratom, welches die treibende Ursache der eigenartigen Additionsrkk. ist.

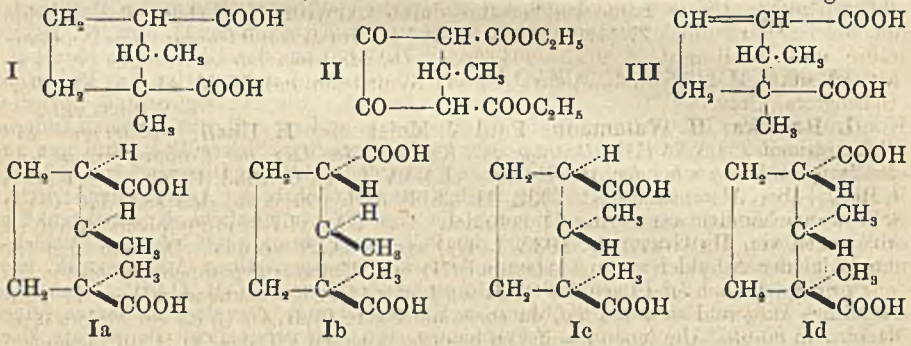
IV $(C_6H_5)_2C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>C{=}CHPO_3H_2$

Versuche. *2,2-Dimethyl-2-chloräthylphosphinsäure* I, $C_4H_{10}O_3ClP$, aus Isobutylen + PCl_5 in Bzl. unter Kühlung in Kältemischung. Aus dem Ä. kamen feine Nadeln, F. 95—97°, ll. in organ. Solvenzien u. W., sehr zersetzlich. Beim Vers. der Darst. eines Bleisalzes bildet sich nebenher immer Bleichlorid, das Silbersalz zers. sich beim Absaugen in Ag + AgCl. Mercuronitrat wird zu Quecksilber reduziert. — *1-Phenyl-1-o-tolyläthylen* II, $C_{15}H_{14}$, aus o-Methylbenzophenon (Goldschmidt u. Stöcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 2805) + CH_3MgJ u. Kochen mit Eg. + etwas H_2SO_4 nach der Zers. Öl, Kp.$_{14}$ 148°. Oder aus Acetophenon, Mg u. o-Bromtoluol u. W.-Abspaltung. Kp.$_{13}$ 145—146°. — *o-Methyldiphenylvinylphosphinsäure*, $C_{15}H_{15}O_3P$, aus II + PCl_5 in Bzl. bei 8-tägigem Stehen. Aus Essigester zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 154°. — *2-[o-Methyldiphenyl]-äthylphosphinsäure*, $C_{15}H_{17}O_3P$, aus der oben beschriebenen Säure durch katalyt. Hydrierung in sd. Propanol. Aus Bzl.-Bzn. zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 160—161°. — *Phenyl-β-naphthyläthylen*, $C_{18}H_{14}$, aus β-Acetylnaphthalin + Phenyl-MgBr u. W.-Abspaltung durch Erhitzen mit Eg. + etwas H_2SO_4 auf dem W.-Bade. Kp.$_{24}$ 220°, Drusen vom F. 52°. — *Phenyl-β-naphthylvinylphosphinsäure*, $C_{18}H_{15}O_3P$, aus dem Äthylen + PCl_5 in Bzl. Aus Eg. Krystalle, F. 220°. — *Phenyl-α-naphthyläthylen*, aus Acetophenon + α-Naphthyl-MgBr u. Behandlung wie oben. Kp.$_{18}$ 210—216°. Aus PAe. Nadelbüschel, F. 60°. — *Phenyl-α-naphthylvinylphosphinsäure*, $C_{18}H_{15}O_3P$, aus dem Äthylen + PCl_5 in Bzl. Aus Xylol-Propanol (1 : 1), Krystalle, F. 188°. — *o-Methoxydiphenyläthylen*, $C_{15}H_{14}O$, Kp.$_{15}$ 154—156°, F. 37°. Einw. von PCl_5 war negativ. — *10-Methylen-9,9-diphenyl-9,10-dihydroanthracen* III, $C_{27}H_{20}$, aus 9,9-Diphenylanthron + CH_3MgJ u. W.-Abspaltung mit Eg.-H_2SO_4. Aus Propanol Blättchen, F. 187°. — *9,9-Diphenyl-9,10-dihydroanthrylidenmethylphosphinsäure* IV, $C_{27}H_{21}O_3P$, aus III + PCl_5 in Bzl. Aus Bzl. durch Fällen mit Ä. Stäbe vom F. 205°. — *1,2-Dibromhydrinden*, Kp.$_{12}$ 140°, aus Inden + PBr_5 in PBr_3. — *α,β-Dibromstyrol*, $C_8H_6Br_2$, Kp.$_{12}$ 126—128°, aus Phenylacetylen in Bzl. + PBr_5 in PBr_3. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 286—91. 1/2. 1933. Berlin, Univ.) Hillemann.

K. Bodendorf, *Über Perzimtsäure.* Auf Grund früherer Unterss. (C. **1930**. II. 3127), wonach mit einem CO konjugierte Doppelbindungen mit Perbenzoesäure kaum reagieren, war zu erwarten, daß α,β-ungesätt. Persäuren beständig sein würden. Dies

konnte am Beispiel der *Perzimtsäure* bestätigt werden, welche wie folgt dargestellt wurde: Lsg. von 10 g Dicinnamoylperoxyd (Wieland u. Rasuwajew, C. **1930**. II. 724) in 250 ccm Chlf. bei 0° mit Lsg. von 0,8 g Na in 20 ccm A. versetzen, nach $^1/_2$ Stde. gebildetes Na-Salz in W. aufnehmen, mit Chlf. waschen, mit H_2SO_4 ansäuern, mit Chlf. extrahieren, zur Entfernung von Zimtsäure mit $NaHCO_3$-Lsg. ausschütteln (die Persäure ist äußerst schwach sauer), über Na_2SO_4 trocknen, im Vakuum verdampfen. Ausbeute ca. 80%. Aus Essigester + PAe., F. 67—68° (Zers.), in k. Bzl.-Lsg. lange haltbar, bei 50° nach 24 Stdn. zu ca. 12% zers. Mehrtägiges Kochen der Bzl.-Lsg. ergab außer wenig Harzen nur Zimtsäure. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 165—66. 1/2. 1933. Berlin, Univ.) Lindenbaum.

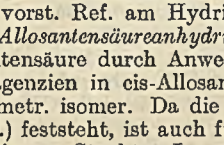
Terje Enkvist, *Versuch zu einer neuen Totalsynthese der Santensäure.* (Vorl. Mitt.) Die Totalsynthese der Santensäure, der gewöhnlich die Struktur I zugeschrieben wird, ist der Totalsynthese der Camphersäure von Komppa (Liebrigs Ann. Chem. **370** [1909]. 209) nachgebildet. *5-Methylcyclopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-diäthylester* (II) wurde mit Jodmethyl u. Na-Methylat in *1,5-Dimethylcyclopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-diäthylester* überführt. Dann wurden die Ketogruppen mit Na-Amalgam reduziert. Einw. von HS liefert dann *Isosantenensäure* (III) ($C_9H_{12}O_4$, prismat. Krystalle, F. 198—199°, bildet kein Anhydrid). Beim Hydrieren nach Skita entstand aus dieser Verb. aber nicht I, sondern ein Gemisch von 2 isomeren Säuren der gleichen



Zus. wie I. Das Gemisch ließ sich durch Behandlung mit Acetylchlorid aufteilen in das Anhydrid einer cis-Säure, für die Vf. die Bezeichnung *cis-Allosantensäure* vorschlägt, u. eine kein Anhydrid bildende Säure. Die cis-Säure liegt in überwiegender Menge vor. Das cis-Allosantensäureanhydrid läßt sich durch Fällen aus Aceton mit W. reinigen (Nadeln, F. 93,5°) u. liefert nach Erwärmen mit KOH u. nachfolgendem Ansäuern die Säure selbst, $C_9H_{14}O_4$, kreuzförmige Krystalle, F. 150—151°. — Die von Aschan (Öfversigt av Finska Vet. Akad. Förhandl. **53** A [1911]. Nr. 8. 25) beschriebene *Isosantensäure* ist ein *Gemisch von Santensäure u. cis-Allosantensäure.* Die Trennung gelang durch 3-std. Stehenlassen mit dem 3,3-fachen Gewicht an Acetylchlorid, Abdunsten des Acetylchlorids, Aufnehmen in Ä. u. Ausschütteln mit 8%ig. $NaHCO_3$-Lsg. Dabei verbleibt cis-Allosantensäureanhydrid im Ä., während Santensäure in die Bicarbonatlsg. geht. Die cis-Allosantensäure konnte auch direkt aus den bei der Oxydation des *α-Santenols* mit alkal. $KMnO_4$ nach dem Abtrennen der Santensäure hinterbleibenden Mutterlaugen gewonnen werden, aus denen Aschan die Isosantensäure isoliert hatte. — Bei der Umlagerung von Santensäure durch Erhitzen mit Eg. u. HCl im Rohr auf 180—185° (Methodik: Aschan u. Havulinna, Finska Vet. Soc. Förhandl. **59** A [1916]. Nr. 10) erhält man eine neue Säure, die *trans-Santensäure*, $C_9H_{14}O_4$, Prismen u. Nadelbüschel, F. 166—167°). Beim Erhitzen über den F. wird das Anhydrid der gewöhnlichen Santensäure gebildet. Es wird durch Sublimation abgetrennt. Beim Umlagern von cis-Allosantensäure mit Eg. u. HCl erhält man *trans-Allosantensäure* (lanzettförmige Krystalle, F. 129—130°). Für Formel I sind mehrere geometr. Isomere möglich. Die gewöhnliche Santensäure ist nach Vf. als I a anzusehen, die trans-Santensäure als I b, die cis-Allosantensäure als I c, u. die trans-Allosantensäure als I d, u. zwar aus folgenden Gründen: die Santensäure bildet schwerer ein Anhydrid, als die cis-Allosantensäure, was auf die ster. Hinderung durch die zwischen den Carboxylen liegende Methylgruppe zurückzuführen ist. Da weiter nach Aschan (Naphthenverbb., Terpene u. Campherarten, S. 79 u. 82) bei der Umlagerung mit HCl ein Konfigurations-

wechsel nur an dem C-Atom erfolgt, das Carboxyl u. Wasserstoff trägt, so ergeben sich für die umgelagerten Säuren die angegebenen Strukturen. (Finska Kemistsamfund. Medd. **41**. 74—84. 1932.) Willstaedt.

Terje Enkvist, *Einige Beiträge zur Kenntnis der Derivate des Santenons.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrierung der nach Aschan (Öfversigt af Finska Vet. Ak. Förhandl. **53** A. Nr. 8) dargestellten *Santenensäure* u. der Aufarbeitung in der im vorst. Ref. am Hydrierungsprod. der Isosantenensäure beschriebenen Weise wird *cis-Allosantensäureanhydrid* (F. u. Misch-F. 92°) erhalten. Es ist damit die gewöhnliche Santensäure durch Anwendung milder, eine strukturelle Umlagerung ausschließender Reagenzien in cis-Allosantensäure übergeführt worden, d. h. die beiden Verbb. sind geometr. isomer. Da die Struktur der cis-Allosantensäure durch die Synthese (vorst. Ref.) feststeht, ist auch für die Santensäure die bisher angenommene, aber noch nicht bewiesene Struktur I gesichert. Die Ergebnisse des Vf. beweisen auch die Lage der Doppelbindung in der Santenensäure von Aschan. Nur bei der Formulierung nach IV ist der Übergang von Santenensäure in cis-Allosantensäure bei der Hydrierung zu erklären. — Beim Erwärmen von in Paraffinöl gel. α-Santenol mit Na-Alkoholat u. Na-Metall wurde ein *isomeres Santenol* (aus PAe. 2-mal umkrystallisiert, F. 104—106°) erhalten. In Analogie zur Darst. von Bromhomocamphersäure u. Dehydrohomocamphersäure durch Lapworth (J. chem. Soc. London **77** [1900]. 1053) stellt Vf. *Bromhomosantensäure* (aus Ameisensäure umkrystallisiert, F. 203,5—204,5°) u. *Dehydrohomosantensäure* (aus W. umkrystallisiert), F. 142,5—143,5°, dar. (Finska Kemistsamfund. Medd. **41**. 85—88. 1932. Helsingfors, Univ.) Willstaedt.

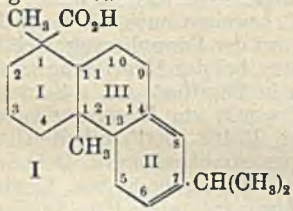


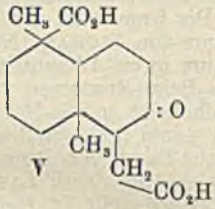
IV

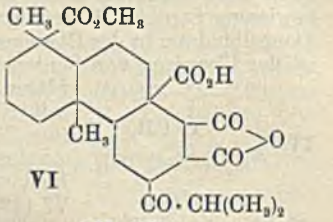
L. Ruzicka, H. Waldmann, Paul J. Meier und **H. Hösli**, *Polyterpene und Polyterpenoide.* LXXVIII. *Beiträge zur Kenntnis der Lage der Carboxylgruppe und der Doppelbindungen bei der Abietinsäure.* (LXXVII. vgl. C. **1933**. I. 769.) Die letzten Unterss. über Abietinsäure (C. **1932**. II. 3876) hatten ergeben, daß sich das CO_2H sehr wahrscheinlich am C-Atom 1 befindet. Das 1-Äthyl-7-isopropylphenanthren ist inzwischen von Haworth (C. **1933**. I. 424) synthetisiert worden. Da man aber für die Bldg. der Äthylderivv. aus Abietinol (II) eine Umlagerung annehmen mußte, so war prinzipiell auch eine Lage des CO_2H an 2 oder 11 in Erwägung zu ziehen; 11 kann allerdings ausgeschlossen werden, da sonst die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (l. c.) ein Malonsäurederiv. sein müßte. Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben Vff. das CO_2H auf folgendem Wege ohne Umlagerung in CH_3 umgewandelt: Abietinol wurde zu *Abietinal* oxydiert u. dessen Semicarbazon durch Erhitzen mit C_2H_5ONa reduziert. Der gebildete KW-stoff wurde mittels Se dehydriert; ein 2-Methylderiv. mußte ein 2-Methylreten, ein 1-Methylderiv. dagegen Reten selbst liefern. Tatsächlich wurde *Reten* erhalten, womit bewiesen ist, daß die Umwandlung entsprechend den Formeln **II**, **III** u. **IV** verläuft. — Die Addition von Maleinsäureanhydrid an Abietinsäure (C. **1932**. II. 3875) hatte ergeben, daß beide Doppelbindungen im Ringe II liegen. Zur Ermittelung ihrer Lage wurde die schon früher (C. **1926**. I. 374) durchgeführte Ozonisierung des Abietinsäuremethylesters wiederholt u. nach Veresterung der sauren Spaltprodd. eine Fraktion isoliert, deren Analysen u. Äquivalentgewicht scharf auf den Diester einer *Ketondicarbonsäure* $C_{15}H_{22}O_5$ stimmten. Derselbe reagiert auch mit NH_2OH u. Semicarbazid, aber die Prodd. waren amorph. Eine solche Bruttoformel ist nur möglich, wenn die Doppelbindungen gemäß Formel I liegen, wonach sich für die Ketondicarbonsäure Formel V u. für das Maleinsäureanhydrid-Additionsprod. die l. c. angegebene Formel ableiten. Wenn letztere richtig ist, müßte durch Ozonisierung des Methylesters die Ketonsäure VI entstehen, u. eine Verb. von dieser Bruttoformel konnte tatsächlich krystallisiert erhalten werden. — Vor längerer Zeit (C. **1922**. III. 363) wurde durch Einw. von HBr-Eg. auf das Dihydroabietinsäurengemisch ein wl., bei 130—131° schm. Prod. erhalten u. auf Grund der Analyse als „isomere Dihydroabietinsäure" angesehen. Tatsächlich liegt aber ein Lacton vor, gebildet durch Addition des CO_2H an die Doppelbindung. Dasselbe ist sehr schwer verseifbar u. liefert die erwartete *Oxysäure* $C_{20}H_{34}O_3$.

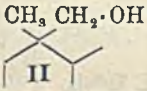
Anschließend erörtern Vff. die in der Literatur öfters vorgebrachten Argumente für die tertiäre Natur des CO_2H in der Abietinsäure u. zeigen, daß dieselben für eine Entscheidung nicht ausreichen. Besonders eingehend wird die Arbeit von Vocke (C. **1932**. II. 2641) besprochen. Es sei kurz folgendes wiedergegeben: 1. Die Rk.-Trägheit des CO_2H der Abietinsäure soll für dessen tertiäre Bindung sprechen. Vff. zeigen aber an mehreren Beispielen, daß gewisse sekundär gebundene Estergruppen wesent-

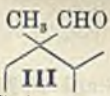
lich schwerer verseifbar sind als die tertiär gebundenen des Abietinsäure- u. Dihydrodextropimarsäureesters. — 2. Die Tatsache, daß das Vockesche Diphenylcarbinol $C_{32}H_{44}O$ bei der Oxydation neben Ausgangsmaterial Benzophenon u. Benzoesäure liefert, kann nicht als Argument dienen, so lange man nicht weiß, wie leicht u. wie diese Oxydation verlaufen muß. — 3. Dasselbe gilt von der CO-Abspaltung aus Tetrahydroabietinsäure durch konz. H_2SO_4. Vff. haben festgestellt, daß Dihydrocyclogeraniumsäure als sekundäre Carbonsäure sogar 90% CO abspaltet, wenn man sie mit H_2SO_4 auf 70—90° erwärmt. — 4. Die aus dem Bromanhydrid der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ erhaltene ungesätt. Säure $C_{10}H_{14}O_4$ ist für die Konst.-Aufklärung abzulehnen, da bei ihrer Bldg. eine Pinakolinumlagerung eintreten kann. Es ist Vff. nicht gelungen, in jenem Bromanhydrid das Br durch OH zu ersetzen, da schon mit k. verd. NaOH obige ungesätt. Säure entsteht.

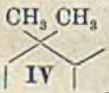












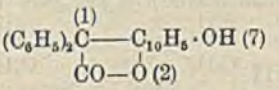
Versuche. *Abietinal* (III). II (C. **1922**. III. 671) mit Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4 bei 35—40° versetzt, auf 65° erwärmt (heftige Rk., gekühlt), mit W. verd. u. ausgeäthert. Rohprod. in CH_3OH übergeführt in das *Semicarbazon*, $C_{21}H_{33}ON_3$, aus CH_3OH, A., Bzl., F. 215°. — *Methylabieten*, $C_{20}H_{32}$ (IV). Voriges Semicarbazon mit alkoh. C_2H_5ONa-Lsg. im Rohr 10 Stdn. auf 210—220° erhitzt, mit W. verd., A. verdampft, ausgeäthert u. über Na dest. $Kp._{0,15}$ 135—138°, $D.^{24}_4$ 0,9734, n_D^{24} = 1,5313, M_D = 86,58 (ber. 87,03). — Verb. $C_{25}H_{31}O_8$ (VI). Additionsprod. Abietinsäuremethylester-Maleinsäureanhydrid in Chlf. ozonisiert, mit W. vers., 2 Stdn. gekocht, Chlf. abdest., noch 4 Stdn. erhitzt, Prod. mit Bzl. ausgekocht. Aus Eg. Krystalle, F. 277—278°. — *Lactonsäure* $C_{12}H_{16}O_6$. Durch Bromieren der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ nach Vocke oder durch Erhitzen mit PCl_5 auf W.-Bad, darauf mit Br im Rohr auf 105° unter starker Belichtung; nach Entfärbung mit W. erwärmt, Prod. in Ä. gel. usw. Aus Bzl.-Aceton, F. 267—268°. — *Lacton aus Dihydroabietinsäure.* Durch energ. Behandlung eines Dihydrosäurengemisches mit HCl oder H_2SO_4. F. 130—131°, beständig gegen Diazomethan oder sd. alkoh. Lauge; keine Färbung mit $C(NO_2)_4$. — *Oxysäure* $C_{20}H_{34}O_3$. Voriges mit 10%ig. alkoh. NaOH im Rohr 48 Stdn. auf 150° erhitzt, A. verdampft u. angesäuert. Aus CH_3OH, F. 162—163°, nach Erstarren F. 130—131° (Lacton). — *Dimethylester* $C_{17}H_{26}O_5$ (nach V). Abietinsäuremethylester in CCl_4 unter Eiskühlung ozonisiert, mit W. gekocht, CCl_4 abdest., ausgeäthert, in saure u. neutrale Anteile zerlegt, erstere wiederholt mit $(CH_3)_2SO_4$ verestert, Estergemisch unter 0,4 mm fraktioniert. $Kp._{0,2}$ 180°. Außerdem etwas höher sd. Fraktionen, deren Analysen noch befriedigend auf $C_{17}H_{26}O_5$ stimmten. (Helv. chim. Acta **16**. 169—81. 1/2. 1933. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

A. Bistrzycki und **G. Krause**, *Studien in der Diphenyl-[naphthyl-(1)]-methanreihe.* Vff. haben Benzilsäure erst mit 1-Methyl- u. 1,6-Dimethylnaphthalin, sodann auch mit Naphthalin selbst u. 2,7-Dioxynaphthalin kondensiert u. die erhaltenen Prodd. weiteren Abwandlungen unterworfen. — *Diphenyl-[4-methylnaphthyl-(1)]-essigsäure*, $C_{25}H_{20}O_2$. In 35—40° w. Gemisch von 9,2 g Benzilsäure, 6 g 1-Methylnaphthalin u. 10 ccm Eg. 10 ccm konz. H_2SO_4 eingetropft, nach 12 Stdn. in W. eingetragen, gewaschenen Nd. aus Soda + HCl umgefällt. Aus Eg. + wenig W. mkr. Prismen, bei schnellem Erhitzen F. 250—251° (Zers.). H_2SO_4-Lsg. bräunlichrot, später im auffallenden Licht rot, im durchfallenden grün. Die Kondensation gelingt auch in sd. Ä. mit $SnCl_4$. Aus w. verd. Sodalsg. das *Na-Salz*, $C_{25}H_{19}O_2Na$ + 5 H_2O, seidige mkr. Nadeln, swl. in k. W. (1: ca. 1000 bei 17°). In alkal. Lsg. mit $(CH_3)_2SO_4$ der *Methylester*, $C_{26}H_{22}O_2$, aus CH_3OH + W. mkr. Prismen, F. 185—186°; H_2SO_4-Lsg. bräunlichgelb. — *Diphenyl-[4-methylnaphthyl-(1)]-methan*, $C_{24}H_{20}$. Durch 4-std. Erhitzen obiger

Säure mit ca. 25%ig. KOH im Rohr auf 170—180°. Aus Eg. (Kohle) mkr. Prismenbüschel, F. 149°. H_2SO_4-Lsg. farblos, beim Erwärmen grünstichig braun. — *Diphenyl-[4-methylnaphthyl-(1)]-carbinol*, $C_{24}H_{20}O$. 2 g obiger Säure mit Gemisch von 16 ccm absol. H_2SO_4 u. 4 ccm Eg. übergossen (sofort CO-Entw.), wiederholt auf 35—40° erwärmt, nach ca. 4 Stdn. in W. eingetragen, ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit verd. NH_4OH aufgekocht. Aus Lg. (Kohle) seidige mkr. Nadeln, F. 124—125°, bei ca. 170° tief violett, beim Erkalten wieder farblos. In Eg. mit konz. HCl blaustichig grün. H_2SO_4-Lsg. tief grünblau. Das Carbinol wurde auch aus Benzophenon u. 4-Methylnaphthyl-(1)-MgBr dargestellt (1-Methyl-4-bromnaphthalin vgl. MAYER u. SIEGLITZ, C. **1922**. III. 612), womit bewiesen ist, daß der Benzilsäurerest in die p-Stellung zum CH_3 des 1-Methylnaphthalins eintritt. — *Di-{diphenyl-[4-methylnaphthyl-(1)]-methyl}-äther*, $C_{48}H_{38}O$. Voriges mit Ameisensäure (D. 1,22) u. wasserfreiem Na-Formiat 1 Stde. gekocht u. in W. gegossen. Aus Eg. Prismen, aus Ä.-PAe. beim Verdunsten lange Krystalle, F. 135°, manchmal F. 159°; letztere Form wurde stets aus Aceton + PAe. erhalten u. ging durch Umlösen aus Eg. in die Form 135° über. H_2SO_4-Lsg. leuchtend orangerot, beim Erwärmen grünstichig braun. — Das Carbinol ist also bei obigem Vers. nicht reduziert, sondern veräthert worden. Auch mit Zn-Staub u. Eg. oder Sn u. HCl wurde der Äther erhalten. Schließlich gelang aber die Red. zu obigem Methan nach WANSCHEIDT u. MOLDAWSKI (C. **1931**. II. 3208) durch 1-std. Kochen in Eg. mit $SnCl_2$, konz. HCl u. HJ (D. 1,7) u. Gießen in W.

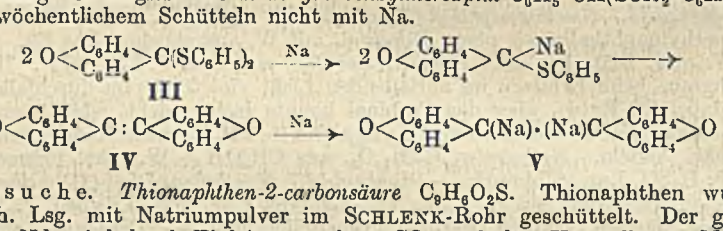
Diphenyl-[4,7-dimethylnaphthyl-(1)]-essigsäure, $C_{26}H_{22}O_2$. Aus Benzilsäure u. 1,6-Dimethylnaphthalin wie oben; Rohprod. mit W. ausgekocht. Aus Eg. + W. oder A. + W. mkr. Blättchen oder Prismen, bei 265° sinternd, F. 271—272°. H_2SO_4-Lsg. grünlichgrau, beim Erhitzen im auffallenden Licht violettrot, im durchfallenden Licht tief grün; dabei CO-Entw., aber das Carbinol konnte bisher nicht gefaßt werden. Aus verd. + konz. NaOH das *Na-Salz*, $C_{26}H_{21}O_2Na + 4\,H_2O$, mkr. Nadelbüschel. *$NH_4$-Salz*, mkr. Nadeln. *Methylester*, $C_{27}H_{24}O_2$, aus CH_3OH + W. mkr. Prismen, F. 161 bis 162°; H_2SO_4-Lsg. gelbbraun. — *Diphenyl-[4,7-dimethylnaphthyl-(1)]-methan*, $C_{25}H_{22}$. Aus voriger wie oben. Aus A. + W., Eg., Lg. oder PAe. mkr. Prismen, F. 134—135°. H_2SO_4-Lsg. farblos, beim Erwärmen grünstichig gelb. — *Diphenyl-[naphthyl-(1)]-essigsäure*, $C_{24}H_{18}O_2$. In Gemisch von 3 g Benzilsäure, 1,68 g Naphthalin u. 10 ccm Eg. bei ca. 35° 20 ccm konz. H_2SO_4 getropft, ca. 20 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen, in viel W. eingetragen, Nd. in h. verd. Soda gel., bei ca. 80° Naphthalin durch Überleiten von Luft entfernt, mit HCl gefällt. Aus Eg. + wenig 50%ig. Essigsäure oder aus h. Eg. + h. W. mkr. Prismen mit 1 $C_2H_4O_2$, bei schnellem Erhitzen Zers. 217°. Die $C_2H_4O_2$ wird selbst bei längerem Erhitzen auf 130° oder Liegen im Vakuum über Natronkalk nur teilweise abgespalten. Durch Lösen in verd. sd. Soda u. Fällen mit HCl erhielt man einen Nd., der ab 200° sinterte u. erst bei 240° klar schmolz. Derselbe lieferte aus Eg. + 50%ig. Essigsäure die $C_2H_4O_2$-freie Säure, Zers. 246°, u. aus Eg. allein eine zweite $C_2H_4O_2$-freie Form, mkr. Prismen, Zers. 258—259°. — *Acetonverb.*, $C_{24}H_{18}O_2 + C_3H_6O$. Vorige aus Eg. krystallisiert, nicht getrocknet, in Aceton gel. u. langsam verdunsten gelassen. Mkr. Prismen, F. 263—264°, äußerst beständig; wird aus der aufgekochten Sodalsg. durch HCl unverändert gefällt. — *Diphenyl-[naphthyl-(1)]-methan*, $C_{23}H_{18}$. 1. Durch 1-stdg. Erhitzen voriger Säure auf 250—260°; aus Lg., F. 149°, darauf aus Eg., F. 134°. 2. Glatter durch 4-std. Erhitzen mit ca. 30%ig. KOH im Rohr auf 170—180° u. Verreiben des Harzes mit W.; aus Eg. Bipyramiden, F. 134°, darauf aus Lg., F. 149°.

Diphenyl-[2,7-dioxynaphthyl-(1)]-essigsäurelacton, $C_{24}H_{16}O_3$ (nebenst.). In Gemisch von 9,2 g Benzilsäure, 6,4 g 2,7-Dioxynaphthalin u. 40 ccm Eg. bei ca. 40° 40 ccm konz. H_2SO_4 getropft (tief violette Färbung), nach 1 Stde. in viel W. eingetragen, Nd. mit W. ausgekocht. Aus Toluol mkr. Prismen, F. 265°, unl. in k., l. in sd. Soda, ll. in h. verd. KOH. Die alkal. Lsgg. färben sich allmählich blaugrün. — *Acetylderiv.*, $C_{26}H_{18}O_4$, aus A. Nadeln, F. 180°. — *Benzoylderiv.*, $C_{31}H_{20}O_4$, aus Eg. mkr. Blättchen, F. 200—201°, unl. in w. verd. Soda. Lsg. in h. alkoh. KOH gibt mit W. u. Essigsäure Nd., der in k. verd. Soda teilweise l. ist (Oxysäure ?), aber beim Trocknen wieder zum Lacton anhydrisiert wird. — *Diphenyl-[7-methoxy-2-oxynaphthyl-(1)]-essigsäurelacton*, $C_{25}H_{18}O_3$. Durch 4-stdg. Erhitzen des Oxylactons mit CH_3J, KOH u. etwas CH_3OH im Rohr im sd. W.-Bad. Aus CH_3OH mkr. spindelförmige Stäbchen, F. 161—162°, unl. in sd. verd. Soda. H_2SO_4-Lsg. grünstichig gelbbraun, bald braunrot. — *Diphenyl-[2,7-diäthoxynaphthyl-(1)]-methan*,



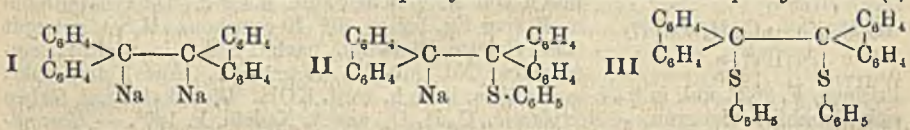
$C_{27}H_{26}O_2$. 1. Wie vorst. mit C_2H_5J u. absol. A. (2 Stdn.); Prod. mit W. ausgekocht. 2. Synthet. durch Eintropfen unter Kühlung von konz. H_2SO_4 in Gemisch von Benzhydrol, 2,7-Diäthoxynaphthalin u. Eg.; nach 24 Stdn. in Eiswasser gegossen. Aus A. mkr. Blättchen, F. 107—108°. H_2SO_4-Lsg. grünstichig gelb, allmählich orangerot. (Helv. chim. Acta **16**. 100—15. 1/2. 1933. Freiburg [Schweiz], Univ.) Lindenbaum.

A. Schönberg, E. Petersen und **H. Kaltschmitt**, *Über die Einwirkung von Natrium auf Thionaphthen und auf Thioacetale.* I. Mitt. *über metallorganische Verbindungen.* Die Einw. von Natrium auf *Thionaphthen* (vgl. Weissgerber u. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** [1920]. 1551) führten Vff. in äth. Lsg. aus, wobei *2-Natriumthionaphthen*, frei von Isomeren, entsteht u. mit CO_2 in *thionaphthen-2-carbonsaures Natrium* übergeführt wurde. Weiter wurde das Verh. aromat. Mercaptole gegen Alkalimetall untersucht. Aus *Benzildiphenylmercaptol* (I) u. Na wurde Dinatriumdesoxybenzoin (II) neben Thiophenolnatrium erhalten. $C_6H_5\cdot C(SC_6H_5)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (I) $\longrightarrow$ $C_6H_5\cdot C(SC_6H_5)(Na)\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot C(SC_6H_5):C(ONa)\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot C(Na):C(ONa)\cdot C_6H_5$ (II). Das *Diphenylmercaptol* des *Xanthons* (III) lieferte mit Na *Dixanthylen* (IV) u. *Dinatriumdixanthyl* (V). Analog wurde aus *Benzophenondiphenylmercaptol Tetraphenyläthylen* u. *Dinatriumtetraphenyläthan* erhalten. Bei all diesen Umsetzungen wurden beide Mercaptanreste abgespalten; bei Acetalen wurde analoges bisher nicht gefunden. In manchen Fällen sind aber Thioacetale gegen Alkalimetall sehr beständig. So reagierte *Benzaldehyddibenzylmercaptal* $C_6H_5\cdot CH(SCH_2\cdot C_6H_5)_2$ auch bei mehrwöchentlichem Schütteln nicht mit Na.



Versuche. *Thionaphthen-2-carbonsäure* $C_9H_6O_2S$. Thionaphthen wurde in absol. äth. Lsg. mit Natriumpulver im Schlenk-Rohr geschüttelt. Der gebildete violettrote Nd. wird durch Einleiten trockner CO_2 entfärbt. Krystalle aus Methanol, F. 236°. Durch Umsetzung mit Diazomethan entsteht der *Methyl*ester, $C_{10}H_8O_2S$, F. 71—73°. — *Natrium*pulver u. *Benzildiphenylmercaptol* (I) reagieren in absol. äth. Lsg. im Schlenk-Rohr bei Schütteln unter N_2-Atmosphäre; es scheidet sich *Thiophenolnatrium* ab. Die hellrote Lsg. liefert beim Zersetzen mit W. *Desoxybenzoin* $C_{14}H_{12}O$, F. 57°. — *Natrium* u. *Xanthondiphenylmercaptol* reagieren analog. Durch Aufarbeiten des Rk.-Prod. u. fraktionierte Krystallisation aus Bzn. wurden *Dixanthylen* u. *Dixanthyl* erhalten. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 233—36. 1/2. 1933. Berlin, Techn. Hochsch.) Stolpp.

A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt, E. Petersen und **H. Schulten**, *Über die Einwirkung von alkalimetallorganischen Verbindungen auf Disulfide, Diselenide, Schwefelkohlenstoff, Thionylaminderivate und über eine neue Synthese des dimeren Diphenylthioketens.* II. Mitt. *über metallorganische Verbindungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von alkalimetallorgan. Verbb. auf 1,2-Disulfide in äth. Lsg. tritt Rk. ein gemäß $R'S\cdot SR' + R''\cdot Me \longrightarrow R'SR'' + R'\cdot SMe$ (Me = Alkalimetall), so daß auf diesem Wege symm. u. unsymm. Thioäther bequem dargestellt werden können. Es wurden *Diäthyl-, Diphenyl-* u. *p,p'-Ditolyldisulfid* mit *Phenyllithium* u. *Triphenylmethylnatrium* umgesetzt. Analog verläuft die Umsetzung mit Diseleniden unter Bldg. von *Selenäthern.* Bei der Einw. von Diphenyldisulfid auf *Dinatriumbidiphenylenäthan* (I)



entsteht indessen nicht das erwartete *α,β-Bisphenylmercapto-α,β-bidiphenylenäthan* (III), sondern über ein Zwischenprod. II bilden sich *Natriumthiophenolat* u. *Gräbescher Kohlenwasserstoff.* $I + C_6H_5S\cdot SC_6H_5 \longrightarrow II \longrightarrow NaS\cdot C_6H_5 + (C_6H_4)_2C = C(C_6H_4)_2$. Analog verläuft die Rk. zwischen Diäthyldisulfid u. *Dinatriumtetraphenyläthan* unter Bldg. von *Tetraphenyläthylen.* — Auch durch *Diphenylaminkalium* wird die S—S-Bindung der Disulfide gesprengt.

$$(C_6H_5)_2NK + C_{10}H_7S\cdot SC_{10}H_7 \longrightarrow K\cdot SC_{10}H_7 + (C_6H_5)_2N\cdot SC_{10}H_7 \text{ (IV)}$$

Sodann wurde die Spaltung der Disulfide durch *Triphenylmethyl* festgestellt (vgl. LECHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **48** [1915]. 528)

$$2(C_6H_5)_3C— + C_6H_5S\cdot SC_6H_5 \longrightarrow 2(C_6H_5)_3C\cdot SC_6H_5$$

Diese Rk. spricht nach Ansicht der Vff. für einen teilweisen Zerfall des Diphenyldisulfids in gel. Zustand in Radikale mit einwertigem Schwefel (vgl. SCHÖNBERG, C. **1933**. I. 775). Dies folgert auch aus opt. Messungen an Lsgg. von Diphenyldisulfid in Naphthalin bei 100°, die dem *Beerschen Gesetz* nicht folgen. — Die Rk. zwischen alkalimetallorgan. Verbb. u. *Schwefelkohlenstoff* verläuft analog der Umsetzung des letzteren mit GRIGNARD-Reagens, wobei *Carbithiosäuren* in Form ihrer Salze entstehen. So bildet sich aus *α-Naphthyllithium* u. CS_2 das *Li*-Salz der *Dithio-α-naphthoesäure*.

$$Li\cdot C_{10}H_7 + CS_2 \longrightarrow C_{10}H_7\cdot CS\cdot SLi$$

Entsprechend dieser Umsetzung stellten Vff. aus Diphenylmethylnatrium u. CS_2 auf bedeutend einfacherem Wege das schon früher (vgl. C. **1931**. II. 3345) erhaltene *dimere Diphenylthioketen* (V) dar.

$$2\,(C_6H_5)_2CH\cdot Na + 2\,CS_2 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_2CH\cdot CS\cdot SNa \longrightarrow$$

$$2\,(C_6H_5)_2CH\cdot CS\cdot SH \longrightarrow (C_6H_5)_2C{:}C\begin{matrix}S\\S\end{matrix}C{:}C(C_6H_5)_2 \quad \mathrm{V}$$

Bei der Einw. von Lithiumarylen auf *Thionylanilin* wurden die Li-Salze der *Arylsulfinsäureanilide* erhalten, die sich fast momentan abscheiden.

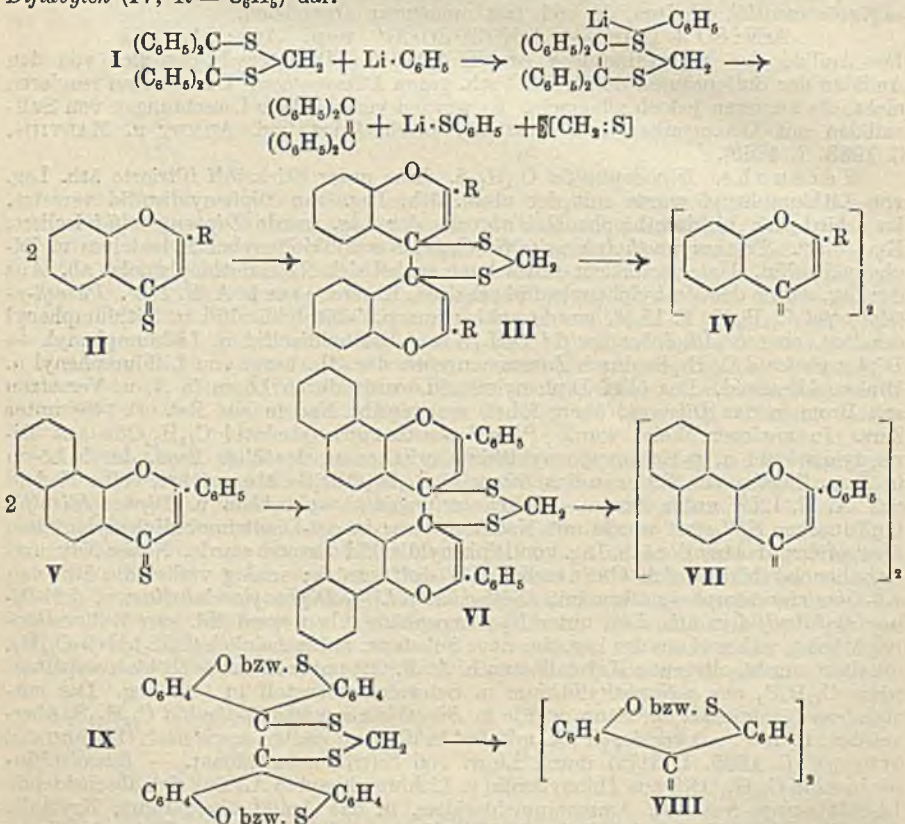
$$ArN{:}SO + LiAr' \longrightarrow ArN(Li)\cdot SO\cdot Ar' \quad \text{resp.} \quad ArN{:}SAr'\cdot OLi$$

Die Anilide der Arylsulfinsäuren $Ar\cdot NH\cdot SO\cdot Ar'$ (VI) unterscheiden sich von den Aniliden der Sulfonsäuren durch das Verh. gegen *Diazomethan*. Die ersteren reagieren nicht, die letzteren jedoch allgemein. Es wurden verschiedene Umsetzungen von Sulfaniliden mit Diazomethan u. Diazoäthan durchgeführt (vgl. ARNDT u. MARTIUS, C. **1933**. I. 1269).

Versuche. *Diphenylsulfid* $C_{12}H_{10}S$. Eine unter Stickstoff filtrierte äth. Lsg. von Lithiumphenyl wurde mit der absol. äth. Lsg. von Diphenyldisulfid versetzt. Es schied sich Lithiumthiophenolat ab, aus der Lsg. wurde *Diphenylsulfid* isoliert, Kp.$_{16}$ 159°. *Triphenylmethylphenylsulfid* $C_{25}H_{20}S$ aus Triphenylmethylnatrium u. Diphenyldisulfid. Unter sofortiger Entfärbung schied sich Natriumthiophenolat ab. Aus der Lsg. wurde das Methylphenylsulfid erhalten, Krystalle aus h. A. F. 106°. *Phenyl-p-tolylsulfid* $C_{13}H_{12}S$, F. 15,5°, wurde analog aus p,p'-Ditolyldisulfid u. Lithiumphenyl erhalten, ebenso *Äthylphenylsulfid* $C_8H_{10}S$ aus Diäthyldisulfid u. Lithiumphenyl. — *Diphenylselenid* $C_{12}H_{10}Se$ durch Zusammengeben der äth. Lsgg. von Lithiumphenyl u. Diphenyldiselenid. Das ölige Diphenylselenid wurde durch Lösen in A. u. Versetzen mit Brom in das *Dibromid* übergeführt, orangegelbe Nadeln aus Bzl. F. 145° unter Zers. In analoger Weise wurde *Phenyl-p-methoxyphenylselenid* $C_{13}H_{12}OSe$ aus Diphenyldiselenid u. p-Methoxyphenyllithium erhalten u. das ölige Prod. durch Lösen in Ä. u. Zugabe von Brom in das *Dibromid* $C_{13}H_{12}OBr_2Se$ übergeführt, gelbe Nadeln aus A. F. 125° unter Zers. — *α,β-Dinatriumbidiphenylenäthan* u. *Diphenyldisulfid* GRÄBEscher KW-stoff wurde mit Natriumpulver in *α,β*-Dinatriumbidiphenylenäthan übergeführt, das mit der äth. Lsg. von Diphenyldisulfid versetzt wurde. Neben Natriumthiophenolat bildete sich GRÄBEscher KW-stoff zurück; analog verlief die Rk. von *α,β-Dinatriumtetraphenyläthan* mit *Diäthyldisulfid*. — *Diphenylaminkalium* u. *β,β'-Dinaphthyldisulfid* in äth. Lsg. unter N_2-Atmosphäre geben einen Nd. von Kaliumthionaphtholat, während aus der Lsg. eine neue Substanz, wahrscheinlich $(C_6H_5)_2N\cdot S\cdot C_{10}H_7$, erhalten wurde, olivgrüne Krystalle aus h. A. F. 92° unter Zers. — *Dithio-α-naphthoesäure* $C_{11}H_8S_2$ aus α-Naphthyllithium u. Schwefelkohlenstoff in äth. Lsg. Das entstandene Lithiumsalz der Säure wurde in *Bis-(thio-α-naphthoyl)-disulfid* $C_{22}H_{14}S_4$ übergeführt, F. 169°, u. zwar durch Rk. mit Jod in Kaliumjodidlsg. sowie nach CAMBRON u. WHITBY (C. **1930**. I. 3175) durch Einw. von Natriumtetrathionat. — *Benzolsulfinsäureanilid* $C_{12}H_{11}ONS$ aus Thionylanilin u. Lithiumphenyl in Ä. Das sich abscheidende Li-Salz wurde mit wss. Ammoniumchloridlsg. in das Anilid übergeführt, Krystalle vom F. 112°. *α-Naphthylamid* der *Benzolsulfinsäure* $C_{16}H_{13}ONS$ aus Thionylanilin u. α-Naphthyllithium, Krystalle aus Ä., F. 126°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 237—44. 1/2. 1933. Berlin, Techn. Hochsch.) STOLPP.

A. Schönberg, H. Kaltschmitt und **H. Schulten**, *Über die Einwirkung von Lithiumphenyl auf Trimethylen-1,3-disulfide und über die Synthese von Dichromylenen.* III. Mitt. *über metallorganische Verbindungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die früher beschriebene Rk. (C. **1931**. II. 3346) von *Lithiumphenyl* mit Derivv. des *Trimethylen-1,3-*

disulfids, wie des *4,4,5,5-Tetraphenyltrimethylen-1,3-disulfids* (I) suchten Vff. in ihrem Verlauf zu klären. Bei allen derartigen Umsetzungen wird *Lithiumthiophenolat* gebildet. Es findet wohl zuerst Addition von Lithiumphenyl an ein S-Atom des Ringsystems statt, welches hierdurch instabil wird u. zerfällt. — Der hierbei entstehende *monomere Formaldehyd* konnte nicht isoliert werden. Der Vers., das Ringsystem von I mit GRIGNARD-Reagens aufzuspalten, verlief erfolglos. — Es gelang nicht, analog früheren Verss. über die Darst. von *Dichromylenen* (C. **1931**. II. 2611) den Stammkörper, das *Dichromylen* (IV, R = H) rein darzustellen, da die aus *4-Thiochromon* mit Diazomethan erhaltene Verb. III (R = H) beim Umsatz mit Lithiumphenyl zwar einen festen gelben Körper liefert, der aber wohl aus den *cis*- u. *trans*-Stereoisomeren des Dichromylens besteht. Vff. vermieden diese Schwierigkeiten beim Arbeiten mit 4-Thiochromonderivv., bei denen R (vgl. II) einen ausgesprochen negativen Charakter hat. Es bildet sich dann wohl nur die *trans*-Form. So wurde aus *4-Thio-α-naphthoflavon* V mit Diazomethan die Verb. VI u. aus dieser das *α-Naphthoflavylen* VII dargestellt. Analog verlief die Bldg. von *Dixanthylen* u. *Dithiodixanthylen* (vgl. VIII) ohne Schwierigkeiten aus *Xanthion* u. *Thioxanthion* über die entsprechende Verb. IX. In diesen Fällen ist die Bldg. von Stereoisomeren nicht möglich. — In Fortsetzung früherer Verss. (C. **1925**. I. 520) stellten Vff. aus *4-Thioflavon* (II, R = C_6H_5) durch Rk. mit Kupferbronze das *Diflavylen* (IV, R = C_6H_5) dar.



Versuche. *4,4,5,5-Tetraphenyltrimethylendisulfid-(1,3)* (I) u. *Lithiumphenyl*. Das Rk.-Prod. wurde mit Eis u. W. behandelt u. in der wss. Phase das gebildete Lithiumthiophenolat durch Überführen in Diphenyldisulfid nachgewiesen. Verss., das Lithiumphenyl durch Phenylmagnesiumbromid zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. — *4-Thiochromon* u. *Diazomethan* reagieren in Ä. unter N_2-Entw. unter Bldg. von III (R = H) $C_{19}H_{14}O_2S_2$, Zers. oberhalb 170°; durch Behandeln mit Lithiumphenyl wurde ein rotes, zähes Öl erhalten, das beim Anreiben mit PAe. zu einer gelben, amorphen M.

erstarrte. Diese Substanz ist in den meisten Lösungsmm. ll. mit roter Farbe, sie konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. — *Diflavylen* IV (R = C_6H_5)$C_{30}H_{20}O_2$ aus 4-Thioflavon u. Kupferpulver in Toluol. Hellgelbe Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 224°. — *Di-α-naphthoflavylen* VII, $C_{38}H_{24}O_2$ aus α-Naphtho-4-thioflavon u. Diazomethan u. Behandeln des Rk.-Prod. VI mit Lithiumphenyl; rote Krystalle, die in sd. Xylol gel. u. k. mit Ä. gefällt werden; F. 252°. — *Thioxanthion* u. *Diazomethan* reagieren stürm. unter N_2-Entw. u. Abscheidung von Krystallen von IX (S-Deriv.) $C_{27}H_{18}S_4$, gelbliche Krystalle aus Bzn., F. 168—170° unter Zers. Mit Lithiumphenyl tritt Rk. ein unter Bldg. von *Dithiodixanthylen* VIII (S-Deriv.) $C_{26}H_{16}S_2$. Aus Lithiumphenyl u. der Verb. IX (O-Deriv.) entsteht *Dixanthylen* VIII (O-Deriv.) $C_{26}H_{16}O_2$, fluorescierende Krystalle aus Brombenzol, F. 307°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 245—50. 1/2. 1933. Berlin, Techn. Hochsch.) Stolpp.

Alexander Schönberg und **Adolf Stephenson**, *Über die Einwirkung von Diphenylmethylnatrium auf Diphenylsulfoxyd. Ein Beitrag zur Kenntnis der Radikalwanderung.* 22. Mitt. *über organische Schwefelverbindungen.* (21. vgl. C. **1931**. II. 3345.) Vff. versuchten den Chemismus der von Bergmann u. Tschudnowsky (C. **1932**. I. 2173) entdeckten Rk. zwischen *Diphenylmethylnatrium* u. *Diphenylsulfoxyd* aufzuklären, wobei jene ein Prod. erhalten hatten, das sich mit H_2O unter Bldg. von *Triphenylmethan, Diphenyldisulfid* u. Spuren *Thiophenol* zers., wobei der Verlauf der Rk. ungeklärt blieb. Vff. erhielten bei diesem Umsatz zwischen Diphenylmethylnatrium u. Diphenylsulfoxyd in Stickstoffatmosphäre einen violetten Nd., der aus dem *Na*-Salz der *Benzolsulfensäure* (II) besteht u. durch Oxydation mit trockner, CO_2-freier Luft in das *Na*-Salz der *Benzolsulfinsäure* übergeht; außerdem war Triphenylmethan entstanden. Vff. nehmen für den Verlauf der Rk. an, daß zunächst durch Anlagerung ein nicht isoliertes Zwischenprod., *Natrium-(diphenylbenzhydrylsulfonium)-hydroxyd* (I) entsteht, das durch Phenylwanderung (vgl. Benzilsäureumlagerung) in Triphenylmethan u. benzolsulfensaures Natrium (II) übergeht. — Die von Bergmann u. Tschudnowsky beobachtete Bldg. von Diphenyldisulfid u. Thiophenol führen Vff. auf die Zers. des benzolsulfensauren Natriums mit H_2O zurück, wobei Diphenyldisulfid u. als Zwischenprod. Thiophenol entstehen (vgl. Lecher, C. **1925**. I. 1598).

$$(C_6H_5)_2CH\cdot Na + C_6H_5\cdot SO\cdot C_6H_5 \rightarrow \underset{\mathrm{I}}{(C_6H_5)_2CH\cdot \overset{\overset{ONa}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{S}}\cdot C_6H_5} \rightarrow \underset{\mathrm{II}}{(C_6H_5)_3CH} + NaO\cdot S\cdot C_6H_5$$

Versuche. Diphenylmethylnatrium wurde im Schlenk-Rohr mit Diphenylsulfoxyd in äth. Lsg. geschüttelt. Beim Durchleiten von CO_2-freier, trockner Luft bildete sich unter Entfärbung ein Nd., der isoliert u. aus wss. Lsg. mit Ferrichlorid gefällt wurde. Der orangegelbe Nd. ergab beim Aufarbeiten nach Thomas (J. chem. Soc. London **95** [1909]. 343) *Benzolsulfinsäure* $C_6H_6O_2S$, Krystalle aus PAe., F. 83°. Bei der Rk. war außerdem Triphenylmethan entstanden. Durch Parallelverss. stellten Vff. fest, daß Triphenylmethan als solches entsteht u. nicht Triphenylmethylnatrium. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 250—52. 1/2. 1933. Berlin, Techn. Hochsch.) Stolpp.

Charles D. Hurd und **Charles L. Thomas**, *Furanreaktionen.* V. *Derivate des Furfuralkohols.* (Vgl. C. **1932**. II. 873.) Vff. fanden, daß die leicht sich bildenden Äther des Furfuralkohols mit dem Triphenylmethylrest u. mit dem 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthrahydrochinon für die Identifizierung des Furfuralkohols recht geeignet sind.

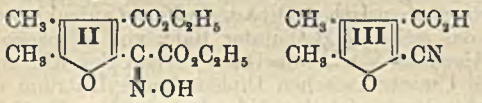
Versuche. *Furfuryltriphenylmethyläther*, $C_{24}H_{20}O_2$, aus Triphenylchlormethan + Furfuralkohol in Py. bei gewöhnlicher Temp. Beim Verdünnen mit W. fällt ein Nd. Aus A. weiße Platten, F. 137—139°. — *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthrahydrochinonmonofurfuryläther*, $C_{31}H_{24}O_3$, aus dem substituierten Anthrahydrochinon (Haller u. Guyot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **138** [1904]. 327) + Furfuralkohol beim Kochen mit Acetanhydrid. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 223°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 423—24. Jan. 1933. Evanston [Ill.], Univ.) Hillemann.

Ernst Simon, *Zur Frage der Existenz isomerer 2,4-Dinitrophenylhydrazone.* Vf. weist darauf hin, daß er (C. **1932**. I. 3472) schon vor Brederecк (C. **1933**. I. 428) bei *Furfurol* u. *α-Methylfurfurol* zwei Formen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone beschrieben hat. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 320. 1/2. 1933.) Erlbach.

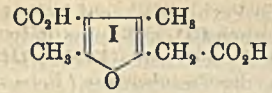
T. Reichstein und **A. Grüssner**, *Synthese von 2,3- und 3,4-Dimethylfuran.* Als Ausgangsmaterial für die Synthese des *2,3-Dimethylfurans* diente der kürzlich (C. **1932**. II. 3887) beschriebene 4,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-2-essigsäureester (I). Dessen

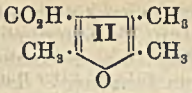
Abbau über die Stufen II u. III entspricht ganz der Synthese des β-Methylfurans (C. **1932**. I. 675). Auch hier wurden die beiden möglichen Monocarbonsäuren erhalten, je nachdem man III zuerst decarboxylierte u. dann verseifte oder umgekehrt. Das α-ständige Carboxyl wird vor dem β-ständigen abgespalten. — Zur Synthese des *3,4-Dimethylfurans* wurde die 4-Methylfuran-3-carbonsäure (C. **1932**. I. 675) über ihr Chlorid in den zugehörigen Aldehyd übergeführt u. dieser nach Wolff-Kishner reduziert, also analog der Synthese des 2,3,4-Trimethylfurans (C. **1932**. II. 3887). — Nachdem nun alle methylierten Furane bekannt sind, läßt sich eine einfache Regel für die Fichtenspanrk. geben (vgl. C. **1932**. II. 3889). Furan u. die Monomethylfurane färben blaugrün, die höheren Methylderivv. dagegen rotviolett. Letztere Färbung tritt bei freier α-Stelle sofort auf, sonst erst im Laufe von mehreren Min. bis $^1/_4$ Stde. Am undeutlichsten ist die Rk. beim 2,5-Dimethylfuran. Andere Alkyle verhalten sich wie CH_3. Bei Carbonsäuren ist jedoch bisher nur grüne Färbung beobachtet worden, unabhängig von der Anzahl der Alkyle.

Versuche. *Oxim des 4,5-Dimethyl-3-carbäthoxyfuryl-(2)-glyoxylsäureäthylesters* (II). In C_2H_5ONa-Lsg. bei 0° langsam äth. Lsg. von I u. Äthylnitrit eingetragen, nach 20 Stdn. Ä. u. A. abdest., kurz erwärmt, mit Ä., verd. NaOH u. Eis getrennt, alkal. Schicht mit CO_2 gesätt. usw. Der Hauptteil war schon verseift u. wurde aus der Carbonatlsg. mit Säure u. Ä. isoliert. — *Oxim der 4,5-Dimethyl-3-carboxyfuryl-(2)-glyoxylsäure.* Aus vorigem Gemisch mit wss. KOH wie l. c. — *4,5-Dimethylfuran-2,3-dicarbonsäurenitril-(2)*, $C_8H_7O_3N$ (III). Vorige mit Acetanhydrid bis zur beendeten CO_2-Abspaltung vorsichtig erhitzt, schließlich kurz gekocht, im Vakuum verdampft, mit W. aufgekocht u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit Soda ausgezogen, Säure daraus mit HCl u. Ä. isoliert. Kp.$_{0,8}$ ca. 159°, aus Toluol Krystalle, F. 156—157° (korr.). — *4,5-Dimethylfuran-2-carbonsäurenitril.* Durch Kochen von III mit Chinolin u. Cu wie l. c. Kp.$_{11}$ 77 bis 78°, von starkem Nitrilgeruch, in CO_2-Ä. krystallin erstarrend. — *4,5-Dimethylfuran-2-carbonsäure*, $C_7H_8O_3$. Aus vorigem wie l. c. Aus Bzl.- oder Toluol-Bzn., F. 158,5 bis 159° (korr.). Fichtenspanrk. langsam grün. Mit $FeCl_3$ in verd. A. orangebrauner Nd. — *4,5-Dimethylfuran-2,3-dicarbonsäure*, $C_8H_8O_5$. Aus III mit 50%ig. KOH wie l. c. Aus W., F. 252° (korr., Zers.). — *4,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure*, $C_7H_8O_3$. Vorige im Rohr auf ca. 250° bis zur beendeten CO_2-Entw. erhitzt, dann mit Dampf dest., Destillat in Ä. aufgenommen. F. 130—131° (korr.). Fichtenspanrk. langsam grün. Mit $FeCl_3$ in verd. A. hellgelber Nd., in W. nicht. — *2,3-Dimethylfuran.* Aus vorigen 3 Säuren durch Erhitzen mit Chinolin u. Cu wie l. c. Kp.$_{720}$ ca. 87°, Kp.$_{15}$ 42°. Fichtenspanrk. momentan grünlich, dann sofort rotviolett. — *4,5-Dimethylfuran-2-aldehyd* (*4,5-Dimethylfurfurol*). Voriges + HCN in Ä. bei —15° mit HCl gesätt., bei —10°, dann 20° stehen gelassen, mit Soda neutralisiert, mit Dampf dest. usw. Kp.$_{11}$ ca. 87°. Mit Anilinacetat tief gelb. Wird durch Ag_2O u. verd. NaOH zu obiger 2-Carbonsäure oxydiert. *Semicarbazon*, aus A. Nadeln, F. 220,5—221,5° (korr.). — *4-Methylfuran-3-carbonsäure.* Darst. wie l. c. mit geringen Änderungen. Partielle Decarboxylierung der Dicarbonsäure durch Erhitzen für sich auf ca. 240° oder mit Chinolin ohne Cu (dauert sehr lange). Isolierung der Monocarbonsäure kann durch Dampfdest. erfolgen. — *Chlorid.* In CCl_4 mit PCl_5 (schließlich gekocht) oder einfacher mit sd. $SOCl_2$. Kp.$_{11}$ 59°. — *4-Methylfuran-3-aldehyd.* Durch Red. des vorigen in Xylol mit Pd-$BaSO_4$ im reinsten H-Strom bei 150—155°; daneben entsteht etwas β-Methylfuran; Reinigung über die Disulfitverb. (Näheres vgl. Original). Kp.$_{11}$ 55°. *Semicarbazon*, $C_7H_9O_2N_3$, aus A., dann A. + W., F. 217—218° (korr.). In CH_3OH mit wss. N_2H_4-Hydrat, dann festem K_2CO_3 u. Ä. das *Hydrazon*, F. 44—45°. — *3,4-Dimethylfuran.* Hydrazon mit CH_3ONa u. etwas CH_3OH allmählich auf 220° erhitzt (Vorlage auf —80° gekühlt), Destillat mit gesätt. wss. $CaCl_2$-Lsg. geschüttelt, obere Schicht über K-Na gekocht. Kp.$_{720}$ ca. 94°, Kp.$_{125}$ 49°, farblos, leicht beweglich. Fichtenspanrk. sofort rot, bald violett, später blau. — *3,4-Dimethylfuran-2-aldehyd* (*3,4-Dimethylfurfurol*). Aus vorigem wie oben. Kp.$_{11}$ ca. 84°. — *3,4-Dimethylfuran-2-carbonsäure*, $C_7H_8O_3$. Aus vorigem mit Ag_2O u. Spur NaOH. Nach Hochvakuumsublimation aus Toluol-Bzn., F. 156—158° (korr.). (Helv. chim. Acta **16**. 28—37. 1/2. 1933. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

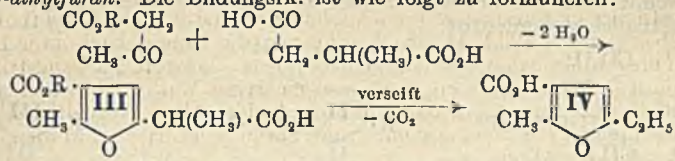


T. Reichstein und **A. Grüssner**, *Die Konstitution der Methyluvinsäure.* Der von Fittig u. Dietzel (1888) durch Erhitzen von brenzweinsaurem Na mit Acetessigester u. Acetanhydrid erhaltenen *Methylmethronsäure* u. ihrem Decarboxylierungsprod., der

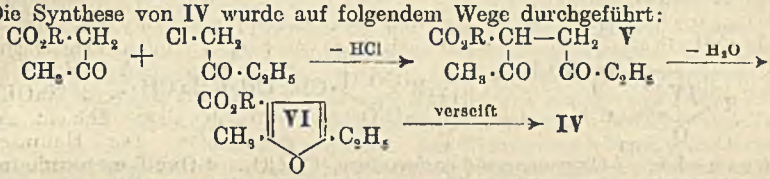




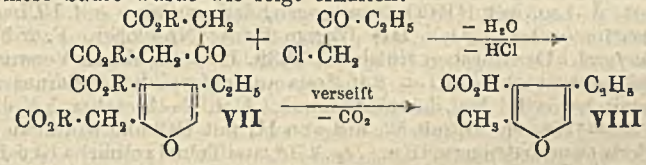
Methyluvinsäure, wurden bisher die Formeln I u. II zugeschrieben. Vff. beweisen durch Synthese, daß der letzteren Säure Formel IV u. somit der ersteren Formel III (R = H) zukommt. Das „Dimethylketopenten" von Fittig ist daher *2-Methyl-5-äthylfuran*. Die Bildungsrk. ist wie folgt zu formulieren:



Die Synthese von IV wurde auf folgendem Wege durchgeführt:



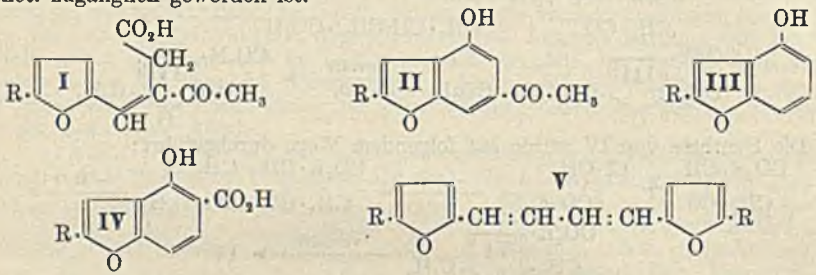
Eine isomere Säure wurde wie folgt erhalten:



Versuche. *α-Acetyl-β-propionylpropionsäureester* (V). Durch Kochen von je 1 Mol. Acetessigester, [Chlormethyl]-äthylketon u. C_2H_5ONa-Lsg. bis zur neutralen Rk. Kp.$_{0,2}$ 83—98° (roh). — *2-Äthyl-5-methylfuran-4-carbonsäure* (*Methyluvinsäure*), $C_8H_{10}O_3$ (IV). V 6 Stdn. mit 10%ig. H_2SO_4 gekocht, ausgeäthert, Auszüge mit verd. Lauge gewaschen, rohen Ester VI (Kp.$_{11}$ 98—104°) durch kurzes Kochen mit methylalkoh. KOH verseift, Säure mit W.-Dampf überdest. Aus Bzn. Krystalle, F. 98,5—99° (korr.). — *Methylmethronsäure* (III, R = H). Aus Brenzweinsäure u. CH_3ONa-Lsg. hergestelltes Na-Salz im Hochvakuum bei 70° getrocknet, mit Acetessigester u. Acetanhydrid 4 Stdn. auf 130—140° erhitzt, im Vakuum bei 100° Flüchtiges entfernt, mit viel verd. HCl versetzt u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit verd. Soda ausgezogen, daraus mit HCl u. Ä. isolierte Estersäure III mit wss. KOH verseift. Sirup krystallisierte beim Aufkochen mit Bzl. Aus W.-A. (4 : 1), F. 200—201° (korr.). — Aus voriger durch Erhitzen auf 240—250° u. Dampfdest. IV. — *4-Äthylfuran-3-carbonsäure-2-essigsäurediäthylester* (VII). Acetondicarbonsäureester u. [Chlormethyl]-äthylketon in absol. Ä. bei —15° mit NH_3 gesätt., bei 0°, dann bei Raumtemp. stehen gelassen, Ä. abdest., dann zurückgegossen u. wieder abdest., dies noch 2-mal wiederholt, Rückstand auf 100°, schließlich 120° erhitzt, mit W. u. Ä. getrennt, mit Lauge gewaschen usw. Kp.$_{0,25}$ 110—116°. — *Freie Säure.* Mit sd. methylalkoh. KOH. Aus W. Körner, F. 192—193° (Zers.). — *2-Methyl-4-äthylfuran-3-carbonsäure*, $C_8H_{10}O_3$ (VIII). Durch Erhitzen der vorigen über den F. u. Dampfdest. Aus Bzn. Krystalle, F. 105—106° (korr.). (Helv. chim. Acta **16**. 6—10. 1/2. 1933.) Lindenbaum.

T. Reichstein und **R. Hirt**, *Synthese von 4-Oxycumaronen und Synthese der Isotubasäure* (*Rotensäure*). Kehrer u. Kleberg (1893) haben Furfurol u. Lävulinsäure zu I (R = H) kondensiert u. dieses zu II (R = H) cyclisiert. Diese Rk. läßt sich auf 5-Alkylfurfurole übertragen, wie Vff. am Beispiel R = i-C_3H_7 zeigen, u. verläuft dann sogar glatter. Zur Entfernung des Acetyls haben Vff. versucht, dasselbe zunächst zu CO_2H abzubauen. Dies gelang zwar durch gelinde Kalischmelze, aber mit so geringen Ausbeuten, daß dieser Weg verlassen wurde. — Bessere Resultate gab die Kondensation von Furfurolen mit Na-Succinat u. Acetanhydrid, welche sofort die Verbb. III, teils frei, teils acetyliert, liefert. Hauptprodd. der Rk. sind allerdings die Verbb. V, gebildet aus 1 Mol. Bernsteinsäure u. 2 Moll. der Furfurole mit nachfolgender Decarboxylierung (vgl. Fichter u. Scheuermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 1626),

aber bei Einhaltung bestimmter Bedingungen können auch die Verbb. III leicht isoliert werden. Letztere verhalten sich wie typ. Phenole u. nehmen auch CO_2 auf unter Bldg. der Säuren IV (o-Stellung wegen $FeCl_3$-Rk.). Besonders interessierten die Verbb. III u. IV mit R = i-C_3H_7, da sie mit dem *Isotubanol* (*Roteol*) u. der *Isotubasäure* (*Rotensäure*), Abbauprodd. des Rotenons (Takei u. Mitarbeiter, C. **1932**. II. 717 u. früher; hier weitere Literatur), ident. sein mußten. Dies hat sich in der Tat als zutreffend erwiesen, womit auch die heterocycl. Hälfte wenigstens der Isoreihe des Rotenons synthet. zugänglich geworden ist.

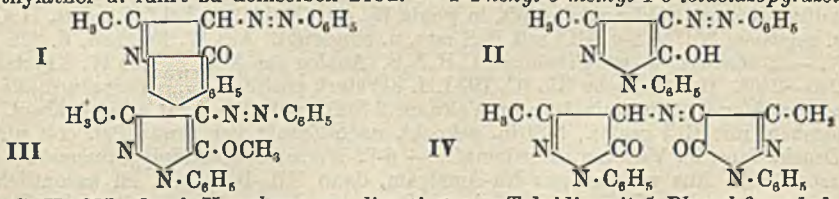


Versuche. *4-Oxycumaron-6-carbonsäure*, $C_9H_6O_4$. 4-Oxy-6-acetocumaron (II, R = H) mit KOH u. etwas W. 15 Min. auf 180—185° erhitzt, in W. gel., angesäuert u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit $KHCO_3$ ausgezogen, daraus Säure mit HCl u. Ä. isoliert. Nach Sublimation unter 0,2 mm aus Dioxan-Toluol Nädelchen, F. 259° (Zers.). — *5-Isopropylfurfurol.* Darst. gegen früher (C. **1932**. II. 3888) durch Verwendung reinen Isobutyrylessigesters verbessert. — *β-[5-Isopropylfurfuryliden]-lävulinsäure*, $C_{13}H_{16}O_4$ (nach I). Gemisch von 1,1 Mol. Lävulinsäure, 1,1 Mol. Na-Acetat u. 1 Mol. des vorigen 4 Stdn. auf 165—175° erhitzt, mit W. aufgekocht, mit HCl angesäuert u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit Soda ausgezogen usw. $Kp._{0,2}$ ca. 170°, aus Toluol gelbliche Krystalle, F. 136°. — *2-Isopropyl-4-oxy-6-acetocumaron*, $C_{13}H_{14}O_3$ (nach II). Vorige im N-Strom unter at-Druck aus Metallbad dest., Destillat in Ä. gel., mit Soda u. Lauge zerlegt. Laugel. Teil zeigte nach nochmaligem Waschen mit Soda $Kp._{0,1}$ ca. 170°, aus Bzn. Nädelchen, F. 145,5°. — *2-Isopropyl-4-oxycumaron-6-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$. Aus vorigem durch Kalischmelze wie oben. Nach Hochvakuumsublimation aus Toluol, Zers. 200—215°. — *4-Oxycumaron*, $C_8H_6O_2$ (III, R = H). 1 Mol. Furfurol u. je 2 Moll. Na-Succinat u. Acetanhydrid $3^1/_2$ Stdn. auf 140° erhitzt, mit W. gekocht, mit HCl angesäuert u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit Soda u. Lauge ausgezogen. Aus der Laugelsg. etwas fertiges III. Aus dem Neutralteil durch Dest. unter 12 mm (Furfurol), dann 0,2 mm bis ca. 100° rohes Acetoxycumaron. Reichlicher Nachlauf war Difurylbutadien (V, R = H). Acetoxycumaron mit sd. methylalkoh. KOH verseift, Prod. wieder mit Soda u. Lauge zerlegt. $Kp._{0,2}$ ca. 75°, aus PAe. wollige Nädelchen, F. 57,5°. — *2-Methyl-4-oxycumaron*, $C_9H_8O_2$ (nach III). Mit 5-Methylfurfurol (Scott u. Johnson, C. **1932**. II. 1175) wie vorst. $Kp._{0,2}$ ca. 90°, aus PAe., F. 64°. — *5,5'-Dimethyldifuryl-(2,2')-butadien*, $C_{14}H_{14}O_2$ (nach V), $Kp._{0,2}$ 130—140°, aus CH_3OH gelbe Krystalle, F. 108° (korr.). — *2-Isopropyl-4-oxycumaron* (*Isotubanol, Roteol*), $C_{11}H_{12}O_2$ (nach III). Mit 5-Isopropylfurfurol. $Kp._{0,2}$ ca. 105°, aus Pentan (bei —20°), F. 37—39°, ident. mit der aus Rotenon nach Takei (C. **1928**. I. 2726) dargestellten Verb. Zur Identifizierung diente die mit Chloressigsäure u. starker KOH bei 100° bereitete *Ätherglykolsäure*, nach Hochvakuumsublimation F. 103° (korr.). — *5,5'-Diisopropyldifuryl-(2,2')-butadien*, $C_{18}H_{22}O_2$ (nach V), aus CH_3OH gelbe Krystalle, F. 78° (korr.). — *2-Methyl-4-oxycumaron-5-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_4$ (nach IV). 0,1 g Na in 1 ccm CH_3OH gel., 0,5 g III (R = CH_3) zugegeben, im CO_2-Strom langsam auf 180° erhitzt, nach 2 Stdn. in W. gel., angesäuert u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit verd. Soda ausgezogen usw., Säure unter 0,2 mm sublimiert. Aus Dioxan-Toluol, Zers. 190—210°. Mit $FeCl_3$ tief blau. — *2-Isopropyl-4-oxycumaron-5-carbonsäure* (*Isotubasäure, Rotensäure*), $C_{12}H_{12}O_4$ (nach IV). Analog aus III (R = i-C_3H_7). Nach Sublimation unter 0,2 mm aus Toluol Nadeln, F. ca. 183° (Zers.). *Acetylderiv.*, F. 154° (vgl. Takei, l. c.). (Helv. chim. Acta **16**. 121—29. 1/2. 1933. Zürich, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Henri de Diesbach und **Hans Lempen**, *Untersuchung über die Benzoylderivate des Indigos.* Veranlaßt durch die Mitt. von Hope u. Richter (C. **1933**. I. 610), berichten Vff. über die vorläufigen Resultate ihrer Unterss. Über die Verbb., welche durch

Einw. von $C_6H_5 \cdot COCl$ auf Indigo unter verschiedenen Bedingungen entstehen, vgl. Posner u. Mitarbeiter (C. **1929**. II. 2459 u. früher). Die Formel, welche Hope u. Richter für das *Cibagelb 3 G* vorschlagen, ist zweifellos richtiger als die Posnersche Formel, aber keineswegs bewiesen. Vff. glauben nicht, daß die Prodd., welche obige Autoren aus Cibagelb u. 10%ig. NaOH im Rohr bei 220° erhalten haben, einheitlich gewesen sind, denn der Farbstoff ist, wie im folgenden gezeigt wird, sehr resistent gegen Alkali. — Je 5 g Cibagelb wurden in 50 g geschm. NaOH bei ca. 250° eingetragen u. kurz auf 300—310° erhitzt; weitere Verarbeitung vgl. Original. 20 g Cibagelb lieferten: 5—6 g Benzoe- u. Phthalsäure (letztere 1 g); 6—7 g Hauptprod.; 2—3 g einer Base, welche ein wl. Hydrochlorid bildet; 2—3 g in Säuren u. Alkalien l. Basen. — 1. Ursprünglich entsteht nur Phthalsäure, welche aber unter den Versuchsbedingungen schnell zu Benzoesäure zers. wird. — 2. Das Hauptprod. bildet aus Nitrobenzol hellgelbe Kryställchen von der Zus. $C_{15}H_{10}O_2N_2$, F. >350°, unl. oder wl., unl. in HCl u. NH_4OH, wl. in wss. NaOH, aber ll. auf Zusatz von 1 Vol. A. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Verb. $C_{15}H_8N_2Cl_2$. Voriges in Nitrobenzol mit PCl_5 bis zum Kochen erhitzen, dabei gebildetes $POCl_3$ abdest., schließlich Ä. zugeben. Aus trockenem Bzl. + Ä. gelbliche Kryställchen, F. 210°. Wenn das Bzl. nicht trocken ist, entsteht ein hochschm., wl., Cl-freies Prod. — Verb. $C_{13}H_8O_6N_4$. Aus vorvorigem durch Kochen mit HNO_3 (D. 1,4); Krystalle mit NH_4OH in das unl. rote NH_4-Salz, dieses mit verd. NaOH in das Na-Salz überführen, aus viel h. W. + NaOH umfällen. Aus Nitrobenzol lebhaft gelbe Krystalle, F. >320°, meist unl. — 3. Die ein wl. Hydrochlorid bildende Base wird über das Hydrochlorid gereinigt u. mit NH_4OH abgeschieden. Zus. $C_{14}H_{10}N_2$, grauweiß, F. 323—325°. Reagiert nicht mit HNO_2, gibt ein Pikrat u. ein gelbes, unl. Chromat, enthält also einen tertiären N. — Verb. $C_{14}H_8O_5N_4$. Durch kurzes Kochen der Base mit HNO_3 (D. 1,4). Hellgelb, F. >350°, nicht mehr l. in Säuren, l. in NaOH (gelb). — *Säure* $C_{12}H_8O_5N_2$. Aus der Base in sd. Eg. mit CrO_3; Prod. aus NH_4OH + Säure umfällen. F. 305°, l. in Dicarbonat. Anscheinend ist ein Benzolkern zerstört worden; die Rk. erinnert an die Oxydation des Phenazons. — Die Base ist ganz verschieden von dem gleich zusammengesetzten Dindol von Ruggli (Ber. dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 883). — 4. Von den in Säuren u. Alkalien l. Basen enthält die eine einen tertiären N (unl. Chromat) u. löst sich in konz. Laugen; die andere löst sich in verd. Laugen; keine ist diazotierbar. — *Höchster Gelb R* lieferte durch Alkalischmelze Benzoe- u. etwas Phthalsäure, ferner 2 Basen; die eine von Zus. $C_{15}H_{10}O_3N$, F. 248°, ll. in Säuren u. konz. Laugen, unl. Chromat; die andere bildet wl. Hydrochlorid, kein Chromat. *Höchster Gelb U* lieferte durch Alkalischmelze ähnliche Prodd. wie Cibagelb. (Helv. chim. Acta **16**. 148—54. 1/2. 1933. Freiburg [Schweiz], Univ.) Lindenbaum.

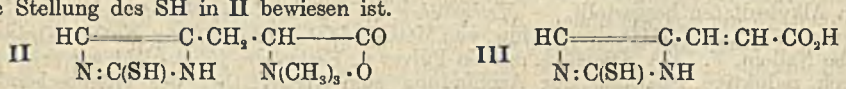
G. B. Crippa und **M. Long**, *Untersuchungen über Oxyarylazoderivate in der Pyrazolreihe.* Nachdem Vff. früher (vgl. C. **1931**. I. 3348) festgestellt hatten, daß *1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazopyrazolon-(5)* (I) mit den Ammoniumsulfaten des Cu, Ni u. Co in seiner tautomeren Form (II) in Rk. tritt, werden jetzt die Äther dieser Form durch Einw. von Alkylsulfaten hergestellt. — *Methyläther des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-oxypyrazols*, $C_{17}H_{16}ON_4$ (III). durch Einw. von Methylsulfat auf I in 30%ig. NaOH. Orangegelbe Nadeln, F. 142°. Die Red. mit Zn-Pulver u. Essigsäure führt nicht wie erwartet durch reduktive Spaltung der Azobindung zum Methyläther des entsprechenden 4-Aminopyrazolderiv., sondern zu *Rubazonsäure* (IV), F. 181°. — *Äthyläther des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-oxypyrazols*, $C_{18}H_{18}ON_4$, durch Einw. von Äthylsulfat auf I in sd. 30%ig. NaOH. Kanariengelbe Nadeln, F. 80°. Die Red. verläuft analog wie beim Methyläther u. führt zu demselben Prod. — *1-Phenyl-3-methyl-4-o-toluolazopyrazolon-*



(5), $C_{17}H_{16}ON_4$, durch Kupplung von *diazotiertem o-Toluidin* mit *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)*. Gelbe Nadeln, F. 187°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-m-toluolazopyrazolon-(5)*, $C_{17}H_{16}ON_4$, durch Kuppeln von *diazotiertem m-Toluidin* mit *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)*. Hellrotes Pulver, F. 116°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-toluolazopyrazolon-(5)*, $C_{17}H_{16}ON_4$, orangerote Nadeln, F. 137°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-[2',4'-dimethylbenzol-*

azo]-pyrazolon-(5), $C_{18}H_{18}ON_4$, gelbe Nadeln, F. 159°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-[2',5'-dimethylbenzolazo]-pyrazolon-(5)*, $C_{18}H_{18}ON_4$, dunkelrote Nadeln, F. 131°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-chlorbenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{16}H_{13}ON_4Cl$, orangegelbe Nadeln, F. 140°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-brombenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{16}H_{13}ON_4Br$, hellorangegelbe Nadeln, F. 151°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-brombenzolazo-5-methoxypyrazol*, $C_{17}H_{15}ON_4Br$, gelbe Nadeln, F. 119°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-o-methoxybenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{17}H_{16}O_2N_4$, gelbe Nadeln, F. 109°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{17}H_{16}O_2N_4$, dunkelgelbe Nadeln, F. 135°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-o-äthoxybenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{18}H_{18}O_2N_4$, braune Tafeln, F. 89°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-äthoxybenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{18}H_{18}O_2N_4$, hellgelbe Tafeln, F. 136°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-acetylaminobenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{18}H_{17}O_2N_5$, gelbe Nadeln, F. 139°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-benzoylaminobenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{23}H_{19}O_2N_5$, gelbe Nadeln, F. 149°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-acetylbenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, hellorangegelbe Tafeln, F. 136°. — *Oxim*, $C_{18}H_{17}O_2N_5$, rote Nadeln, F. 187°. *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{22}ON_6$, dunkelrote Nadeln, F. 148°. — *Semicarbazon*, $C_{19}H_{19}O_2N_7$, hellrote Krystalle, F. 260°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-o-nitrobenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{16}H_{13}O_3N_5$, rote Nadeln, F. 209°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-m-nitrobenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{16}H_{13}O_3N_5$, dunkelorangefarbige Nadeln, F. 183°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzolazopyrazolon-(5)*, $C_{16}H_{13}O_3N_5$, rote Nadeln, F. 196°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-α-naphthalinazopyrazolon-(5)*, $C_{20}H_{16}ON_4$, rotbraune Nadeln, F. 200°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-α-naphthalinazo-5-äthoxypyrazol*, $C_{22}H_{20}ON_4$, strohfarbige Nadeln, F. 98°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-β-naphthalinazopyrazolon-(5)*, $C_{20}H_{16}ON_4$, dunkelgelbe Nadeln, F. 184°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-β-nitro-α-naphthalinazopyrazolon-(5)*, $C_{20}H_{15}O_3N_5$, orangefarbene Nadeln, F. 139°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-[4'-nitro-α-naphthalinazo]-pyrazolon-(5)*, $C_{20}H_{15}O_3N_5$, hellbraune Tafeln, F. 125°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-acenaphthen-(5')-azopyrazolon-(5)*, $C_{22}H_{18}ON_4$, braune Nadeln, F. 146°. — *4,4'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol-(4)-azo]-diphenyl*, $C_{32}H_{26}O_2N_8$, hellrote Nadeln, F. 275°. — *4,4'-Bis-[1-phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol-(4)-azo]-diphenyl*, $C_{34}H_{30}O_2N_8$, amarantrote Nadeln, F. 204°. (Gazz. chim. ital. **62**. 944—53. Sept. 1932. Pavia, Univ.) FIEDLER.

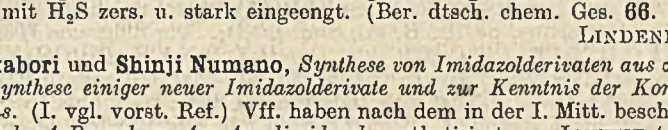
Shiro Akabori, *Synthese von Imidazolderivaten aus α-Aminosäuren. I. Eine neue Synthese des Desaminohistidins und ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Ergothioneins.* Kurzes Ref. nach Proc. Imp. Acad. Tokyo vgl. C. **1930**. II. 2386. Nachzutragen ist: Zuerst hat Vf. vom Glykokoll u. Alanin aus nach dem l. c. beschriebenen Verf. *2-Mercaptoimidazol* u. *2-Mercapto-4-methylimidazol* synthetisiert, wobei wieder die intermediär gebildeten Aminoaldehyde nicht isoliert wurden. — *Desaminohistidin* (*β-Imidazolylpropionsäure*) wurde in *Histamin* übergeführt. — *β-[2-Mercaptoimidazolyl]-propionsäure* (I) steht zum *Ergothionein*, welchem BARGER u. EWINS (J. chem. Soc. London **99** [1911]. 2336) Formel II zugeschrieben haben, in enger struktureller Beziehung. Vf. hat II nach genannten Autoren zur Säure III abgebaut u. diese reduziert. Die so erhaltene Säure war ident. mit der aus Glutaminsäure erhaltenen Säure I, womit die Stellung des SH in II bewiesen ist.



Versuche. *2-Mercaptoimidazol*, $C_3H_4N_2S + H_2O$. Glykokoll mit 50%ig. absol. alkoh. HCl 1 Stde. gekocht, nach Zusatz von Bzl. eingeengt, Eis zugegeben, bei unter —10° 2,3%ig. Na-Amalgam eingetragen, dabei mit 5-n. HCl sauer gehalten. Lsg. im Vakuum stark eingeengt, nach Zusatz von NH_4-Rhodanid auf W.-Bad verdampft, in A. aufgenommen, wieder verdampft, in wenig W. gel. (Kohle), in bei 50° gesätt. $HgCl_2$-Lsg. gegossen, Nd. in 2-n. HCl mit H_2S zers. u. eingeengt. Aus W. Prismen, F. 225 bis 227°. — *2-Mercapto-4-methylimidazol*, $C_4H_6N_2S$. Analog aus Alanin. Aus W. Krystalle, F. 245—246°. HUNTERsche Rk. (C. **1931**. I. 81) stark positiv. — *Glutaminsäurediäthylesterhydrochlorid.* Glutaminsäure im Vakuum 2 Stdn. auf 190—195° erhitzt, absol. A. zugegeben, mit HCl gesätt., 3 Stdn. gekocht, nach Zusatz von etwas Bzl. erst unter at-Druck, dann im Vakuum eingedampft. — *β-[2-Mercaptoimidazolyl]-propionsäure* (I) (kurzes Ref.). Aus vorigem mit Na-Amalgam, dann NH_4-Rhodanid im wesentlichen wie oben, aber ohne $HgCl_2$, schließlich erhaltene wss. Lsg. entfärbt, mit vorhandenen Krystallen geimpft u. im Eisschrank stehen gelassen. HUNTERsche Rk. stark positiv. — *Desaminohistidin* (*β-Imidazolylpropionsäure*), $C_6H_8O_2N_2$. 1. I mit wss. $FeCl_3$-Lsg. ½ Stde. erhitzt, verd. H_2SO_4 bis zur Konz. von 5% u. Phosphorwolframsäurelsg. zugegeben, Nd. aus 5%ig. H_2SO_4 umkrystallisiert (Nadeln), mit wss. Barytlsg. erhitzt,

aus Filtrat Ba mit CO_2, schließlich H_2SO_4 entfernt. 2. In wss. Suspension von I unter Kühlung 3%ig. H_2O_2 getropft, im Vakuum eingeengt, mit $BaCO_3$ gekocht, aus Filtrat Ba mit H_2SO_4 entfernt usw. Aus wasserhaltigem Butylalkohol, F. 206—208°. *Chloroplatinat*, aus W. rotbraune Täfelchen, F. 208—209°. — *Äthylester*. Mit gesätt. alkoh. HCl gekocht, verdampft, in Eiswasser gel., Ä. u. im Kältegemisch 50%ig. K_2CO_3-Lsg. zugefügt, aus der getrockneten Ä.-Lsg. das *Oxalat* gefällt, aus CH_3OH Schuppen, F. 159 bis 160°. Freier Ester, Kp.$_{0,05-0,07}$ 143—152°. — *Hydrazid*. Vorigen mit 50%ig. N_2H_4-Hydrat 12 Stdn. gekocht, im H_2SO_4-Vakuum verdampft. Aus absol. A., F. 142—143°. — *Histamin*. In Gemisch des vorigen mit Butylnitrit in absol. A. unter Eiskühlung u. Rühren 70%ig. absol. alkoh. HCl getropft, 8 Stdn. gekocht, entfärbt u. verdampft. *Dihydrochlorid*, hygroskop. Krystalle, Zers. 241—246°. *Dipikrat*, $C_5H_9N_3$, 2 $C_6H_3O_7N_3$, aus W., F. 236—238° (Zers.). — *β-[2-Mercaptoimidazolyl]-acrylsäure* (III). II mit 50%ig. KOH 12 Min. gekocht, verd. u. mit HCl gefällt. Aus viel Eg. hellgelbe Nädelchen, Zers. 280—285°. — Red. von III zu I in W. mit Na-Amalgam bei 50—60°, dabei mit Essigsäure neutral gehalten, schließlich mit Essigsäure angesäuert, Filtrat mit $HgCl_2$ versetzt, Nd. mit H_2S zers. u. stark eingeengt. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 151—58. 1/2. 1933.) Lindenbaum.

Shiro Akabori und **Shinji Numano**, *Synthese von Imidazolderivaten aus α-Aminosäuren. II. Synthese einiger neuer Imidazolderivate und zur Kenntnis der Konstitution des Pilocarpins.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben nach dem in der I. Mitt. beschriebenen Verf. *4-Isobutyl-*, *4-Benzyl-* u. *4-n-Amylimidazol* synthetisiert. — Jowett (J. chem. Soc. London **83** [1904]. 438) will *3-Methyl-4-n-amylimidazol* (III) als Abbauprod. des Isopilocarpins erhalten haben. Vff. haben diese Verb. wie folgt synthetisiert:



Da die Eigg. des synthet. III u. seiner Salze mit den Angaben von Jowett nicht ganz übereinstimmten, haben Vff. Pilocarpin nach Jowett zers. u. die mit III gleich sd. Fraktion zum Vergleich herangezogen. Auch jetzt war die Übereinstimmung ungenügend. Die Analysen des Pikrats u. Chloroplatinats aus dem Abbauprod. entsprachen eher einem Methylpentenylimidazol ($C_9H_{14}N_2$) als III. Vielleicht war aber das Abbauprod. nicht ganz rein.

Versuche. *2-Mercapto-4-isobutylimidazol*, $C_7H_{12}N_2S$. Leucin in absol. A. mit HCl gesätt. u. gekocht, dann weiter wie im vorst. Ref. für 2-Mercaptoimidazol beschrieben, jedoch ohne $HgCl_2$. Aus W. u. Toluol Krystalle, F. 183—184°. — *4-Isobutylimidazol*, $C_7H_{12}N_2$. Voriges in wss. A. gel., 3%ig. H_2O_2 eingetropft, im Vakuum eingeengt, nach Zusatz von 50%ig. KOH ausgeäthert. Kp.$_6$ 143—144,5°, aus PAe. seidige Täfelchen, F. 72—73°. — *2-Mercapto-4-benzylimidazol*, $C_{10}H_{10}N_2S$. Vom Phenylalaninäthylester aus wie üblich. Aus A. Krystalle, F. 221—222°. — *4-Benzylimidazol*, $C_{10}H_{10}N_2$. Aus vorigem mit H_2O_2 wie oben, schließlich bei 50—60°. Kp.$_{0,12-0,15}$ 145 bis 148°, aus 50%ig. CH_3OH Täfelchen, F. 84—85°. — *α-Aminoönanthsäure*. Durch Erhitzen von α-Bromönanthsäure mit gesätt. wss. NH_4OH. Aus Eg. Krystalle, F. 291 bis 292°. — *Äthylester*, $C_9H_{19}O_2N$. Säure mit 5%ig. alkoh. HCl 4 Stdn. gekocht, nach Zusatz von Bzl. dest., im Vakuum verdampft, in W. gel., K_2CO_3-Lsg. zugegeben u. ausgeäthert. Kp.$_5$ 82—85°. — *2-Mercapto-4-n-amylimidazol*, $C_8H_{14}N_2S$. Aus vorigem wie üblich. Aus Bzl., dann verd. A. Nadeln, F. 114—115,5°. — *4-n-Amylimidazol*, $C_8H_{14}N_2$. Aus vorigem mit H_2O_2. Kp.$_{16}$ 188—188,5°, F. 44—46°. — *α-[Methylamino]-önanthsäure*, $C_8H_{17}O_2N$ (I). α-Bromsäure mit 33%ig. wss. Methylaminlsg. unter Druck 2 Stdn. auf 100—120° erhitzt, verd. (Kohle) u. eingeengt. Aus Eg. seidige Täfelchen, F. 260—262°. Wie oben der *Äthylester*, $C_{10}H_{21}O_2N$, Kp.$_5$ 80—82°. — *2-Mercapto-3-methyl-4-n-amylimidazol*, $C_9H_{16}N_2S$ (II). Aus vorigem Ester. Aus verd. A., dann Bzl. Nadeln, F. 143 bis 144°. — *3-Methyl-4-n-amylimidazol*, $C_9H_{16}N_2$ (III). Aus II mit H_2O_2. Kp.$_{13}$ 152 bis 152,5°, D.$^{25}_4$ 0,9411, n_D^{25} = 1,482 89. *Pikrat*, $C_{15}H_{19}O_7N_5$, aus Bzl. gelbe Blättchen, F. 130—130,5°. *Chloroplatinat*, $(C_9H_{17}N_2)_2PtCl_6$, aus HCl-haltigem A., F. 212—213° (Zers.). — Pilocarpinhydrochlorid mit Natronkalk u. $Ca(OH)_2$ in eiserner Röhre im H-Strom auf Dunkelrotglut erhitzt, Destillat in n. HCl absorbiert, öliges Prod. mit Ä. entfernt, mit Kohle gekocht, mit KOH alkalisiert, ausgeäthert u. fraktioniert. Analysiert wurde Fraktion von Kp.$_{12}$ 152—157°, D.$^{25}_4$ 0,9885, n_D^{25} = 1,520 24. *Pikrat*, aus

A., Bzl., CH_3OH + W. gelbe Nadeln, F. 125—128°. *Chloroplatinat*, aus HCl-haltigem A., F. 196—197° (Zers.). Die Analysen stimmten nur annähernd auf $C_9H_{10}N_2$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 159—65. 1/2. 1933. Sendai [Japan], Univ.) Lindenbaum.

B. D. Shaw und **E. A. Wagstaff**, *Die Reaktion zwischen 2-Picolin und aromatischen Aldehyden.* Stilbazole (I) wurden bisher aus 2-Picolin u. aromat. Aldehyden mit $ZnCl_2$ bei 180—230° dargestellt. Es hat sich nun gezeigt, daß das von Bennett u. Pratt (C. **1929**. II. 2323) verwendete Acetanhydrid allgemein anwendbar ist u. bei der Darst. von Verbb. I reinere Prodd. liefert als $ZnCl_2$. Arylidendiacetate konnten nicht nachgewiesen werden; p-Nitrobenzaldiacetat reagiert im Gegensatz zu p-Nitrobenzaldehyd sehr langsam. Bei der Bldg. der Verbb. I nimmt die Rk.-Fähigkeit der Aldehyde in der Reihe p-CH_3, H, o-NO_2, m-NO_2, p-NO_2, $(NO_2)_2^{2,4}$ zu; diese Reihenfolge weicht von der von Hinkel, Ayling u. Morgan (C. **1931**. II. 2465) aus theoret. Gründen angenommenen ab; dies gilt besonders für die Rk.-Fähigkeit von $C_6H_5 \cdot CHO$ u. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. — Als Zwischenprodd. bei der Bldg. von I sind Verbb. II (im Original als *Alkine* bezeichnet) anzusehen; man erhält diese als Hauptprod. in Ggw. von W. bei 130—150° (Bach, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 2223). Bei dieser Rk. ist die Reihenfolge der Substituenten p-CH_3, H, m-, o- u. p-NO_2. Die Bldg. von II ist umkehrbar;

I $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4R$ II $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4R$

die Verbb. zerfallen beim Erhitzen mit W. auf 140—200° teilweise in 2-Picolin u. Aldehyde; bei 200° geht die m-Nitroverb. teilweise in I über; die Verbb. I werden durch W. bei 140—230° nicht verändert. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid gehen die Verbb. II sehr rasch u. mit in der Reihe H, o-, p- u. m-NO_2 zunehmender Geschwindigkeit in I über. Die Geschwindigkeit der Gesamtrk. wird durch die der Bldg. von II bestimmt. — Räth (C. **1925**. I. 1605) hat cis-Formen von Verbb. I isoliert, Vff. erhielten bei allen Verss. nur die n. (trans-?) Formen. — *2-Stilbazol*, aus Benzaldehyd, 2-Picolin u. Acetanhydrid bei 135°. *2'-Nitro-2-stilbazol*, aus o-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln, F. 101°, $D.^{20}_4$ 1,307. $C_{13}H_{10}O_2N_2$ + HNO_3, Nadeln, F. 148°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 220°. *3'-Nitro-2-stilbazol*, aus m-Nitrobenzaldehyd, F. 129°. *4'-Nitro-2-stilbazol*, aus p-Nitrobenzaldehyd, gelbe Prismen aus Lg., F. 136°, $D.^{20}_4$ 1,319. Sulfat, F. 274°, Nitrat, F. 155° (Zers.). *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 272°. *2',4'-Dinitro-2-stilbazol*, aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd. *4'-Methyl-2-stilbazol*, aus p-Toluylaldehyd, 2-Picolin u. Acetanhydrid bei 200°. — Verbb. II aus den Aldehyden, 2-Picolin u. W. bei 140°. *2-Stilbazolalkin*, F. 112°. *2'-Nitro-2-stilbazolalkin*, F. 139°. *4'-Methyl-2-stilbazolalkin*, $C_{14}H_{15}ON$, Prismen aus PAe., F. 96°. *3'-Nitro-2-stilbazolalkin*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, F. 98° (aus A.). (J. chem. Soc. London **1933**. 77—79. Jan. Nottingham, Univ. College.) Og.

B. D. Shaw und **E. A. Wagstaff**, *Die Nitrierung von β-Phenyläthylpyridinen und verwandten Verbindungen.* I. *2-β-Phenäthylpyridin* (I), *2-Stilbazol* u. *2-Phenylacetylenylpyridin* (III) liefern bei der Nitrierung in H_2SO_4-Lsg. o-, m- u. p-Nitroderivv. in den Verhältnissen 16,0 : 3,4 : 64,5, 40,1 : 0 : 49,0 u. 28,7 : 0,6 : 62,7. 2-Phenyl- u. 2-Benzylpyridin liefern 34,9 u. 10,4% m-Nitroderiv.; dies entspricht der Regel, daß Einschiebung von CH_2 zwischen m-orientierende Radikale u. Bzl.-Kerne die m-Substitution zurückdrängt. — Bei der Nitrierung von II wechselt das Verhältnis o : p mit der Zus. des Rk.-Mediums; es wird bei der Nitrierung ohne H_2SO_4 durch Erhöhung der HNO_3-Konz. erniedrigt, durch Zusatz von l. Nitraten oder Eg. erhöht; in H_2SO_4-Lsg. entspricht es dem in 87—92%ig. HNO_3 erhaltenen. — Das o,p-Verhältnis von II ist höher als das für I u. III; dies entspricht der verschiedenen Elektronenanziehung der

I $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ II $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ III $C_5H_4N \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$

Seitenketten, die sich auch in der nur bei I u. III vorkommenden m-Substitution u. der ziemlich langsamen Nitrierung von III äußert. — Die m-Substitution bei III ist bedeutend schwächer als bei $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$. — II gibt beim Erhitzen mit 70%ig. HNO_3 ein Gemisch von Säuren, aus dem p-Nitrobenzoesäure isoliert werden konnte; die Nitrierung erfolgt also vor der Oxydation. 2'- u. 4'-Nitrostilbazol geben bei weiterer Nitrierung das 2',4'-Dinitroderiv.; 3'-Nitrostilbazol gibt neben viel Oxydationsprodd. ca. 15% 3',4'-Dinitrostilbazol.

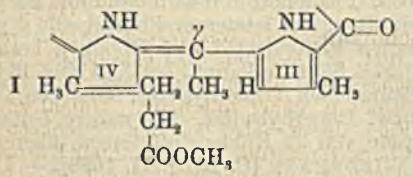
Versuche. *2-β-Phenäthylpyridin* (I), durch Kochen von II mit J u. rotem P in Eg. F. —3°. $C_{13}H_{13}N$ + HNO_3, Prismen aus A., F. 91°. Perchlorat, Tafeln, F. 98°. *Jodmethylat*, gelbe Nadeln, F. 98°. Nitrierung gibt *2-β-o-Nitrophenyläthylpyridin* (F. 36°; *Pikrat*, F. 156°, *Jodmethylat*, gelbe Nadeln aus A., F. 184°), *2-β-p-Nitrophenyläthylpyridin* (Prismen aus A., F. 96°, *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 171°, Perchlorat, Nadeln, F. 150°; Nitrat, F. 138° [Zers.]) u. geringe Mengen *2-β-m-Nitrophenyläthylpyridin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$ (auch aus der m-Aminoverb. nach Sandmeyer u. aus der 3-Nitro-

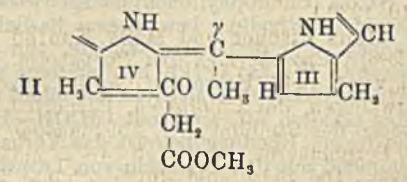
4-aminoverb. durch Diazotieren u. Verkochen), Krystalle aus Bzn., F. 76°. — *2-β-o-Aminophenyläthylpyridin*, $C_{13}H_{14}N_2$, aus 2'-Nitro-2-stilbazol mit HJ u. P bei 160°. Nadeln aus PAe., F. 61°; HBr-Salz, Nadeln, F. 295°. Analog *2-β-m-Aminophenyläthylpyridin*, Nadeln, F. 72° u. *2-β-p-Aminophenyläthylpyridin* (auch aus 4'-Amino-2-stilbazol), Prismen, F. 57°, Nitrat, F. 224°. — *2-[β-(3-Nitro-4-aminophenyl)-äthyl]-pyridin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, aus 2-p-Aminophenyläthylpyridin durch Erhitzen mit $(CH_3CO)_2O$, Nitrieren u. Verseifen mit konz. HCl. Gelbe Nadeln aus A., F. 150°. — *2-Stilbazol* (II). Das Nitrat $C_{13}H_{11}N + HNO_3 + 2\,H_2O$, Nadeln aus verd. HNO_3, F. 89°, gibt im Vakuum bei 60° $C_{13}H_{11}N + HNO_3$, F. 123° (Zers.). *Pikrat*, F. 212°. *Dimethylsulfatverb.*, F. 160°. — II gibt bei der Nitrierung *2'-Nitro-2-stilbazol* u. *4'-Nitro-2-stilbazol* (s. vorst. Ref.). Die beiden Isomeren bilden ein bei 81,5° schm. Eutekticum. — *2',4'-Dinitro-2-stilbazol*, aus 2'- u. 4'-Nitro-2-stilbazol u. HNO_3 (D. 1,515) bei —12°. F. 166° (aus A.). 3'-Nitro-2-stilbazol liefert mit derselben HNO_3 *3',4'-Dinitro-2-stilbazol*, $C_{13}H_9O_4N_3$ (gelbe Nadeln aus A., F. 166°) u. m-Nitrobenzaldehyd. — Nitrierung von *2-Phenylacetylenylpyridin* (III) durch Eintragen des Nitrats $C_{13}H_9N + HNO_3$ (Prismen aus Chlf., F. 85° [Zers.]) in k. konz. H_2SO_4; man erhält *2-o-Nitrophenylacetylenylpyridin*, $C_{13}H_8O_2N_2$ (Nadeln aus PAe., F. 55°, wird am Licht braun), *2-p-Nitrophenylacetylenylpyridin* (Nadeln aus A., F. 157°; *Pikrat*, F. 206° [Zers.]) u. wenig *2-m-Nitrophenylacetylenylpyridin*, gelbe Krystalle, F. 53°, das auch aus 3'-Nitro-2-stilbazoldibromid u. alkoh. KOH erhalten wurde. (J. chem. Soc. London **1933**. 79—83. Jan. Nottingham, Univ. College.) OSTERTAG.

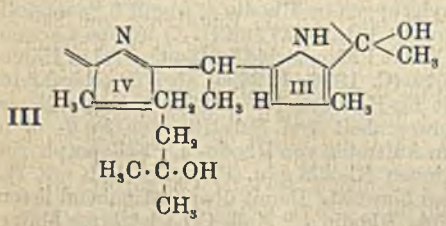
Shiro Akabori, *1,3-Dimethylbarbitursäure als Aldehydreagens.* Schon im wesentlichen nach Proc. Imp. Acad. Tokyo referiert (C. **1927**. II. 1962). Vf. beschreibt noch folgende Kondensationsprodd.: *Anisylidendimethylbarbitursäure*, $C_{14}H_{14}O_4N_2$, aus A. hellgelbe Blätter, F. 148,5—149°. *p-Methylbenzyliden-*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 142—142,5°. *o-Vanillyliden-*, $C_{14}H_{14}O_5N_2$, gelbe Nadeln, roh F. 180 bis 181°. *Piperonyliden-*, $C_{14}H_{12}O_5N_2$, aus Butylalkohol gelbe Nadeln, F. 201,5—202°. *Salicyliden-*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, gelbe Nadeln, roh F. 177—178° (Aufschäumen). *m-* u. *p-Oxybenzyliden-*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, aus Butylalkohol gelbe Krystalle, F. 233—234°; aus Eg. gelbe Nädelchen, F. 297—298°. *o-* u. *p-Nitrobenzyliden-*, $C_{13}H_{11}O_5N_3$, aus Butylalkohol weiße Nadeln, F. 156,5—157°; aus Xylol gelbe Prismen, F. 196—196,5°. [*5-(Äthoxymethyl)-furfuryliden*]-, $C_{14}H_{16}O_5N_2$, aus A. orangegelbe Nadeln, F. 112,5—113°. [*Furylacryliden*]-, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CH : C_6H_6O_3N_2$, aus Butylalkohol ziegelrote Prismen, F. 223 bis 224°. — Durch wiederholtes Umkrystallisieren der Salicylidenverb. aus Butylalkohol resultierten farblose Krystalle von F. 236—237° u. der Zus. $C_{19}H_{18}O_6N_4$, vermutlich *Salicylidenbisdimethylbarbitursäureanhydrid.* Ebenso aus der o-Vanillylidenverb.: *o-Vanillylidenbisdimethylbarbitursäureanhydrid*, $C_{20}H_{20}O_7N_4$, weiße Krystalle, F. 237—238°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 139—43. 1/2. 1933. Sendai [Japan], Univ.) LINDENBAUM.

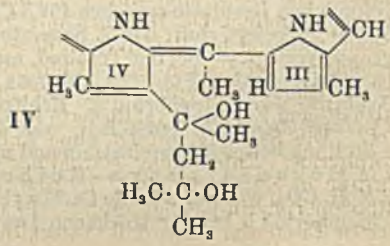
Hans Fischer, Franz Broich, Stefan Breitner und **Ludwig Nüssler**, *Über Chlorophyll b.* I. Mitt. 25. Mitt. *zur Kenntnis der Chlorophylle.* (24. vgl. C. **1933**. I. 1453.) Vff. bringen zunächst eine Verbesserung der Gewinnung u. Trennung der Chlorophyllkomponenten a u. b, die in konstantem Verhältnis 3 : 1 stehen, wie WILLSTÄTTER u. STOLL (Chlorophyllbuch) nachgewiesen haben. Phäophorbid b wird dann mit Barytwasser zu Rhodin g bzw. dessen Ba-Salz verseift u. aus letzterem Phytorhodin g gewonnen. Für die weitere Unters. von b werden Phäophorbid b u. Rhodin g herangezogen. WILLSTÄTTER hat letzteres als starke Säure erkannt, befähigt zur Bldg. tertiärer Salze. Mit Methylsulfat bildet die Säure einen Trimethylester. Gleichen Ester erhalten Vff. auch mit CH_3OH—HCl bzw. Dimethylsulfat. Die nähere Unters. von freiem Rhodin g beweist das Vorhandensein von 34 Kohlenstoffatomen, übereinstimmend mit den Befunden von TREIBS u. WIEDEMANN (C. **1929**. II. 1686). — Die gefundenen Resultate sprechen für 3 Carboxylgruppen im Rhodin g, womit 6 Sauerstoffatome festgelegt sind; das 7. Sauerstoffatom hat WILLSTÄTTER (l. c.) in eine Lactamgruppe verlegt. — Bei der Totalred. mit HJ liefert Phäophorbid b Hämopyrrol u. Hämopyrrolcarbonsäure FISCHER, MERKA, PLÖTZ (C. **1930**. I. 2896) aber in schlechterer Ausbeute wie Phäophorbid a. Erhitzen mit Eg-HBr auf 180° läßt in geringer Menge *Desoxophyllerythrin* entstehen, was die Anwesenheit von Substituenten in 6- u. in γ-Stellung beweist, übereinstimmend mit dem Auftreten von Rhodo- u. Phylloporphyrin. Im Gegensatz zur a-Reihe entbinden Rhodin g u. Phäophorbid b mit HJ 2 Moll. CO_2, was auf 2 labile Carboxylgruppen hinweist. Damit übereinstimmend liefert Phäophorbid b bei der trockenen Dest. 1 Mol., Rhodin g 2 Moll. CO_2; letzteres hinter-

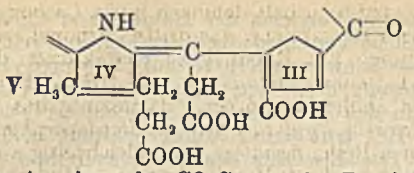
läßt als Rückstand *Pyrroporphyrin*. Phäophorbid b enthält demnach nur 2 Carboxyle vorgebildet, u. vermutlich ein sauerstoffhaltiges Ringsystem; das dritte Carboxyl, von Rhodin g, entsteht sekundär bei der Verseifung. Für Rhodin g ist charakterist. die leichte Abspaltbarkeit der an der γ-Stellung haftenden Seitenkette. $CH_3OH \cdot KOH$ im Luftstrom ergibt einen dem Verdoporphyrin ähnlichen Körper. Hydrazinhydrat u. Na-Äthylat, ebenso die Bernsteinsäureschmelze läßt *Phyllo-*, *Pyrro-* u. *Rhodoporphyrin* entstehen, womit wiederum die Beziehung zur a-Reihe bestätigt wird, gleichzeitig aber auch das Vorhandensein einer Kohlenstoffkette an der γ-Methingruppe. — Hydrazinhydrat allein bewirkt Abbau bzw. Umbau des Rhodin g, aber keine Kondensation, in Dimethylanilin, ebenso mit GRIGNARD-Verb. entstehen Chlorine. Abbau von Rhodin g u. seines Esters mit HCOOH läßt neben viel Rhodo- u. wenig Phylloporphyrin ein krystallisiertes *Porphyrin* g_3 der Zus. $C_{32}H_{34}O_3N_4$ entstehen. Das Porphyrin gibt mit Diazomethan einen Ester mit einer Methoxylgruppe. NH_2OH u. Semicarbazid bewirken Spektralverschiebung, letzteres liefert ein in krystallisierter Form isolierbares Semicarbazon, das noch 3 Sauerstoffatome enthält. Damit ist wieder die Anwesenheit einer Ketogruppe bewiesen, gleichzeitig die Funktion von 3 Sauerstoffatomen im Rhodinporphyrin g_3 geklärt. Es enthält eine Carboxyl-, eine Keto- u. an der γ-Stellung vermutlich eine CH_3-Gruppe. Daß auch eine freie Methingruppe vorhanden ist, beweist die Bromierung. Für g_3 kommen demnach Formel I, (Ketogruppe im Ring nach CONANT) (C. **1931**. II. 1577), oder II in Betracht. Für das Vorliegen einer Ketosäure (ob α- oder β-, steht noch offen) spricht das Resultat der Behandlung mit CH_3MgJ, die zu einem dem Phylloporphyrin spektroskop. ident. Porphyrin führt, dessen sonstige Eigg. jedoch weitgehend davon verschieden sind. Dem Körper kommt demnach Konst. III oder IV zu. Der Formulierung nach IV wird der Vorzug gegeben, weil nach III (Ketogruppe im Ring u. damit Durchbrechung der Konjugation der Doppelbindung) ein Porphyrinspektrum kaum mehr auftreten kann. — Für Rhodin g als Tricarbonsäure werden dann wiederum zwei Formeln, V u. VI, diskutiert. — Für eine Ketogruppe im Propionsäurerest spricht vor allem auch das Oxydationsergebnis von Phäophorbid b, wobei keine Hämatinsäure erhalten wird. Für Phäophorbid b, als Monomethylester mit 7 Sauerstoffatomen, wird Formel VII diskutiert (OCH_3-Gruppe am Ketopropionsäurerest, Phytol wird an der γ-ständigen Seitenkette angenommen). Milde Red. von Phäophorbid b (gewonnen aus Phäophytin der Fa. SANTOZ) mit HJ-Eg. führt zu einem Porphyrin der Zus. $C_{35}H_{38}O_7N_4$. *Phäoporphyrin* b_7, ein Monomethylester, der ein krystallisiertes Hämin liefert, mit $CH_3OH \cdot HCl$ zu einem Trimethylester vom F. 245° mit 7 Sauerstoffatomen u. mit Diazomethan zu einem Dimethylester vom F. 262°. Abbau des Porphyrins mit $CH_3OH \cdot KOH$, sowie HBr-Eg. ergibt hauptsächlich *Rhodoporphyrin*. NH_2OH führt zu einem krystallisierten Oxim. — Kurze h. Verseifung, auch mit Pyridin-Soda, sowie HCOOH-Abbau überführt b_7 in *Phäoporphyrin* b_5. b_5 liefert ein krystallisiertes Hämin; Hydrazinhydrat bewirkt Spektralverschiebung nach Rot, bedingt durch die Ketogruppe, da auch hier wieder mit NH_2OH ein krystallisiertes Oxim auftritt. Abbau mit Alkoholat (mit u. ohne Hydrazinzusatz) ergibt Rhodo- u. Pyrroporphyrin, was beweist, daß die γ-Methingruppe unsubstituiert ist. Daß das Porphyrin in 6-Stellung eine Carboxylgruppe trägt, beweist das Auftreten von Rhodoporphyrin.



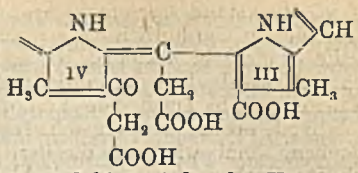






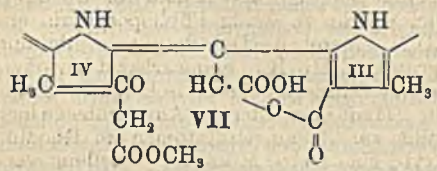


V



VI

Der Annahme der CO-Gruppe im Propionsäurerest wird hier wieder der Vorzug gegeben, weil bei der Grignardisierung, analog dem Verh. von g_3, hier ein dem Pyrroporphyrin spektroskop. nahezu ident. Porphyrin auftritt u. kein dem Phylloporphyrin ähnliches Spektrum beobachtet wird; gleichzeitig muß Decarboxylierung in 6 angenommen werden. Letzteres wird bewiesen durch Grignardisierung von Rhodoporphyrindimethylester, wobei ebenfalls ein dem Pyrroporphyrin spektroskop. ähnlicher Körper auftritt. — Phäoporphyrin b_7 liefert bei der Grignardisierung ebenfalls ein krystallisiertes Porphyrin der Formel $C_{41}H_{52}O_4N_4$, das keine Estergruppen mehr enthält. — Phäophorbid b ergibt bei der Behandlung mit NH_3 unter Druck ein Deriv. mit 6 Atomen Stickstoff.



VII

Versuche. *Chlorin* $C_{31}H_{35}O_4N_4$, aus Rhodin g mit $NH_2 \cdot NH_2$ in A.; grünschimmernde Blättchen; Spektrum in 7%ig. HCl: I. 656,6, V. 494,1, II. 599,2, III. 546,9, IV. 522,1. — *Phäoporphyrin* b_7, $C_{35}H_{38}O_7N_4$, aus Pyridin-Eg. umkrystallisiert, ll. in Eg.; Spektrum in Ä.: IV. 530,8, II. 594,3, III. 567,3, E. A. 456,0. — *Ester* $C_{37}H_{40}O_7N_4$, mit $CH_3OH \cdot HCl$, aus Aceton-CH_3OH tiefrote Krystalle, aus Chlf.-CH_3OH umkrystallisiert, F. 245°; Spektrum in Ä.: IV. 515,3, II. 588,9, III. 557,1, I. 646, 5, E. A. 457,0. — *Ester mit Diazomethan* $C_{36}H_{38}O_7N_4$, aus Chlf.-CH_3OH dunkelrote Nadeln, F. 262°. — *Oxim von Phäoporphyrin* b_7, $C_{35}H_{36}O_7N_5$, aus Pyridin-W. dunkelblaue, undeutlich ausgebildete Krystalle; Spektrum in Ä. (?): IV. 512,4, III. 546,5, II. 581,8, I. 639,5, E. A. 453,0. — *Phäoporphyrin-*b_5*-ester* $C_{34}H_{36}O_5N_4$, aus Phäoporphyrin b_7 mit kochender HCOOH, HCl-Zahl: 7, durch nachträgliche Behandlung mit Diazomethan, violette Blättchen, F. 234°; Spektrum: IV. 519,9, II. 583,6, III. 554,9, I. 642,9, E. A. 450,2. — *Oxim von Phäoporphyrin* b_5, $C_{33}H_{37}O_5N_5$, aus Pyridin-W.-Eg. rotblaue Blättchen. — *Phäoporphyrin-*b_7*-ester*, $C_{31}H_{36}O_5N_4$, mit $CH_3OH \cdot HCl$, aus Chlf.-CH_3OH, F. 235°, spektroskop. ident. mit dem freien Porphyrin. — *Phäoporphyrin-*b_5*-hämin*, $C_{32}H_{35}O_5N_4 \cdot FeCl$, aus Eg. krystallisiert. Spektrum in Pyridin: I. 573,2, II. 536,8, E.A. 467,0. — *Phäoporphyrin-*b_7*-hämin*, $C_{35}H_{38}O_7N_4FeCl$, aus Eg. kleine, blaue, wetzsteinartige Krystalle mit grünlichem Oberflächenglanz; Spektrum in Pyridin nach Hydrazinzusatz: I. 581,6, II. 536,2, E.A. 466,0. — *Semicarbazon des Rhodinporphyrin-*g_3*-esters*, $C_{34}H_{38}O_3N_7$, Spektrum in Ä.: I. 643,1, IV. 516,4, III. 551,2, II. 590,4, E.A. 447,8. — *Rhodinporphyrin-*g_3*-estereisensalz*, $C_{33}H_{36}O_3N_4FeCl$, aus Eg. blaue quadrat. Blättchen; Spektrum in Pyridin: I. 581,6, II. 540,1, E.A. 476,4. (Liebigs Ann. Chem. **498**. 228—67. 3/10. 1932.) Orth.

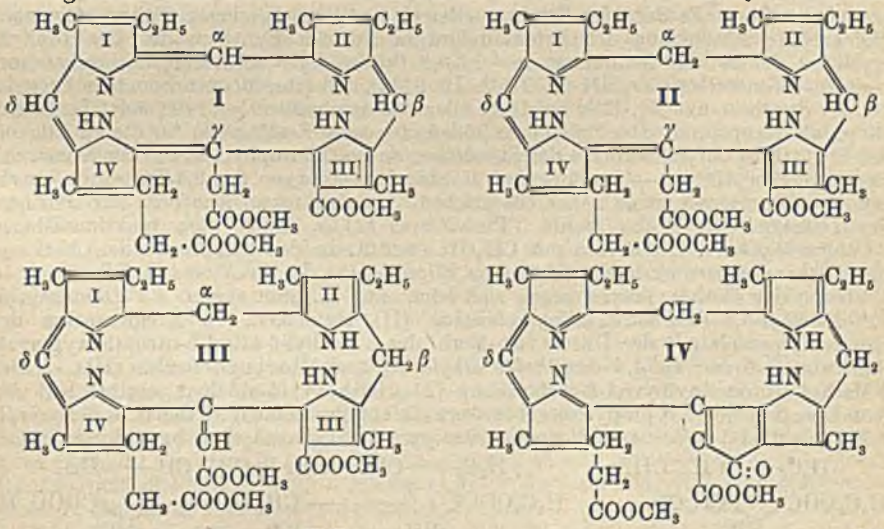
Hans Fischer und **Hans Konrad Weichmann**, *Über komplexe Eisensalze von Chlorophyllporphyrinen und Purpurinen.* 26. Mitt. *zur Kenntnis der Chlorophylle.* (25. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Eisensalze verschiedener Chlorophyllporphyrine u. ihrer Verwandten, der Chlorine u. Purpurine dargestellt u. näher untersucht, einmal zum Zwecke des Studiums der Abhängigkeit der Eigg. dieser Salze von den Seitenketten des Porphinkerns, dann auch zwecks weiterer Charakterisierung der genannten Körperklasse. Die Salze sind durch erhöhte Rk.-Fähigkeit ausgezeichnet; damit übereinstimmend gelingt bei Häminen mit freien Methingruppen die Einführung von Säureresten, während bei Porphyrinen diese Methode versagt. Ebenso gelingt die Chlorinrk. ergiebig nur bei Eisensalzen. — Chloroporphyrin-e_6-trimethylester wie Chloroporphyrin e_6 selbst (Rhodoporphyrin-γ-essigsäuremonomethylester) geben mit Ferroacetat u. kochsalzhaltigem Eg. gut krystallisierte Eisensalze, aufzufassen als n. Hämine mit der Gruppe FeCl. Die Salzbldg. erfolgt ohne Änderung der Konstitution der zugrundeliegenden Porphyrine. Enteisenung, sowohl mit HJ-Eg., als auch mit Ferroacetat-HCl Fischer, Treibs u. Zeile (C. **1931**. I. 2483) ergibt ausschließlich wieder Chloroporphyrin e_6 (Rhodoporphyrin-γ-essigsäure). — Phäoporphyrin a_5 liefert ebenfalls ein gut krystallisiertes Eisensalz, ohne daß Aufspaltung zu Rhodoporphyrin-γ-essigsäure (e_6) erfolgt.

Enteisenung liefert wieder a_5. Der spektroskop. Vergleich der Hämine von Chloroporphyrin e_6 u. Phäoporphyrin a_5 ergibt deutliche Verschiedenheit der Lsg. in Pyridin. Hydrazinzusatz bewirkt keine Veränderung. — Einw. von NH_2OH auf Phäoporphyrin-a_5-monomethylester-Eisensalz bewirkt Zerstörung desselben; hingegen gelingt Überführung des Oxims von Phäoporphyrin a_5 in das Eisensalz, das resistent ist gegen Eg.-konz. HCl. Beim Verreiben mit konz. HCl tritt jedoch unter Spaltung u. Decarboxylierung Phylloerythrinbldg. ein. — Das Eisensalz des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters zeigt in seinen spektroskop. Eigg. große Ähnlichkeit mit dem des Phäoporphyrin-a_5-monomethylesters. — Phylloerythrinoxim liefert ebenfalls ein gut krystallisiertes Eisensalz, ident. mit dem Oximierungsprod. des schon früher (C. **1931**. II. 3494) dargestellten Phylloerythrinhämins. Der Eintritt der Oximgruppe bewirkt, wie bei freiem Porphyrin, Verschiebung des Spektrums nach Blau. Enteisenung läßt Doppelspektrum auftreten, bewirkt also gleichzeitig Oximspaltung. Ringsprengung gelingt beim Phylloerythrinhäm in unter gleichen Bedingungen wie bei Phylloerythrin selbst. — Phäoporphyrin-a_7-trimethylestereisensalz krystallisiert ebenfalls gut, zeigt üblichen Spektralbefund; Hydrazinzusatz bewirkt Verstärkung der Absorption, Enteisenung läßt wieder Phäoporphyrin a_7 auftreten neben wenig Rhodoporphyrin. NH_2OH führt nicht zu Oximbldg., hingegen zur Bldg. von Hämochromogen. — Die Eisensalze des Phäopurpurin-a_7-dimethylesters u. des Purpurin 18 zeigen n. Zus. und verwaschene Absorption (in Pyridin). Hydrazinzusatz bewirkt wieder Verstärkung derselben. Charakterist. für beide Hämine ist die intensiv grüne Farbe in allen Lösungsmm., ähnliche Eigg. zeigen auch Hämine des Phäophorbid a (Fischer u. Bäumler, C. **1929**. II. 3137), Probophorbid a (Fischer u. Hendschel, C. **1932**. II. 3099), Formylrhodoporphyrin u. Phyllobombycin. Die Leichtigkeit der Häminbldg. bei den Purpurinen spricht für porphyrinähnliche Struktur. — Sämtliche angeführten Hämine reagieren mit Benzidin-Eg.-H_2O_2 unter intensiver Blaufärbung, besitzen also peroxydat. Wrkg.

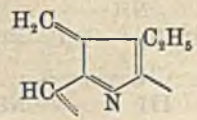
Versuche. *Chloroporphyrin-e_6-trimethylestereisensalz*, $C_{37}H_{40}O_6N_4FeCl$, dunkle Nadeln, F. 260°. — *Chloroporphyrin-e_6-eisensalz*, $C_{35}H_{36}O_6N_4FeCl$, stumpfe Krystalle, kein F. Spektrum beider Hämine in Pyridin: e_6-Hämin: I. 576,6; II. 536,5; E.A. 458,8. Hydrazinzusatz nach 2-tägigem Stehen: I. 561,2; II. 525,6; E.A. 451,8. — *e_6-Trimethylesterhämin*: I. 557,6; II. 526,9; E.A. 448,0; e_6-Hämin in Chlf.: I. 555,7; II. 501,9; E.A. 461,6; Hydrazinzusatz bewirkt Verschiebung nach Rot unter Aufhellung: I. 578,2; II. 528,6; E.A. 463,4; e_6-Trimethylesterhämin in Chlf.: I. 547,5; II. 506,0; E.A. 448,0. Hydrazinzusatz bewirkt Verschiebung nach Rot unter völliger Aufhellung: I. 579,6; II. 526,9; E.A. 458,7; *Phäoporphyrin-a_5-eisensalz*, $C_{35}H_{34}O_5N_4FeCl$, umkrystallisierbar durch Eingießen der konz. Pyridin-Chlf.-Lsg. (1 : 3) in h. Eg., der eine Spur HCl enthält. Glitzernde Blättchen, Zers. 300°. Spektrum in Pyridin: I. 579,1; II. 535,6 verwaschen. Hydrazinzusatz bewirkt Aufhellung u. Bldg. eines dritten Streifens nach I.; gleichzeitig allmähliches Verblassen der Banden. I. 582,3; II. 560—556,4; III. 528,1; E.A. 437,5. — *Phäoporphyrin-a_5-dimethylestereisensalz*, $C_{36}H_{30}O_5N_4FeCl$, Zers. 305 bis 306°. Spektrum in Pyridin: I. 579,0; II. 532,5; E.A. 480. Zusatz von Pyridin-Hydrazinhydrat läßt dritten Streifen auftreten: I. 574; II. 556; III. 524. — *Hämin des Oxims von Phäoporphyrin a_5*, $C_{35}H_{35}O_5N_5FeCl$, aus Eg. blauschwarze Stäbchen, kein F. unter 300°. Spektrum in Pyridin: I. 568,0; II. 537,9; E.A. 461,0. — *Phylloerythrinoximhämin*, schimmernde kleine Nadeln. Spektrum in Pyridin: I. 566,5; II. 528,0; E.A. 480. — *Hämin des Phäoporphyrin-a_7-trimethylesters*, $C_{37}H_{38}O_7N_4FeCl$, aus Eg. glänzende, schräg abgeschnittene Tafeln, Zers. 291°. Enteisenung des Rückstands liefert Rhodoporphyrin. Spektrum in Pyridin: II. 571,8; III. 531; I. 625; E.A. 503. Mit Hydrazin Aufhellung: I. 574,0; II. 532,8; E.A. 475; Spektrum in Chlf.: I. 550,7; II. 507,4 (I. u. II. gleiche Intensität). E.A. 454,4. Mit Hydrazin Aufhellung: I. 588,4; II. 530,7; E.A. 470. — *Hämin des Dimethylphäopurpurin a_7*, $C_{37}H_{40}O_7N_4FeCl$, kleine Krystalle, Zers. 210°; ll. in Eg., Ä. mit olivgrüner Farbe. Spektrum in Pyridin: II. 574,5; I. 676,8; III. 537,3; E.A. 486,8; Hydrazinzusatz verstärkt Streifen II. — *Hämin von Purpurin-18-methylester*, $C_{34}H_{31}O_5N_4FeCl$; Spektrum in Pyridin: I. 675,1; III. 537,8; II. schwacher Streifen bei 601,5; E.A. 467,6; Hydrazin bewirkt langsame Aufhellung u. Verschiebung nach Rot: verwaschene Absorption I. 689,3; II. 624,2. (Liebigs Ann. Chem. **498**. 268—83. 3/10. 1932. München, Techn. Hochschule.) Orth.

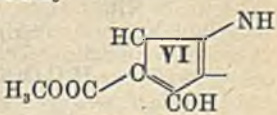
Hans Fischer und **Hans Siebel**, *Über Phäophorbid a, Chlorin e und Chlorophyll a.* 27. Mitt. *zur Kenntnis der Chlorophylle.* (26. vgl. vorst. Ref.) Zunächst wird die Unters. des *Chlorin-e-dimethylesters* (vgl. C. **1930**. II. 2139) fortgesetzt. Chlorin e_7 wird durch 8-std. Stehenlassen mit gesätt. CH_3OH-HCl bei Zimmertemp. zu 80% in Dimethyl-

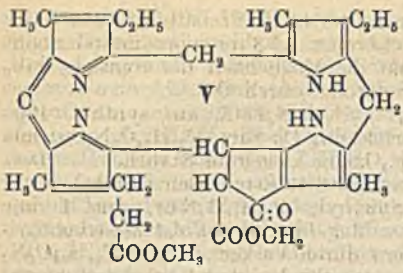
ester überführt, der durch erneute Behandlung mit gesätt. CH_3OH-HCl fast quantitativ in *Trimethylester* umgewandelt wird. Nichtveresterter, alkalilöslicher Anteil ergibt bei der HJ-Red. Chloroporphyrin e_5, während der Trimethylester Chloroporphyrin e_6 ergibt. Chloroporphyrin e_5 tritt demnach nur bei der Red. des freien Chlorin e u. seines Dimethylesters auf; sobald das dritte Methoxyl an der γ-ständigen sauren Gruppe eingetreten ist, kann nur e_6 isoliert werden, gleichgültig ob die Methoxylgruppe mit Diazomethan, Dimethylsulfat u. Alkali oder CH_3OH-HCl eingeführt wird. Hiernach weichen freies Chlorin e sowie sein Dimethylester konstitutionell vom Trimethylester ab, übereinstimmend damit, daß wohl Chlorin-e-trimethylester, nicht aber freies Chlorin e in Purpurin übergeht. — Kurzdauernde h. Verseifung überführt Chlorin-e-trimethylester in ein *methoxylfreies Chlorin e* mit 6 Sauerstoffatomen der Formel $C_{34}H_{36}O_6N_4$ u. gleichem Spektrum wie Chlorin e_7, scharf unterschieden vom Ausgangsmaterial durch die Rk. mit HJ, die wieder Chloroporphyrin e_5 liefert. Erneute Veresterung führt wieder zu gleichem Trimethylester u. Red. desselben zu *Chloroporphyrin* e_6. Chlorin-e-trimethylester nach 5 verschiedenen Methoden dargestellt zeigt stets gleiche Zus. stimmend auf die Formel $C_{37}H_{42}O_6N_4$; dafür spricht auch die Zus. des *Triäthylesters* zu $C_{40}H_{48}O_6N_4$ erhalten aus Chlorin e mit Diazoäthan. Für freies Chlorin e, das Verseifungsprod. ergibt sich dann $C_{34}H_{36}O_6N_4$, gleichen C-Geh. besitzt auch Chlorin e_7. *Chloroporphyrin* e_5, entstanden aus Chlorin e_7 durch HCOOH-Abspaltung unter gleichzeitiger Dehydrierung, besitzt die Formel $C_{33}H_{31}O_5N_4$, so daß Chlorin e_7 die Zus. $C_{34}H_{38}O_7N_4$ zukommt, vorausgesetzt, daß die Umwandlung des Porphyrinzustandes in den Chlorinzustand ohne Änderung im Wasserstoffgeh. erfolgt. *Chlorin-e-trimethylester* (I) u. *Chloroporphyrin-e_6-trimethylester* (II bzw. III) sind isomer, im Einklang mit den gefundenen Verbrennungswärmen für beide Verbb. Stern u. Klebs (C. **1933**. I. 1129). — *Chloroporphyrin* e_6 geht mit Pyridin-Soda unter Abspaltung von A. spielend in *Phäoporphyrin-a_5-dimethylester* über zum Unterschied von Chlorin-e-trimethylester, bei dem nur schwer A. abgespalten wird. Für dieses Resultat spricht besser die Formel III (additionsfähige Doppelbindung an der γ-Stellung, Anlagerung von W.), gleichzeitig tritt Verseifung der Estergruppen ein, so daß freies Chlorin e_7 an der γ-Stellung die Glykolsäure-seitenkette trägt. Bei der weiteren Veresterung wird dann 1 Mol. W. abgespalten u. der Chlorin-e-trimethylester gebildet (Formel III). — Unter Einfluß von Pyridin-Soda geht Chlorin-e-trimethylester in *Pyrrophäophorbid*, mit negativer Phasenprobe über, also unter Decarboxylierung, die eindeutig durch die vorhandene Doppelbindung erklärt wird. Bei Annahme der Formel III für Chlorin-e-trimethylester kommt



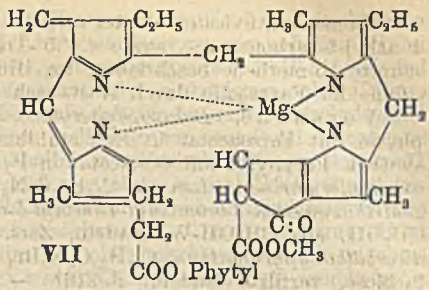
bzw. bei Vermeidung eines quatären C-atoms Isomerisation der Pyrrolkerne I oder IV entsprechend:







V

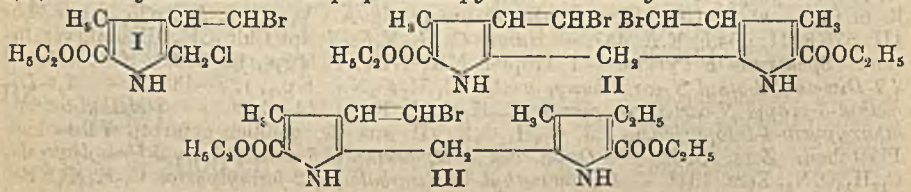


VII

Phäophorbid a, das isomer ist mit Phäoporphyrin a_5-dimethylester u. dem dehydrierten Phäophorbid entspricht, Formel IV zu. (Phasenprobe bei Pyrrophäophorbid negativ!) Doppelbindung also am γ-C-Atom. Die Rk. mit NH_2OH beweist das Vorhandensein einer Ketogruppe, ebenso der HJ-Abbau, der Phäoporphyrin a_5 ergibt. Für Chlorophyllid wird dann Formel V abgeleitet mit der Enolform VI, dessen K-Salz die braune Phase erklärt. Für Chlorophyll a wird als wahrscheinlichste Formel VII abgeleitet, die alle experimentellen u. analyt. Daten gut erklärt. (Opt. Inaktivität trotz asymm. C-Atoms bei 10 wird erklärt durch Keto-Enoldesmotropie sowie Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen.)

Versuche. *Chlorin-e_7-dimethylester*, $C_{36}H_{40}O_7N_4$ ($C_{36}H_{40}O_6N_4$), aus Chlorin e_7 mit CH_3OH-HCl, aus Äther F. 214°, sll. in Chlf., Aceton u. CH_3OH. — *Cu-Salz*, $C_{36}H_{38}O_7N_4Cu$, aus Chlf.-CH_3OH smaragdgrüne Nadeln. — *Chlorin-e-trimethylester*, $C_{37}H_{42}O_6N_4$, aus dem Dimethylester, aus Chlf.-CH_3OH umkrystallisiert, F. 202°. — *Chlorin-e_7-triäthylester*, $C_{40}H_{48}O_6N_4$, aus Chlf.-A. grün durchscheinende Blättchen, F. 149°. — *Chlorin e_7* aus Chlorin-e-trimethylester, $C_{34}H_{36}O_6N_4$. — *Oxim von Phäophorbid a.* Spektrum in Ä.: I. 667,3, V. 501,6, II. 610,7, III. 558,5, IV. 532,8, VI. 469,2, E.A. 447,1. (Liebigs Ann. Chem. **499**. 84—108. 14/10. 1932.) ORTH.

Hans Fischer und **Josef Riedmair**, *Zur Synthese des Desoxophyllerythrins und über Bromvinylpyrrole.* 28. Mitt. *zur Kenntnis der Chlorophylle.* (27. vgl. vorst. Ref.) Es werden das gut krystallisierte *Eisen-* u. *Cu-Salz* des synthet. gewonnenen Desoxophyllerythrins dargestellt, die beide erneut dessen Zus. zu $C_{33}H_{36}O_2N_4$ bestätigen. In Übereinstimmung damit stehen auch die Analysenwerte der gut krystallisierenden komplexen *Cu-* u. *Fe-Salze* des Esters. — Beweis für eine zu geringem Teil stattfindende gleichzeitige Abspaltung der Bromvinylgruppe bei der Synthese des Desoxophyllerythrins bildet die Isolierung des *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6-triäthyl-7-propionsäureporphin, Monocarbonsäure* **III** (C. **1929**. II. 3144). Gleiche Monocarbonsäure entsteht bei der Synthese mit Eg.-HBr bei 180°, oder Brenzweinsäure bei 140°, statt Bernsteinsäure, als Hauptprod. Die Ergebnisse bilden eine neue Bestätigung für die Richtigkeit der Ermittlung der Reihenfolge der Substituenten im Chlorophyll, sowie der Konst. des Desoxophyllerythrins. — Im Anschluß werden Umsetzungen des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-bromvinylpyrrols näher beschrieben, das als Ausgangsmaterial zur Synthese des Desoxophyllerythrins diente. Einw. von SO_2Cl_2 führt zum reaktionsfähigen *2-Chlormethylderiv.* **I**, das sich mit CH_3OH oder A. zu den entsprechenden *Methoxy-* bzw. *Äthoxykörpern* umsetzen läßt, ohne Eliminierung des Br-Atoms in β-Stellung. — **I**, ebenso der Methoxykörper lassen sich leicht mit W. zum symm. *3,3'-Dibromvinyl-4,4'-dimethyl-5,5'-dicarbäthoxydipyrrylmethan* (**II**) verkochen. — Kondensation des Bromvinylpyrrols mit der GRIGNARD-Verb. des 3-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrols führt zum *3-Bromvinyl-4,4'-dimethyl-4'-äthyl-5,5'-dicarbäthoxypyrromethan* (**III**). — Der 3-Methyl-4-bromvinylpyrrol-2-carbonsäure-(2-carbäthoxy)-5-aldehyd ergibt bei der Kondensation mit Kryptopyrrolcarbonsäure die entsprechenden Methene, *3-Bromvinyl-4,3',5-trimethyl-5-carbonsäure-4'-propionsäurepyrromethenbromhydrat* bzw. dessen freien



I II III

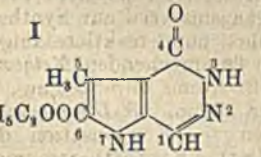
5-Carbonsäureäthylester. Weiter wird die Bromierung der 4,3′,5′-Trimethyl-3-bromvinyl-4′-äthyl-5-carbonsäure-, sowie 4,4′,5′-Trimethyl-3-bromvinyl-3′-propionsäure-5-carbonsäurepyrro-methene beschrieben, im Hinblick auf die Möglichkeit der Synthese bilirubinoider Farbstoffe durch Austausch des Bromatoms durch OH.

Versuche. *Desoxophyllerythrineisensalz*, $C_{33}H_{34}O_2N_4FeCl$, aus synthet. Porphyrin mit Ferroacetat in Eg., stahlblaue Würfelchen; Cu-Salz, $C_{33}H_{34}O_2N_4Cu$, aus synthet. Porphyrin mit Cu-Acetat in Pyridin-Eg., kleine ziegelrote Stäbchen. — *Desoxophyllerythrinestereisensalz*, $C_{34}H_{36}O_2N_4FeCl$, aus synthet. Ester, kleine Stäbchen. — *2-Methoxymethyl-3-bromvinyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{12}H_{16}O_3NBr$, aus I mit CH_3OH, aus CH_3OH-W. Nadeln, Zers. 141°. — *3,3′-Dibromvinyl-4,4′-dimethyl-5,5′-dicarbäthoxypyrromethan*, $C_{21}H_{24}O_4N_2Br_2$ (II), aus I durch Verkochen mit W., aus W. farblose, verfilzte Nadeln, F. 216°. — *3-Bromvinyl-4,3′-dimethyl-4′-äthyl-5,5′-dicarbäthoxypyrromethan*, $C_{21}H_{27}O_4N_2Br$ (III), aus Ä. farblose Stäbchen, F. 178°, sll. in Ä., wl. in CH_3OH. — *3-Bromvinyl-4,3′,5′-trimethyl-5-carboxy-4′-propionsäurepyrromethenbromhydrat*, $C_{18}H_{20}O_4N_2Br_2$. — *3-Bromvinyl-4,4′,5′-trimethyl-5-carboxy-3′-propionsäurepyrromethenbromhydrat*, $C_{18}H_{20}O_4N_2Br_2$, krystallisiert aus Aceton. (Liebigs Ann. Chem. **499**. 288—301. 30/11. 1932.) Orth.

Hans Fischer, Alfred Kirstahler und **Bruno von Zychlinski**, *Synthese der Stammsubstanz des Protoporphyrins und Hämins.* 46. Mitt. *über Porphyrinsynthesen.* (45. vgl. C. **1932**. II. 3253.) Zunächst wird die Synthese des schon früher (C. **1931**. II. 857) dargestellten *1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-diäthylporphins* verbessert. Dieses Porphyrin dient als Ausgangsmaterial zur Synthese des Ätioprotoporphyrins, der Stammsubstanz des Protoporphyrins. Die Einführung der beiden Vinylgruppen in 2,4-Stellung gelingt wieder auf dem Umweg über das Diacetylätiodeuteroporphyrin bzw. Hämin. Rk. mit Essigsäureanhydrid u. $SnCl_4$ ergibt nach der Enteisenung das gut krystallisierte *Diacetyldeuteroätioporphyrin*, von dem auch das Kupfersalz gewonnen wird. Alkoh. KOH reduziert zum sekundären Alkohol, dem *2,4-Dioxäthylätiodeuteroporphyrin*, von dem wieder Cu- u. Fe-Salze dargestellt werden. Durch W.-Abspaltung im Hochvakuum wird dann das *2,4-Divinylätiodeuteroporphyrin* erhalten, das durch sein gut krystallisiertes Hämin n. Zus. ausgezeichnet ist. Die spektroskop. Befunde stimmen im wesentlichen mit den analogen Körpern der Häminreihe überein. — Im Anschluß werden noch 2 Methene beschrieben, das *4,5,3′,5′-Tetramethyl-3-carbäthoxy-4′-äthylpyrromethen* u. *5,3′,5′-Trimethyl-3,4′-diäthylpyrromethen.* — Für oben genannte Porphyrinsynthese wurde 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol benötigt, bei dessen Darst. aus den Mutterlaugen das isomere *N-Carbäthoxykryptopyrrol* erstmals gewonnen wird. Analoges *N-Deriv.* wird dann auch im Falle des 2,4-Dimethyl-3-propyl-5-carbäthoxypyrrols gewonnen, das weniger luftempfindlich ist als das vorgenannte. — Endlich wird noch aus dem 4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-formylpyrrol mit $NH_2 \cdot NH_2$ in Eg. das entsprechende *5-Methyl-6-carbäthoxypyrro-4-ketopyridazin-2,3* gewonnen.

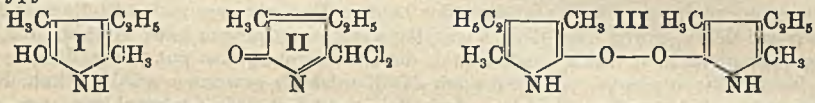
Versuche. *Diacetylätiodeuteroporphyrin*, $C_{32}H_{34}O_2N_4$, aus Ätiodeuterohämin mit Acetanhydrid u. $SnCl_4$ unter Kühlung u. Enteisenung mit HBr-Eg. bei 50° 12 Stdn., aus Pyridin-CH_3OH kurze Prismen, kein F., ll. in Chlf. u. Pyridin, wl. in CH_3OH u. Ä. Spektrum in Pyridin-Ä.: IV. 514,0, II. 588,1, III. 549,2, I. 641,3, E.A. 450,1; Spektrum in 15%ig. HCl: II. 563,7, I. 610,7, E.A. 450,6. *Cu-Salz*, $C_{32}H_{32}O_2N_4Cu$, aus Eg.-CH_3OH Prismen. — *Hämin* $C_{32}H_{32}O_2N_4FeCl \cdot HCl$, Spektrum in Pyridin + 2 Tropfen NH_2NH_2: I. 570,1, II. 532,4, E.A. 469,2. — *Ätiohämatoporphyrin*, $C_{32}H_{38}O_2N_4$, aus dem Diacetylporphin mit alkoh. KOH, aus Ä.-PAe. lange, schmale Nadeln von roter Farbe. Spektrum in Pyridin-Ä.: VI. 499,4, I. 624,4, V. 531,2, IV. 569,5, III. 584,8, II. 599,1, E.A. 441,5; Spektrum in 15%ig. HCl: I. 587,3, II. 549,7, E.A. 431,8. — *Ätioprotoporphyrin*, $C_{32}H_{34}N_4$, aus dem Ätiohämatoporphyrin durch 2-std. Erhitzen im Hochvakuum, Chlf.-Ä. krystallisiert, ll. in Chlf., wl. in CH_3OH u. Ä. Spektrum in Eg.-Ä.: V. 501,8, IV. 536,7, I. 632,5, III. 575,8, II. 604,5, E.A. 437. — *Hämin* $C_{32}H_{32}N_4FeCl$, aus Chlf.-CH_3OH umkrystallisiert. Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen $NH_2 \cdot NH_2$: I. 553,6, II. 522,3, E.A. 435. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-N-carbäthoxypyrrol*, $C_{11}H_{17}O_2N$, Kp.$_{14}$ 125—135°. — *2,4-Dimethyl-3-propyl-N-carbäthoxypyrrol*, $C_{12}H_{19}O_2N$, Kp.$_{14}$ 144—149°. — *5-Methyl-6-carbäthoxypyrro-4-ketopyridazin-2,3*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$ (I), aus Eg. gelblich gefärbte sechseckige Plättchen, Zers. 318°. — *Oxim des 4-Oxymethyl-3,5-dicarbäthoxy-2-formylpyrrols*, $C_{12}H_{16}O_6N_2$, Zers. 194°. — *4-Brommethyl-3,5-dicarbäthoxy-2-formylpyrrol*, $C_{12}H_{14}O_5NBr$,

I



aus Eg.-W. orangeroter Körper, F. 145°. — *4,5,3',5'-Tetramethyl-3-äthyl-4'-carbäthoxypyrromethenbromhydrat*, $C_{18}H_{25}O_2N_2Br$, aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol u. Hämopyrrol, aus Eg. umkrystallisiert, Zers. 214°. — *4,5,3',5'-Tetramethyl-3-carbäthoxy-4'-äthylpyrromethenbromhydrat*, $C_{18}H_{25}O_2N_2Br$, aus 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formylpyrrol u. Kryptopyrrol, aus Eg. dunkelrote Prismen, Zers. 176°. — *5,3',5'-Trimethyl-3,4'-diäthylpyrromethenbromhydrat*, $C_{16}H_{23}N_2Br$, durch Kondensation von Kryptopyrrolaldehyd mit 2-Methyl-4-äthylpyrrol, aus Eg. ziegelrote Nadeln, Zers. 183°. (Liebigs Ann. Chem. **500**. 1—14. 21/12. 1932.) ORTH.

Hans Fischer, Torakichi Yoshioka und **Paul Hartmann**, *Synthese des 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-oxypyrrols, sowie neue Synthese der Xanthobilirubinsäure bzw. der Bilirubinsäure.* IX. Mitt. *über synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffs.* (VIII. vgl. C. **1933**. I. 1629.) Durch Einw. von Perhydrol auf Kryptopyrrol in Pyridinlsg. gelingt erstmals die direkte Einführung einer Hydroxylgruppe in den Pyrrolkern. (I) bzw. Lactamform. — Einw. von SO_2Cl_2 auf das Oxypyrrol führt zu einem Körper, dem Konst. II zugeschrieben wird. — Brom u. nachfolgende Kondensation des nicht krystallisierbaren Bromkörpers mit Kryptopyrrol führt zu dem auf anderen Wegen (vgl. C. **1931**. I. 3361. **1932**. II. 384) bereits dargestellten *5-Oxy-4,3',5'-trimethyl-3,4'-diäthyl-2,2'-pyrromethen.* — Kondensation mit Kryptopyrrolcarbonsäureester ergibt ein mit Xanthobilirubinsäureester ident. *Oxymethen.* — Als Nebenprod. der Peroxydoxydation des Kryptopyrrols wird noch ein Körper vom F. 219° isoliert, dem Konst. eines *Dipyrrylperoxyds* (III) zukommt. — Einw. von H_2O_2 auf Pyridin allein führt zu β-Oxypyridin.



Versuche. *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-oxypyrrol*, $C_8H_{13}ON$ (I). Aus Kryptopyrrol mit Perhydrol in Pyridin u. Erwärmen auf 95°; aus sd. PAe. prismat. Nadeln, F. 83°. — *β-Oxypyridin*, aus Pyridin mit H_2O_2 bei 50°, F. 127°; Oxalatverb. Prismen, F. 177°. — *Di-(2,4-dimethyl-3-äthyl-5)-pyrrylperoxyd*, $C_{16}H_{21}O_2N_2$ (III), aus A. derbe Rhomben, F. 219°. — *Dichlorkörper* $C_8H_9ONCl_2$ (II), aus I mit SO_2Cl_2, krystallisiert aus CH_3OH in rhomb. Prismen, F. 149—150°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **212**. 146—56. 26/10. 1932.) ORTH.

N. J. A. Taverne en **N. B. van Went**, Leidraad bij het onderwijs in de scheikunde. Zwolle: W. E. J. Tjeenk Willink 1932. 8°.
2. Organische scheikunde. 6e, herziene druk. 1932. fl. 1.45; geb. fl. 1.75.

E. Biochemie.

W. J. V. Osterhout, *Die Kinetik des Eindringens.* V. *Die Kinetik eines Modells im stationären Zustand.* (IV. vgl. C. **1933**. I. 1456.) Als Modell für lebende Zellen dient ein System, in welchem Kaliumionen aus einer wss. Phase durch eine nicht wss. Schicht in eine wss. Lsg., die CO_2 enthält, diffundiert. Die Kinetik des stationären Zustandes wird mathemat. formuliert. (J. gen. Physiol. **16**. 529—57. 20/1. 1933. New York, Rockefeller-Inst.) KREBS.

E.-C. Glover, *Wirkung von überlebendem Gewebe auf Aminosäuren.* Gewebsschnitte in physiolog. Lsg. bei $p_H = 7,4$ u. 37° 3 Stdn. aufbewahrt. NH_3- u. Harnstoffbestst. in Kontrollen u. bei Zusatz von Aminosäuren. Leber: NH_3-Bldg. durch *Histidin* stark vermehrt, weniger durch *Alanin*. Sehr starke Vermehrung des Harnstoffs durch *Arginin*. Niere: bemerkenswerte NH_3-Vermehrung durch *Alanin*, *Asparaginsäure* u. *Tryptophan*. Durch *Arginin* wieder Harnstoffvermehrung. Gehirn, Embryonalgewebe u. Tumoren — also Gewebe mit anaerober Glykolyse — sind ohne Einfluß auf die zugesetzten Aminosäuren, von denen außer den Genannten noch *Glykokoll*, *Leucin*, *Glutaminsäure*, *Thyroxin*, *Prolin*, *Lysin* u. *Cystin* geprüft werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **107**. 1603—05. Louvain, Univ. Krebsinst.) OPPENHEIMER.

Bruno Kisch, *Beeinflussung der Gewebsatmung durch Salze organischer Säuren.* Durch die Na-Salze niederer Fettsäuren wird die Atmung überlebender Gewebe nur wenig beeinflußt (Steigerungen bis zu 30%). Lactat u. Pyruvat steigerten die Atmung von Herzmuskel u. Netzhaut, ebenso Glucose. (Biochem. Z. **253**. 347—72. 7/10. 1932. Köln, Physiol. Inst.) KREBS.

Bruno Kisch, *Beeinflussung der Gewebsatmung durch Methylglyoxal.* Der O_2-Verbrauch von Niere, Netzhaut, Leber, Muskel u. Sarkomgewebe wird durch $^1/_{100}$-m. Methylglyoxal gehemmt, während die Atmung von Herzmuskel gesteigert wird. (Biochem. Z. **253**. 373—78. 7/10. 1932. Köln, Physiol. Inst.) KREBS.

N. Andrault de Langeron und **Edm. Leclerc**, *Oxydations-Reduktionspotentiale.* Allgemeine Besprechung. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] **1**. 101—42. Dez. 1932.) NORD.

James B. Conant und **Alwin M. Pappenheimer**, *Wiederbestimmung des Oxydationspotentiales des Hämoglobin-Methämoglobinsystemes.* Frühere Beststt. des Redoxpotentiales von Hämoglobin sind unbefriedigend, so daß dessen elektrochem. Neubest. mit krystallisiertem Hämoglobin u. Methämoglobin (vgl. M. LEVY, C. **1931**. I. 3690) erwünscht war. Die Ausführung der Messung, die sich an frühere Anordnungen anlehnt, wird beschrieben, ebenso Darst. u. Reinigung der benutzten Präparate. Schwierigkeiten verursacht die leichte *Vergiftung* der Elektroden. Für E_0 wird bei p_H 7,0, 24° u. $\mu = 0,3$ 152 $\pm$ 5 MV gefunden, was sehr gut mit dem spektrophotometr. ermittelten Wert übereinstimmt (bei p_H 6,9 u. $\mu = 0,5$). Starke Erhöhung der Ionenstärke (μ der Pufferlsg. = 1,6 u. p_H = 6,95) *erniedrigt* das Redoxpotential etwas; E_0 schwankt hier zwischen 0,117 u. 0,136 V. (24°). Die gesamte Hämoglobinkonz. scheint ohne Einfluß auf das Potential oder auf den Wert n zu sein. Die Ergebnisse zeigen, daß unter günstigen Umständen das Redoxpotential von Hämoglobin mit Sicherheit ermittelt werden kann. Jedoch sind über den Wert n keine endgültigen Angaben zu machen. (J. biol. Chemistry **98**. 57—62. Okt. 1932. Cambridge, Converse Memorial Laboratory of Harvard Univ.) SCHÖBERL.

E_1. Enzymchemie.

H. Karström, *Über die Lactase der Bakterien.* (Vorl. Mitt.) Vf. stellt fest, daß in allen Fällen, in denen Bakterien (verschiedene Coli-Stämme u. Milchsäurebakterien) Lactose oder Maltose zu vergären vermögen, sie auch Lactase oder Maltase produzieren. Es ist demnach nicht anzunehmen, daß bei diesen Bakterien eine direkte Vergärung der genannten Disaccharide (ohne vorhergehende Hydrolyse) erfolgt. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **5**. 44 B. 15/7. 1932.) WILLSTAEDT.

Eduard Hofmann, *Die β-Glykosidase der Milchzuckerhefen.* Fermentlsgg. aus *Milchzuckerhefen* spalten sowohl *β-Galaktoside* als *β-Glucoside*, doch ist das Spaltungsvermögen für Galaktoside u. Glucoside verschieden. Die von ARMSTRONG, ARMSTRONG u. HORTON festgestellte verschiedene Hemmung von *Emulsinlactase* u. *Kefirlactase* durch *Glucose* (I) u. *Galaktose* (II) wurde bestätigt. Kinet. Unterss. mit Fermentlsgg. von *Saccharomyces fragilis* (vgl. C. **1933**. I. 1955) ergaben, daß die Spaltung von *β-Methylglucosid* u. *Salicin* durch I viel stärker gehemmt wird als durch II, die der *Lactose* u. des *Lactoseureids* durch I nur minimal, durch II sehr stark gehemmt wird, während die Hydrolyse von *Lactose* durch *Emulsin* in Ggw. von II nur wenig, in Ggw. von I jedoch stark verlangsamt ist. Umgekehrt wurde die Spaltung von *Lactoseureid* durch II stärker gehemmt als durch I. — Das optimale p_H für die Glucosidase aus Milchzuckerhefen ist sowohl für die Spaltung von *β-Methylglucosid* als von *Salicin* etwa 6 u. fällt nach beiden Richtungen verhältnismäßig rasch ab. Nur gegenüber *Amygdalin* besitzen sowohl *Emulsin* als die *Fermentlsgg.* aus *Milchzuckerhefen* das gleiche breite p_H-Optimum. Verss. ergaben, daß die β-Glucosidasewrkg. des Ferments aus Milchzuckerhefen keine monomolekulare Rk. ist, die Werte für die Affinitätskonstante sanken regelmäßig nach einem anfänglichen Anstieg in den ersten beiden Messungen. — Aus den wss. Fermentlsgg. ließ sich durch Fällung mit A. u. Ä. ein *Trockenpräparat* gewinnen, das sowohl *β-Galaktoside* als *β-Glucoside* spaltet, gegenüber *Salicin* auch ein p_H-Optimum von 6 hat u. in seiner Wrkg. auf *Lactose* den besten Emulsinpräparaten überlegen ist. (Biochem. Z. **256**. 462—74. 29/12. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

Kurt P. Jacobsohn und **Fernando Belo Pereira**, *Untersuchungen über die Spezifität der Hydratasen. Wirkung von Erbsen und Hefe auf Crotonsäure.* Crotonsäure wird von Erbsen u. von Hefe bei p_H = 7,0 in mehrtägiger Einw. nicht angegriffen. Vff. betrachten diesen Befund als einen Nachweis für die Spezifität der *Fumarase.* (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **108**. 208—10. Lissabon, Inst. Roche Cabral.) HESSE.

Anton Kallo, *Über den Lipasegehalt der Lymphe des Ductus thoracicus.* Der Lipasegeh. der aus Cisterna chyli gewonnenen Lymphe ist meist größer als der Lipasegeh. des Blutes. Vom Magen-Darmkanal aus erfolgt die Resorption der Lipase nicht nur durch die

Vena porta, sondern u. in vielleicht noch stärkerem Maße durch den Ductus thoracicus; die durch den Ductus thoracicus resorbierte Lipase bildet also eine Quelle der Serumlipase. (Z. ges. exp. Med. **86**. 848—53. 7/2. 1933. Szeged, Univ., Patholog.-anatom. u. Pathol. Inst.) WADEHN.

Armin Gernhardt, *Über die Einwirkung des Pilocarpins und des Neu-Cesols auf den Amylasegehalt des menschlichen Mundspeichels.* Das *Pilocarpin* erhöht nach subcutaner Injektion von 0,007 g nicht nur die in der Zeiteinheit abgesonderte Menge des *Mundspeichels*, sondern auch den *Ptyalin*geh., letzteren als *Maltose* berechnet, im Mittel aus 18 Verss. auf das 2,9-fache. Im selben Sinne wirkt das *Neu-Cesol* MERCK in subcutaner Dosis von 0,05 g. Die Maltosewerte stiegen im Mittel von 20 Verss. auf das 2,6-fache. (Z. klin. Med. **123**. 16—22. 17/1. 1933. Dorpat, Univ., I. Med. Klin.) REUTER.

Sutetaro Kondo, *Studien über Blutkatalase. I. Der Effekt von elektrischem Strom auf die Blutkatalase.* Wird ein Kaninchen der Einw. von Wechselstrom (27 V, 15 MA) ausgesetzt, so nimmt der Blutkatalasegeh. auf etwa 80% des ursprünglichen Wertes ab. Nach Abschaltung des Stroms steigt die Katalasezahl innerhalb 2 Stdn. auf 90 bis 95% des Ausgangswertes. Bei Einw. des Stromes auf die Katalaselsg. in vitro wird die Enzymaktivität bei p_H 8,0 u. 8,5 langsam geschädigt, während bei p_H 6,0—7,5 zunächst eine Aktivierung beobachtet wurde, die später einer leichten Hemmung Platz machte. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 225—28. 1932. Kioto, Imp. Univ., III. Med. Klin.) STERN.

Sutetaro Kondo, *Studien über Blutkatalase. II. Der Effekt von ultraroten Strahlen auf die Kataloseaktivität des Blutes.* Ultrarote Strahlen (durch Rotfilter gegangene „Solar"-Lampenstrahlung) aktivieren zunächst die Blutkatalase u. inaktivieren später das Enzym. Vf. zeigt, daß dies kein reiner Temp.-Effekt ist. Variation des p_H zwischen 6 u. 8,5 beeinflußt die Strahlenwrkg. nicht merklich. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 229—32. 1932.) STERN.

Sutetaro Kondo, *Studien über Blutkatalase. III. Der Effekt von Alkaloiden auf die Katalaseaktivität des Blutes.* Es wurde der Effekt folgender Alkaloide auf Blutkatalase geprüft: Chinin-, Emetin-, Pilocarpin-, Morphin-, Cocain-, Papaverinhydrochlorid, Strychninnitrat u. Atropinsulfat. Bei Anwendung von Alkaloidkonzz. zwischen 10^{-2} bis 10^{-10} m u. Variierung des p_H zwischen 6,0 u. 8,5 findet Vf., daß die konzentrierteren Alkaloidlsgg. hemmend, die verd. in einigen Fällen ganz schwach aktivierend wirken. Bei p_H 7,5 u. 8,0 besitzt der hemmende Effekt ein Minimum, der aktivierende ein Maximum. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 233—38. 1932.) STERN.

Sutetaro Kondo, *Studien über Blutkatalase. IV. Der Einfluß von Metallsalzen auf die Aktivität der Blutkatalase.* Konzentriertere Lsgg. von Zinksulfat, Kupfersulfat, Bleisulfat, Cadmiumsulfat, Nickelsulfat, Silbernitrat u. Kobaltnitrat hemmen die Blutkatalase, verd. Lsgg. scheinen manchmal ganz schwach fördernd zu wirken. Der aktivierende Effekt scheint einen Gang mit der Versuchszeit zu besitzen. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 239—44. 1932. III. Med. Klin. Kioto Imp. Univ.) STERN.

Aaron Bodansky und **Henry L. Jaffe**, *Einfluß von Diät und Fasten auf Plasmaphosphatase.* Ratten, die über einen Monat auf SHERMAN-Diät gehalten waren, zeigten geringere Plasmaphosphatase als Ratten, welche Fleischnahrung erhalten hatten. Bei fastenden Ratten u. Meerschweinchen ist der Phosphatasegeh. des Plasmas geringer als bei den gefütterten Kontrolltieren. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 199—202. 1931. New York, Hospital for Joint Diseases.) HESSE.

G. Quagliariello, *Die Gegenwart eines Stearinsäure dehydrierenden Enzyms in der Galle.* Vf. untersucht im BARCROFT-App. den O_2-Verbrauch von Na-Stearat bei Ggw. von vorher mit O_2 gesätt., mit Phosphatpuffer (p_H = 7,5) verd. Galle. *CO* hemmt die O_2-Absorption nicht, wohl aber *KCN* in 0,002-n. u. 0,005-n. Lsgg. Wird die Galle vor dem Vers. gekocht, so ist die O_2-Aufnahme sehr gering. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **16**. 387—89. 6/11. 1932. Neapel, Univ.) WILLSTAEDT.

E₃. Pflanzenchemie.

E. Castagne, *Voandzeia subterranea Thou. Über die Kohlehydrate des Samens.* (Bull. Ass. Chimistes Sucr. Dist. Ind. agric. France Colonies **50**. 21—24. Jan. 1933. Service chimique du Congo belge.) LINSER.

Sankichi Takei und **Yajiro Sakato**, *Über die Riechstoffe des grünen Tees.* I. Durch Dampfdest. frischer Teeblätter (Thea sinensis, L.) unter vermindertem Druck wurde mit ca. 0,014% Ausbeute ein stark nach grünem Gras oder Laub riechendes Öl erhalten. Ca. $^2/_3$ desselben gingen bei 157—158° (760 mm) über u. waren ein Alkohol $C_6H_{12}O$;

α-Naphthylcarbamat, F. 68°; *4'-Joddiphenylyl-(4)-carbamat*, F. 158°. Der Alkohol lieferte durch katalyt. Hydrierung ein Hexanol $C_6H_{14}O$; *4'-Joddiphenylyl-(4)-carbamat*, F. 156°, ident. mit dem Deriv. des *n-Hexanols* (KAWAI u. TAMURA, C. **1930**. II. 1970). Durch Ozonisierung des Hexenols wurde *Propionsäure* erhalten; *p-Jodphenacylester*, F. 97° (JUDEFIND u. REID, C. **1920**. III. 310). Der Alkohol $C_6H_{12}O$ ist folglich *β,γ-Hexenol*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Vff. sind der Ansicht, daß derselbe schon in den frischen Blättern vorhanden ist u. nicht erst bei der Fermentierung entsteht, wie VAN ROMBURGH (C. **1920**. I. 83) angenommen hat. — Von den höher sd. Anteilen des Öls riecht die Hauptfraktion (Kp.$_4$ 90—100°) ungefähr wie der grüne Tee u. gibt mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung, enthält also wohl *Salicylsäuremethylester*. — Bei der Fabrikation des grünen Tees werden die frischen Blätter zuerst gedämpft, wobei die Farbe unverändert bleibt, aber der Geruch verschwindet. Solche gedämpften Blätter liefern viel weniger Öl als die frischen, u. dasselbe riecht viel schwächer nach *β,γ*-Hexenol. Vff. haben aus verschiedenen grünen Teesorten durch Dampfdest. u. Ausäthern rohes Öl gewonnen, welches gar nicht nach *β,γ*-Hexenol riecht u. keine $FeCl_3$-Rk. gibt. Ausbeute aus 200 kg nur 2,36 g. Das Öl wurde unter 4 mm in Fraktionen zwischen 50 u. 160° aufgeteilt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **20**. Nr. 402; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **12**. 1—3. Jan. 1933. Tokio.) LINDENBAUM.

T. Nakaoki, *Untersuchungen über die Glykoside der Flavonreihe von weißen Blüten.* I. Vf. hat mittels der bekannten Farbrk., welche Flavone u. Flavonole bei der Red. mit Mg u. HCl geben, festgestellt, daß die Blumenkronen von 125 weißblütigen Pflanzen flavon- oder flavonolhaltig sind. Diese Unterss. besitzen erhöhtes Interesse, weil neuerdings einigen Flavonolen diuret. Wrkg. zugeschrieben wird. (J. pharmac. Soc. Japan **52**. 195—97. Dez. 1932.) LINDENBAUM.

T. Nakaoki, *Untersuchungen über die Glykoside der Flavonreihe von weißen Blüten.* II. *Über die Bestandteile von Rhododendron rosmarinifolium, Dippel.* I. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat aus den Blüten genannter Pflanze (var. leucanthum) ein Glykosid isoliert u. dessen Hydrolysenprodd. untersucht. Es liegt *Quercetinrhamnoglykosid* vor. (J. pharmac. Soc. Japan **52**. 198. Dez. 1932.) LINDENBAUM.

H. Hérissey, *Über eine Technik, welche die leichte Extraktion gewisser Heteroside gestattet.* (Vgl. C. **1932**. II. 232.) Zur Gewinnung der Heteroside aus Pflanzen wird folgendes Verf. vorgeschlagen. Die frischen oder getrockneten Pflanzenorgane werden mit sd. W. oder sd. A. nach BOURQUELOT (vgl. J. Pharmac. Chim. [6] **12** [1900]. 421) extrahiert, in Ggw. von etwas $CaCO_3$. Das Vol. des Extraktes soll höchstens dem Gewicht der angewandten Pflanzenteile (100 ccm = 100 g) entsprechen. 1—2 ccm Extrakt werden mit 10 ccm W. verd. u. darin die zur Ausfällung erforderlichen Pb-Acetatmengen ermittelt. Hierauf wird der unverd. Extrakt mit Pb-Lsg. ($^1/_{10}$ Überschuß) versetzt; man fügt Na_2SO_4 hinzu (1 g pro 0,75 ccm Pb-Lsg.). Die sd. Lsg. wird mit $CaCO_3$ (0,25 bis 0,5 g/1 g Na_2SO_4) verrieben u. stehen gelassen, bis das Gemisch halb fest wird, man läßt es dann in trockener Luft trocknen. Die M. wird dann gemahlen u. mit Essigester, evtl. vermischt mit etwas A., extrahiert. Auf Zusatz von Ä. liefern die eingeengten Extrakte das Heterosid. Auf diese Weise wurde das *Lusitanicosid* aus portugies. Kirschlorbeer u. das *Aucubosid* aus Plantago maritima L. isoliert. (J. Pharmac. Chim. [8] **16** (124). 513—16. 16/12. 1932.) SCHÖNFELD.

Salimuzzaman Siddiqui und **Rafat Hussain Siddiqui**, *Die Alkaloide von Rauwolfia Serpentina, Benth.* I. Im Gegensatz zu früheren Angaben der Vff. (C. **1932**. I. 244) konnten VAN ITALLIE u. STEENHAUER (C. **1933**. I. 1459) aus der Wurzel von R. Serpentina nur 3 Alkaloide isolieren. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die benutzten Extraktionsmittel zurückzuführen. *Serpentin* wird durch NH_3 nicht in Freiheit gesetzt, *Ajmalicin* ist fast unl. in Ä. Das *Rauwolfin* von VAN ITALLIE u. STEENHAUER entspricht dem *Ajmalin* der Vff., die *Alkaloide B* u. *C* von VAN ITALLIE u. STEENHAUER sind mit *Serpentinin* u. *Ajmalinin* zu identifizieren. Die C. **1932**. I. 244 angegebene Formel $C_{20}H_{26}O_2N_2$ für Ajmalin hat sich als fehlerhaft erwiesen; das Alkaloid enthält nicht 3, sondern $3^1/_2$ H_2O, bei 100° werden 3 H_2O abgegeben, der Rest entweicht erst bei 150°; tatsächlich zeigen ZEREWITINOFF-Beststs. nach dem Trocknen bei 100° 2, nach dem Trocknen bei 150° 1 akt. H an. Unter Berücksichtigung dieser Befunde ergibt sich die Formel $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 3^1/_2$ H_2O. Einer Identifizierung von Ajmalin u. Rauwolfin steht noch entgegen, daß VAN ITALLIE u. STEENHAUER den Geh. an akt. H nicht erwähnen u. Abwesenheit von $N \cdot CH_3$-Gruppen festgestellt haben, während Ajmalin nach Ansicht der Vff. eine $NH \cdot CH_3$-Gruppe u. akt. H enthält. Ajmalin gibt ein nichtbas. Nitrosoderiv., eine nichtbas. Monobenzoylverb. u.

ein Methylderiv. Es enthält weder OH noch OCH_3. Es geht bei 200° in ein amorphes Prod. über, aus dem eine krystalline Base (F. 256°) isoliert werden konnte. Serpentin, Serpentinin u. Ajmalicin geben ebenfalls Nitrosoderivv. Da sek. Basen in der Natur selten vorkommen, ist dieser Befund auffällig; in einer anderen Apocynacee (Holarrhena antidysenterica; s. nächstes Ref.) konnten aber ebenfalls sek. Basen nachgewiesen werden. — Die Bruttoformeln von Ajmalinin u. Serpentin wurden ebenfalls revidiert, aber ohne entscheidendes Resultat. Diese Basen enthalten keine $N \cdot CH_3$-Gruppen, aber je 1 OCH_3. — Das *Rauwolfin* aus Rauwolfia caffra (KOEPFLI, C. **1932**. II. 1190) ist von Ajmalin stark verschieden.

Versuche. *Nitrosoajmalin*, $C_{21}H_{25}O_3N_3$, aus Ajmalin u. $NaNO_2$ in Eg. Gelbliche Nadeln mit $^1/_2$ H_2O aus verd. A., F. 209°. *Benzoylajmalin*, $C_{28}H_{30}O_3N_2$, aus Ajmalin u. $C_6H_5 \cdot COCl$ in Pyridin. F. 214—216° (aus Bzl.); nicht ganz rein erhalten. *Methylajmalin*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$, aus Ajmalin u. CH_3J in Chlf. Nadeln aus Essigester, F. 130 bis 131°. HCl-Salz, gibt bei 132—134° Krystallwasser ab u. schm. bei 272°. $C_{22}H_{28}O_2N_2$ + HJ, F. 230—231°. *Pikrat*, gelbes Pulver, F. 186°. Chloroplatinat, bernsteingelb, F. 215 bis 220° (Zers.). — *Pyroajmalin*, beim Erhitzen von Ajmalin auf 200°. Nadeln aus feuchtem Essigester, F. 256°, enthält Krystallwasser. HCl-Salz, amorph, F. 238—240° (Zers.). (J. Indian chem. Soc. **9**. 539—44. Nov. 1932. Delhi, A. U. Tibbi Coll.) OG.

Salimuzzaman Siddiqui und **P. Parameswaran Pillay**, *Die Alkaloide von Holarrhena Antidysenterica. I. Drei neue Alkaloide aus der Rinde von indischer Holarrhena und neue Methoden zur Isolierung und weiteren Reinigung von Conessin.* (Vgl. vorst. Ref.) Über die Alkaloide der Holarrhenaarten liegen zahlreiche Arbeiten vor, die sämtlich darin übereinstimmen, daß Rinde u. Samen der betreffenden Pflanzen *Conessin* enthalten, während über die Nebenalkaloide sehr verschiedene Angaben gemacht werden. Vff. isolierten außer Conessin drei neue Alkaloide *Conessimin* $C_{23}H_{38}N_2$ (I), *Holarrhimin*, $C_{21}H_{36}ON_2$ (II) u. *Holarrhin*, $C_{20}H_{38}O_3N_2$ (?). I wurde zunächst durch wiederholte fraktionierte Fällung der schwefelsauren Auszüge mit NH_3 isoliert; die quantitative Isolierung basiert auf der Bldg. des Carbonats beim Einleiten von CO_2 in die Lsg. der Alkaloide in feuchtem PAe. u. auf der Unlöslichkeit des HJ-Salzes in W. u. A. II u. III wurden durch fraktionierte Krystallisation der aus den in W. unl. Sulfaten erhaltenen Basen aus Methanol + Äthylacetat gewonnen. I ist zweibas. u. enthält 1 akt. H u. 2 $N \cdot CH_3$-Gruppen u. bildet ein Mononitrosoderiv. II enthält kein OCH_3 oder NCH_3; die 3 akt. H-Atome verteilen sich anscheinend auf 1 OH u. 2 NH-Gruppen. Das Nitrosoderiv. ist wahrscheinlich ein Gemisch. — Die von GHOSH u. BOSE (C. **1932**. II. 3729) aus dem gleichen Material isolierten Alkaloide *Kurchicin* u. *Kurchin* sind nicht einheitlich; Kurchicin ist wahrscheinlich ein Gemisch von II u. III, Kurchin besteht überwiegend aus I mit Beimengungen von II u. III. Das von GHOSH u. BOSE benutzte Trennungsverf. läßt eine Reindarst. nicht zu. — *Conessimin*, $C_{23}H_{38}N_2$ (I), Nadeln aus PAe., Äthylacetat oder Chlf., F. 100°; Nadeln mit 2 H_2O aus feuchtem Äthylacetat, F. 91°. Kp.$_{1,8}$ 230° (Destillat krystallin.). $[\alpha]_D^{35}$ = —22,25° in Chlf. Gibt mit konz. H_2SO_4 nach kurzem Erwärmen eine gelbe Färbung, die an der Luft erst grün, dann blau, zuletzt rötlichviolett wird. *Carbonat*, erweicht bei 70°, schm. gegen 105°. $C_{22}H_{38}N_2$ + 2 HCl, amorph, F. 342—344°, $[\alpha]_D^{36}$ = —15,1° in W. $C_{22}H_{38}N_2$ + 2 $HAuCl_4$, gelbliches Pulver, wird bei 130° rot, schm. bei 140°, zers. sich bei 165°. $C_{22}H_{38}N_2$ + H_2PtCl_6, cremefarbig, F. 301° (Zers.). $C_{22}H_{38}N_2$ + 2 HJ, F. 318 bis 319° (Zers.). *Pikrat*, gelbe Prismen aus W., F. 172—174°. *Nitrosoconessimin*, $C_{23}H_{37} \cdot ON_3$, aus I, $NaNO_2$ u. Eg. Nadeln, F. 240—241° (Zers.). — *Holarrhimin*, $C_{21}H_{36}ON_2$ (II), Nadeln aus Äthylacetat, F. 183° (korr.). $[\alpha]_D^{25}$ = —14,19° in Chlf. Carbonat, amorph, zers. sich von 80° an. $C_{21}H_{36}ON_2$ + 2 HCl, Tafeln aus W., F. 345° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$ = —22,8° in Methanol. $C_{21}H_{36}ON_2$ + H_2PtCl_6, Pulver, verkohlt oberhalb 300° ohne zu schm. HBr-Salz, Tafeln u. Nadeln aus W., F. 358—360° (Zers.). *Pikrat*, gelbe Tafeln (mit aq. ?), F. 198—200°. Sulfat, Nadeln, F. 337°. — *Holarrhin*, $C_{20}H_{38}O_3N_2$ (III), Nadeln aus Methanol + Äthylacetat, F. 240°. $[\alpha]_D^{25}$ = —17,01° in Methanol. $C_{20}H_{38} \cdot O_3N_2$ + H_2PtCl_6, gelb, amorph, verkohlt oberhalb 300°. *Pikrat*, gelb, schm. nicht bis 320°. — *Conessin* läßt sich durch Behandlung mit HNO_2 von den letzten Spuren carbonatbildender, in PAe. l. sek. Basen befreien; es krystallisiert aus verd. Acetonlsg. bei ruhigem Stehen in Nadeln; beim Rühren gehen die Nadeln plötzlich in Tafeln über. F. beider Formen 126° (korr.). HCl-Salz, Pulver, F. 338—340° (Zers.). $C_{24}H_{40}N_2$ + 2 HJ, F. 308° (Zers.). *Pikrat*, Nadeln aus W., F. 222—224° (Zers.). *Oxalat*, F. 372° (Zers.) aus W. — Farbenrkk. der oben beschriebenen Alkaloide s. Original. (J. Indian chem. Soc. **9**. 553—63. Nov. 1932. Delhi, A. U. Tibbi College.) OSTERTAG.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Svante Suneson, *Beitrag zur Frage von der Jodverflüchtigung bei den Laminariaarten.* Übereinstimmend mit KYLIN (vgl. C. **1932**. I. 960) findet Vf., daß *Laminarieen* unter natürlichen oder angenähert natürlichen Verhältnissen kein Jod verflüchtigen. Doch liegt ein Unterschied zwischen den schwed. u. den *Laminarieen* der französ. Küste insofern vor, als bei den letzteren Jodverflüchtigung eintreten kann. Dort ist der Unterschied zwischen Ebbe u. Flut im Gegensatz zur schwed. Küste sehr groß. Die Jodabgabe ist an überfluteten Exemplaren vielfach geringer als an von der Ebbe freigelegten Exemplaren, die durch Ebbe unter nicht mehr völlig n. Lebensbedingungen gebracht wurden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213**. 270—72. 19/12. 1932. Botan. Laboratorium der Univ. Lund.) LINSER.

Wei Sun Tao und **Shigeru Komatsu**, *Biochemische Untersuchung der Sojabohne. I. Die chemischen Veränderungen des Proteins während der etiolierten Keimung der Soja.* (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. **14**. 287—92. 1931. Kyoto, Imperial-Univ., Lab. of Organic- and Biochemistry.) LINSER.

Wei Sun Tao, *Biochemische Untersuchung der Sojabohne. II. Die Wirksamkeit von Fermenten der Sojakeimlinge auf Glycinin.* (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. **14**. 293—96. 1931. Kyoto, Imperial Univ., Lab. of Organic- and Biochemistry.) LINSER.

R. C. Jordan und **A. C. Chibnall**, *Untersuchungen über den Fettstoffwechsel der Blätter. II. Fette und Phosphatide von Phaseolus multiflorus.* (I. vgl. C. **1931**. II. 1586.) Alle Organe enthalten Lecithin u. Cephalin, am meisten die Kotyledonen. Diese u. der Embryo enthalten auch geringe Mengen von Magnesium-Phosphatidaten. Diese Salze nehmen bei der Keimung rapid an Menge zu u. werden bei der Ausbldg. der Blätter in Calciumphosphatide umgewandelt. Der Beginn dieser Umwandlung fällt mit dem Beginn der Chlorophyllbldg. zusammen. Bei der Keimung verschwinden die Phosphatide schneller aus den Kotyledonen als sie im Embryo erscheinen, ihre Funktion ist also hierbei sicher die von Reservestoffen. Die Phosphatide der fertigen Blätter hingegen werden von abgeschnittenen Blättern nur sehr langsam abgegeben oder verbraucht, was zeigt, daß sie hier notwendige Bestandteile des Protoplasmas sind. Wachse u. Unverseifbares sind Endprodd. des pflanzlichen Stoffwechsels, die sich langsam immer mehr anhäufen. (Ann. Botany **47**. 163—86. Jan. 1933. South-Kensington, Biochem. Dep., Imperial College of Science and Technology.) LINSER.

Michel Gračanin, *Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen Transpiration und Aufnahme von Ionen.* Zwischen Transpiration u. der Aufnahme von Phosphat durch Pflanzenzellen (Hordeum, Triticum, Zea, Pisum) ließen sich keine gesetzmäßigen Beziehungen nachweisen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 899—901. 14/11. 1932.) KREBS.

Arthur H. K. Petrie, *Bemerkung über die Beziehung zwischen Ernährung und Transpiration der Pflanzen.* Die Transpirationsverminderung bei *Atriplex semibaccatum* nach N-Gabe kann nicht allein durch Veränderung des osmot. Druckes des Zellsaftes erklärt werden. (Commonwealth Australia. J. Council. sci. ind. Res. **5**. 177—80. Aug. 1932. Waite Afric. Res. Inst., Univ. of Adelaide.) LINSER.

Gerhard Schwabe, *Über die Wirkung der Aminosäuren auf den Sauerstoffverbrauch submerser Gewächse.* Der O_2-Verbrauch submerser Pflanzen wird durch Aminosäuren (d-Alanin, d-Arginin, l-Leucin, d-Glutaminsäure, l-Histidin, l-Tyrosin, l-Phenylalanin) erheblich vermehrt. (Protoplasma **16**. 397—451. August 1932. Halle, Univ., Botan. Inst.) KREBS.

Otto Bank, *Der Einfluß des Coffeins auf Plasmolyseform und -zeit bei Allium cepa.* Durch Behandlung mit 1%ig. Coffeinlsg. wird die Plasmolysierbarkeit von Zwiebelzellen stark erhöht. (Protoplasma **16**. 452—53. August 1932. Brünn, Inst. Allg. Biolog.) KREBS.

Horst Habs, *Die Aufnahme eines gelösten Stoffes durch Bakterien.* III. Mitt. *Ein Beitrag zur Theorie der Desinfektion.* (II. vgl. Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **114** [1932]. 1.) Nach getrennter Best. der locker gebundenen Jodmenge u. der chem. umgesetzten Jodmenge wird nur ein Bruchteil adsorbiert, es überwiegt die chem. Bindung. Bei der Berechnung der Verteilung des Desinfektionsmittels zwischen Aufschwemmungsmitteln u. Bakterien muß die Gesamtmenge des Desinfiziens, welche der Lsg. entzogen wird, u. die chem. gebundene Menge bestimmt werden, um eine Deutung der Desinfektionswrkg. zu ermöglichen. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **114**. 358—70. 22/8. 1932. Heidelberg, Univ.) MANZ.

D. Bach, *Untersuchungen über Desinfektionsmittel.* II. *Eignung der monobasischen Fettsäuren.* (I. vgl. C. **1932**. I. 2337.) *Ameisensäure* ist ein starkes Antisepticum. Die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Bakterienarten ist recht unterschiedlich. Im allgemeinen sind die Gram-positiven Arten (*B. mesentericus, B. subtilis, Staphylococcus albus, S. aureus*) widerstandsfähiger als die Gram-negativen (*Proteus vulgaris*). Meist genügt eine Konz. von 20—30 mg/l, bei den gegen Ameisensäure empfindlichsten Bakterien sogar eine Konz. von nur $^1/_{1000\,000}$. Die desinfizierende Wrkg. übt mit wenig Ausnahmen das nichtionisierte Molekül aus. In den Ausnahmefällen, z. B. bei *B. coli, Aerobacter aerogenes, V. cholerae* wird diese Wrkg. durch eine desinfizierende Wrkg. des Formiations, das aber auch hier nur sehr schwach wirkt, unterstützt. Auch das Formiation wirkt auf die verschiedenen Bakterienarten sehr unterschiedlich ein. Die desinfizierende Wrkg. der *Essigsäure* ist etwa 20 mal schwächer als die der Ameisensäure. Die *Propionsäure* wirkt dagegen etwas stärker desinfizierend als die Essigsäure. (Bull. Sci. pharmacol. **39** (34). 425—34. 1932. Faculté de Pharmacie.) MAHN.

D. Bach, *Desinfektionsversuche.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde an einer größeren Zahl von verschiedenen Bakterienarten die desinfizierende Wrkg. von n. *Buttersäure* studiert. Die Buttersäure ist durchschnittlich noch etwas wirksamer als die Propionsäure. Die Zusammenfassung der Unterss. ergibt, daß im allgemeinen der Grad der desinfizierenden Wrkg. durch die nichtionisierten Fettsäuremoll. bestimmt wird. Die stärkste Wrkg. zeigt die Ameisensäure, bei der bereits eine Konz. von 1 : 50 000—100 000 an nichtionisiertem Anteil wirksam ist. Die Wrkg. der folgenden höheren homologen Säuren ist schwächer. Die Wirksamkeit steigt aber von der Essigsäure zur Buttersäure an. Die Stärke der Einw. der vier Fettsäuren auf die einzelnen Bakterienarten ist im allgemeinen gleichsinnig. Die stärkere desinfizierende Wrkg. des nichtionisierten Mol. wird auf dessen Zellmembranpermeabilität zurückgeführt. Außerdem geht der Grad der desinfizierenden Wrkg. der Fettsäuren der Stärke ihrer Oberflächenaktivität parallel. (Bull. Sci. pharmacol. **39** (34). 499—504. Aug./Sept. 1932. Faculté de Pharmacie.) MAHN.

Artturi I. Virtanen und **L. Pulkki**, *Biochemische Untersuchungen über Bakteriensporen.* Vff. haben keinen deutlichen Unterschied zwischen der Zus. der Sporen u. der der entsprechenden vegetativen Zellen feststellen können. Nur im Glykogengeh. waren größere Unterschiede feststellbar. Bisher liegen keine Gründe zu der Annahme vor, daß die Thermostabilität der Sporen durch eine eigenartige Zus. bedingt ist. Der *Katalasegeh.* der vegetativen Zellen von Bac. mycoides schwankte von $0{,}18 \cdot 10^{-9}$ bis $0{,}44 \cdot 10^{-9}$, bei den Sporen war er gleich Null. Die *Polypeptidasewrkg.* war bei den vegetativen Zellen ca. 4—8-mal größer, als bei den Sporen. *Glucose* wurde von Sporen überhaupt nicht, von den vegetativen Zellen glatt zers., wobei über 80% Milchsäure gebildet wurde. (Arch. Mikrobiol. **4**. 99—122. 19/1. 1933. Helsinki.) GRIMME.

J. Tomcsik und **H. Szongott**, *Über ein spezifisches Protein der Kapsel des Milzbrandbacillus.* Vff. wählten Milzbrandstämme aus, die auf Agarnährboden stark kapselbildend waren, extrahierten diese Bakterien mit KOH, fällten mit A. Durch Fällung mit $CuSO_4$ erhält man aus diesem Extrakt eine im Gegensatz zum Ausgangsmaterial kohlehydratfreie Fraktion mit 10% N. In der überstehenden Fl. ist das spezif. Kohlehydrat, wahrscheinlich ein Polysaccharid, enthalten. Obwohl das durch Cu-Fällung erhaltene Prod. keine Biuret-, Xanthoprotein- oder MOLISCH-Rk. gibt, halten Vff. es für ein Protein; es reagiert mit Antimilzbrandserum bei Komplementbindungsrk. in der Konz. 1 : 4 Milliarden, u. wirkt auch anaphylakt. Im Antimilzbrandserum enthaltene Polysaccharidantikörper können mittels Absorption vom Proteinantikörper getrennt werden. Das spezif. Protein wird auch in vivo von Milzbrandbacillen gebildet. (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **78**. 86—99. 30/1. 1933. Budapest, Hygien. Inst.) SCHNITZER.

Leslie Frank Hewitt, *Bakterienstoffwechsel.* II. *Glucoseabbau durch Pneumokokkenvarianten und die Wirkung von Phosphat darauf.* (I. vgl. C. **1932**. II. 389.) Von der in Pneumokokkenkulturen verschwundenen *Glucose* wurden 78% als *Milchsäure* wiedergefunden. Das Verhältnis von gebildeter Milchsäure zu abgebautem Zucker wurde durch Veränderung der Kulturbedingungen nicht beeinflußt u. war gleich dem bei hämolyt. Streptokokken (l. c.) gefundenen. Aus den Verss. wird geschlossen, daß der Glucoseabbau durch Pneumokokken u. hämolyt. Streptokokken weniger komplex ist als der Zuckerabbau durch viele andere Organismen. Der Glucoseabbau war größer in wachsenden Kulturen mit einigen besonderen Pneumokokkenformen als mit anderen.

— Anorgan. *Phosphat* scheint eine wichtige Rolle beim Bakterienwachstum u. Glucoseabbau zu spielen u. nicht nur als Puffersubstanz zu wirken. (Biochemical J. **26**. 464—71. 1932. Belmont Labor. (London County Council), Sutton, Surrey.) KOBEL.

Michael B. Michaelian, *Die flüchtigen Säuren, die aus Citronen- und Milchsäure durch Streptococcus citrovorus und Streptococcus paracitrovorus gebildet werden.* Zufügung von *Citronensäure* (I) zu einer Kultur von I-Vergärern in Phosphat-Hefewasser-Bouillon oder vergorener Milch bewirkte vermehrte Bldg. von flüchtigen Säuren, während Zugabe von Milch-, β-Oxypropion-, Wein-, Bernstein-, Äpfel- oder Glykolsäure keinen Einfluß auf die Bldg. von flüchtigen Säuren hatte. In Kulturen von I-Vergärern in steriler frischer Milch wurde durch I die Bldg. von flüchtigen Säuren stärker erhöht als durch *Milchsäure* (II) oder *Weinsäure* (III). Wie II u. III wirkten auch *Schwefel-* u. *Phosphorsäure*. Als Quelle der flüchtigen Säuren wird I angesehen; durch II sollen in der Milch vorhandene Citrate in eine Form übergeführt werden, aus der leicht flüchtige Säuren gebildet werden können. Die flüchtigen Säuren bestanden in der Hauptsache aus *Essigsäure* u. je nach den Bedingungen mehr oder weniger *Propionsäure*. — *Diacetyl* (IV) wurde durch einige I-Vergärer in Milch in Ggw. nichtflüchtiger organ. oder anorgan. Säuren gebildet, wobei I die höchste IV-Bldg. bewirkte. Für die IV-Bldg. scheint die [H^+] wesentlich zu sein. (Iowa State Coll. J. Sci. **6**. 455—56. Juli 1932. Iowa State College, Department of Dairy Industry.) KOBEL.

J. C. Eyre, *Kulturstudien über Aspergillusarten mit besonderer Berücksichtigung der Lipasebildung in Stämmen, die aus gelagerter Kopra und gelagertem Kakao isoliert wurden.* Unters. von 13 *Aspergillus*stämmen, darunter 4 A. niger, 2 A. flavus, 1 Mucor racemosus, 1 Syncephalastrum cinerum u. 1 blaugrünem Penicillium, die aus gelagerten Prodd., in der Hauptsache *Kopra* u. *Kakao*, isoliert wurden. Alle Stämme zeigten *lipolyt.* Wrkg. u. zwar sowohl die Medien, in denen sie gewachsen waren, als auch die getrockneten Pilze. Die Aktivität der Lipase in den verschiedenen Stämmen war ungleich u. gestattete eine Teilung in 2 Gruppen. — Nach 2- u. nach 4-wöchigem Wachstum war die lipolyt. Wrkg. im Medium u. in dem getrockneten Pilz etwa gleich, später nahm die Aktivität des trockenen Pilzes zugunsten der des Mediums ab. *Cocosnußöl* stimulierte die Enzymbldg. Bei den Aspergillusarten wurde eine bestimmte Beziehung zwischen Pilzfarbe, Farbe des Mediums u. titrierbarer Acidität des Mediums beobachtet. Helle Pilze bildeten weniger Säure u. mehr Farbe in der Nährfl., dunkle Pilze mehr Säure u. weniger Farbe. Bei Autolyse nahm die Farbtiefe des Mediums zu, die titrierbare Acidität ab. Bei 4 Stämmen von A. niger wurden quantitative Unterschiede in der titrierbaren Acidität des Mediums festgestellt, die durch Wachstum bei höherer Temp. noch vergrößert wurden; dann traten noch Unterschiede in der lipolyt. Wrkg. auf. Bei Wachstum in einer *Cocosnußölemulsion* klärten A. niger u. A. flavus die Emulsion schneller als A. tamarii u. A. sydowi; Ggw. von Rohrzucker wirkte verzögernd. (Ann. appl. Biol. **19**. 351—69. Aug. 1932. Slough, Backs, Field Station, Stored Products Research Labor., Imperial College of Science and Technology.) KOBEL.

Fritz Windisch, *Über den Energiestoffwechsel der Hefezelle.* Zusammenfassende Darstellung. (Ergebn. Enzymforschg. **2**. 169—78. 1933. Berlin.) KOBEL.

C. Neuberg, *Über die Vorgänge des gärungschemischen Zuckerabbaues.* Zusammenfassender Vortrag. (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 1294—1309. 1931. Berlin-Dahlem.) KOB.

Roger Patrick, *Die Vergärung von Fructose durch einige Bakterien der Gattung Aerobacillus.* Unters. des Abbaues von *Fructose* durch 7 Stämme von *Aerobacillus*. Gebildet wurden *A.*, *Aceton*, *Acetoin*, CO_2, H_2, *Milch-*, *Bernstein-*, *Essig-* u. *Ameisensäure*. Als Intermediärprod. wurde *Acetaldehyd* nachgewiesen, während eine Bldg. von Methylglyoxal nicht festgestellt werden konnte. *2,3-Butylenglykol* wurde isoliert. — Das Studium der charakterist. Kultureigg. ergab, daß Aerobacillus acetoethylicus u. Aerob. asterosporus zur Species Aerob. polymyxa zu rechnen sind. (Iowa State Coll. J. Sci. **6**. 457—61. Juli 1932. Iowa Agricultural Experiment Station, Section of Bacteriology.) KOBEL.

Louis Weinstein und **Leo F. Rettger**, *Biologische und chemische Studien über Milchsäurebakterien unter besonderer Berücksichtigung der Xylosevergärung durch L. Pentoaceticus.* Pentosezerstörende Bakterien des Pentoaceticustyps sind in der Natur weit verbreitet. Die hier beschriebenen Stämme der *Xylose*vergärer gehören nach morphologischen u. Gärungsrkk. zu den Milchsäurebakterien. Gewöhnliche Gärungs- u. Agglutinationsrkk. lassen keine Verwandtschaft von *L. pentoaceticus* (I) mit den bekannten säurefesten Organismen erkennen, die aus dem Boden u. bei Zahncaries isoliert wurden. I vergärt Xylose unter Bldg. von flüchtiger Säure (*Essigsäure*) u.

inakt. Milchsäure im Verhältnis von etwa 42 : 58; die Hauptgärung findet während der ersten Woche statt. Zu vollständiger Vergärung ist Ggw. eines neutralisierenden Agens ($CaCO_3$) erforderlich. Die Menge der gebildeten Säure scheint weder durch die O_2-Tension, noch durch Verwendung von Caseinpepton statt Hefenwasser als bas. Medium beeinflußt zu werden. 88—90% der zerstörten Xylose wurden als flüchtige u. nicht flüchtige Säuren wiedergefunden. Die optimale Temp. für die Bldg. von Säure aus Xylose durch I ist etwa 33°. (J. Bacteriol. **24**. 1—28. 1932. Yale Univ., Labor. of Bacteriology.) Kobel.

E_5. Tierphysiologie.

Joachim Kühnau und **Wilhelm Stepp**, *Vitamine und Hormone.* Es werden die zahlreichen Beziehungen zwischen Vitaminen u. Hormonen, die auf Grund der neuen chem. u. besonders biolog. Unterss. erkennbar werden, eingehend besprochen: der chem. Zusammenhang zwischen Vitamin A u. den Sexualhormonen, der Antagonismus Thyroxin-Vitamin A in bezug auf den J-Stoffwechsel, der Wirkungsmechanismus des Vitamins B_1, der sich teilweise über die Schilddrüse zum anderen über die Nebennieren erstreckt, die Beeinflussung der Sexualfunktion durch Vitamine, die Beziehung zwischen dem Hypophysenvorderlappensexualhormon u. dem Vitamin E u. zwischen dem Vitamin D u. dem Inkret der Nebenschilddrüsen. (Münch. med. Wschr. **80**. 87 bis 92. 20/1. 1933. Breslau.) Wadehn.

Arnold Sack, *Enthält das Menstrualblut außer den angeblichen Menotoxinen auch noch Wuchshormone oder Auxine?* Die Anwesenheit von Auxin ist im Menstruationssekret noch nicht nachgewiesen. Die beschleunigende Wrkg., die der Zusatz von Menstrualblut auf das Pflanzenwachstum hat, dürfte daher wohl der Einw. der im Menstrualblut vorhandenen Zoohormone (Follikelhormon) zuzuschreiben sein. (Münch. med. Wschr. **80**. 10—12. 6/1. 1933. Heidelberg.) Wadehn.

Fritz Bühler, *Sexualhormonbefunde im Harn von Männern verschiedenen Alters.* Im Harn von 20—40 Jahre alten Männern werden 1—2 Hahneinheiten pro Tag ausgeschieden; in der Pubertät u. bei älteren Männern ließ sich in 2 l Harn Androkinin überhaupt nicht mehr nachweisen. — Nach Verabfolgung von *Proviron* konnte auch bei alten Männern Androkinin im Harn aufgefunden werden. — Der Thelykiningeh. des Harns betrug bei männlichen Personen in der Zeit zwischen der Pubertät u. dem 30. Lebensjahre 25—30 ME pro l, bei 30—50 Jahre alten Männern 10—15 ME. Im Harn von Personen vor der Pubertät u. nach dem 60. Lebensjahr konnte Thelykinin in 1 l Harn nicht nachgewiesen werden. (Z. ges. exp. Med. **86**. 650—58. 7/2. 1933. Kiel, Med. Univ. Klin.) Wadehn.

Fritz Bühler, *Über den Einfluß der Sexualhormone auf den Kreatinstoffwechsel.* Bei Kindern erscheint intravenös zugeführtes Kreatin fast quantitativ im Harn, bei Personen mit erloschener Geschlechtsfunktion wird ein mehr oder weniger großer Teil des zugeführten Kreatins als solches wieder im Harn ausgeschieden. Nach Zuführung von Sexualhormon (*Proviron* u. *Progynon*) bleiben bei Kindern diese Ausscheidungsverhältnisse unverändert; bei Personen mit erloschener Geschlechtsfunktion führt aber die Hormonverabfolgung zu einer starken Steigerung des Kreatinabbaus, also zu einem starken Absinken der Kreatinausscheidung im Harn. Besonders bemerkenswert ist, daß diese Steigerung des Kreatinabbaues nur durch das gleichgeschlechtliche Hormon verursacht wird; nach Zufuhr des entgegengesetzten Hormons wird im Gegenteil der Abbau des Kreatins gehemmt. (Z. ges. exp. Med. **86**. 638—49. 7/2. 1933. Kiel, Med. Univ. Klin.) Wadehn.

George A. Harrop jr. und **Albert Weinstein**, *Untersuchungen über die Nebennierenrinde. I. Insuffizienz der Nebennierenrinde und die Wirkung des Rindenhormons auf den normalen und auf den nebennierenlosen Hund.* Die Injektion von 1000 Einheiten Rindenhormon hat selbst bei häufiger Zuführung auf den n. Hund keine Einw.; die Blutzus. ändert sich nicht. — Eine Einheit ist diejenige kleinste Menge, die pro kg Körpergewicht, einen nebennierenlosen Hund in gutem Gesundheitszustand zu erhalten vermag; Kriterien sind das Körpergewicht u. der Rest-N im Blut. — Das Verh. von nebennierenlosen Hunden, die viele Monate bei Zuführung von Rindenhormon in gutem Zustande blieben, wird ausführlich beschrieben. Nach der Absetzung des Extraktes beginnen nach 2—10 Tagen die Ausfallserscheinungen, vor allem Freßunlust. Der Rest-N im Blut u. zwar besonders der Harnstoff-N steigen zum Teil erheblich an; im Harn sinkt die Harnstoffausscheidung. Die Tiere werden steif; es tritt Durchfall u. Erbrechen auf. Diesen schweren Stoffwechselstörungen u. nicht der Nebennieren-

insuffizienz als solcher sind wohl das Abfallen der Blutchloride u. das Auftreten der Acidose zuzuschreiben, die jetzt in Erscheinung treten. Der Blutzucker ist häufig vermindert; stets sind die Körpertemp. u. der Grundumsatz gesunken; Serum-K u. anorgan. P sind deutlich vermehrt u. der Gesamtgeh. an Basen ist vermindert. Die Empfindlichkeit gegenüber Insulin u. Thyroxin ist gesteigert. Ähnliche Ausfallserscheinungen wie die geschilderten finden sich auch bei der ADDISONschen Krankheit. Die Zuführung von Rindenextrakt vermag beim Hunde die genannten Ausfallserscheinungen völlig zu beseitigen; beim Menschen werden auch durch Zuführung großer Dosen Rindenhormon bestimmte Krankheitserscheinungen des Addison: Hypotension, Hypoglykämie u. Pigmentation nicht beeinflußt. Diese letzteren Störungen dürften auf den Ausfall des Adrenalins zurückzuführen sein. (J. exp. Medicine **57**. 305—33. 1/2. 1933. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp. Chem. Div. of the Med. Clin.) WADEHN.

Charles Robert Harington und **Sydney Stewart Randall**, *Notiz über den Gehalt der getrockneten Schilddrüse an wasserlöslichem Jod.* (Vgl. C. **1932**. I. 1919.) In früher untersuchten Proben von getrockneter Schilddrüse war der Anteil des Gesamtjods, der sich in H_2O löste, als gering befunden worden; er erreichte meistens nicht 10% des Gesamtjods. — Es hat sich nun herausgestellt, daß der Anteil des wasserlöslichen J ganz von der Art der Trocknung der Schilddrüse abhängt. Es wurde nun zu den Unterss. Schilddrüsenpulver verschiedener Herkunft, das aber vorsichtig ohne Einw. organ. Lösungsmm. u. bei Tempp. unter 40° getrocknet worden war, benutzt. In diesem Falle waren 70—76% u. im einzelnen Falle 100% des gesamten Schilddrüsenjods durch Extraktion mit H_2O in wss. Lsg. überzuführen. 1 g Pulver + 10 H_2O schütteln, 30 Min. stehen lassen; zentrifugieren, die überstehende Fl. filtrieren u. in einem aliquoten Teil die J-Best. durchführen. — Wurde eine Probe des verwandten Schilddrüsenpulvers mit A. 17 Stdn. stehen gelassen u. dann bei 58° 1 Stde. bei gewöhnlichem Druck u. dann 3 Stdn. im Vakuum getrocknet, so war der größte Teil des Schilddrüsenjods (meist erheblich mehr als 90%) wasserunl. geworden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5**. 629—32. 1932. London, Univ. Coll., Hosp. Med. School. Dep. of Pathol. Chem.) WAD.

A. Wl. Elmer, *Beiträge zum Jodstoffwechsel im menschlichen Organismus.* II. Mitt. *Der Blutjodspiegel und die Harnjodausscheidung nach einmaliger intravenöser Injektion von anorganischem Jod bei Hypothyreosen.* (I. vgl. C. **1933**. I. 796.) Die J-Ausscheidung im Harn verläuft nach intravenöser Injektion von 1300 γ J als KJ bei Myxödematösen anders als bei Normalen. Die J-Ausscheidung ist in den ersten 6 Stdn. stärker (24 bis 28% des injizierten J), in den folgenden 18 Stdn. schwächer als n., u. hält während der nächsten 24 Stdn. noch an. Der Blutjodspiegel bleibt daher ziemlich lange auf erhöhtem Niveau. — Diese Veränderungen in der J-Ausscheidung sind ein Zeichen dafür, daß der Organismus mit Schilddrüseninsuffizienz das J viel schwächer u. langsamer nutzbar machen kann, also ein Zeichen, daß seine Jodspeicherungsfähigkeit vermindert ist. (Dtsch. Arch. klin. Med. **174**. 449—55. 12/1. 1933. Lemberg, Allgem. Krankenh., I. Innere Abt.) WADEHN.

Ernst Herzfeld und **Alexander Frieder**, *Über das Catechin (Hemmungsstoff) der Schilddrüse und dessen therapeutische Verwendung bei Morbus Basedow.* Nach den Unterss. BLUMS ist im Blut ein Schilddrüsenhemmungsstoff (Schilddrüsencatechin) vorhanden. Es gelang, nach nicht beschriebenem Verf. diesen Schilddrüsenhemmungsstoff weitgehend zu reinigen; er wird als *Tyronorman* vom SÄCHSISCHEN SERUMWERK A.-G. in standardisierter Form hergestellt. Eine Einheit — BLUM-Einheit — des Catechins ist diejenige kleinste Menge, die imstande ist, die Wrkg. von 1 γ Jod in Form von Schilddrüseneiweiß im Kaninchenstoffwechselvers. zu paralysieren. Zugrundegelegt ist hierbei eine 3-tägige Einw. von so viel Schilddrüseneiweiß, daß das sonst unbehandelte Kaninchen von etwa 2 kg Gewicht eine mehrtägige Steigerung des Grundumsatzes von etwa 16% erleidet. — Bei der Behandlung des Basedow mit Tyronorman (30—90 Einheiten pro Tag) wurden durchaus günstige Erfolge erzielt. Zu achten ist dabei auf völlig fleischfreie Diät. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 84—86. 20/1. 1933. Berlin, III. Med. Univ.-Poliklin.) WADEHN.

L. R. Müller, *Fortschritte in der Erkennung und in der Behandlung der Thyreotoxikosen.* In der Behandlung des Basedow haben sich Röntgenbestrahlungen bei gleichzeitiger Gynergenverabreichung u. geeigneter fleischarmer Kost gut bewährt. (Therap. d. Gegenwart **74**. 49—54. Febr. 1933. Erlangen, Univ. Med. Klin.) WAD.

S. Leites und **R. Isabolinskaja**, *Veränderungen in Gallenchemismus und -sekretion unter dem Einfluß des Thyroxins.* Nach Thyroxininjektion kommt es beim Hunde zu

einer beträchtlichen Senkung der Gallensekretion, die häufig 2 Stdn. nach der Injektion beginnt u. 20—24 Stdn. nachher noch anhält; die Konz. der Cholesterine steigt in der Galle dabei wesentlich an, die Gallensäuren sind meist unverändert. Das am meisten Auffallende an der Thyroxinwrkg. in diesem Belang ist die Erhöhung der Cholesterine in der Galle, da kein anderes Inkret ähnlich wirkt. Diese Spezifität hängt wohl mit der elektiven Wrkg. des Thyroxins auf den Leberstoffwechsel zusammen. Diese Erscheinungen werden mit der patholog. Cholesterinsteinbldg. in Zusammenhang gebracht. (Klin. Wschr. **12**. 149—50. 28/1. 1933. Smolensk, Med. Hochschule. Inst. f. pathol. Physiol.) WADEHN.

Henry George Rees und **Arthur Henry Salway**, *Notiz über die Methode der B. P. 1932 über die Bestimmung des anorganischen Jods in getrockneter Schilddrüse.* Die Menge des J, das durch Extraktion mit k. H_2O aus getrockneter Schilddrüse zu ziehen ist, hängt ganz von der Art der Trocknung der Schilddrüse ab. Bei niedriger Temp. getrocknete Schilddrüsen geben 50—70% ihres Gesamtjods an die wss. Lsg. ab. Dieses in W. gel. J ist nicht anorgan. Natur, sondern Thyreoglobulin. Die von HARINGTON u. RANDALL angegebene u. in der B. P. 1932 aufgenommene Methode zur Best. des anorgan. J ist also auf vorsichtig getrocknete Schilddrüsenpulver nicht anwendbar. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5**. 627—28. 1932. London, Res. Labor. Messrs. Oxo Limited.) WADEHN.

Eugene U. Still, *Über den Stoffwechsel des Pankreas.* O_2-Verbrauch u. CO_2-Bldg. des Pankreas steigen nach Sekretininjektion an. Das Pankreassekret enthielt etwa 7 mal mehr gebundene Kohlensäure als das zuführende Arterienblut. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **19**. 155—57. Jan. 1933. Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) KREBS.

S. J. Thannhauser und **H. Fuld**, *Insulinmangelkoma und insulinrefraktäres Koma im Verlaufe eines Diabetes mellitus.* Beschreibung eines Falles von Diabetes, bei dem sich ein Koma entwickelte, das auch durch sehr hohe Insulingaben (1060 Einheiten intravenös) nicht zu beeinflussen war. Das Insulin braucht für seinen Eingriff in den Kohlehydratstoffwechsel die Ggw. eines fermentartigen Stoffes in der Leber, der aus Zucker Glykogen aufbauen kann. Ist dieses Ferment durch irgendeinen gegenregulator. Mechanismus der Insulineinw. entzogen, so kommt es zur Insulinresistenz. (Klin. Wschr. **12**. 252—58. 18/2. 1933. Freiburg i. Br., Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

Edgard Zunz, *Untersuchungen über den Einfluß von Insulin auf den Gehalt von Blut an reduziertem Glutathion.* Die roten Blutkörperchen enthalten *Glutathion* u. *Thionein* als SH-Verbb. Diese werden im Blut nach der Methode von KING, BAUMGARTNER u. PAGE ermittelt. Insulin scheint eine geringe *Erhöhung* des SH-Glutathion-Geh. des arteriellen Blutes zu bewirken (2—7 mg für 100 ccm). Dieser Einfluß von Insulin hängt nicht mit dem Verhältnis von Blutkörperchen zu Plasma zusammen. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **7**. 314—17. 1931.) SCHÖBERL.

Josef Fernbach, *Die Insulinempfindlichkeit bei Gehirnerkrankungen.* (Z. klin. Med. **122**. 595—600. 12/12. 1932. Budapest, Univ., I. Med. Klin.) H. WOLFF.

E. K. Frey, *Kallikrein (Padutin) im Blut.* (Vgl. C. **1932**. II. 394.) In 1 ccm menschlichem Blut sind 1—3 Einheiten Kallikrein enthalten; im Gesamtblut des Menschen also viele tausend Einheiten. Dieses Kallikrein ist zum weitaus größten Teil in seiner inaktivierten Form vorhanden; die intravenöse Injektion einer einzigen Einheit von akt. Kallikrein gibt schon gut meßbare Veränderungen im Kreislauf. Das Kallikrein ist in zweifacher Weise vom Inaktivator zu trennen; es gibt daher 2 Bindungen zwischen Kallikrein u. Inaktivator: eine lockere Bindung, die bereits durch geringe, kurzdauernde Verschiebungen der p_H-Zahl rasch, wenn auch nicht vollständig gel. wird, u. eine festere Bindung, die durch enzymat. Vorgänge, wahrscheinlich durch Aktivierung eines spaltenden Enzyms oder durch Beseitigung einer Hemmung für das Enzym in langsam verlaufender Rk. zerlegt werden kann. Die physiolog. Bedeutung dieser beiden Möglichkeiten der Kallikreinaktivierung wird besprochen. (Münch. med. Wschr. **80**. 125—26. 27/1. 1933. Düsseldorf, Med. Akad., Chirurg. Klin.) WADEHN.

Hermann Zondek und **Artur Bier**, *Brom im Blute bei Psychosen.* Das Vork. erniedrigter *Bromspiegel* im Blute von Geisteskranken u. die Erklärungsarten für diese Erscheinung werden von Vff. eingehend erörtert. (Klin. Wschr. **12**. 55—56. 14/1. 1933. Berlin, Krankenh. a. Urban.) FRANK.

A. V. Bock, D. B. Dill und **H. T. Edwards**, *Milchsäure im menschlichen Blut in Ruheperiode.* Der Milchsäuregeh. des Blutes ist relativ stabil, geht nicht parallel den Veränderungen der p_H-Werte. Erstickung verursacht nur in extremen Stadien eine Erhöhung. Vom Gesamtmilchsäuregeh. des Blutes in der Ruhe stammt nur ein

Teil von der Muskeltätigkeit her; der Rest muß als Spaltprod. des im Interesse der Erhaltung des Gesamtstoffwechsels ablaufenden Kohlehydratwechsels aufgefaßt werden (J. clin. Invest. **11**. 775—88. 1932. Boston, Mass. Gener. Hosp.) OPPENHEIMER.

I. Vogelfanger, *Über das Vorkommen von Acetylcholin im Rinderblut.* Aus 5 l mit der Kanüle aus der Vena jugularis entnommenem Rinderblut, welche nach den Angaben von KAPFHAMMER u. BISCHOFF (C. **1930**. II. 3260) verarbeitet wurden, konnten 0,3862 g Acetylcholinreineckat bzw. 0,1593 g -chloraurat isoliert werden, was den Befunden von KAPFHAMMER u. BISCHOFF entspricht. Um dieses Ergebnis zu erhalten, muß beim Eindampfen des alkoh. wss. Blutfiltrats durch Zugabe einer ausreichenden Menge von Oxalsäure dafür gesorgt werden, daß keine alkal. Rk. auftritt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**. 109—10. 23/1. 1933. Lwow, Med.-Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Edwin E. Osgood, *Die Wirkung von Benzol, Röntgenstrahlen und Radium auf das Blut und die blutbildenden Organe.* Kurzes Übersichtsreferat. (Ann. internal Med. **6**. 771—74. Dez. 1932. Portland, Oregon.) H. WOLFF.

Hyozo Tada, *Wirkung des Guanidinhydrochlorids und Synthalins auf den Blutzuckerstand von Kaninchen, denen bilateral die Nebennieren entfernt und der Splanchnicus durchschnitten wurde.* (Tohoku J. exp. Med. **19**. 584—602. 30/9. 1932. Sendai, Univ., Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

A. I. Burstein, *Adsorption von Nicotin durch die Formelemente des Blutes.* Durch Verss. in vivo u. in vitro ist das Adsorptionsvermögen der Formelemente des *Blutes* gegenüber *Nicotin* dargetan. 1 g geformter Elemente des Hundeblutes adsorbiert im Mittel 0,006—0,007 mg Nicotin. Bei Einverleibung von subtox. Nicotindosen (bis 0,3 mg pro Kilogramm Körpergewicht) wird das Gift fast restlos durch die Formelemente des Blutes adsorbiert. Der Ausscheidungsmechanismus des Nicotins aus dem Organismus kann als allmählicher Übergang des adsorbierten Nicotins von den Formelementen zum Plasma mit darauffolgender Eliminierung durch das Nierengewebe nach außen angesehen werden, doch scheint dieser Ausscheidungsweg des Nicotins nicht der einzige zu sein. (Arbeitsphysiol. **6**. 105—10. 21/10. 1932. Odessa, Inst. f. Pathologie u. Hygiene der Arbeit.) KOBEL.

E. G. Schenck, *Über die Beeinflußbarkeit der Blutzuckerregulation durch Eiweißstoffe, Aminosäuren und deren Derivate.* I. *l-Histidin, d-Isoleucin, l-Oxyprolin, l-Tyrosin, S-H-Glutathion* u. *S-S-Glutathion* sind auf den Blutzucker ohne Einfluß. *d-Arginin, d,l-Valin, l-Asparaginsäure, Asparagin, Cystein, l-Cystin, d-Lysin, l-Prolin, d-Glutaminsäure, l-Leucin, Tyramin, Clupein, Gelatine, Globin, Wittepepton* steigern die Blutzuckerkonz., *l-Phenylalanin, l-Serin, l-Tryptophan* u. *Glykokoll* senken. Die stärkste Einw. hat Glykokoll, das imstande ist, eine alimentäre Hyperglykämie zu unterdrücken. Glykokoll- u. *Insulin*wrkg. summieren sich, während ein Gemisch von Aminosäuren, die jede für sich hypoglykäm. wirken, keinen Einfluß auf den Blutzucker mehr hat. In vitro inaktiviert Glutathion das Insulin, nicht in vivo. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **167**. 201—15. 19/8. 1932. Heidelberg, K.-W.-Inst. f. med. Forschung.) OPPENHEIMER.

F. Verzár, A. von Árvay, J. Peter und **H. Scholderer**, *Serumbilirubin und Erythropoese im Hochgebirge. Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel.* I. Vff. stellen gleichzeitigen Anstieg der Erythrocytenzahl (I) u. des Serumbilirubins (II) fest. Ohne Körperarbeit erfolgt wieder Abnahme von I u. II; Muskeltätigkeit bewirkt Blutkörperchenzerfall u. Zunahme von II, anschließend Erhöhung von I bei weiterhin hohen Werten von II. (Biochem. Z. **257**. 113—29. 18/1. 1933. Basel, Univ., Physiol. Inst. u. Forschungsinst. Jungfraujoch.) SIMON.

G. von Ludány und **F. Verzár**, *Der Einfluß der Milz auf den Bilirubingehalt des Blutserums. Versuche über die Wirkung von Milzexstirpation, Milzkontraktion, Anämie und Asphyxie. Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die spektrophotometr. Best. des Bilirubins ergibt Zunahme nach Milzexstirpation, bei Asphyxie, nach intravenöser Adrenalininjektion sowie nach Blutentnahme. Die Steigerung bleibt in den beiden letzten Fällen bei vorhergehender Milzexstirpation aus. (Biochem. Z. **257**. 130—36. 18/1. 1933. Basel, Univ., Physiol. Inst.) SIMON.

H. Scholderer, *Das Verschwinden von in die Blutbahn injiziertem Bilirubin aus dieser und der Einfluß der Milz hierauf. Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Das rasche Verschwinden intravenös injizierten Bilirubins beim Kaninchen wird durch Milz- u. Nierenexstirpation nicht beeinflußt, dagegen

nach Eventeration mit Ausschluß der Leber aus dem Kreislauf völlig gehemmt. (Biochem. Z. **257**. 137—44. 18/1. 1933. Basel, Univ., Physiol. Inst.) Simon.

H. Scholderer, *Untersuchungen über die Resorption von Bilirubin aus dem Darm. Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) In vitro wird Rattendünndarm durch Na-Cholat oder -Taurocholat für Bilirubin permeabel, in vivo kann auch in Ggw. dieser Stoffe eine Resorption von Bilirubin nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Z. **257**. 145—50. 18/1. 1933. Basel, Univ., Physiol. Inst.) Simon.

H. F. Blum und **G. C. Mc Bride**, *Untersuchungen über photodynamische Wirkung.* III. *Der Unterschied im Mechanismus zwischen photodynamischer Hämolyse und Hämolyse durch nicht bestrahltes Eosin.* (II. vgl. C. **1931**. I. 809.) Die photodynam. Hämolyse durch bestrahltes Eosin ist an die Ggw. von O_2 gebunden, nicht aber die hämolyt. Wrkg. von unbestrahltem Eosin. (Biol. Bull. **61**. 316—23. 1931. Berkeley, Univ.) Krebs.

Bernhard Stuber und **Konrad Lang**, *Über den Einfluß der Monojodessigsäure auf gerinnende Systeme und einige fermentative Prozesse. Zugleich ein Beitrag über die Beziehungen zwischen Blutglykolyse und Blutgerinnung.* Konzz. $<{}^{m}/_{10}$ von Na-Monojodacetat hemmen die Blutgerinnung; noch stärkere Konzz. heben sie ganz auf; ${}^{m}/_{200}$ bis ${}^{m}/_{50}$ beschleunigen sie. Ähnliche Verhältnisse werden bei anderen Gerinnungsvorgängen (System Fibrinogen-Thrombin, Labgerinnung der Milch, Gelatineerstarrung, A.-Fällbarkeit der Gelatine) festgestellt. Die Gerinnungsbeschleunigung beruht auf einer Dehydratisierung der Gerinnungssubstrate; die Hemmung wird als Folge der hohen Salzkonz. aufgefaßt. Die Ergebnisse lassen sich einordnen in die früher von den Vff. abgeleiteten Vorgänge bei der Blutgerinnung, nach denen der Ablauf der Gerinnung des Blutes von 2 Faktoren abhängig ist; 1. der Intensität der Glykolyse; 2. dem physikal.-chem. Zustand des Fibrinogens. Die Halogenessigsäuren greifen in beide Phasen in entgegengesetzter Richtung ein (Glykolysehemmung, Labilitätserhöhung des Fibrinogens). Bei der trypt. Eiweißspaltung werden die gleichen Erscheinungen beobachtet, während die Lipolyse durch Na-Monojodacetat keine Veränderung erleidet. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **230**. 465—74. 1932. Kiel, Städt. Krankenanst.) Oppenheimer.

Michel A. Macheboeuf, *Untersuchungen über die Rolle von Lipoiden und Proteinen des Serums im Wasserhaushalt des Organismus.* (Unter Mitarbeit von **G. Sándor**.) Vortrag. Vff. gelangen zu Ergebnissen, die mit den Unterss. von Mayer u. Schaeffer (vgl. u. a. C. **1914**. I. 1290) übereinstimmen. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **7**. 280—29. 1931.) Nord.

Herta Maier, *Über die Reaktionsfähigkeit des synthetischen Lecithins und seiner Antisera.* Verss. mit 2 synthet., von Grün dargestellten Verbb., u. zwar *Distearyllecithin*; es gelang durch Kombinationsimmunisierung mit Schweineserum die Gewinnung von Lecithinantikörpern, die auch auf Merckches *Lecithin* übergriffen, ebenso wie Antisera gegen letzteres teilweise mit Distearyllecithin Komplementbindungsrk. gaben. Von Lecithinpräparaten aus Rinderorganen reagierte besonders stark das *Hirnlecithin* mit dem Antiserum gegen Distearyllecithin, teilweise auch der acetonunl. Anteil von Hirnextrakten. Alkoh. Rinderhirnextrakte waren kaum reaktionsfähig. Diese Sonderstellung des Rinderhirnlecithins scheint mit den organspezif. Strukturen nicht im Zusammenhang zu stehen. (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **78**. 1—21. 30/1. 1933. Heidelberg, Krebsinst.) Schnitzer.

Felix Haurowitz und **F. Breinl**, *Chemische Untersuchung der spezifischen Bindung von Arsanileiweiß und Arsanilsäure an Immunserum.* Das Präzipitat aus Arsanil-Azoserumeiweiß u. homologem Antiserum enthält um so mehr Antigen, je größer dessen Konz. im Ansatz war. Seine Menge schwankt zwischen 5—25%. Der höhere Antigengeh. des Präzipitates bei Zusatz größerer Antigenmengen zum Immunserum ist nicht auf unspezif. Adsorption von As-haltigem Eiweiß zurückzuführen, denn Kontrollverss. zeigten, daß Arsanileiweiß, das bei anderen serolog. Präzipitationen zugesetzt wurde, nicht in die Fällung mitgerissen wird. Die Immunisierung ist im wesentlichen auf das Arsanilserumglobulin zurückzuführen, da die Immunisierung mit Arsanilserumalbumin nur schwach präzipitierende Immunsera lieferte. Die aus Arsanilpferdeserum gewonnenen Immunsera präzipitierten das homologe Arsanilpferdeserum stärker als heterologe Arsanilproteine aus Ovalbumin, Gänse- oder Kaninchenserum. Die spezif. hemmende Wrkg. der Arsanilsäure auf diese Präzipitation geht verloren, wenn das As^{V}-Atom der Arsanilsäure durch Sb unter Bldg. der entsprechenden Stibinsäure ersetzt wird, weiter bei Ersatz einer OH-Gruppe der Arsanilsäure durch den Di-

methylanilinrest unter Bld. einer sek. Arsanilsäure u. drittens bei Red. des As^{V} zu As^{III} zum entsprechenden Arsinoxyd. Die Bindung der Arsanilsäure an Antiserum, die nach LANDSTEINER (C. **1920**. III. 160) als Ursache der Hemmung anzusehen ist, wird durch Kompensationsdialyse direkt nachgewiesen. Von 5 ccm Immunserum werden 6—19 γ Arsanilsäure = 2—6 γ As gebunden. Etwa ebenso groß ist der As-Geh. der Antigenmenge, die bei der gleichen Menge Immunserum unter optimalen Bedingungen maximale Präzipitation verursacht. Ähnliche Verss. von MARRACK u. SMITH (Brit. J. exp. Pathol. **13** [1932]. 394) werden dadurch bestätigt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**. 111—20. 23/1. 1933. Prag, Med.-Chem. u. Hygien. Inst. d. Tsch. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Braun, *Über die Wirkung des Formaldehyds auf verschiedenartige Antikörperfunktionen.* Verschiedene Antisera, u. zwar heterogenet. Antisera, Lecithin- u. Organextraktantisera, die vor der Komplementbindung mit Formalin in der Verdünnung 1 : 5 bis 1 : 90 bei verschiedenen Tempp. bis zu 55° gehalten wurden, verlieren durch diese Behandlung die Eig. der Komplementbindung u. Hämolyse, sind aber zur Flockung u. Agglutination noch geeignet, zum Teil ist ihre Wrkg. sogar verstärkt. Je länger die Einw. u. je höher die Temp., desto ausgiebiger ist die Zerstörung bis zur völligen Aufhebung der Antikörperwrkg. Menschensera, die positive Wa.Rk. gaben, verlieren durch Formaldehyd Komplementbindung u. Flockung. Eiweißantisera (gegen Serum) büßten durch Formalinbehandlung zunächst die Präcipitationsfähigkeit ein. Agglutinierende Antisera gegen Menschenblut zeigten durch Formaldehyd eine stärkere Beeinflussung der artspezif. Agglutination als der gruppenspezif. (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **78**. 46—61. 30/1. 1933. Heidelberg, Krebsinst.) SCHNITZER.

Erich Gebauer-Fuelnegg, Carl A. Dragstedt und **Ralph B. Mullenix**, *Beobachtungen über das Auftreten einer physiologisch aktiven Substanz während des anaphylaktischen Shocks.* Die physiolog. wirksame Substanz, die während des anaphylakt. Shocks auftritt, ist dialysabel. Im dreiteiligen Elektrodialysator wandert sie nach der bas. Zelle. Physiolog. Aktivität u. PAULY-Rk. gehen parallel. Die Aktivität verschwindet durch Zugabe von diazotierter *Sulfanilsäure* (Hinweis auf eine *Imidazol*komponente). Der *Blutdruck* der ätherbetäubten, atropinisierten Katze wird herabgesetzt. Das Dialysat erzeugt auf der menschlichen Haut eine charakterist. Nessel. Die bisherigen Beobachtungen schließen nicht aus, daß es sich um *Histamin* handelt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 1084. 1932. Northwestern, Univ., Med. School. Dep. of Research Bacteriol. and Dep. of Physiol. and Pharmacol.) REUTER.

Cäsar Brunner, *Untersuchungen über den Mechanismus der Harnabsonderung am Menschen.* Die Ergebnisse der Unterss. über die *Kreatinin-* u. *Sulfat*-Ausscheidungen im menschlichen Harn bei stark variierenden Bedingungen sprechen für die Auffassung von BRANDT-REHBERG (Zbl. inn. Med. **15** [1929]. 1), daß in den Glomeruli durch Filtration eine Fl. entsteht, die durch Rückresorption in den Kanälchen in den Urin umgewandelt wird. (Biochem. Z. **253**. 119—36. 1932. Bern, Univ., physiol. Inst.) OPP.

T. C. Boyd und **H. D. Ganguly**, *Blei im Urin.* Unterss. an Europäern u. Indern; bei letzteren wird so gut wie nie Pb gefunden. (Indian J. med. Res. **20**. 75—80. 1932. Calcutta, Med. Coll. Dep. of Chem.) OPPENHEIMER.

Mark R. Everett und **Fay Sheppard**, *Die Natur des Zuckers im normalen Urin.* I. *Die Phenylosazone.* Zu den wesentlichen Komponenten des Osazonnd. in n. Urin gehört *1-Phenylsemicarbazid.* Angaben zur Unterscheidung dieser Substanz von *Phenylglucosazon.* Gefunden u. identifiziert wurden noch *p-Nitrophenylhydrazin* u. *p-Bromphenylhydrazin.* Vergebliche Verss. zu krystall. Prodd. zu kommen mit: *α-* u. *β-Naphthylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin* u. *2,4-Dinitrophenylhydrazin.* Erkennbare Hydrazone wurden aus diesen Körpern mit den speziell angewandten Methoden nicht erhalten. (J. biol. Chemistry **96**. 431—41. 1932. Oklahoma City, Univ. of Oklah. Med. School. Dep. of Biochem.) OPPENHEIMER.

Shunzoo Okamura, *Über die Gallensäure im Harn bei Stauungsikterus von Kaninchen.* Nachweis von *Glykodesoxycholsäure* im Harn von Kaninchen mit experimentellem Stauungsikterus. (Arb. med. Univ. Okayama **3**. 219—21. Aug. 1932. Okayama, biochem. Inst.) OPPENHEIMER.

David Epstein, *Wirkung des Histamins auf das Respirationssystem.* (J. Physiology **76**. 347—67. 5/11. 1932. Cape Town, Univ., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

Joseph Needham, *Heterogonie und chemischer Grundplan im Tierwachstum.* Die HUXLEYsche Formel, mit der die Abhängigkeit des Wachstums von Teilen vom Wachstum des Ganzen dargestellt wird (eine logarithm. Gleichung) hat auch für den Bio-

chemiker Bedeutung, da gezeigt werden kann, daß die Gleichung vom Tierreich auch für bestimmte chem. Körperbestandteile gilt. So ergibt die Eintragung des Trockengew. u. der Aschenbestandteile, des Trockengew. u. des Fetts, des Nicht-Eiweiß-N u. Gesamtgew. usw. auf dem logarithm. Koordinatensystem bei allen im Verlauf des Embryonalstadiums untersuchten Tierarten eine gerade Linie, die fast immer parallel läuft. Ähnliches gilt für den *W*-Geh. bei Vögeln, Amphibien, Fischen, Cephalopoden, für den *Nucleing*eh. bei Hühnern u. Säugern, für *Phosphatide, Cholesterin, Ca* usw. (Nature, London **130**. 845—46. 3/12. 1932. Cambridge, Gouville a. Caius Coll.) Oppenheimer.

Ragnar Berg, *Über Eiweißbedarf und Mineralstoffwechsel.* (Z. Volksernährg. Diätkost **7**. 327—29. 5/11. 1932.) Oppenheimer.

Fred R. Rittinger und **Leon H. Dembo**, *Sojabohnen- (vegetabilische) Milch in der Kinderernährung.* (Vorl. Mitt.) Mit einem Kohlehydrat- u. Mineralienzusatz ist die Sojabohnenmilch für die Säuglingsnahrung geeignet. (Amer. J. Diseases Children **44**. 1221—38. Dez. 1932. Cleveland, Ped. Serv. of St. Amis Hosp.) Oppenheimer.

A. Scheunert, *Der gegenwärtige Stand der chemischen Vitaminforschung.* Übersichtsbericht. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 241—44. 17/2. 1933. Leipzig.) Schwaib.

Alexander Janke und **Armin Szilvinyi**, *Über Ergänzungsfaktoren (Kompletine) der Hefe.* 1. Die als „Bios" bezeichneten (Vitamin-)Faktoren. 2. Die Gärungsaktivatoren. 3. Die Vitamine. Von diesen sind alle bzw. deren Vorstufen in Hefe enthalten. Vitaminpräparate aus Hefe. Die Anreicherung von Lebensmitteln an Vitaminen durch Hefe. (Brauer- u. Hopfen-Ztg. Gambrinus **60**. 19—26. Jan. 1933. Wien, Techn. Hochschule, Inst. Biochem. Techn.) Schwaibold.

N. S. Capper, *Neuere Fortschritte in der Kenntnis des Vitamins A.* Übersichtsbericht. (J. State Med. **41**. 175—79. März 1933. Belfast, Univ., Chem. Dep.) Schwaib.

Carlo Bagnacci, *Untersuchungen mit Vitamin B in großen Dosen.* Im Gegensatz zu anderen Vitaminen u. Hormonen wird Vitamin B in sehr hohen Dosen (bis zu 400 E. tägl.) bei dauernder peroraler Verabreichung von Tauben, Ratten u. Mäusen ohne jede Schädigung vertragen. (Biochim. Terap. sperim. **19**. 295—307. 30/9. 1932. Bologna, Univ., Kinderklinik.) Gehrke.

Claire E. Graham und **Wendell H. Griffith**, *Die Vitamine B_1 und B_2 in Geweben von normalen und experimentell vorbehandelten Ratten.* Getrocknetes Gewebe von n. u. B_1- bzw. B_2-frei ernährten Tieren wurde als Quelle für B_1 u. B_2 an junge Ratten verfüttert. N. Gewebe enthielt mehr Vitamin B_2 als B_1, beides jedoch nicht reichlich. Mit 0,3 g als B_2-Quelle wurde besseres Wachstum erzielt als mit 0,7 g als B_1-Quelle. Ferner war in n. Gewebe mehr B_1 enthalten als in solchem von B_1- oder B_2-frei ernährten Tieren. Aus den Verss. ergibt sich auch, daß nach 30 Tagen B_1-freier Ernährung der Organismus kein B_1 mehr enthält, während bei solcher B_2-freier Fütterung noch B_2 vorhanden ist, sei es durch gespeicherte Mengen oder geringeren Verbrauch dieses Faktors. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 695—97. 1932. St. Louis, Univ., School Med., Dep. Biol. Chem.) Schwaibold.

M. Mitolo, *Avitaminosen und Intoxikationen.* I. Mitt. *Experimentelle Polyneuritis und chemische Intoxikation mit Metallen und Metalloiden.* Es wurden 5 Gruppen zu je 3 Tauben untersucht. Gruppe I erhielt polierten Reis + Salzmischung + Trockenhefe; Gruppe II erhielt keine Hefe, ebenso Gruppe III, die letztere erhielt, sowie sich Anzeichen von Polyneuritis bei ihr bemerkbar machten, „Metall-Metalloidmischung". Gruppe IV erhielt ebenfalls keine Hefe, aber schon vom Beginn des Vers. an „Metall-Metalloidmischung", Gruppe V erhielt Hefe u. „Metall-Metalloidmischung". [Zus. der Salzmischung: 10 Teile $Ca_3(PO_4)_2$, 4 Teile NaCl, 1 Teil KCl, 0,5 Teile Fe-Citrat; Zus. der „Metall-Metalloidmischung": 1 l W., 15 mg $Co(NO_3)_2$, 5 mg $BaCl_2$, 35 mg $MnCl_2$, 35 mg $MnSO_4$, 5 mg $CuCl_2$, 5 mg $CuSO_4$, 10 mg $UO_2(C_2H_3O_2)_2$, 15 mg Na-Phosphormolybdat, 15 mg $SnCl_4$, 35 mg $ZnCl_2$, 15 mg LiCl, 15 mg Li_2CO_3, 1 mg $Hg(NO_3)_2$, 5 mg $AgNO_3$, 5 mg $K_2Cr_2O_7$, 15 mg $SrCl_2$, 15 mg $B(OH)_3$, 25 mg $Al_2(SO_4)_3$, 25 mg $NiCl_2$, 15 mg $AuCl_3$, 1 mg $Pb(NO_3)_2$, 15 mg NaF, 18 mg NaJ, 5 mg As_2O_3, 10 mg $SbCl_3$.] — Ergebnisse: Die Tiere der Gruppen III u. IV starben noch schneller als die der Gruppe II, die Tiere der Gruppe V blieben ebenso wie die der Gruppe I bei gutem Gesundheitszustand. Chem. Intoxikation beschleunigt also den Ablauf der Avitaminose B. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **16**. 451—55. 6/11. 1932. Rom, Univ.) Willst.

Morie Chiba, *Über die schnelle Peroxydasereaktion von Blutleukocyten bei B-avitaminotischen Tauben.* 39. Mitt. *über die Peroxydase-Reaktion.* (37. vgl. C. **1933**. I. 797.) Während beim n. Menschen die Zeit bis zum Eintritt der Rk. 3 Sek. beträgt, ist sie bei der Taube 5—7 Sek. Bei Fütterung mit poliertem Reis wird dieser

Zeitraum verlängert (bis 18 Sek.), durch darauffolgende Verabreichung von ungeschältem Reis wird sie wieder n. Der Zeitraum bis zum Eintritt der Rk. ist beim einzelnen Tier etwa entsprechend der Dauer u. Schwere der Avitaminosis, er ist aber nicht vergleichbar zwischen verschiedenen Individuen. (Tohoku J. exp. Med. **19**. 282—95. 10/8. 1932. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Fac. Med.) SCHWAIBOLD.

George H. Maughan und **Edna Maughan**, *Über die Vitamin-D-Wirksamkeit des Eigelbs von bestrahlten Hühnern.* Von zwei Gruppen von Hühnern mit 1% Lebertran im Futter wurde eine Gruppe täglich 4 Stdn. ultraviolett bestrahlt, ebenso eine von zwei Gruppen mit geringerwertiger Fütterung. Verss. an Ratten ergaben, daß das Eigelb der bestrahlten Hühner wesentlich reicher an Vitamin D war als dasjenige der unbestrahlten Hühner. Von ersterem waren 10% im Futter ebenso stark antirachit. wirksam wie $^1/_2$% Lebertran, wobei aber in ersterem Falle die Vers.-Tiere schneller wuchsen wegen anderer Ernährungsfaktoren im Eigelb. Das Eigelb von Hühnern mit Sonnenbestrahlung enthielt noch ausreichend Vitamin zur Heilung von Rachitis, während das Eigelb von Hühnern ohne Sonnenbestrahlung Rachitis weder heilte noch verhinderte. (Science, New York **77**. 198. 17/2. 1933. Cornell Univ.) SCHWAIBOLD.

W. Heupke, *Neuere Untersuchungen über die Verdauung der Pflanzennahrung.* Verss. mit verschiedenen Pflanzenprodd. wie Getreide (auch Kleie), Nüsse, Gemüse u. a. Durch Einw. von verschiedenen Fermenten in vivo u. in vitro wird nachgewiesen, daß im gequollenen Zustand die Zellwände für Fermente passierbar sind, daß daher Fette, Kohlehydrate (Polysaccharide) u. Eiweißstoffe innerhalb der Zellen zerlegt werden u. die Spaltprodd. diffundieren. Bei vorher gekochten Prodd. vollziehen sich diese Vorgänge etwas schneller als bei rohen. Selbst aus grober Kleie wurde durch Trypsin etwa $^3/_4$ der Stickstoffsubstanzen verdaut, ohne daß die Mehrzahl der dickwandigen Zellen eröffnet wurden. (Z. Ernährg. **2**. 138—45. 1932. Frankfurt a. M., Univ., Poliklinik.) SCHWAIBOLD.

Elizabeth M. Koch und **Fred C. Koch**, *Über den Einfluß der ultravioletten Bestrahlung von Proteinen auf deren Nährwert.* Sowohl bei Casein als auch bei Eialbumin verursachte länger dauernde Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nur eine geringe Beeinträchtigung der Verdaulichkeit durch Trypsin bzw. Pepsin in vitro. In Stoffwechselverss. an jungen Ratten mit diesen Proteinen wurde festgestellt, daß die Tiere ein etwas höheres Körpergewicht aufwiesen, an die bestrahltes Protein verfüttert wurde. Da aber bei diesen die N-Retention etwas geringer war als bei den Tieren, die unbestrahltes Protein erhielten, so liegt die Ursache nicht in besserer Ausnutzung der Proteine. Auch die Wrkg. von Vitamin D kommt wegen sonstiger reichlicher Zufuhr nicht in Betracht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 769—72. 1932. Chicago, Univ., Dep. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD.

Hugh W. Josephs, *Der Stoffwechsel des Eisens unter Einfluß von Kupfer.* Cu hat keinen Einfluß auf die Fe-Retention, kann aber die Verteilung beeinflussen, derart, daß bei genügendem Angebot das Fe der Gewebe auf ein Minimum (nicht unter die Norm) fällt u. eine größere Fe-Partie für die Hämoglobinbldg. zur Verfügung steht. (J. biol. Chemistry **96**. 559—71. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Pediatr.) OPPENHEIMER.

K. Felix, *Harnsäurestoffwechsel und Gicht.* (Z. Volksernährg. Diätkost **7**. 326—27. 5/11. 1932.) OPPENHEIMER.

Cuthbert L. Cope, *Ausscheidung anorganischer Sulfate durch die menschliche Niere.* Die Sulfatausscheidung ist (auf der Basis der Plasmawerte) nur 30% der *Kreatinin*ausscheidung. Diese Feststellung läßt sich mit den jüngeren Hypothesen über die Nierenarbeit (Glomerulinfiltration, Tubulinrückresorption) schwer in Einklang bringen. (J. Physiology **76**. 329—38. 5/11. 1932. Oxford, Biochem. Dep.) OPPENHEIMER.

Howard L. Puckett und **Frank H. Wiley**, *Die Beziehung des Glykogens und Wasservorrats in der Leber.* Glykogen beansprucht pro g 2,4 g W. (Unterss. an Rattenleber). (J. biol. Chemistry **96**. 367—71. 1932. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. of intern. Med.) OPPENHEIMER.

Eaton M. MacKay und **H. C. Bergman**, *Die Beziehung zwischen Glykogen und Wasservorrat in der Leber.* (Vgl. vorst. Ref.) In der Kaninchenleber findet sich unter verschiedenen Vers.-Bedingungen eine Abhängigkeit des W.-Vorrats vom Glykogenreichtum. Pro g Glykogen werden ca. 3 g W. aufgestapelt. (J. biol. Chemistry **96**. 373—80. 1932. California, La Jolla Scripps Metabolis Clin.) OPPENHEIMER.

Edward M. Bridge und **E. M. Bridges**, *Die Beziehungen von Glykogen zum Wasservorrat in der Leber. Eine Entgegnung zu den Mitteilungen von Puckett und Wiley und*

von Mac Kay und Bergmann. (Vgl. die beiden vorst. Reff.) Streng mathemat. Beziehungen zwischen Glykogen- u. W.-Vorrat lassen sich nicht aufstellen; die früher (vgl. C. **1931.** II. 3627) besprochenen Faktoren sind für die W.-Stapelung von der gleichen Bedeutung wie das Glykogen. (J. biol. Chemistry **96.** 381—86. 1932. Baltimore, Johns Hopkins Hosp. Harriet Lane Home.) Oppenheimer.

Yutaka Kawada, *Einfluß der Gallensäure auf die Salzausscheidung in der Lebergalle.* II. *Ausscheidung der Phosphorsäure durch Cholsäure bei Zufuhr von Glucose.* (I. Mitt. vgl. C. **1932.** I. 2342.) Aschen- u. Trockensubstanzgeh. der Lebergalle des Hundes nimmt bei *Glucose*zufuhr ab. Cholsäurezufuhr mit Glucose hat keinen Einfluß. Die P_2O_5-Ausscheidung wird durch Glucosezufuhr vermindert u. bleibt bei Darreichung von Glucose + Cholsäure unverändert. Das Ergebnis wird als Beweis für die Verwendung der P_2O_5 bei der Glykogenbldg. in der Leber angesehen. (Arb. med. Univ. Okayama **3.** 163—71. 1932. Okayama, Biochem. Inst.) Oppenheimer.

Sei Fuzita, *Die Bedeutung der Gallensäure im Kohlehydratstoffwechsel.* XX. *Die Glykogenbildung in der Leber durch Gallensäure bei Zufuhr von verschiedenen Aminosäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Glykogenbldg. aus *d-Alanin* u. *l-Leucin* wird durch Cholsäure gefördert, die aus *Glykokoll* herabgesetzt, vermutlich infolge Ausscheidung gepaarter Gallensäure. (Arb. med. Univ. Okayama **3.** 192—200. 1932.) Oppenheimer.

Michael Rubinstein, *Über die Rolle der Milz im Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsel.* Milzentfernung führt zu keiner Veränderung des *Zucker-* oder *Cholesterin*spiegels im Blut, die nicht in den Grenzen n. Schwankungen läge. Jedoch wird gelegentlich eine erhöhte *Adrenalin-*, bei anderen Tieren eine erhöhte *Insulin*empfindlichkeit festgestellt. (Biochem. Z. **253.** 193—201. 1932. Wien, Univ., Inst f. allgem. u. exp. Pathol.) Opp.

Philipp Jacky, *Der Einfluß des Sympathicus auf die biochemischen Vorgänge im ermüdeten Muskel.* Es wurde der Einfluß sympath. Reizung auf das chem. Geschehen im Muskel bzw. auf die biochem. Vorgänge des Restitutionsvorganges studiert. Dazu wurde der *Kreatinphosphorsäure*geh. in der Muskulatur von Fröschen vergleichend bestimmt, bei der die eine Seite als Kontrollseite diente, während auf der anderen Seite, die sonst unter gleichen Bedingungen gehalten wurde, die sympath. Nerven gereizt wurden. Eine bloße Reizung des Sympathicus rief weder in ausgeruhten u. frischen Muskeln, noch in Muskeln, die durch Reizung des Ischiadicus ermüdet u. zur Ausschaltung von Stromschleifen auf die motor. Nerven curarisiert waren, einen Unterschied im Kreatinphosphorsäuregeh. in den verschiedenen Muskeln hervor. Wohl aber war der Kreatinphosphorsäuregeh. fast ausnahmslos auf der Seite der Sympathicusreizung erhöht, wenn die Muskeln durch Reizung der vorderen Wurzeln im strengen Ermüdungsverf. ermüdet u. danach der Sympathicus gereizt worden war. (Biochem. Z. **250.** 178—92. 1932. Bern, Physiol. Inst. [Hallerianum] d. Univ.) Mahn.

Karl Thomas, Ade T. Milhorat und **Fritz Techner,** *Weitere Untersuchungen über die Herkunft des Kreatins.* VII. Mitt. (VI. Mitt. vgl. C. **1932.** II. 737.) Die Toleranz von Kaninchen für oral verabreichte ε-Guanidocapron-, ε-Methylguanidocapron-, γ-Methylguanidobuttersäure u. δ-Methylarginin ist etwa ebenso groß wie die für Kreatin. Von der Guanidocapronsäure konnte der Dystrophiker 3—5-mal so viel wie von Kreatin umsetzen, von Methylguanidocapronsäure u. γ-Methylguanidobuttersäure etwa ebenso viel. Der Abbau der ersteren geht also wahrscheinlich nicht über Glykokoll. Glykokoll u. γ-Aminobuttersäure steigern die Kreatinurie des Muskeldystrophikers, Glutaminsäure u. Hydantoinsäure ändern sie nicht. Zur Rückgewinnung der methylierten Guanidosäuren aus Harn dienten Pikrolonate, bei der Rückgewinnung von δ-Methylarginin wurde auch eine kleine Menge N-Methyl-β-(2)-aminopiperidon aufgefunden, das wohl erst außerhalb des Körpers entstanden ist. — *ε-Methylguanidocapronsäure,* Pikrolonat, $C_8H_{17}O_2N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, aus W. u. A. Drusen aus rhomb. Blättchen, F. 249—251°. — *γ-Methylguanidobuttersäure,* Pikrolonat, $C_{16}H_{21}O_7N_7$, aus W. u. A. rhomb. Prismen. F. 252—255°. — *ε-Guanidocapronsäure,* Pikrat, $C_7H_{15}O_2N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus W., F. 152°. Pikrolonat, $C_7H_{15}O_2N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, aus W. F. 236°. — *Methylarginin,* Diflavianat, $C_7H_{16}O_2N_4 \cdot (C_{10}H_6O_8N_2S)_2$. Monopikrolonat, $C_7H_{16}O_2N_4 \cdot C_{10}H_8O_5N + 1^1/_2\ H_2O$. F. 227—228°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214.** 121—37. 23/1. 1933. Leipzig, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) Gugg.

S. Ochoa, F. Grande und **M. Peraita,** *Das gebundene Kreatin im Froschmuskel.* Bei verbesserter Vers.-Methodik wird besonders bei ruhenden, in Ringer gut mit O_2 versorgten Froschmuskeln regelmäßig ein kleiner molarer Überschuß an gebundenem Kreatin gegenüber dem Phosphagenphosphat gefunden, was auf die mögliche Existenz einer weiteren Kreatinverb. hindeutet. Ob dieser Überschuß mit der Tätigkeit abnimmt,

konnte noch nicht einwandfrei festgestellt werden. Die molare Menge Gesamtkreatin im Froschmuskel ist größer als das direkt bestimmbare Phosphat, durchschnittlich sind pro 100 Mol des letzteren 140 Mol Gesamtkreatin vorhanden. (Biochem. Z. **253**. 112 bis 118. 21/9. 1932. Physiol. Labb. d. „Junta para Ampliación de Esdudios" u. d. Med. Fakultät Madrid.) KLEVER.

W. W. Coblentz, R. Stair und **J. M. Hogue**, *Die spektrale Erythemreaktion der ungegerbten menschlichen Haut durch ultraviolette Strahlen.* Die an drei Vers.-Personen ausgeführte Unters. des Auftretens der Hautrötung zeigte, daß im Gebiet der ultravioletten Strahlung von 315 bis 240 mμ eine reziproke Beziehung zwischen der Wellenlänge u. der Hautempfindlichkeit, gemessen an dem Auftreten einer gerade sichtbaren Rötung der Haut besteht. (Bur. Standards J. Res. **8**. 541—47. 1932. Washington.) KLEV.

Ludwig Pincussen, *Über die Beförderung der Ausscheidung von Blei durch Bestrahlung.* Mäuse u. Ratten erhielten gemessene Mengen von Pb-Salzen per os u. wurden dann der Strahlung verschiedener Lichtquellen ausgesetzt. Nur die Tiere, die mit den sichtbares Licht u. Wärme ausstrahlenden Strahlern (Vitalux, Nitra) behandelt worden waren, zeigten bei der Gesamtanalyse um 10—20% niedrigere Pb-Werte als die Kontrollen. Die mit ultraviolettem Lichte bestrahlten Tiere hatten denselben Pb-Geh. wie die im Dunkeln gehaltenen Tiere. Die Ergebnisse ermutigen zu Verss. mit der Behandlung Bleikranker mit bestimmten Strahlenarten. (Klin. Wschr. **12**. 275. 18/2. 1933. Berlin, Städt. Krankenh. am Urban. Biolog.-chem. Inst.) WADEHN.

C. J. Tripoli und **E. v. Haam**, *Die Wirkungen toxischer und nichttoxischer Dosen von Thoriumdioxyd bei verschiedenen Tieren.* Unterss. über die Schädigung durch *Thorotrast.* Alle Tiere (Hunde, Albinoratten, Meerschweinchen, weiße Mäuse, Kaninchen) vertrugen ohne Beschwerden 0,8 g pro kg Körpergewicht (an 3 folgenden Tagen je $^1/_3$ der Gesamtdosis). Wurden 8 g pro kg Körpergewicht verabreicht, so zeigten einige Tiere Vergiftungserscheinungen. Nichttox. Dosen erzeugten keine histopatholog. Veränderungen in Leber, Milz oder einem anderen Organ. Der ThO_2-Geh. in den retikuloendothelialen Zellen vermindert sich mit der Zeit. Tox. Dosen erzeugen in einigen Fällen Embolien, kleine Nekrosen in der Milz u. rückgängige Veränderungen in Leber u. Nieren, mehr oder weniger vorübergehend. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 1053—56. 1932. Dep. of Pathol. of Charity Hosp. u. Louisiana State Univ. Med. Center.) REUTER.

R. N. Chopra und **B. Mukherjee**, *Vorläufige Mitteilung über die Resorption von „Makaradhwaja"* (*Quecksilbersulfid*). Die therapeut. Wrkg. des in der Hindu-Pharmakopöe seit langem bekannten Minerals (Tonikum u. Laxativum) beruht auf der schlechten Löslichkeit, die der Anlaß ist, daß ganz langsam u. sukzessiv minimale Hg-Mengen im Darmsaft abgespalten werden u. in Form eines l. Salzes resorbiert werden. (Indian med. Gaz. **67**. 448—51. Aug. 1932. Calcutta, School of trop. Med.) OPP.

Tadao Watada, *Experimentaluntersuchungen über die Wirkung der Inhalation vernebelter Arzneimittel.* I. *Permeabilität der Lungen für einige Metallverbindungen. Cd-Salze* (*Jodid, Acetat* u. *Sulfat*) werden in annähernd gleicher Weise von den Lungen oder von einer Injektionsstelle resorbiert. Das Gleiche gilt für *Pb-Acetat* u. *-nitrat*, $AgNO_3$, *Ag-Lactat* u. *Ag-Eiweißverbb.*, während *Pb-Carbonat* nur auf dem Injektionswege resorbiert wurde. Bei Staubinhalation liegen andere Verhältnisse vor. Pb_2O, $Pb(OH)_2$, Pb_2CO_3, CdO, $Cd(OH)_2$ u. $CdCO_3$ werden durch die Lunge aufgenommen, nicht dagegen Pb_2SO_4 u. PbS u. CdS. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 146—54. 1932. Kioto, Univ., III. Med. Klin.) OPPENHEIMER.

Tadao Watada, *Experimentaluntersuchungen über die Wirkung der Inhalation vernebelter Arzneimittel.* II. *Vergleich der Wirkungen von Lösungen verschiedener Konzentrationen von Atropin, Pilocarpin und Strychnin.* (Vgl. vorst. Ref.) Je höher die Konz., desto geringer ist Zeit der Inhalation, die bis zum Wirkungseintritt verstreicht. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 155—63. 1932.) OPPENHEIMER.

Tadao Watada, *Experimentaluntersuchungen über die Wirkung der Inhalation vernebelter Arzneimittel.* III. *Über die Veränderung des Blutdrucks nach Inhalation vernebelten Adrenalins und ähnlicher Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Inhalation von *Adrenalin, Ephedrin* u. *Pituitrin* steigert den Blutdruck nach 15—20 Min. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 164—70. 1932.) OPPENHEIMER.

Tadao Watada, *Experimentaluntersuchungen über die Wirkung der Inhalation vernebelter Arzneimittel.* IV. *Einfluß von Strophanthin auf das Elektrokardiogramm, besonders auf die T-Welle.* (Vgl. vorst. Ref.) (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 171—74. 1932.) OPPENHEIMER.

Tadao Watada, *Experimentaluntersuchungen über die Wirkung der Inhalation vernebelter Arzneimittel. V. Versuche mit Phenolsulfonaphthalein.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Farbstoff kann nach Inhalation sehr rasch in Blut u. Harn nachgewiesen werden. Durch Behandlung mit *Acetylcholin, Pilocarpin* u. weniger deutlich durch *Morphin* wird die Aufnahme verzögert (Atembehinderung) u. durch *Campher* u. *Atropin* beschleunigt. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **15**. 175—84. 1932.) OPPENHEIMER.

Akio Kuroda, *Über die Wirkung des p-Oxybenzylguanidins.* Die p-Oxyverb. ist 2—3-mal weniger giftig als *Benzylguanidin*, wirkt aber auf Kreislauf, isolierte Organe usw. qualitativ wie letztere. (Arb. med. Univ. Okayama **3**. 279—304. Aug. 1932. Okayama, Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

E. N. Speranskaja-Stepanowa und **N. I. Scharapow**, *Wirkung von Menthol und Borneol auf den Blutdruck.* (Vgl. C. **1931**. II. 3357.) Injektion von äth. Emulsionen von Borneol oder Menthol in die Vene erniedrigt den Blutdruck, Injektion in die Arterie führt zu einer geringen Blutdrucksteigerung; die Wrkg. ist bei Borneol größer als bei Menthol. Borneol wirkt tox. auf das Nervensystem. Die blutdrucksteigernde Wrkg. des *Camphers* kann durch Borneol u. Menthol nicht ersetzt werden. Bei starken Borneolvergiftungen geht die blutdrucksteigernde Wrkg. von Campher verloren, während *Adrenalin* noch wirksam ist. Campher scheint vorwiegend auf die Capillargefäße zu wirken. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **32**. 137—41. 1932.) SCHÖNFELD.

Alfred Weiß, *Über die Wirkungsbedingungen des Novocains.* Parenterale Zufuhr von $CaCl_2$ verlängert die Novocainanästhesie, KCl beschleunigt den Wirkungseintritt (Verss. an Kaninchencornea). Da Vorbehandlung der Tiere mit Morphin die Novocainanästhesie verlängert, u. zwar in zeitlich bestimmten, z. T. auch von der Menge abhängigen Grenzen, ließen sich auf pharmakolog. Wege unbekannte Morphinmengen relativ gut erfassen. Der Morphineffekt, der auf diese Weise erhalten wurde, betrug bei Unters. des *Pantopon* 65%, bei *Narkophin* 32%, bei *Laudanon* 50%, ganz entsprechend dem Geh. dieser Präparate an Morphin. *Codein* besitzt nur 10% der peripheren Morphinwrkg., *Heroin* 280%, *Dilaudid* 500%. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **167**. 177—90. 19/8. 1932. Königsberg, Pr., Univ., Pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Jean Gautrelet, *Beitrag zum Studium der Wirkungsabschwächung von Alkaloiden durch Urotropin und einige seiner Salze.* Vorbehandlung der Meerschweinchen mit Urotropin schützt vor der sonst tödlichen *Nicotin*dosis. Das Gemisch Nicotin-Urotropin kann unwirksam gemacht werden durch vorhergehende Erwärmung auf Körpertemp. Das durch Nicotin vergiftete Hundeherz (in situ) wird durch *Formaldehyd* u. besser durch *Urotropinjodmethylat* wiederhergestellt. (Bull. Acad. Méd. [3] **108** (96). 1678—81. 27/12. 1932.) OPPENHEIMER.

Edgard Zunz und **Pascuale Tremonti**, *Sinus caroticus und die atmungsreizende Wirkung des Coramins und des Pentamethylentetrazols.* Pentamethylentetrazol hat beim Hunde mit entnervtem Sinus caroticus dieselbe reizende Wrkg. auf die Atmung wie beim n. Tier. Pentamethylentetrazol dürfte daher allein durch direkte Reizung des Atmungszemtrums wirken. Beim Coramin scheint, wie die Verss. am morphinisierten Kaninchen u. an chloralosierten Hunden zeigen, eine direkte Wrkg. auf das Atemzentrum u. eine indirekte Reizwrkg. über die Reflexzonen des Sinus caroticus stattzufinden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **107**. 1582—84.) WADEHN.

E. Rehn und **H. Killian**, *Eine kritische Übersicht über unsere Narkoseverfahren. II. Allgemeinnarkose.* (Vgl. C. **1932**. I. 2972.) (Münch. med. Wschr. **79**. 1646—50. 1665—70. 14/10. 1932. Freiburg, Chirurg. Univ.-Klin.) PFLÜCKE.

J. H. Quastel und **A. H. M. Wheatley**, *Narkose und Oxydationen durch Hirngewebe.* (Vgl. C. **1932**. II. 3114.) Der spontane O_2-Verbrauch von Gehirn verschiedener Tierarten wird durch *Somnifen* u. *Äthylurethan*zusatz sehr stark gehemmt. Die Atmung der Hefe wird dagegen durch die Narkotika nicht beeinflußt. Aber es werden nicht alle Oxydationsprozesse durch Gehirngewebe in gleicher Weise beeinflußt; während die O_2-Aufnahme nach *Glucose-*, *Lactat-* u. *Pyruvinat*zusatz, in geringerem Maße auch nach *Glutaminsäure*zusatz durch Narkotika herabgesetzt wird, bleibt die O_2-Aufnahme nach Zusatz von *Succinat* oder *p-Phenylendiamin* unbeeinflußt. Unterss. an 8 Dialkylderivv. der Barbitursäure (*Isopropyl-*, *Isopropylurethan-*, *Isopropylbrompropyl-*, *Isopropylbrompropenyl-* (*Noctal*), *Isopropylallyl-* (*Numal*), *Phenylallyl-*, *Phenyläthyl-* (*Luminal*), *Diäthyl-* (*Veronal*)) zeigen, daß es außerordentlich schwer ist, exakte allgemeingültige Beziehungen zwischen chem.-physikal. Eigg. u. chem. Struktur zu

finden u. noch schwieriger zwischen chem. Struktur u. pharmakolog. Wrkg., aber es zeigt sich doch, daß zwischen Intensität der narkot. Wrkgg. u. der Oxydationshemmung Parallelen existieren u. daß jedenfalls unter den Narkotika vom gleichen chem. Typ, das- oder diejenigen am stärksten die Oxydationen beeinflussen, welches bzw. welche am stärksten narkot. wirkt (*Luminal* mehr als *Veronal, Chloral* > *Paraldehyd, Hyoscin* > *Atropin*). Es spielen aber auch andere Faktoren mit, wie die ungleichen Einww. auf die O_2-Aufnahme nach verschiedenen Zusätzen in Ggw. von z. B. *Morphin, Chloreton, Cocain* usw. beweisen. Auch Zellgifte hemmen bekanntlich die Oxydationsprozesse, doch im Gegensatz zu den Narkotika ganz unspezif. Diese greifen aus der Summe der oxydativen Vorgänge gewisse Prozesse heraus, die reversibel gehemmt werden. Auch unter den Barbituraten finden sich solche Zellgifte, die, wie z. B. *Dibrombarbitursäure,* kaum narkot. wirken, die Oxydationen um bis zu 80% schon in niedrigen Konzz. hemmen, aber auch die Hefeatmung herabsetzen u. Nekrosen bei Injektion verursachen. Die Beobachtungen geben die Unterlage für eine Theorie der Narkose, die darauf hinausläuft, daß die Zelle nicht etwa außerstande gesetzt wird, O_2 zu verwenden, sondern die mit dem Kohlehydratstoffwechsel verbundenen Oxydationen zu Ende zu führen, wahrscheinlich durch eine Störung des Vermögens, Milchsäure u. Brenztraubensäure auszunutzen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. **112**. 60—79. 1/11. 1932. Cardiff, City Mental Hosp., Biochem. Lab.) OPPENHEIMER.

Hermann Stegemann, *Die Narzylenbetäubung bei der Operation Lungenkranker, insbesondere bei der Thorakoplastik.* (Schmerz, Narkose, Anaesthesie **5**. 49—61. Nov. 1932.) H. WOLFF.

Shigeru Takenaka, *Untersuchungen über den Einfluß von Hypnotica auf das Elektrokardiogramm.* Neigung zur Vergrößerung der *T*-Welle nach Einnahme von *Dial* u. *Luminal.* Die Intervalle zeigen ebenfalls Neigung zur Zunahme nach beiden genannten Schlafmitteln u. nach *Adalin,* während nach *Sulfonal* derartige Veränderungen nicht bemerkt werden konnten. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **14**. 337—44. 1932. Kioto, Univ., III. med. Klinik.) OPPENHEIMER.

Yuzo Kobayashi, *Der Einfluß von Hypotonica auf das Elektrocardiogramm.* (Vgl. vorst. Ref.) Betrachtung der sehr wechselnden Veränderungen der einzelnen Wellen u. Intervalle nach Einnahme von *Amylnitrit,* „*Neohypotonin*", „*Hypotonal*" u. „*Silinal*". (Zus. der 3 Präparate nicht angegeben.) (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **14**. 365—73. 1932.) OPPENHEIMER.

E. Kaufmann, *Die klinische Wirkungsweise von Monobromfettsäuren. (Zugleich ein Beitrag zur Bromtherapie und Vergleich mit gebräuchlichen Sedativis.) Multibrol* (NORGINE) ist ein mildes Beruhigungsmittel, ohne narkot. Effekt u. frei von Nebenerscheinungen. Multibrol ist Monobromölsäure. Entgegen den anorgan. Br-Verbb. besitzt es schnell eintretende u. abklingende Wrkg. (Münch. med. Wschr. **80**. 18—19. 6/1. 1933. Köln.) WADEHN.

Ruschke, *Erfahrungen mit dem Schlafmittel „Evipan".* Das neue Schlafmittel *Evipan* (I. G. FARBENINDUSTRIE) hat sich zur Behebung von Schlafstörungen geringerer Stärke sehr gut bewährt. (Therap. d. Gegenwart **74**. 95—96. Febr. 1933. Sanatorium Ulbrichshöhe im Eulengebirge.) WADEHN.

Tamon Hoshi, *Über die Wirkung des Morphins auf die Atmung des Kaninchens.* Analyse der Angriffspunkte der Morphinatemwrkg. im Gehirn. (Tohoku J. exp. Med. **19**. 566—76. 30/9. 1932. Sendai, Tohoku, Univ., Pharmakolog. Inst.) OPPENHEIMER.

O. W. Barlow, *Die sedativen Eigenschaften von Morphin, Pantopon, Kodein, Papaverin und Narkotin.* Setzt man die gerade ruhigstellende Dosis für Morphin bei der Ratte = 1, so hat Pantopon den Wert 2, Kodein 3, während Papaverin u. Narkotin selbst in der 6-fachen Dosis nur eine Teilberuhigung bewirken. (J. Amer. med. Ass. **99**. 986—88. 17/9. 1932. Cleveland, Western Res. Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

Franz Spath, *Über Percainal. Percainal* (CIBA) enthält Percain in direkt verwendbarer Salbenform u. stellt bei schmerzhaften Haut- u. Schleimhautaffektionen ein vollwertiges Oberflächenanästhetikum dar. (Med. Klinik **28**. 1570—71. 4/11. 1932. Graz, Univ.) FRANK.

J. Giaja und **Ilija Dimitrijevic**, *Einfluß der Außentemperatur auf den Effekt sogenannter Fieber erzeugender Substanzen. Tetrahydro-β-naphthylamin, 1,2,4-Dinitrophenol* u. *Adrenalin* können je nach Außentemp. als fiebersenkende oder fiebererzeugende Stoffe wirken. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 829—32. 7/11. 1932.) OPP.

Otto Rebmann, *Zur Behandlung der Säure- und Laugenverätzungen der Haut.* (*Experimentelle Untersuchungen.*) Verss. an Meerschweinchen. Es zeigte sich, daß eine Behandlung von Verätzungen durch starke Säuren u. Laugen mit einem Neutralisationsmittel, das neben der chem. Bindungsfähigkeit noch die entsprechenden physikal. Eigg. besitzt, mit Erfolg möglich ist. Als brauchbar erwies sich *Fissan* in Form von Paste u. Salbe. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **19**. [N. F. 9]. 218—21. Okt./Nov. 1932. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt.) FRANK.

Theodore K. Lawless, *Behandlung von Nebenerscheinungen perivaskulärer Salvarsan- oder Neosalvarsaninjektionen.* Die unerwünschten Erscheinungen nach genannten Injektionen lassen sich durch *Na-Thiosulfat* bekämpfen. (J. Lab. clin. Med. **16**. 1019 bis 1022. 1931. Chicago, Northwestern Univ., Dep. of Dermat.) OPPENHEIMER.

Hans Joachim Deuticke, *Über den Einfluß von Adenosin und Adenosinphosphorsäuren auf den isolierten Meerschweinchenuterus.* Die geprüften Substanzen wirken erregend auf den Uterus. Für die Wirkungsstärke ergibt sich folgende Reihe: Adenosin, Muskel- u. Hefeadenylphosphorsäure (Adenosinmonophosphorsäure), Herznucleotid u. Adenosintriphosphorsäure (Herznucleotid = von EMBDEN aus dem Herzmuskel isoliertes Ca-Salz, vermutlich ein Dinucleotid aus einer Adenosindi- u. einer Adenosintriphosphorsäure). Mit steigender Phosphorylierung steigt also die Wirksamkeit. Die erstgenannten Substanzen erinnern der auftretenden Latenzzeit wegen in der Wirkungskurve an die des *Histamins*; die Wrkgg. unterscheiden sich aber von denjenigen des *Histamins* u. *Orasthins*, wie aus dem Effekt bei Wiederholung der Einw. hervorgeht. *Inosinsäure* ist am Uterus unwirksam. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **230**. 537—55. 16/8. 1932. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. veget. Physiol.) OPPENHEIMER.

Shun Homma, *Ionenwirkung.* IV. *Über den Einfluß der verschiedenen Ionen auf die Schlagfrequenz des Krötenherzens.* Br' u. J' wirken positiv chinotrop. Das gleiche tut NO_3' u. SCN' in schwacher Konz.; in stärkeren wirken sie verlangsamend. SO_4'' u. $Li^{\cdot}$ hat negativ chinotrope Wrkg. Letzteres Ion zeigt einen deutlichen Antagonismus zu $K^{\cdot}$. (Japan. J. med. Sci. III. Biophysics **1**. 109—46. 1930. Tokio, Univ., Physiolog. Inst.) OPPENHEIMER.

Shun Homma, *Ionenwirkung.* V. *Über den Einfluß der verschiedenen Ionen auf die Reizbarkeit des Herzstreifens des Frosches.* (Vgl. vorst. Ref.) Innerhalb der Konzz. von 0,014 bis 0,028 Mol zeigt sich bei Betrachtung der Irritabilität des Präparats eine deutliche HOFMEISTERsche Reihe $SCN > NO_3 > J > Br > SO_4$. (Japan. J. med. Sci. III. Biophysics **1**. 147—56. 1930.) OPPENHEIMER.

L. Everard Napier, *Die Verbindungen mit fünfwertigem Antimon bei der Behandlung des Kala-azar.* VII. Mitt. *Neostibosan: Diäthylamin-p-aminophenylstibiat. 254 Fälle.* Kritik der therapeut. Erfolge. (Indian med. Gaz. **67**. 403—04. Juli 1932.) OPPENHEIMER.

Heinz Dienz, *Beitrag zur Behandlung der Seekrankheit mit Thalassan.* Die Behandlung mit *Thalassan* (PROMONTA) stellt einen wesentlichen Fortschritt in der Behandlung der Seekrankheit u. auch der Eisenbahn- u. Luftkrankheit dar. (Therap. d. Gegenwart **74**. 92—94. Febr. 1933.) WADEHN.

Karl Küppers, *Prominal, ein neues Antiepileptikum.* Vf. erzielte mit *Prominal* gute Erfolge. (Med. Klinik **28**. 1176. 19/8. 1932. Görden, Brandenburg. Landesanstalt.) FRANK.

H. H. Bennhold, *Diagnose und erste Therapie der praktisch wichtigsten Vergiftungen.* (Vgl. C. **1933**. I. 1651.) *Atropin — Strychnin — Alkohol — Methylalkohol — Carbol — Lysol — Salzsäure — Laugen — Oxalsäure — Arsen — Quecksilber — Cyankali — Kalium chloricum.* Bei Besprechung der Therapie der *CN-Vergiftung* hebt Vf. die erstaunlich entgiftende Wrkg. des $Na_2S_2O_3$, intravenös appliziert, hervor. (Med. Welt **7**. 154—56. Hamburg, Krankenh. St. Georg.) FRANK.

Pasquale Scaduto, *Natriumthiosulfat als Gegenmittel.* V. *Natriumthiosulfat und Arsen.* (Vgl. C. **1931**. I. 3702.) Vf. mischt Lsgg. von As_2O_3 u. $Na_2S_2O_3$ u. findet, daß es nur bei $p_H < 5$ zur Abscheidung von As_2S_3 kommt. Bei Tieren werden die nach Verabreichung von As_2O_3 beobachteten Symptome durch gleichzeitige Gabe auch eines großen Überschusses von $Na_2S_2O_3$ nicht beeinflußt. $Na_2S_2O_3$ ist also nicht als Gegenmittel bei As-Vergiftungen brauchbar. Sein Nutzen zur Behebung der Dermatiden nach Salvarsan erscheint zweifelhaft. (Arch. int. Pharmacodynam. Therap. **41**. 290—308. 1931. Palermo, Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

R. Perez-Cirera, *Über die Polarisationskapazität (Permeabilität) der Froschniere bei Sublimatvergiftung.* (Vgl. ACHELIS, QUENSEL u. PLÜGGE, C. **1932**. II. 2203.)

Der Einfluß von $HgCl_2$ auf die Membrandichte ist je nach Zufuhrart u. Konzz. des Giftes sehr verschieden. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **231**. 102—13. 21/10. 1932. Leipzig, Univ., Physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

Langeron, Paget und **Desodt**, *Untersuchungen anläßlich eines Falles von Somnifenvergiftung.* Chem. Blutunterss. während der verschiedenen Vergiftungsperioden. Beststt. des Harnstoffs, Rest-N, Cholesterin, Kreatinin, Harnsäure, Gesamteiweiß, Serin u. Globulin. (Bull. Sci. pharmacol. **39** (34). 171—74. Aug./Sept. 1932.) OPPENHEIMER.

Lawrence Parsons und **Warren G. Harding**, *Tödliche Cinchophenvergiftung. Bericht über 6 Fälle.* (Ann. internal Med. **6** (alt. Serie, Bd. 11). 514—17. Okt. 1932. Los Angeles, Calif.) OPPENHEIMER.

W. Caspari und **F. Ottensooser**, *Über den Einfluß der Kost auf das Wachstum von Impfgeschwülsten.* V. Mitt. *Weiteres zu der Frage des Einflusses des Vitamins D auf das Geschwulstwachstum.* Vitamin D scheint das Wachstum von transplantierten Tumoren zu beschleunigen. Vigantol ist weniger wirksam als Vitamin D, weil das im Vigantol enthaltene Sesamöl wachstumshemmend wirkt. (Z. Krebsforschg. **38**. 351—54. 10/2. 1933. Frankfurt, Staatl. Inst. für exp. Ther.) KREBS.

W. Caspari, *Über den Einfluß der Kost auf das Wachstum von Impfgeschwülsten.* VI. Mitt. *Über den Einfluß des Palmitins auf das Geschwulstwachstum.* Fettreiche Nahrung (Butter oder Palmitin) verlangsamt die Wachstumsgeschwindigkeit von Impftumoren. (Z. Krebsforschg. **38**. 355—60. 10/2. 1933. Frankfurt, Staatl. Inst. für Exp. Ther.) KREBS.

W. Caspari, *Über den Einfluß der Kost auf das Wachstum von Impfgeschwülsten.* VII. Mitt. *Über die Beeinflussung des Wachstums von Transplantationsgeschwülsten der Mäuse durch Fütterung mit dem antineuritischen Faktor des Vitamins B.* Mäuse wurden vitaminfrei ernährt u. mit dem EHRLICH-Carcinom geimpft. Bei gleichzeitiger Verabfolgung von Vitamin B_1 in krystallisiertem Zustande steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der Tumoren an. Sie erreicht aber noch nicht die Wachstumsgeschwindigkeit der Tumoren an n. ernährten Kontrollen. (Z. Krebsforschg. **38**. 361—68. 10/2. 1933. Frankfurt, Staatl. Inst. für Exp. Ther.) KREBS.

Francesco Paolo Tinozzi, *Über einen Diastaseinaktivator in bösartigen Geschwülsten.* Tumorextrakte hemmen die MERCKsche Diastase. (Z. Krebsforschg. **38**. 462—64. 10/2. 1933. Berlin, Inst. f. Krebsforsch.) KREBS.

Fr. Bernhard, *Über das Auftreten atoxylfester Lipase im Serum bei dem Carcinom und ihre klinische Bedeutung.* Im Serum Krebskranker findet sich häufig eine Vermehrung der atoxylresistenten Lipase, ebenso im Carcinomgewebe selbst. Diagnost. ist die Lipasevermehrung bisher nicht verwertbar. (Z. Krebsforschg. **38**. 450—61. 10/2. 1933. Gießen, Chirurg. Universitätsklinik.) KREBS.

Paul Schmidt und **Friedrich Weyrauch**, Über die Diagnostik der Bleivergiftung im Lichte moderner Forschung. Jena: Fischer 1933. (VI, 76 S.) gr. 8°. M. 4.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hedwig Langecker, *Die Bedeutung der Reindarstellung wirksamer Substanzen aus Naturstoffen für die arzneiliche Anwendung.* (Med. Klinik **28**. 1171—73. 19/8. 1932. Prag, Deutsche Univ.) FRANK.

E. Canals und **Baumelou**, *Über die Viscosität der pharmazeutischen Sirupe.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 246 referierten Arbeit der Vff. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **71**. 15—17. 14/1. 1933.) DEGNER.

L. W. Green und **R. E. Schoetzow**, *Die Widerstandsfähigkeit von Mineralölen gegenüber Zersetzung durch Sonnenlicht.* 3 fl. Paraffine (**A**—**C**) verschiedener geograph. Herkunft zeigten, in Flintglasgefäßen aufbewahrt, beträchtliche Unterschiede in ihrer Sonnenlichtfestigkeit. **A** zeigte nach 21, **B** nach 13, **C** nach 170 Stdn. Sonnenlichtbestrahlung Geschmacksveränderung. Die relative Lichtfestigkeit der Paraffine kann durch Ultraviolettbestrahlung von Proben in Flintglasgefäßen verhältnismäßig schnell ermittelt werden. So geprüft, zeigten **A**—**C** nach 13 Stdn. keine Veränderung, nach 24 Stdn. war nur noch **C**, „Heavy Californian", geruch- u. geschmacklos. (J. Amer. pharmac. Ass. **21**. 1286—87. Dez. 1932. Analyt. Lab. E. R. SQUIBB & Sons.) DEGNER.

J. Golse, *Die Anwesenheit reduzierender Substanzen im „krystallisierbaren Benzol".* Vf. stellt fest, daß Bzl.-Proben, die den Forderungen des französ. Arzneibuches entsprechen, in W. l. red. Stoffe enthalten, die sich besonders im Nachlauf bzw. Rückstand

der Dest. finden. In der Hauptsache scheint Benzolsulfinsäure vorzuliegen. Die Entfernung der reduzierenden Stoffe kann durch Behandlung mit Hg-Reagens nach DENIGÈS u. sodann mit NaBrO-Lsg. erfolgen. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **70**. 108 bis 112. 1932.) R. K. MÜLLER.

Fritz Moser, *Untersuchungen über die Desinfektionswirkung des Mittels „Rohmultisept“. Rohmultisept* (Mischung von Chlorkalk mit Aluminiumsulfat mit 22% akt. Cl) ist gegen Maul- u. Klauenseuche wenig, gegen B. avisepticus, B. bovisepticus etc. gut wirksam, die es in 1%ig. Lsg. in längstens 4 Min., in 5%ig. Lsg. in 2 Min. abtötet. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **24**. 270—74. Juli/Dez. 1932. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) MANZ.

von Gara, *Über die baktericiden und entwicklungshemmenden Wirkungen des Präparates „Kasuform doppelt“ (verbessertes Kasuform), sowie über dessen Einfluß auf Instrumente (Rasierklingen) und auf die Haut von Kaninchen und Meerschweinchen.* Kasuform doppelt (Kaliseifenpräparat mit 24% CH_2O) ist von guter, gegenüber Kasuform einfach gesteigerter baktericider Wrkg., ohne schädigendem Einfluß auf Rasierklingen u. Haut. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **24**. 283—92. Juli/Dez. 1932. Greifswald, Hyg. Inst. d. Univ.) MANZ.

Soc. An. Le Carbone, Frankreich, *Verbandstoffe.* Die Verbandstoffe gemäß dem Hauptpatent sollen auch als Adsorptionsmittel sowie als Schutzmittel gegen schädliche Bestandteile der Luft verwendet werden. (**F. P. 41 226** vom 27/2. 1931, ausg. 2/12. 1932. **Zus. zu F. P. 725 282; C. 1932. II. 1654.**) KÜHLING.

Rudolf Lichtblau & Söhne, Österreich, *Waschpaste.* Zum Waschen, insbesondere von Wunden dient eine in Tuben abfüllbare Paste aus großen Mengen *Bzn.* mit etwas Seife, gegebenenfalls mit einem Geh. an Lösungsvermittlern, wie *Cyclohexanol, Desinfektionsmitteln,* oder die Konsistenz verbessernden Stoffen. (**F. P. 734 406** vom 30/3. 1932, ausg. 21/10. 1932. Oe. P. 9/12. 1931.) VAN DER WERTH.

Pharmazeutische Werke „Norgine“ A.-G. und **Siegwart Hermann**, Prag, *Dünndarmpillen und -pastillen,* gemäß D. R. P. 557608, dad. gek., daß an Stelle eines Gemisches von *Stearinsäure* mit niedriger schmelzenden festen *Fettsäuren* andere feste Fettsäuren, die an sich schon niedriger schmelzen als *Stearinsäure,* oder Gemische solcher Fettsäuren verwendet werden. (**D. R. P. 569 425** Kl. 30h vom 12/4. 1927, ausg. 2/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 557 608; C. 1932. II. 4393.**) SCHÜTZ.

Chemisches Werk Dr. Klopfer G. m. b. H., Dresden, *Kolloidale, ölige Lösungen von Metalljodüren* für therapeut. Zwecke, insbesondere *Salben,* dad. gek., daß ölige Lsgg. von *Metalloleaten* oder *-resinaten* mit öligen Jodlsgg. in äquivalenten Mengen umgesetzt worden. (**D. R. P. 569 646** Kl. 30h vom 29/5. 1931, ausg. 6/2. 1933.) SCHÜTZ.

Paul Eugene Pierre Baude, Paris, *Mittel für Lokalanästhesie,* bestehend aus einem Gemisch eines Phthalsäureesters mit einem Ester einer Säure der Aminobenzoesäurereihe. (**Can. P. 298 546** vom 6/7. 1928, ausg. 25/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Henkel & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Zahn- und Mundpflegemittel.* Die *Mittel,* z. B. Fll. oder Pasten, enthalten als Schaum bildende Stoffe *Schwefelsäureester* der *aliphat. höheren Alkohole* oder ihrer Salze, z. B. der *Laurin-* oder *Myristinalkohole* unter event. Zusatz von *organ. Säuren* u. O_2-abspaltenden *Mitteln,* z. B. H_2O_2. (**F. P. 737 220** vom 17/5. 1932, ausg. 8/12. 1932. D. Prior. 3/9. 1931.) SCHÜTZ.

Alfred Pech, Frankreich, *Überzug für Zahnabdrücke aus Gold.* Der Überzug besteht aus 1 Teil *Alabastergips,* 2 Teilen gebrannter *Formererde* u. 2 Teilen *Tragantgummi* unter event. Zusatz von *Bimssteinpulver* u. dgl. (**F. P. 738 624** vom 14/6. 1932, ausg. 28/12. 1932.) SCHÜTZ.

Laboratoires de Chimie Appliquée, Frankreich, *Sterilisationsverfahren.* Die zu sterilisierenden Stoffe, besonders Fll., werden mit Metallen oder Metallchloriden, besonders Zn, $ZnCl_2$ oder auch $ZnSO_4$, gegebenenfalls unter Zusatz von NaCl, SO_2, HCl oder Formalin behandelt u. gegebenenfalls mit ultraviolettem, blauem oder infrarotem Licht bestrahlt. (**F. P. 737 262** vom 18/5. 1932, ausg. 9/12. 1932. Belg. Prior. 18/5. 1931.) KÜHLING.

Pharmaceutical Corp. Ltd., London, und **Erich Schulze**, Hannover, *Sterilisieren organischer Stoffe* u. organ. Stoffe enthaltender Fll. Die zu sterilisierenden Stoffe werden mit wss., alkoh., öligen o. dgl. Lsgg. vermischt, welche carbocycl. Säuren, wie *Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, Zimtsäure,* oder Derivv. solcher Säuren, wie Ester, u. sehr geringe Mengen der höheren Homologen der Chinatoxine u. des Hydrocupreins, wie

Vuzin u. *Eukupin*, enthalten. Die Sterilisierung erfolgt bei gewöhnlicher u. selbst bei tieferen Tempp. (**E. P. 385 323** vom 12/6. 1931, ausg. 19/1. 1933.) KÜHLING.

Erich Tuchel, Repetitorium der Arzneiverordnungslehre: Pharmakologie und Toxikologie einschließl. d. klinischen Physiologie mit Versuchen, ausgew. Rezepten, leicht erlernbarer Tabelle d. wichtigsten Maximaldosen. Hrsg. von **Felix Wassermann**. 7. Aufl. München: Müller & Steinicke 1933. (VIII, 284 S.) 8°. M. 3.40.

G. Analyse. Laboratorium.

Arne Ölander, *Eine graphische Methode, um Atomprozente in Gewichtsprozente zu verwandeln.* Das beschriebene graph. Verf. beruht auf dem Satz des MENELAOS. Im übrigen muß auf die Zeichnung im Original verwiesen werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 438. 15/10. 1932. Stockholm, Schweden, Univ.) WOECKEL.

Marcello Seta, *Ein neues Neutralisationsdiagramm.* Ausgehend von der Verschiedenheit der stöchiometr. u. Ionenneutralität schlägt Vf. ein rechtwinkliges Neutralisationsdiagramm vor, in dem als Abszisse ccm Base, als Ordinate ccm Säure eingetragen sind. Ein Strahl im Winkel 45° entspricht also der stöchiometr. Neutralität. Die Acidität bzw. Alkalität des ion. Neutralpunktes läßt sich im Winkelmaß zwischen den Koordinaten u. den betreffenden Strahlen ausdrücken. Durch Einzeichnung der Strahlen für die p_H-Werte verschiedener Indicatoren werden die ihrem Umschlag entsprechenden ccm-Mengen anschaulich dargestellt. (Ind. chimica **8**. 11—13. Jan. 1933.) R. K. MÜLLER.

Robley C. Williams, *Abscheidung von Chrom auf Glas.* Das von RITSCHL (C. **1931**. II. 1720) angegebene Verf. der Versilberung wurde vom Vf. für die Herst. von Cr-Überzügen auf Glas angewandt (für astronom. Reflektoren). Cr wurde etwa 1 mm stark auf W-Draht elektrolyt. niedergeschlagen u. konnte dann im Vakuum sehr schnell verdampft werden. Die erhaltene Cr-Oberfläche ist fest u. kann nur durch HCl aufgelöst werden. Reflexionsvermögen 60% für 4200 Å, 68% für 3450 Å u. 62% für 2900 Å. (Physic. Rev. [2] **41**. 255. 15/7. 1932. Cornell Univ., Physical. Lab.) SKAL.

Harold Simmons Booth und **Karl S. Willson**, *Die Barobürette.* III. *Die Verwendung zu Gasdichtebestimmungen.* (II. vgl. C. **1930**. II. 2547.) Es wird eine einfache u. genaue Methode zur Gasdichtebest. mittels der „Barobürette" unter Benutzung nur kleiner Gasproben beschrieben. Wenn der App. zur Best. des Mol.-Gew. für die Identifizierung unbekannter Verbb. dienen soll, muß die Möglichkeit der Abweichung von den Gesetzen idealer Gase berücksichtigt werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 427—29. 15/10. 1932. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) WOECKEL.

Dean A. Pack, *Eine Gasbürette für den Katalaseapparat.* Die beschriebene Gasbürette ist als Verbesserung für den von APPLEMAN (Bot. Gaz. **50** [1910]. 182—92) vorgeschlagenen Katalaseapp., aber auch für den allgemeinen Gebrauch gedacht. Sie kann in ein W.-Bad gestellt werden, so daß das zu messende Gas bei konstanter Temp. gehalten werden kann. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 393. 15/10. 1932. Gloucester, Mass., The Birdseye Laboratories.) WOECKEL.

Harold Simmons Booth, *Ein verbessertes Mc-Leod-Manometer.* Mit den Manometern nach MC LEOD in den bisherigen Ausführungsformen ist es nur möglich, verhältnismäßig hohe Vacua zu messen, so daß man, falls Drucke von über 0,1 mm Hg-Säule bestimmt werden sollen, noch ein zweites Instrument benötigt. Das neue vom Vf. beschriebene MC LEOD-Manometer hat einen Meßbereich von 760—0,00001 mm Hg-Säule. Über Ausführung u. Kalibrierung siehe Zeichnungen u. Tabellen im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 380—82. 15/10. 1932. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ.) WOECKEL.

Paul H. Prausnitz, *Glas- und Quarzfilter zur Behandlung von Gasen.* Es wird eine Übersicht u. eine ausführliche Bibliographie über die mannigfachen Verwendungsmöglichkeiten der von SCHOTT U. GEN. hergestellten verschiedenartigen Glas- u. Quarzfiltergeräte bei der Arbeit mit Gasen gegeben. (J. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 430—34. 15/10. 1932. Jena, Jenaer Glaswerke von Schott u. Gen.) WOECKEL.

S. Halberstadt, *Ein Leistungsvergleich von Gaswaschflaschen.* Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit einiger Gaswaschflaschentypen wird folgende Vers.-Anordnung benutzt: Ein in einer Stahlflasche befindliches CO_2-Luftgemisch strömt durch einen Rotamesser in die zu prüfende Waschflasche u. dann in eine Glasfiltergaswaschflasche 101 G 3 von SCHOTT-Jena), die eine klare Lsg. von $Ba(OH)_2$ enthält. Die gebildete

Carbonatmenge gibt ein Maß für die Wirksamkeit der zu prüfenden Gaswaschflasche. Es ergibt sich, daß für geringere Geschwindigkeiten (bis 60 l je Stde.) die Spiralwaschflaschen von GREINER u. FRIEDRICHS ebenso gut, wie die mit Jenaer Glasfiltern ausgerüsteten Waschflaschen arbeiten. Für höhere Geschwindigkeiten u. niedrigere Konzz. des zu absorbierenden Gemischanteiles sind die Glasfiltergaswaschflaschen überlegen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 425—26. 15/10. 1932. Jena, Univ.) WOECKEL.

Kenneth K. Kelley, *Ein neuer Vakuumofenentwurf.* Es handelt sich um einen wassergekühlten elektr. Ofen von 76 cm Länge u. 40,5 cm äußerem Durchmesser. Bei 1000° wurde ein Vakuum von 0,1 mm Hg-Säule erreicht, bei Zimmertemp. 0,002 mm. Genaue Konstruktionszeichnung u. Konstruktionsdaten im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 391—92. 15/10. 1932. Berkeley, Calif., Pacific Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) WOECKEL.

H. G. Tanner, *Ein Laboratoriumsextraktionsapparat.* Es wird ein einfacher, aus gewöhnlichen Laboratoriumsgeräten hergestellter Extraktionsapp. beschrieben. In einem 1000 ccm-Becherglas (hohe Form) befindet sich ein gläserner Dreifuß u. in diesem ruht etwas schräg eine Krystallisierschale. In einem Fadenfilter wird das zu extrahierende Material in diese Schale gelegt. Ein im oberen Rand des Becherglases hängender 250 ccm-Dest.-Kolben dient als Kühler. Es wurde eine gute Extraktionswrkg. beobachtet. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 397. 15/10. 1932. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Experimental Station.) WOECKEL.

Angus E. Cameron, *Ein Soxhletextraktionsapparat und Rückflußkühler mit großem Fassungsvermögen.* Es wird ein einfacher Extraktionsapp. nach SOXHLET mit einem Fassungsvermögen von 5 l beschrieben, dgl. ein dazu passender Rückflußkühler. Zeichnung u. nähere Angaben im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 394—95. 15/10. 1932. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) WOECKEL.

A. Karssen, *Ein verbesserter Soxhletapparat zur Extraktion fester Stoffe.* Es wird ein vereinfachter SOXHLET-App. beschrieben, der sehr ähnlich dem von CAMERON (vorst. Ref.) ist. Zeichnung im Original. (Chem. Weekbl. **29**. 671. 12/11. 1932. Amsterdam, Histolog. Lab. d. Univ.) WOECKEL.

Edward S. West, *Ein verbesserter Destillationsaufsatz.* Es wird ein sehr leistungsfähiger Dest.-Aufsatz für KJELDAHL-Destst., Herst. von Leitfähigkeitswasser u. dgl. beschrieben, der imstande ist, feinen Fl.-Nebel vom Dampf zu scheiden. Zeichnung im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 445. 15/10. 1932. St. Louis, Mo., Washington University School of Medicine.) WOECKEL.

E. W. Lowe und **W. S. Guthmann**, *Ein abgeänderter Kohlendioxydentwickler nach Poth.* (Vgl. C. **1931**. II. 1454.) Der abgeänderte CO_2-Entwickler ist nicht so zerbrechlich, er vermeidet, daß Hg in die H_2SO_4 gelangen kann, außerdem wird durch eine abgeänderte Anordnung erreicht, daß der Druck des entwickelten CO_2 konstant bleibt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 440—41. 15/10. 1932. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Jones Laboratory.) WOECKEL.

A. Thiel und **W. Thiel**, *Über Messungen mit dem Absolutcolorimeter.* Beschreibung des in der C. **1932**. II. 743 referierten Arbeit ausführlicher geschilderten Verf. mit besonderer Berücksichtigung der prakt. Verwendungsmöglichkeiten. (Chem. Fabrik **5**. 409—11. 2/11. 1932. Marburg, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.; München-Nymphenburg, Krankenhaus v. Dritten Orden.) SKALIKS.

A. E. J. Vickers, **J. A. Sugden** und **R. A. Bell**, *Röhrenpotentiometer für die p_H-Messung.* (Vgl. C. **1933**. I. 815.) Die Kritik von MORTON (C. **1933**. I. 1324) an dem von den Vff. angegebenen App. (vgl. C. **1932**. II. 1806 u. 2995) wird auf Grund experimenteller Erfahrungen zurückgewiesen. Es wird während mehrmonatiger Verss. weder eine Veränderung des Nullpunktes noch der Kalibrierung bemerkt. (J. chem. Soc. London **1932**. 2812. Nov.) J. LANGE.

Fred Rosebury, *Ein praktisches Röhrenpotentiometer zur p_H-Bestimmung mit Glaselektroden.* Es wird ein Röhrenpotentiometer für p_H-Beststt. beschrieben. Verwandt wird eine Röhre mit geringem Gitterstrom u. niederer Anodenspannung. Es ist dafür Sorge getragen, daß die Schwankungen der Heizspannung kompensiert werden. Als Anzeigeinstrument dient ein als Nullinstrument kompensiertes Galvanometer im Anodenkreis der Röhre. Schaltskizzen, Konstruktionszeichnungen usw. im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 398—401. 15/10. 1932. New York, N. Y., Columbia Univ., Coll. of Physic. and Surg.) WOECKEL.

A. Banchetti, *Untersuchungen über die Verwendung einiger bimetallischer Elektroden in der potentiometrischen Acidimetrie.* I. *Verhalten in Pufferlösungen.* Vf. mißt die Potentialdifferenz zwischen Pt u. verschiedenen Metallen bzw. Legierungen u. diejenigen der Einzelelektroden gegenüber n. Hg_2Cl_2-Elektrode in Pufferlsgg. von $p_H = 4$ bis 10. Es ergibt sich, daß für die potentiometr. Acidimetrie folgende Stoffe unbrauchbar sind (bei Legierungen in Klammern % der an zweiter bzw. dritter Stelle genannten Metalle): *Fe, Sn, Duraluminium, Fe—Cr* (30), *Fe—Ni—Mo* (25,25), *Fe—W* (50), *Fe—Ni—W* (20,50), *Fe—V* (30); gewisse Nachteile zeigen: Fe_2O_3, *Pb, Pyrit, Fe—Mo* (50), *Fe—Ti* (25), *Cr—Ti* (30), *Co—Cr* (25), *Cu—Ti*; befriedigende Ergebnisse werden erhalten mit: *V 2 A-Stahl, Ag, Fe—Ta* (50), *Ni, amalgamiertem Cu* u. *Messing.* Die Änderung der Ergebnisse durch H_2O_2-Zusatz ist in den einzelnen Fällen verschieden, so daß allgemeine Voraussagen nicht möglich sind. (Gazz. chim. ital. **62**. 999—1010. Okt. 1932.) R. K. MÜLLER.

A. Banchetti, *Untersuchungen über die Verwendung einiger bimetallischer Elektroden in der potentiometrischen Acidimetrie.* II. *Verhalten bei Titrationen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die bei der potentiometr. Titration (Röhrenpotentiometer nach MAZZUCCHELLI, C. **1932**. I. 3323) von H_2SO_4 mit NaOH unter Anwendung einer Pt- u. einer anderen Metallelektrode erhaltenen Ergebnisse entsprechen den Erwartungen nach den vorst. Unterss., Abweichungen werden beobachtet bei Ggw. von H_2O_2 u. bei der Titration von Essigsäure mit $Ba(OH)_2$. Der mit *Fe—Ta* u. *Fe—Mo* gefundene Potentialsprung ist größer als bei den anderen Elektroden; *Messing* ist bei der Titration von Essigsäure gut verwendbar; *V 2 A* ist besser geeignet als erwartet werden konnte. Die Verwendung der als gut befundenen bimetall. Elektroden wird für solche Fälle empfohlen, in denen Farbindicatoren u. die Chinhydronmethode nicht anwendbar sind. (Gazz. chim. ital. **62**. 1011—18. Okt. 1932. Pisa, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

J. Trtilek, *Diphenylcarbazid als Indicator in der Mercurimetrie. Diphenylcarbazid* u. *Diphenylcarbazon* können als sehr empfindliche Indicatoren bei der mercurimetr. Chloridtitration, auch in Ggw. von Schwermetallsalzen, verwendet werden. Beispiele für die Titration von NaCl u. von NaCl in Ggw. von Cu-, Pb-, Mn- u. Cd-Salzen mit Hg-Nitrat. (Chem. Obzor **8**. 3—5. 1933. Brünn.) SCHÖNFELD.

Vl. Lang, *Über die Bereitung und Haltbarkeit der „Preglschen Jodlösung“.* Die nach THOMS (Handbuch der Pharmazie, Bd. 4, S. 1782) bereitete Jodlsg. ist weniger haltbar, als eine ebenfalls nach THOMS hergestellte Lsg., zu der aber $NaHCO_3$ zugesetzt wurde. Die Lsg. ist in braunen Flaschen aufzubewahren. (Časopis čescoslov. Lékárnictva **13**. 47—51. 1933. Prag.) SCHÖNFELD.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Earl W. Flosdorf und **Charles M. Henry**, *Bemerkungen über die systematische qualitative Analyse der Anionen.* 1 g der unbekannten Substanz wird mit 6-n. CH_3COOH in einem zugestopften Erlenmeyer neutralisiert. Der Stopfen hält Streifen von Pb-Acetat-, Jodstärke- u. Kaliumchromatpapier. Weiter besitzt er ein Trichter- u. ein Gasableitungsrohr. Das Ableitungsrohr taucht in Baryt- oder Kalk-W. u. hat eine kleine Erweiterung zur Aufnahme von feuchtem $KMnO_4$, damit kein SO_2 in das Barytwasser gelangen kann. Es werden jetzt weitere 3 ccm CH_3COOH hinzugefügt u. 1 Min. auf 65° erhitzt. Dadurch werden H_2S, Cl_2 aus Hypochlorit, SO_2 aus Thiosulfat, jedoch nicht aus Sulfit (wenn nicht mehr als 150 mg Sulfit anwesend sind) u. CO_2 ausgetrieben. Diese Gase werden durch die vorher beschriebenen Mittel erkannt. — Man fügt jetzt 2 ccm NH_4OH u. dann etwas Ni-Acetat hinzu, um Sulfid u. die Cyangruppe (Cyanid, Ferro- u. Ferricyanid) vollständig zu fällen, die abfiltriert u. in gewöhnlicher Weise getrennt werden. Das Filtrat wird wieder angesäuert u. dann gekocht, um die freigemachten Gase vollständig auszutreiben; es wird dabei nur ein zu vernachlässigender Betrag von Sulfit zers. Mit Ba-Acetat kann nach vorherigem Neutralisieren dann die Ba-Gruppe, darauf mit Ag-Acetat die Ag-Gruppe gefällt u. mit den üblichen Methoden nachgewiesen werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 434. 15/10. 1932. Haverford, Pa., Haverford Coll.) WOECKEL.

J. H. Severynes, **E. R. Wilkinson** und **W. C. Schumb**, *Die Anwendung von metallischem Lithium in der Gasanalyse. Die Bestimmung von Stickstoff in Edelgasen.* Das Verf. beruht darauf, daß man in einem abgeschlossenen Vol. des zu untersuchenden Gases etwas Li zum Schmelzen bringt, das Verunreinigungen, wie O_2, N_2 u. W.-Dampf, zu nicht flüchtigen Verbb. bindet. Aus der Druckabnahme wird der Anteil der Verunreinigungen errechnet. Der App. bestand aus einem 400-ccm-Pyrexrundkolben,

der drei Capillarhähne besaß. Der eine führte zu einer Hochvakuumpumpe, der zweite zu einem Manometer u. der dritte zu dem Gasprobegefäß. Das Li befand sich in einem Fe-Schiffchen, das auf einem kleinen elektr. Heizkörper stand, wie sie ähnlich zum Cigarettenanzünden benutzt werden. Die kräftig gehaltenen Stromzuführungen, durch einen Gummistopfen geführt, dienten gleichzeitig als Halter für die ganze Anordnung. Probeanalysen mit He u. bestimmten Mengen von O_2, N_2 u. W.-Dampf ergaben gute Werte. Ne u. Ar, die im He immer in nur geringer Menge vorkommen, entgehen natürlich der Best. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 371—73. 1932. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Techn.) WOECKEL.

R. C. Wiley, J. P. Bewley und **R. Irey**, *Die Bestimmung von Arsenik nach der jodometrischen und acidimetrischen Methode.* Zur Best. wird das As_2O_3 in AsH_3 übergeführt, der durch eine J_2-Lsg. bekannten Geh. zu H_3AsO_4 oxydiert wird. Das überschüssige J_2 u. die bei der Oxydation gebildeten Säuren werden zurücktitriert. Ausführung: Die Probelsg. (20—30 ccm), in der As als As_2O_3 vorliegen muß, wird in einen Dest.-Kolben gebracht u. 10 g Zn hinzugefügt. In zwei MEYER-Kugelrohren wird eine abgemessene Menge $^1/_{10}$-n. J_2-Lsg., auf 150 ccm insgesamt verd., vorgelegt. Ein drittes Kugelrohr enthält eine 1%ig. KJ-Lsg., um etwa übergehendes J_2 zu absorbieren. Schließlich wird noch ein viertes, mit W. gefülltes Rohr angeschlossen. In Abständen von 10 Min. werden ca. 50 ccm H_2SO_4 (75%) in 10-ccm-Portionen durch einen Scheidetrichter in den Dest.-Kolben gegeben. Dann wird vorsichtig 5 Min. gekocht. Die Lsg. im Kugelrohr darf nicht w. werden. Darauf werden die Inhalte aller vier vorgelegten Rohre in ein Becherglas übergeführt u. mit 0,1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. mit Stärke als Indicator titriert. Nach dieser Titration wird bei viel As_2O_3 (mehr als 0,05—0,07 g) mit $NaHCO_3$ neutralisiert u. mit 0,1-n. J_2-Lsg. zurücktitriert; bei weniger As_2O_3 wird mit 0,1-n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator titriert. 1 ccm 0,1-n. J_2-Lsg. ist 0,00123 g As_2O_3 u. 1 ccm 0,1-n. NaOH 0,0009896 g As_2O_3 äquivalent. Die acidimetr. Titration erwies sich als eine wertvolle Kontrolle der jodometr. Die Resultate sind sehr gut. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 396—97. 15/10. 1932. Coll. Park, Md., Univ. of Maryland.) WOECKEL.

Daniel J. Pflaum und **Herman H. Wenzke**, *Die Bestimmung von Fluor und Bor in organischen Verbindungen.* Etwa 0,5 g Analysenmaterial werden mit 10 g Na_2O_2, 1 g $KClO_3$ u. 0,5 g Zucker in einer Gelatinekapsel abgewogen u. in einer dicht verschlossenen PARR-Schwefelbombe mit elektr. Zündung geschmolzen. Die in W. gel. Schmelze wird von den abgeschiedenen Schwermetallhydroxyden (vom Schmelztiegel u. Schmelzdraht herrührend) abfiltriert. Das Filtrat wird mit 15 g NH_4Cl versetzt u. bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches gekocht (1—2 Stdn.). In der h. Lsg. wird das F_2 als CaF_2 durch Hinzutropfen von 10 ccm 2-n. $Ca(NO_3)_2$ event. unter Zugabe von 1 ccm 3-n. NH_4OH u. eines die Filtration beschleunigenden Mittels in der Hitze gefällt. Der Nd. wird nach dem Abkühlen abgesaugt, bei 110° getrocknet u. in einem Pt-Tiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das Filtrat wird von überschüssigem Ca durch Zugabe von 4-n. NaOH befreit u. im Meßkolben verdünnt. Eine Probe wird auf Methylorangeneutralität mit 0,1-n. HCl eingestellt u. der Rest mit der entsprechenden HCl-Menge neutralisiert. Dann wird Mannit zugesetzt u. unter Verwendung von Phenolphthalein mit 0,1-n. NaOH titriert. Als Analysensubstanzen dienten $CH_3COOCH_3 : BF_3$, $CH_3COOC_2H_5 : BF_3$, NH_3BF_3. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 392—93. 15/10. 1932. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame.) WOECKEL.

J. S. McHargue und **R. K. Calfee**, *Eine spektroskopische Borbestimmung.* Es wird eine neue, vorwiegend zur Unters. pflanzlicher u. tier. Gewebe geeignete spektroskop. Methode zur B-Best. angegeben. Das zu untersuchende Material wird in Ggw. eines Überschusses von Alkali bei niedriger Temp. verascht u. die Asche in Citronensäure gel. Das B wird von der Salzlsg. getrennt durch Überführung in Methylborat u. nachfolgende Dest. Das Methylborat wird in einem besonders für diese Methode entwickelten App. verbrannt. Zwischen das Spektroskop u. die B-Flamme wird eine Glasküvette mit dest. W. gebracht, zu der soviel einer 0,01-n. $KMnO_4$-Lsg. aus einer Bürette zugetropft wird, bis die grünen Linien des B-Spektrums verschwunden sind. Die verbrauchte Menge $KMnO_4$-Lsg. hängt von der Intensität des Spektrums ab. Der Faktor $KMnO_4$-B wird vorher in einer Standard-B-Lsg. festgestellt. Auf diese Weise können B-Mengen von 0,05—0,3 mg in Proben von pflanzlichen Geweben mit einer Genauigkeit von ±0,0095 mg bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 385—88. 15/10. 1932. Lexington, Ky., Kentucky Agricultural Exper. Station.) WOECK.

Gerald J. Cox und **Mary L. Dodds**, *Ein Reagensgemisch für Calcium.* Vff. be-

nutzen zur Best. von Ca in Knochenasche folgendes Gemisch: 200 g $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ u. 500 g NH_4Cl werden in 3500 ccm W. gel., dann werden 1000 ccm Eg. u. 10 ccm 0,04%ig. Methylrot hinzugefügt u. die erhaltene Lsg. wird nach Bedarf filtriert. Für jede Best. werden 50 ccm des Gemisches zu der verd. Ca-Salzlsg. hinzugegeben. Man erhitzt zum Sieden u. macht mit NH_4OH schwach alkal. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 361. 15/10. 1932. Pittsburgh, Pa., Univ., Mellon Inst. of Industrial Research.) WOECKEL.

W. E. Thrun, *Eine schnelle Bestimmung von geringen Magnesiummengen in Gegenwart von Phosphaten.* Die für die Best. des Mg in biolog. Fll. oder Aschen geeignete Methode beruht auf der Fähigkeit des Mg, in Ggw. von NaOH mit Curcumin einen Lack (C. **1928**. I. 2193) zu bilden, dessen Mg-Geh. colorimetr. mit Hilfe von gleichzeitig bereiteten Standardlsgg. festgestellt werden kann. Da Phosphate die Farbe der Lacksuspension beeinflussen, müssen bei Anwesenheit von Phosphaten die Vergleichslsgg. auch gel. Tricalciumphosphat enthalten. Arbeitsvorschrift: Ein 0,02—0,04 mg Mg entsprechender Teil der Aschenlsg., die ca. 2 ccm konz. HNO_3 oder HCl pro Liter enthalten soll, wird in einem 50-ccm-NESSLER-Rohr auf ca. 40 ccm verd. 2-ccm-Stärkelsg. u. 4 Tropfen einer 1%ig. alkoh. Curcuminlsg. werden hinzugefügt. Die zu prüfenden u. die Standardlsgg. müssen dieselbe Curcuminmenge enthalten. Nach dem Durchmischen werden 5 ccm 4-n. NaOH zugegeben, dann wird bis zur Marke aufgefüllt u. durchgeschüttelt. Die Standardlsgg. werden gleichzeitig angesetzt; für eine, die z. B. 0,02 mg Mg/ccm enthalten soll, werden 0,203 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ u. 0,1—0,4 g $Ca_3(PO_4)_2$ in W., das 2 ccm konz. HNO_3 enthält, gel. u. auf 1000 ccm verd. Es lassen sich Unterschiede im Mg-Geh. von 0,01 mg erkennen. Die Lacksuspensionen halten sich mehrere Stunden. Etwa anwesendes Fe ist mit NaOH bei einem p_H-Wert von 4—5 (Methylrot als Indicator) zu fällen u. durch Filtrieren oder Zentrifugieren zu entfernen. Bei diesem p_H ist Mg-Phosphat noch l. Die etwaige Beeinträchtigung der Farbe des Lackes durch Borsäure in Mengen von mehr als 0,6 mg kann entweder durch Entfernung der Borsäure als Methylester oder durch Zugabe von Borsäure (2 mg B_2O_3 zu jeder Standardprobe) ausgeschaltet werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 426—27. 15/10. 1932. Valparaiso, Ind., Valparaiso Univ.) WOECKEL.

Robert M. Fowler, *Die Bestimmung von Silicium in Stählen.* Um 5 verschiedene Si-Best.-Methoden zu prüfen, wurde in 3 Stahlsorten der wahre Si-Geh. bestimmt. Die Proben wurden in einer Pt-Schale mit H_2SO_4 ein oder mehrere Male abgeraucht, dann wurde filtriert u. das Filtrat in einer Pt-Schale eingedampft. Nach dem vorsichtigen Vertreiben der H_2SO_4 wurde schließlich bis zur Rotglut erhitzt. Der Nd. wurde nach dem Erkalten in ein kleines Pt-Schiffchen übergeführt u. dann bei 400 bis 700° im elektr. Ofen im trockenen HCl-Gasstrom erhitzt, um die Hauptmenge des Fe_2O_3 zu verflüchtigen. Der Rückstand wurde mit einem etwa in der Schale zurückgebliebenen Rest in einen Pt-Tiegel gebracht, mit etwas H_2SO_4 angefeuchtet u. schließlich bis ca. 1000° in einer Muffel bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Durch Abrauchen mit etwas H_2F_2 wurde der genaue Si-Geh. als Differenz erhalten. Mit dieser Methode wurden 1. die H_2SO_4-Methode, 2. die HNO_3-H_2SO_4-Methode, 3. die $HClO_4$-Methode, 4. die HCl-Methode u. 5. die HCl-NH_4Cl-Methode geprüft. Dabei erwiesen sich die H_2SO_4- u. die $HClO_4$-Methode als ausreichend, während die 3 anderen Methoden erheblich niedrigere Werte lieferten. Für niedrig silicierte Stähle genügten alle 5 Methoden. Als sehr gut erwies sich die Verflüchtigung des Fe_2O_3 mittels HCl-Gas für äußerst niedrige Si-Gehh. Es wurden z. B. nach dieser Methode für Ingoteisen 0,002% Si gefunden, während die H_2SO_4-Methode nur einen Wert von 0,0005% ergab. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 382—85. 15/10. 1932. Washington, D. C., Bureau of Standards.) WOECK.

A. Chiarottino, *Über eine neue Farbreaktion auf Kobalt.* Als Reagens auf $Co^{\cdot\cdot}$ wird eine Lsg. von 0,5 g Benzidin u. 0,25 g Dimethylglyoxim in 100 ccm 95%ig. A. empfohlen. Die auf $Co^{\cdot\cdot}$ zu prüfende Lsg., wie sie z. B. im Gange der qualitativen Analyse erhalten wird, wird, gegebenenfalls nach Fällung des $Ni^{\cdot\cdot}$ mit alkoh. Dimethylglyoximlsg. u. Abfiltrieren des Nd., bei möglichst neutraler Rk. mit einigen Tropfen Reagens versetzt. Bei Ggw. von $Co^{\cdot\cdot}$ tritt eine schöne orangerote Färbung auf. Empfindlichkeit der Rk.: 0,01 mg Co. Das Reagens, bei dessen Herst. zuerst Dimethylglyoxim, dann Benzidin gel. wird, muß vor Erwärmen geschützt u. in dunkler Flasche aufbewahrt werden. (Ind. chimica **8**. 32—33. Jan. 1933. Turin.) R. K. MÜLLER.

Georges Denigès, *Formaldoxim, ein sehr empfindliches und für die Metalle der Eisengruppe und besonders für Mangan spezifisches Reagens.* Formaldoximreagens, hergestellt durch Lsg. von 7 g Hydroxylaminchlorid u. 3 g Trioxymethylen in 15 ccm W. unter langsamem Erhitzen zum Sieden u. unter Schütteln bis zur vollständigen

Auflösung, gibt folgende Farbrkk. bei Zusatz von 1 Tropfen Reagens u. 2 Tropfen 10 n. NaOH zu 10 ccm der 10 mg Metall enthaltenden Lsgg.: mit $Mn^{\cdot\cdot}$ wird sofort intensiv orangerote Färbung erhalten, die auch im sd. W.-Bad bestehen bleibt; $Ni^{\cdot\cdot}$ gibt intensiv organgegelbe Färbung, die im sd. W. nach 5 Min. verschwindet u. in Blaßviolett übergeht; $Co^{\cdot\cdot}$ gibt schwach strohgelbe Färbung, k. u. w. beständig; mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ tritt nach 2—3 Min. rotviolette Färbung auf, die sich beim Stehenlassen verstärkt, in sd. W. aber nach 2 Min. unter Ausscheidung von $Fe(OH)_3$ verschwindet; mit $Cu^{\cdot\cdot}$ (vgl. BACH, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **128** [1899]. 363) wird Violettfärbung beobachtet, die in der Kälte nach 12—15 Stdn., bei 100° in 2 Min. verschwindet, in einer Lsg., die 50 mg $Cu^{\cdot\cdot}$ enthält, wird nach Schütteln intensive Färbung erhalten. Stärker verd. Lsgg. geben entsprechend schwächere Färbungen. Statt NaOH kann auch NH_4OH verwendet werden. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **70**. 101—06. 1932.) R. K. MÜLLER.

Georges Denigès, *Sehr einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Nickels in den Kobaltsalzen des Handels mit Hilfe von Formaldoxim.* (Vgl. vorst. Ref.) $Ni^{\cdot\cdot}$ läßt sich colorimetr. bestimmen durch Vergleich mit einer 0,05 g $Co^{\cdot\cdot}$ (0,132 g wasserfreies $CoSO_4$) im l enthaltenden Lsg. 20 ccm der zu untersuchenden u. der Vergleichslsg. werden mit 2 Tropfen Formaldoximreagens u. 4 Tropfen NaOH versetzt. Die rein gelbe Färbung der Vergleichslsg. wird durch Zusatz bekannter Mengen $Ni^{\cdot\cdot}$ auf den mehr oder weniger starken braunen Farbton der $Ni^{\cdot\cdot}$-haltigen Co-Salzlsg. gebracht. Man kann nach diesem Verf. 1‰ Ni neben Co bestimmen. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **70**. 106—07. 1932.) R. K. MÜLLER.

B. Jones, *Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies als Superoxyd in Nichteisenmetallen.* I. *Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Bleimengen in Kupfer und kupferreichen Legierungen.* 3 g der Cu-Legierung, die weniger als 0,2% Pb enthalten kann, werden im 400-ccm-Becher in 20 ccm HNO_3 (1,2) u. 10 ccm HNO_3 (1,42) gel., die Lsg. bis zum Farbumschlag von blau nach grün eingeengt, mit 3 ccm HNO_3 (1,42) versetzt u. erhitzt, bis sich alles $Cu(NO_3)_2$ wieder gel. hat. Auf 250 ccm auffüllen, abkühlen u. elektrolysieren. Geringe Mengen Sn oder Sb stören nicht, in Bronzen oder Messing muß der Oxyd-Nd. abfiltriert u. von dem mitgerissenen Pb getrennt werden. Die Elektrolyse wird an rotierender Netzelektrode mit 2 Amp. bei Zimmertemp. in 45 Min. ausgeführt. Die Pb-Best. erfolgt nach Lösen des PbO_2 in HCl nach der Chromatmethode. Legierungen mit weniger als 2% Mn werden wie oben gel., die Lsg. vor der Elektrolyse aber tropfenweise mit einer 50%ig. Hydrazinnitratlsg. bis eben zum Verschwinden des roten Farbtons versetzt. In Ggw. von mehr als 2% Mn ist eine kompliziertere, ausführlich beschriebene Arbeitsweise erforderlich. As muß vor der Pb-Abscheidung entfernt werden, P stört bis zu einem Geh. von 0,5% nicht, größere Mengen sind nach der Molybdatmethode zu entfernen. Bi darf bis zu 1% zugegen sein, ein höherer Geh. ist schädlich. Ag stört nicht. (Analyst **58**. 11—26. Jan. 1933. Cardiff, Univ. Coll.) ECKSTEIN.

I. M. Korenman, *Mikrochemische Identifizierung von Quecksilbersalzen und einigen Schwermetallen.* Die von N. PARRAVANO u. A. PASTA (Gazz. chim. ital. **37** [1907]. 252) u. S. H. C. BRIGGS (Z. anorg. allg. Chem. **56** [1908]. 260) beschriebene Bldg. von Komplexverbb. aus einigen Schwermetallsalzen + Pyridin + Cr_2O_7'' läßt sich zum mkr. Nachweis einiger Schwermetalle verwerten. $Hg^{\cdot\cdot}$- u. $Hg^{\cdot}$-Nachweis: 1 Tropfen Lsg. + 1 Tropfen k. gesätt. wss. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. auf dem Objektträger mischen, diesen — Tropfen nach unten — auf ein offenes, Pyridin enthaltendes Fläschchen legen, nach 1—2 Min. u. Mk. charakterist. Krystalle (Abbildung). Grenzkonz. für $Hg^{\cdot\cdot}$ 0,075 γ. Nach diesem Verf. entstehen mit $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ amorphe, mit $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ u. $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ keine Ndd. Mit den Verbb. d i e s e r Metalle entstehen krystallin. Ndd. nach folgendem Verf.: wie oben, dann reiben mit Glasstab u. abermalige Einw. von Pyridindampf. Grenzkonzz. (γ): $Co^{\cdot\cdot}$ 0,1, $Ni^{\cdot\cdot}$ 0,4, $Cd^{\cdot\cdot}$ 0,3, $Cu^{\cdot\cdot}$ (Abbildung) 0,1. Mit einem Reagens aus gleichen Voll. gesätt. wss. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., Pyridin u. 3,0-n. HNO_3 gibt $Cu^{\cdot\cdot}$ besonders charakterist. Krystalle (Abbildung), Grenzkonz. 0,2 γ. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **71**. 54—56. 26/1. 1933. Odessa.) DEGNER.

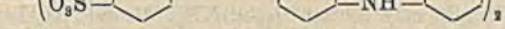
W. Hoffmann, *Über die Möglichkeit der Bestimmung stofflicher Eigenschaften von Erzen mit Hilfe physikalischer Messungen (spezielle Untersuchungen an Zinkblenden).* Die *opt. Eigg.*, das *spezif. Gewicht* u. die *magnet. Erregbarkeit* werden zur Best. des Fe-Geh. in *Zinkblenden* u. damit zur Kontrolle der einzelnen Aufbereitungsprozesse sowie für die Beurteilung der Güte der Konzentrate herangezogen. Die Unterss. werden an reinen Zn-Blenden u. Flotationsblenden der Bleischarleygrube mit verschiedenem

Fe-Geh. durchgeführt. Die *mkr. Unters.* ist für die qualitative Ermittlung der Verwachsungsverhältnisse u. des Aufschlußgrades sowie für die grobquantitative Schätzung unentbehrlich, zumal die *Schwimm-* u. *Sinkanalyse* im vorliegenden Falle mangels geeigneter Trennfll. nicht zur Zerlegung der polymeren Systeme in die Ursprungskomponenten herangezogen werden kann. — Durch Messung der *magnet. Permeabilität* wird nur das feindisperse Eisen erfaßt, während die *Farbmeßmethode* (Best. der Abnahme der Helligkeit der zerkleinerten Proben mit steigendem Fe-Geh. mittels des PULFRICHschen Stufenphotometers) nach Aufstellung von Eichkurven sowohl grob- wie feindisperse Verteilung zu ermitteln gestattet. Die letzteren Verss. ergaben, daß die Farbmeßmethode ganz allgemein überall dort zur Best. stofflicher Eigg. geeignet ist, wo eine hohe Differenz im Weißgeh. zweier Stoffe vorliegt. Im System Blende-Eisenkies wird der Fe-Geh. bis auf 0,5% Fe bei geeigneter Vorbehandlung des Materials erfaßt. (Metall u. Erz **29**. 520—22. Dez. 1932.) COHN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Albert Morel und **Albert Policard**, *Spektrographische Technik der Mikroanalyse: Anwendungen zu histologischen Bestimmungen von verschiedenen Elementen.* Es werden zwei Methoden zur spektrograph. Best. von chem. Elementen, insbesondere von Metallen, in Geweben nach der Veraschung u. in histolog. Schnitten beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1125—31. Sept. 1932. Lab. de Chimie organ. et Toxicologie u. Lab. d'Histologie de Médicine et de Pharmacie de Lyon.) KLEVER.

Konrad Lang, *Eine Mikromethode zur Bestimmung kleinster Mengen Magnesium in biologischem Material.* Das Prinzip beruht auf der Beobachtung, daß Mg mit Tropäolin 00 ein schwer l. Salz bildet. Ca u. Eiweiß müssen entfernt sein. 2 ccm Serum mit 1 ccm W. verd. Zusatz 1 ccm gesätt. NH_4-Oxalatlsg. 1 Stde. stehen; Zentrifugieren; 3 ccm Zentrifugat, je 2 ccm 10%ig. Na-Wolframat u. $^2/_3$-n. H_2SO_4 in 10-ccm-Kolben, mit W. bis zur Marke aufgefüllt. Filtrieren u. zentrifugieren; 4 ccm Zentrifugat in 10-ccm-Zentrifugenglas in kochendes W.-Bad. 2 ccm frisch filtrierte, gesätt. Tropäolinlsg. zugesetzt. Kühlung in Eiswasser. Nach 1 Stde. Mg-Tropäolinkrystalle abzentrifugiert, abgesaugt u. so oft mit 4 ccm W. gewaschen, bis Waschwasser nur noch strohgelb. Nd. in 4 ccm H_2SO_4 gel. Säure in 50-ccm-Kolben übergeführt, gründliches Nachwaschen, Auffüllen bis zur Marke. Photometrie oder Colorimetrie. Bei Arbeit mit Stupho Filter S 53 benutzen. Colorimetrie gegen entsprechend behandelte Standardlsg. (1 ccm $^1/_{1000}$-n. mg-Lsg. = 12,2 γ). Extinktionskoeff. für 24,3 gm Mg = 2,593. Verf. auch zur Makroanalyse brauchbar. Best. gravimetr. 1 mg Mg gibt 30 mg Nd. Mikromethode für 1—2 γ in 1 ccm bis auf 5% genau. Formel des Salzes wird wie obenst. angegeben. (Biochem. Z. **253**. 215—17. 21/9. 1932. Kiel, Städt. Krankenanst.) OPPENHEIMER.



Alexander Steiner, **Frank Urban** und **Edward S. West**, *Eisen- und Thoriumfällung biologischer Flüssigkeiten für Zuckerbestimmungen und andere Analysen.* Durch Ausfällung mit *Ferrisulfat* bzw. Thoriumsulfat im Verein mit Bariumcarbonat lassen sich Filtrate von Blut, Plasma, Liquor u. Milch herstellen, in denen nach SHAFFER-HARTMANN Zuckerbestst. vorgenommen werden können. Die Verwendung von festem Bariumcarbonat zur Neutralisation von Ferrisulfat legt das p_H automat. fest u. entfernt zugleich Fe u. SO_4''. Vor allem ist die Methode für *Blutzuckerbestst.* geeignet. Sie ist auch auf biolog. Fll. mit geringem Eiweißgeh. anwendbar. Die Fe-Fällung wird in Makro- u. Mikroausführung beschrieben. Außerdem werden Kontrollbestst. an menschlichem u. tier. Blut, an Plasma, Liquor u. Milch ausgeführt u. mit Bestst. der üblichen $HgSO_4$-$BaCO_3$-Filtrate verglichen. Die auf die neue Weise erhaltenen Blutfiltrate sind noch zur Ermittlung von *Harnstoff* u. *Kreatinin* zu verwenden. (J. biol. Chemistry **98**. 289—93. Okt. 1932. St. Louis, Washington University School of Medicine, Laboratory of Biological Chemistry.) SCHÖBERL.

Shigehiro Katsura, **Tatsuo Hatakeyama** und **Kichiro Tajima**, *Eine titrimetrische Bestimmungsmethode für sehr kleine Mengen Blutphosphatide.* Die Best. sehr kleiner Lecithinmengen (0,1 mg), die nach der BLOORschen Methode (C. **1929**. II. 2704) nicht möglich ist, erfolgt nach dem Verf. der Vff. mit ±2 bis 3% Fehlerbreite. Quantitative Lecithinfällung wird durch Einengen der Acetonlsg. eines Fettgemisches u. Zugabe $CaCl_2$-gesätt. Acetons erreicht. Die früher von Vff. beschriebene Methode (C. **1931**. II. 1171) wird zur Best. des Phosphatidgeh. mit Extrakt von 0,15—0,2 ccm

Blut modifiziert; Fehler ±2 bis 5%. (Biochem. Z. **257**. 22—31. 18/1. 1933. Sendai, Univ., Kumagai-Klinik.) SIMON.

G. B. Ray, H. A. Blair und **C. I. Thomas**, *Die spektrophotometrische Bestimmung einiger Blutpigmente.* Mit einer vereinfachten HÜFNERschen Methode (Arch. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1894**. 130 u. **1900**. 39) wird eine spektrophotometr. Neubest. der Blutpigmentkonzz. durchgeführt. Mit Hilfe einer einfachen Formel oder mit Diagrammen kann die Konz. des Gesamtpigments, von Oxyhämoglobin u. eines 2. Pigmentes in 0,05 ccm Blut in sehr kurzer Zeit mit großer Genauigkeit ermittelt werden. Es erfolgt genaue Beschreibung der gesamten Technik. Die Analysenergebnisse werden mit nach anderen Methoden (gasometr., colorimetr.) erhaltenen Werten verglichen, wobei sich gute Übereinstimmung zeigt. (J. biol. Chemistry **98**. 63—83. Okt. 1932. Cleveland, Western Reserve University, School of Medicine.) SCHÖBERL.

H. E. Rothwell, *Gewerbliche Vergiftungen. Anwendung chemischer Methoden zur Diagnose und Kontrolle.* Ausführungsart von Best.-Methoden gewerblicher Gifte (Pb, Bzl., Staub mit Geh. an SiO_2 u. As_2O_3, CO). (Canad. Chem. Metallurgy **16**. 187—89. Juli 1932.) SCHÖBERL.

Walter Zimmermann, *Mel depuratum und die Fiehesche Probe.* Vf. empfiehlt, die Unters. von Mel depuratum nach FIEHE in das Arzneibuch aufzunehmen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **73**. 577—78. 15/9. 1932. Illenau.) P. H. SCHULTZ.

R. Brdička, *Polarographische Untersuchung über den Einfluß von Luft auf Lösungen von Salvarsanpräparaten.* Die polarograph. Methode von HEYROVSKY (vgl. BÖTTGER, Physikal. Methoden der analyt. Chemie, Leipzig 1933) wurde zu einem Verf. zur Qualitätsbest. von Salvarsanpräpp. nach dem Geh. an Oxydationsprodd. ausgebaut. Die Methode kann die toxikobiol. Prüfung ersetzen. Die As=As-Bindung wird in Abwesenheit von Luft in Lsgg. neutraler Elektrolyte an der Hg-Tropfkathode nicht reduziert. Auch der Alkaligeh. des Präp. läßt sich nach der gleichen Methode ermitteln. (Časopis českoslov. Lékárnictva **13**. 51—62. 1933.) SCHÖNFELD.

G. N. Thomis, *Alkaliacidimetrische Methode zur Bestimmung des Kaliumsulfoguajacolats im „Thiokol".* 50 g Sirup werden zu 250 verdünnt u. 25 ccm Lsg. mit 25 ccm W. versetzt. In einen zweiten Kolben gibt man 50 ccm $^1/_{10}$-n. NH_3. In die NH_3-Lsg. gibt man tropfenweise eine 2%ig. Caramellsg. bis zur Erreichung des Farbtones des verd. Sirups im danebenstehenden Kolben u. 2 Tropfen Alizaringelb R (0,2%ig.). Nun gibt man in die Siruplsg. 2 Tropfen 0,2%ig. Lackmus u. titriert mit $^1/_{10}$-n. HCl. Findet bereits mit dem ersten Tropfen Umschlag nach Rötlichbraun statt, so besteht das im Sirup enthaltene Sulfoguajakolat ausschließlich aus $C_6H_3(OH)(OCH_3)SO_3K$. Andernfalls wird weiter bis zum Umschlag titriert, ccm $^1/_{10}$-n. HCl × 0,028 = Geh. des Sirups an $C_6H_3(OK)(OCH_3)SO_3K$. Zur Thiokolanalyse werden jetzt weitere 25 ccm des verd. Sirups mit dem Alizarinindicator versetzt u. mit $^1/_{10}$-n. NaOH bis auf Farbengleichheit mit der Caramellsg. bei p_H = 11,27 titriert; ccm $^1/_{10}$-n. NaOH × 0,2422 × 20 = % K-Sulfoguajakolat im Sirup. (J. Pharmac. Chim. [8] **16** (124). 516—25. 16/12. 1932. Athen.) SCHÖNFELD.

Hermann Schmidt-Hebbel, *Nachweis der Herstellungsart von Fluidextrakten mittels der Capillaranalyse.* (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **73**. 595—98. 22/9. 1932. Santiago.) P. H. SCHULTZ.

Photomicrography; an introduction to photography with the microscope with a section on motion photomicrography; 12 th ed. Rochester, N. Y: Eastman Kodak Co. 1932. (86 S.) 8°. pap. 50 c.

Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Hrsg. von **Wilhelm Böttger** Tl. 1. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. gr. 8°.

1. Spektroskop. u. radiometr. Analyse. Bearb. v. **Günther Scheibe, H. Mark, R. Ehrenberg.** (X, 388 S.) M. 34.—; Lw. M. 36.—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Neuere Methoden der Luftfiltration.* Beschreibung der „Visco"-Filter u. ihrer Vorzüge. (Chem. Age **28**. 96—97. 4/2. 1933.) R. K. MÜLLER.

M. L. Nathan, *Bericht über Hochtemperaturisolation, ein Vergleich der vorliegenden Daten.* Zusammenfassende Darst. der Probleme des Wärmeübergangs u. der Wrkg.

verschiedener Isolierstoffe mit Anwendungsbeispielen. (Trans. Instn. chem. Engr. 9. 177—90. 1931.) R. K. Müller.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zum Paraffinieren von Fässern und ähnlichen Behältern* durch Vorbehandlung der Fässer mit einer Wasserglaslsg., worauf Trocknung u. Überziehen mit Paraffin erfolgt. Der Verbrauch an Paraffin nimmt um etwa 50% ab. (**D. R. P. 568 533** Kl. 6f vom 12/12. 1931, ausg. 21/1. 1933.) Schindler.

Francis Clarke Atwood, Newton, Massachusetts, *Herstellung von Caseinlösungen für Emulsionszwecke.* Casein wird in Ggw. von W. mit einem Quellmittel, z. B. NaF, behandelt, u. das gebildete Gel durch Zusatz eines schwach alkal. Stoffes, z. B. Borax, auf p_H = 4,6—7,0 eingestellt. (**A. P. 1 893 608** vom 3/8. 1929, ausg. 10/1. 1933.) Ri.

Colas Flintkote Ltd., Canada, *Herstellung von wässerigen Dispersionen.* Asphalte, Bitumina, Teere, Harze, KW-stoffe o. dgl. werden vor dem Dispergieren mit Elektrolyten, wie Salze oder Säuren, gelbildenden Stoffen, wie l. u. unl. Seifen, flüchtigen Lösungsmm. u. stabilisierend wirkenden Stoffen vermischt. (**F. P. 738 823** vom 18/6. 1932, ausg. 30/12. 1932. E. Priorr. 18/6. 1931 u. 4/3. 1932.) Richter.

Isaac H. Levin, Pittsburgh, *Verflüssigen von Luft oder anderen Gasen.* Zunächst wird ein Teil des Gases u. darauf der zweite Teil des Gases verdichtet. Letzterer wird durch ein Kältemittel abgekühlt, welches leichter als das zu verarbeitende Gas zu verflüssigen ist. Anschließend wird der zweite Teil des Gases unter Erzeugung von Kälte expandiert. Das auf diese Weise erhaltene k. Gas dient zur Kühlung des ersten Teiles des Gases. — Die zur Durchführung des Verf. geeignete Apparatur wird näher beschrieben. (Hierzu vgl. F. P. 705 075; C. **1931**. II. 1462.) (**A. P. 1 892 155** vom 31/7. 1930, ausg. 27/12. 1932. F. Prior. 3/8. 1929.) Drews.

Joseph S. Belt, Amarillo, übert. von: **Edward G. Sullivan**, Amarillo, *Herstellung von fester Kohlensäure.* Mäßig verdichtete, gekühlte u. getrocknete CO_2 enthaltende Abgase werden der Einw. von expandierendem, stark gekühltem N_2 unterworfen, wobei sich die CO_2 in fester Form abscheidet. Weitere Ausführungsformen des Verf. sowie geeignete App. werden beschrieben. (**A. PP. 1 893 850, 1 893 851** u. **1 893 852** vom 17/2. 1931, ausg. 10/1. 1933.) Drews.

Frick Co., Waynesboro, übert. von: **Norman M. Small**, Waynesboro, *Herstellung von Kohlensäureeis.* Es werden die konstruktiven Einzelheiten einer Maschine beschrieben, in der Blöcke von CO_2-Eis in gleichmäßiger D. hergestellt werden. Die eine Endplatte der Expansionskammer ist beweglich u. wird durch Fl.-Druck gehalten. (**A. P. 1 894 892** vom 25/11. 1930, ausg. 17/1. 1933.) Drews.

Eastman Kodak Comp., Rochester, New York, übert. von: **Donald F. Othmer**, Rochester, *Verfahren zum Verdampfen von Lösungen, die hierbei Krystalle abscheiden.* Die durch Heizkörper erhitzte Lsg. wird in einem Unterdruckraum versprüht. Die Lsg. fällt von dort durch ein barometr. Rohr in ein offenes Gefäß. Im Rohr wird der herabströmenden Lsg. ein Luftstrom entgegengeführt. Die Krystalle werden hierdurch in der Schwebe gehalten u. ein gleichmäßiges Anwachsen wird gefördert. (**A. P. 1 879 445** vom 19/1. 1931, ausg. 27/9. 1932.) Johow.

National Aniline & Chemical Co. Inc., übert. von: **Justin F. Wait** und **Crosby Field**, New York, *Verfahren zum Einführen von feinverteilten festen Stoffen in geschlossene Reaktionsgefäße.* Bei der Red. von Nitrobenzol zu Anilin oder Nitrotoluol zu Toluidin werden die Eisenfeilspäne aus einem Sammelbehälter durch ein Rührwerk einer Transportschnecke zugeführt. Die Späne werden angefeuchtet u. die jeweils benötigte Menge wird durch die Schnecke dem Rk.-Gefäß zugeleitet. Austretende Dämpfe werden kondensiert u. dem Transportgang zugeführt. (**A. P. 1 844 195** vom 17/1. 1925, ausg. 9/2. 1932.) Horn.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Durchführung elektrochemischer Gasreaktionen mittels Glimmentladung.* Da die Anodenglimmentladung eine größere Reichweite hat als die kathod., wird die positive Glimmentladung zur Erzielung von Umsetzungen benutzt. Der durch einen Transformator u. einen Hochspannungsgleichrichter erzeugte positive Strom wird derart in die Rk.-Kammer geleitet, daß die Gase längs der ganzen Anode entlangstreichen müssen. Die als Kathode dienende Außenwand der Rk.-Kammer ist geerdet. Neben chem. Rkk. kann das Verf. auch zum Reinigen von Gasen dienen. (**E. P. 374 485** vom 3/3. 1931, ausg. 7/7. 1932. D. Prior. 2/4. 1930.) Horn.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung wertvoller Werkstoffe.* Bei katalyt. Prozessen mit hochmolekularen organ. Substanzen werden die Katalysatoren geschützt, indem den Fll. Adsorbentien, wie Silicagel oder $Al(OH)_2$-Gel, zugesetzt werden. (**Belg. P. 366 520** vom 27/12. 1929, Auszug veröff. 17/6. 1930. D. Prior. 27/12. 1929.) EBEN.

British Celanese Ltd. und **Walter Bader**, England, *Vorbehandlung von Stoffen, die als Katalysatoren, Katalysatorträger, Füllstoffe, Baustoffe für Reaktionsgefäße u. dgl. benutzt werden sollen.* Schamotte, Bauxit, Bimsstein, Graphit u. dgl. werden mit einer 5%ig. Weinsäurelsg. gekocht u. mit Eisessig extrahiert. Eisen u. andere Metalle, die bei der katalyt. Herst. von Essigsäureanhydrid u. ähnlichen Rkk. zu Nebenrkk. Anlaß geben könnten, werden durch dieses Verf. entfernt. (**E. P. 366 973** vom 7/11. 1930, ausg. 10/3. 1932.) HORN.

II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

Walter Meyer, *Einiges über die Gesundheitsgefahren beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln.* Diskussion der Gesundheitsschädigungen beim Arbeiten mit Alkoholen, Acetalen, Estern u. KW-stoffen. (Apoth.-Ztg. **48.** 41—44. 11/1. 1933.) SCHÖNFELD.

J. Matussewitsch und **E. Peregud**, *Die Wasser-Salzbilanz bei Glasbläsern.* Auf Grund der an Glasbläsern nach den Verff. von DANIEL u. HÖGLER durchgeführten W.-Proben konnten Vff. mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit die Behauptung aufstellen, daß bei *Glasbläsern* die Haut- u. Lungen-W.-Verluste gesteigert werden, also eine erhöhte W.-Ausscheidung auf extrarenalem Wege stattfindet. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **20.** 1—5. Jan. 1933. Leningrad, Inst. f. d. Studium d. Berufskrankheiten.) FRANK.

—, *Arbeitshygiene in der keramischen Industrie.* Sammelbericht über Gefahren u. ihre Bekämpfung in allen Zweigen der keram. Industrie. (Corriere d. Ceramisti **13.** 311—23. 351—61. 387—99. 1932.) GRIMME.

F. Zernik, *Über Äthylenoxyd. Giftwirkung-Verwendung-Schutzmaßnahmen.* Übersicht an Hand der Literatur. (Gasmaske **5.** 3—6. Jan. 1933. Würzburg, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) MIELENZ.

Walter Deckert, *Der Gasschutz bei Äthylenoxyddurchgasungen (T-Gas).* Bericht über das Ergebnis einer laboratoriumsmäßigen Gasmaskenprüfung hinsichtlich Wirksamkeit verschiedener Filtereinsätze. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **24.** 274—80. Juli/Dez. 1932. Hamburg, Hyg. Staatsinst.) MANZ.

P. Mc Donald Biddison, *Unfälle im Zusammenhang mit der Naturgasversorgung.* Arten der Unfälle (Explosionen, Brände, Erstickungsfälle, Kohlenoxydvergiftungen), ihre Ursachen, ihre Verhütung. (Gas Age-Rec. **70.** 681—83. 24/12. 1932.) SCHUSTER.

H. A. J. Pieters und **H. Koopmans**, *Kohlenstaubexplosionen.* Vorbedingungen für das Entstehen von Kohlenstaubexplosionen. Unters.-Methoden (Laboratoriumsmethoden, Verss. in Explosionsrohren großer Dimensionen, Grubenverss.). Besprechung der Unters.-Ergebnisse u. der sich daraus ergebenden Beeinflussungsfaktoren. Bekämpfung der Kohlenstaubexplosionen. Literaturzusammenstellung. (Het Gas **53.** 21—30. 15/1. 1933.) SCHUSTER.

J. E. Nyrop, *Auspuffgase und Luftverunreinigung.* Gegenüber den Bemerkungen von WILFORD (C. **1933.** I. 1179) weist Vf. darauf hin, daß die Best. des CO-Geh. der Luft keinen eindeutigen Schluß auf die Ggw. krebserregender Stoffe zuläßt; eine solche Wrkg. scheint vielmehr suspendierten unverbrannten Crackprodd. zuzukommen, deren Best. durch die des CO ergänzt wird. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51.** 744. 2/9. 1932. Kopenhagen.) R. K. MÜLLER.

M. G. Mellon und **J. E. Heck**, *Wassergehalt einiger Feuerschutzmittel.* Vff. untersuchen den W.-Verlust von Zement- u. Gipsumkleidungen für feuersichere Schränke. Alle Materialien verlieren sowohl beim Stehenlassen, als auch beim Erhitzen verschiedene Mengen W.; im ersten Falle ist der Verlust am größten bei Gips-Sil-O-Cel-Gemisch, im letzteren Falle am geringsten bei einer 18 Jahre alten Probe. (Ind. Engng. Chem. **25.** 94—95. Jan. 1933. Lafayette, Ind., Univ.) R. K. MÜLLER.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Hautschutzmittel*, bestehend aus pastenförmigen Emulsionen, dad. gek., daß die Emulsionen aus geringen Mengen fettiger Stoffe mit konz. Lsgg. von Seife u. Emulgatoren pflanzlichen Ursprungs in W. gebildet sind. — Das Mittel besteht z. B. aus 19 Teilen Seife, 4 Teilen Gummiarabikum, 2 Teilen

Lanolin, 74 Teilen W. u. gegebenenfalls 1 Teil Glycerin. (**D. R. P. 569 520** Kl. 30i vom 21/12. 1929, ausg. 4/2. 1932. A. Prior. 27/3. 1929.) KÜHLING.

Excelsior Feuerlöschgeräte A.-G., Berlin, *Herstellung eines zur Bereitung von Feuerlöschschaum geeigneten Trocken-Chemikaliengemisches* aus $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\,H_2O$, $NaHCO_3$ u. Saponin, dad. gek., daß die verwendeten handelsüblichen, d. h. lufttrocknen Gemischbestandteile vor dem Mischen sämtlich nochmals einzeln bei 60° getrocknet werden. (**D. R. P. 570 456** Kl. 61b vom 15/12. 1929, ausg. 16/2. 1933.) M. F. MÜ.

Gustave Charles Sachs, Frankreich, *Flüssiges Feuerlöschmittel*, bestehend aus fl. CO_2, die in einer nicht gefrierenden Fl. gel. ist, z. B. A., Ä., KW-stoffen u. Derivv. (**F. P. 737 573** vom 18/9. 1931, ausg. 13/12. 1932.) M. F. MÜLLER.

Excelsior Feuerlöschgeräte A.-G., Berlin, *Herstellung von frostwiderstandsfähigen Lösungen für mit Reagenzstoffen arbeitende Schaumfeuerlöscher unter Zusatz von Gefrierschutzmitteln*, wie mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Glycerin, ferner Salze einwertiger Metalle mit einbas. Säuren, z. B. KCl, dad. gek., daß der bekannten, aus wss. Bicarbonatlsg. u. einem Schaumerzeuger bzw. Schaumerzeugern bestehenden bas. Schaumerzeugungskomponente die mehrwertigen Alkohole u. die Salze gleichzeitig in den erforderlichen Mengen zugesetzt werden. In einem Beispiel sind folgende Mengen angegeben: 800 g $KHCO_3$, 50 g $NaHCO_3$, 40 g Saponin, 1200 g KCl, 1,25 l Glycerin (techn. 90%), 100 g Zellstoffablauge werden mit W. zu 8,75 l gel. (**D. R. P. 569 709** Kl. 61b vom 25/11. 1930, ausg. 7/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

[russ.] **S. I. Kaplun**, Berufliche Vergiftungen in Gerbereien. Moskau: Gislegprom 1932. (96 S.) Rbl. 2.50.

III. Elektrotechnik.

A. W. Hull, *Neue Vakuumröhren und ihre Anwendungen.* Die in letzter Zeit von den Forschungslaboratorien der „General Electric Co." entwickelten Röhren u. verschiedene Anwendungen werden beschrieben. Die Röhren arbeiten teils mit reiner Elektronenentladung, teils mit zusätzlicher Bogenentladung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **102**. 17—32. 1932. Schenectady [N. Y.].) SKALIKS.

International General Electric Co. Inc., New York, und **Allgemeine Elektricitäts-Ges.**, Berlin, *Isolieren von elektrischen Leitern.* Der mit Baumwolle, Papier oder einem ähnlichen Faserstoff umhüllte Draht wird durch die Lsg. eines künstlichen Harzes, z. B. eines Formaldehydharzes oder des Kondensationsprod. eines mehrwertigen A. u. einer mehrwertigen Säure gezogen u. dann kurze Zeit (5—15 Sek.) auf etwa 400° erhitzt. Die Umhüllung widersteht dann starken mechan. Beanspruchungen, z. B. in der Kabelwickelmaschine, ohne daß ihr Isolationsvermögen durch die Wärmebehandlung beeinträchtigt wird. (**E. P. 379 918** vom 17/11. 1931, ausg. 29/9. 1932. D. Prior. 17/11. 1930.) GEISZLER.

Joseph Edouard Gustave Lahousse, Frankreich, *Elektrisches Isoliermittel.* Papier wird mit Diphenyl, dem gegebenenfalls andere Isoliermittel, wie Paraffin, Wachs oder Teer, beigemischt sind, getränkt. Das Papier eignet sich besonders zur Herst. von Kondensatoren, deren Kapazität durch Verwendung von sehr dünnem Papier gesteigert werden kann, ohne daß das Isolationsvermögen unter das sonst übliche Maß herabgesetzt wird. (**F. P. 731826** vom 3/4. 1931, ausg. 8/9. 1932.) GEISZLER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Frank M. Clark**, Pittsfield, Massachusetts, *Dielektrisches Material für Plattenkondensatoren*, bestehend aus mit Trikresylphosphat getränktem Papier. (**A. P. 1 895 376** vom 1/2. 1930, ausg. 24/1. 1933.) RICHTER.

La Porcelainerie de Lesquin, Frankreich, *Verfahren zum Überziehen von Porzellan, insbesondere von Porzellanisolatoren, mit Metall*, um darauf löten zu können. Aus einer $AgNO_3$-Lsg. gefälltes Silber wird mit $^1/_3$ der Menge an Bi-Subnitrat gemischt u. mit Terpentinessenz oder oxydiertem Terpentinöl angerührt. Das Gemisch wird auf die Porzellanoberfläche mit einem Pinsel aufgetragen oder aufgespritzt. Darauf wird der Überzug bei 800° geglüht. Das auf dem Porzellan fest haftende u. eingebrannte Metall wird elektrolyt. verkupfert u. darauf in üblicher Weise verzinnt. (**F. P. 737 035** vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. E. Prior. 22/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, und **Rex Adkins**, Conventry, England, *Verbindung von Porzellan- mit Metallgegenständen*, besonders von Isolatoren mit dem Träger. Der Isolator wird an der Verbindungsstelle zunächst versilbert, indem

man sie mit einer Paste aus einer Mischung von feinverteiltem Ag, Wismutsubnitrat u. Terpentinöl einstreicht u. die Paste dann bei etwa 800° einbrennt. Der Silberüberzug wird in bekannter Weise verkupfert, verzinnt u. der Isolator dann schließlich mit dem Träger durch Löten verbunden. (**E. P. 378 974** vom 22/5. 1931, ausg. 15/9. 1932.) GEISZLER.

Ernst Berl, Deutschland, *Elektrode für elektrolytische Prozesse.* Die Elektrode besteht ganz oder teilweise aus akt. Kohle. Zur Herst. von H_2O_2 wird sie als Kathode geschaltet. Der in der akt. Kohle gel. O_2 reagiert mit dem freigesetzten H unter Bldg. von H_2O_2. Die Elektrode kann auch Verwendung finden bei der elektrolyt. Herst. von Perboraten, von NH_3 durch kathod. Red. von HNO_3, oder bei anderen elektrolyt. Prozessen, bei denen ein gasförmiger, fl. oder fester Stoff in genügend hoher Konz. an der Elektrode vorhanden sein muß, um mit den niedergeschlagenen Prodd. zu reagieren. (**F. P. 730 339** vom 22/1. 1932, ausg. 11/8. 1932.) GEISZLER.

Jaroslav Jan Pala, Tschechoslowakei, *Elektrolyt für Trockenelemente* mit MnO_2 als Depolarisator. Als Elektrolyt wird die gelatinöse M. verwendet, die durch Einw. von Alkalimetallhydroxyden auf Lsgg. von Chloriden oder anderen l. Salzen der Erdalkalimetalle oder des Mg erhalten wurde. Es ist zweckmäßig, der Lsg. auch noch ein organ. Hg-Salz, z. B. das Hydrocyanid, zuzusetzen. Der Elektrolyt benötigt kein inertes Verdickungsmittel, das den Nachteil besitzt, den inneren Widerstand des Elementes zu erhöhen. (**E. P. 379 141** vom 26/10. 1931, ausg. 15/9. 1932.) GEISZLER.

Bleiindustrie-Akt.-Ges. vorm. Jung & Lindig, Hamburg, *Bleisammler.* Die Elektroden des Sammlers bestehen aus Bleiplatten, die mit Riefen versehen sind, an deren tiefster Stelle die akt. M. untergebracht ist. Die Elektroden vereinigen die Vorteile von Masseelektroden mit den von massefreien in bezug auf Kapazität u. Lebensdauer. (**F. P. 733 172** vom 11/3. 1932, ausg. 1/10. 1932.) GEISZLER.

IV. Wasser. Abwasser.

Hartwig Klut, *Die Bewertung der im Trink- und Brauchwasser vorkommenden Stoffe.* Es werden die für die Beurteilung eines Trinkwassers allgemein gültigen Gesichtspunkte besprochen u. Anhaltspunkte für die Bewertung einzelner Stoffe gegeben. Literaturnachweis. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 554—70. Dez. 1932.) MANZ.

L. W. Haase und **E. Naumann**, *Metallische Baustoffe im Wasserleitungsbau.* Übersicht über Verh. u. Gesichtspunkte für die Auswahl des Materials für Wasserleitungen. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25**. 18—24. Jan. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Julius Zink, *Beitrag zur Frage der Löslichkeit des Bleies in Wasser.* Salze der HCO_3' vermindern das Pb-Lösungsvermögen des W. von allen Anionen am stärksten wegen der geringen Löslichkeit der entstehenden Carbonate. Freie CO_2 begünstigt die Pb-Aufnahme durch Lösen des $PbCO_3$ u. Bldg. von saurem Carbonat. Die Löslichkeit von $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ u. $PbSO_4$ ist höher als die der Carbonate, die ihrer bas. Salze jedoch geringer. Die Reihenfolge der Salze hinsichtlich der Stärke des Angriffs ist: HCO_3', CO_3'', SO_4'', Cl', NO_3'. Es kommt ganz auf die Art der gebildeten Pb-Salze bzw. auf die Zus. des W. an, ob Pb in größerer oder geringerer Menge in Lsg. geht. Wässer, die ihrer Natur nach befähigt sind, Ablagerungen in den Röhren zu bilden, also solche mit hoher CO_3- oder CaO-Härte, sind nicht imstande, viel Pb aufzunehmen. (Z. anlyt. Chem. **91**. 246—58. 1933. Bremen, Staatl. Hygien. Inst.) ECKSTEIN.

Hans Lehmann und **Carl Reichle**, *Über das Absterben von Bakterien in unter Luftabschluß befindlichem Wasser und seine Bedeutung für die Wasserversorgung.* Aerobe Keime (B. Coli) sterben nach kürzerer oder längerer Zeit ab, wenn die Sauerstoffzufuhr zum W. unterbunden wird. Der Vorgang verläuft anscheinend beschleunigt, wenn das W. in feinem Sand steht. Diese Erscheinung erklärt die Gewinnung von keimarmem W. aus Tiefzonen von Spaltengebirgen u. führt bei richtiger Deutung zur Gewinnung von hygien. einwandfreiem W. in solchen Gebieten. (Gas- u. Wasserfach **76**. 41—44. 21/1. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg.) MANZ.

Walter Obst, *Die sterilisierende Wirkung des Katadynsilbers.* Anwendung u. Vorteile des Katadynverf. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **36**. 69—71. 11/2. 1933. Altona-Bahrenfeld.) R. K. MÜLLER.

H. Ivekovic, *Versuche über die Verwendung von Kupfer und Silber zur Vernichtung der Mikro- und Makroorganismen im Schwimmbeckenwasser.* (Vorl. Mitt.) Kleinlebe-

wesen, Panamecium caudatum, Stylomychia mytil. etc. werden durch Kupfermengen von 0,05—0,6 mg/l innerhalb 24 Stdn. abgetötet; bei saurer Rk. (p_H = 5,2) geht die Abtötung rascher, bei Individuen im Detritus langsamer von statten. Bei starker organ. Verschmutzung eines W. wird Mikrofauna u. -flora auch durch Kupfermengen von 5—10 mg/l nicht beseitigt. B. Coli wird unter günstigen Bedingungen durch kombinierte Cu- u. Ag-Behandlung, nicht bei starker organ. Verschmutzung des W. u. bei hohen Keimzahlen abgetötet. Nach Anschauung des Vf. genügen bei p_H = 4,5—5,5 ca. 5 mg Cu u. 0,1 mg Ag je l, um Badewasser frei von niedrigen Lebewesen u. Keimen zu halten, wobei die durch die Badenden hineingebrachten Keime in 2—3 Stdn. abgetötet werden. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **24**. 251—54. 314—20. Dez. 1932.) MANZ.

Louis Germain, *Reinigung des Kesselspeisewassers durch Alkaliphosphate.* Der Zusatz von Phosphaten zum Speisewasser ohne bzw. nach therm. Vorreinigung ist wegen der Verschlammung des Kessels bzw. des unsicheren Erfolges der therm. Behandlung nicht empfehlenswert. Im allgemeinen ist die Reinigung mit Na_3PO_4 (25 g krystallisiertes Salz je cbm u. französ. Grad bleibender Härte) in der Wärme mit vorausgehender oder gleichzeitiger Behandlung mit Kalk das wirtschaftlichste Verf. Bei hoher bleibender Härte wird Vorreinigung mit Kalksoda in der Kälte, Nachbehandlung mit Na_2HPO_4, bei Fehlen von Abdampf u. unter primitiven Verhältnissen Vorreinigung durch rückgeführtes Kesselwasser u. Na_3PO_4-Reinigung empfohlen. (Chaleur et Ind. **13**. 631—34. 677—80. Dez. 1932.) MANZ.

John R. Baylis, *Bewertungsgrundlagen für pulverförmige aktivierte Kohle.* Für W.-Reinigung geeignete aktivierte Kohle soll so fein sein, daß 75% ein 200-Maschensieb, mindestens 95% ein 100-Maschensieb passieren u. eine genügende Adsorptionsleistung aufweisen, so daß mit einem Zusatz von 35 mg/l Kohle der Phenolgeh. nach 2-std. Schütteln von 0,1 auf 0,01 mg/l vermindert wird. Ausführliche Beschreibung der von BAYLIS-GULLANS abgeänderten Methode von GIBBS; da bei dem für den Farbvergleich mit 2,6-Dibromchinonchlorimid günstigsten p_H-Wert von 9,8 durch den erforderlichen hohen Zusatz an Boratpuffer durch die Härte Trübung auftritt, werden die W.-Proben nach Phosphorsäurezusatz dest.; zum vollständigen Übertreiben werden bei ca. 0,01 mg/l Phenol aus 800 ccm, bei mehr als 0,01 mg/l aus 500 ccm, 500 ccm zuletzt unter Zusatz von dest. W. gesammelt; bei einem Phenolgeh. unter 0,005 mg/l gehen mit 50% des Destillats 76% des Phenols über. (Water Works Sewerage **79**. 311—14. 341—44. Okt. 1932. Chikago, Ill.) MANZ.

Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt a. M., und **Friedrich Sierp**, Essen-Rellinghausen, *Verfahren zur Reinigung von Trinkwasser von schlechten Geschmacks- und Geruchsstoffen*, z. B. Chlorphenol, mittels Aktivkohle, dad. gek., daß zur Reinigung Aktivkohle verwendet wird, die mit einem biolog. Rasen besiedelt ist. Man nimmt die Züchtung der besonders wirksamen Lebewesen in bekannter Weise außerhalb des Filters vor u. überträgt später ständig oder zeitweise von dem so gewonnenen Impfmaterial in das eigentliche Reinigungsfilter. Event. siedelt man die in besonderen Nährlsgg. gezüchteten wirksamen Lebewesen auf feinkörnigem Kontaktmaterial an u. überträgt mit diesem zeitweise oder ständig auf das Hauptfilter. Man regt in an sich bekannter Weise in den Zeiten, in denen das mit biolog. Rasen besiedelte Filter nicht zur Wasserreinigung verwendet wird, die Lebenstätigkeit der niederen Lebewesen durch Gase, z. B. Luft, gegebenenfalls bei erhöhter Temp., an. (Vgl. F. P. 715509; C. **1932**. I. 1812.) (**D. R. P. 570 018** Kl. 85b vom 8/5. 1929, ausg. 10/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

Wayne Tank & Pump Co., Fort Wayne, V. St. A., *Enthärten von Wasser* unter Verwendung von basenaustauschenden Aluminiumsilicaten, die einen vollkommenen wiederholten Kreislauf des Zeolithmaterials aus der Enthärtungskammer durch die Regenerierungskammer in die Waschkammer u. zurück in die Enthärtungskammer durchmachen. (**Oe. P. 131 273** vom 30/10. 1922, ausg. 10/1. 1933. **D. R. P. 473 913** Kl. 85b vom 28/10. 1922, ausg. 28/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges., Deutschland, *Enthärten von Kesselspeisewasser* mittels der üblichen Enthärtungsmittel. Um die Enthärtung möglichst vollständig durchzuführen, wird diese unter Durchfluß durch eine mit zahlreichen Windungen versehene Rohrleitung durchgeführt. Eine Zeichnung erläutert das Verf. u. die Vorr. (**F. P. 737 466** vom 23/5. 1932, ausg. 12/12. 1932. D. Prior. 3/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

—, *Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der thermischen Phosphorsäureproduktion.* Inhaltlich identisch mit Waggaman, C. **1932**. II. 2855. (Metallbörse **23**. 66—67. 98—99. 25/1. 1933.) R. K. Müller.

Eugène Camille Saint-Jaques, Paris, *Rösten oder Calcinieren von pulverförmigen Stoffen.* Man arbeitet in vertikalen Rk.-Räumen, in denen sich die Flamme eines Brennstoffes in wirbelnder Bewegung befindet. Diese Flamme enthält das feste, fein verteilte Rk.-Material in Suspension. Im Rk.-Raum erzeugt man eine Zugbewegung nach aufwärts in Richtung der Rotationsachse der Flamme. — Die Oxydation von S, C, Fe sowie die Red. von $CaSO_4$ u. Zn enthaltenden Stoffen werden erwähnt. (**A. P. 1 893 913** vom 2/4. 1932, ausg. 10/1. 1933. F. Prior. 26/2. 1931.) Drews.

N. V. Electro-Chemische Industrie, Roermond, Holland, *Herstellung von Metall- und Metalloidhalogenverbindungen* aus oxyd. Verbb. der Metalle oder Metalloide, wobei dieselben, gemischt mit einem Reduktionsmittel, der Einw. von Halogenen ausgesetzt werden, dad. gek., daß man die Rk. in Ggw. von Katalysatoren vor sich gehen läßt. Als Katalysator dient z. B. Zinkchlorid oder Kupferchlorid. Calciumtriphosphat wird z. B. mit Kohle, Zinkchlorid u. Chlor in Phosphorverbb., die mit CO überdestillieren u. in Calciumchlorid überführt. (**Schwz. P. 151 312** vom 30/5. 1930, ausg. 16/2. 1932. Holl. Prior. 30/5. 1929.) Horn.

Chemical Construction Corp., Delaware, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, *Katalytischer Apparat, insbesondere für die Oxydation von Schwefeldioxyd.* In die katalyt. M. sind Röhren eingebettet, durch die ein Kühlmedium, wie Luft o. dgl., strömt. Die konstruktiven Einzelheiten des App. werden näher beschrieben. (**A. P. 1 894 768** vom 3/4. 1929, ausg. 17/1. 1933.) Drews.

Ernest Martin, Frankreich, *Herstellung von Schwefelsäure.* Die bei der elektrolyt. Herst. der H_2SO_4 benötigten porigen Behälter oder Diaphragmen werden aus Gips geformt. Gegebenenfalls werden die Poren durch Fällung von Cu-Ferrocyanid semipermeabel gemacht. Die für die Durchführung des Verf. benutzten Pb-Anoden erhalten zweckmäßig einen elektrolyt. Überzug von Sb. Als Anoden können auch positive Pb-Akkumulatorplatten Verwendung finden. Für die Elektrolyse von $CaSO_4$ benutzt man Platten aus Gips, in welchen die aus Fe oder nicht rostendem Stahl bestehenden Kathoden angeordnet sind. In diesem Fall dienen Alkalisulfatlsgg. als Kathodenfll. Die Elektrolyse des $CaSO_4$ wird durch die Anwesenheit von Hyposulfit oder SO_2 erleichtert. Die elektrolyt. Zerlegung von Alkalibisulfaten zu H_2SO_4 u. Alkalisulfaten sowie die elektrolyt. Oxydation von H_2S u. SO_2 werden näher beschrieben. Durch Zugabe von gepulvertem Ca-Phosphat in die Anodenzellen kann durch die entstandene H_2SO_4 fortlaufend *Superphosphat* erzeugt werden. (**F. P. 41 334** vom 27/1. 1932, ausg. 3/12. 1932. **Zus. zu F. P. 710 068; C. 1931. II. 3373.**) Drews.

Carl Padberg, Wuppertal-Barmen, *Herstellung von Chlor bzw. reiner, eisenfreier Salzsäure*, 1. dad. gek., daß Fe-Chloride mit geeigneten Mengen von Fe-Sulfaten innig vermischt, gegebenenfalls getrocknet u. z. B. langsam auf höhere Tempp. erhitzt werden, wobei das in Freiheit gesetzte Cl entweicht u. nach üblichen Methoden auf HCl weiter verarbeitet wird, während Fe-Oxyd u. Ferrisulfat zurückbleiben u. durch Auslaugen voneinander getrennt werden. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung der Ausgangsmaterialien bei Tempp. von 100—450°, vorzugsweise solchen von 200—400°, vollzogen wird u. gegebenenfalls die Temp. gegen Ende des Prozesses noch gesteigert wird. — 3. dad. gek., daß die Fe-Chloride zwecks gleichzeitiger Gewinnung eines hellen Fe-Oxydes mit überschüssigen Mengen von Fe-Sulfaten innig vermischt u. im Sinne von 1. u. 2. weiter behandelt werden. — 3 weitere Ansprüche. (**D. R. P. 568 239** Kl. 12 i vom 18/4. 1931, ausg. 16/1. 1933.) Drews.

Lawaczeck G. m. b. H. in Liquidation, Berlin, *Herstellung von Ammoniak nach dem Kontaktverfahren* unter Verwendung von H_2, der durch elektrolyt. W.-Zers. in geschlossenen Druckgefäßen erzeugt u. auf den erforderlichen hohen Anfangsdruck gebracht wird, 1. dad. gek., daß zur Verdichtung des N_2 mittels einer Pumpe Fl. in den N_2-Behälter gepumpt wird. — 2. dad. gek., daß der Antrieb der N_2-Verdichtungspumpe durch den überschüssigen Druck des elektrolyt. erzeugten O_2 bewirkt wird. — 3. dad. gek., daß die N_2-Verdichtungspumpe zugleich zum Fördern von Elektrolytwasser u. NH_3-Absorptionswasser dient. — 4. dad. gek., daß das aus H_2 u. N_2 bestehende Restgas, das in der Anlage nach dem Durchströmen der gesamten Kontaktreihe noch vor-

handen ist, durch eine W.-Pumpe auf den in der Anlage herrschenden Anfangsdruck verdichtet wird. (**D. R. P. 568 669** Kl. 12 k vom 18/6. 1924, ausg. 28/1. 1933.) Drews.

Chemical Construction Corp., Charlotte, übert. von: **Samuel F. Spangler**, Philadelphia, *Konzentrieren von Salpetersäure.* Die verd. HNO_3 wird nach dem Mischen mit H_2SO_4 zwecks Entw. von HNO_3-Dampf durch erhitzte Retortenrohre geleitet. Die HNO_3-Dämpfe sowie der hierbei etwa entwickelte W.-Dampf werden in einen Entwässerungsturm geleitet, wobei sie im Gegenstrom zu der in die App. eingeführten H_2SO_4 geführt werden. Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (**A. P. 1 895 012** vom 16/5. 1930, ausg. 24/1. 1933.) Drews.

Chemical Construction Corp., Delaware, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, *Gewinnung von Phosphorsäure.* Ca-Phosphat wird mit H_2SO_4 umgesetzt, so daß neben der H_3PO_4 krystallin. $CaSO_4$ entsteht. Das Rk.-Gemisch wird bei hoher Geschwindigkeit zentrifugiert, wobei die Krystalle nach auswärts gegen eine undurchbohrte Wandung abgeschleudert werden, während die Fl. an einer näher dem Rotationszentrum liegenden Stelle abgezogen wird. Die abgeschleuderten $CaSO_4$-Krystalle werden zwecks Gewinnung einer schwachen H_3PO_4 mit W. gewaschen. Diese Säure findet in dem Anfangsstadium des Verf. Verwendung. (**A. P. 1 894 514** vom 4/10. 1929, ausg. 17/1. 1933.) Drews.

American Chemical Paint Co., Ambler, übert. von: **Benjamin F. Wood**, Ridley Park, *Reinigen von Phosphorsäure.* Zur Entfernung von suspendierten organ. Stoffen aus einer nicht oxydierenden Lsg. von H_3PO_4 versetzt man letztere mit $Na_2S_2O_3$, so daß sich fein verteilter S abscheidet, welcher die suspendierten Stoffe ausfällt. Der die Verunreinigungen enthaltende Schlamm wird abgetrennt. (**A. P. 1 894 289** vom 4/2. 1930, ausg. 17/1. 1933.) Drews.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Conway von Girsewald**, **Hans Weidmann** und **Gerhard Roesner**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Monoalkaliphosphaten durch teilweises Neutralisieren von Phosphorsäure mit alkalisch reagierenden Alkaliverbindungen*, 1. gek. durch Zuführung des Alkalis in Form von in bekannter Weise durch Umsetzung von Metallphosphorverbb., z. B. Ferrophosphor, mit Alkalisalzen bei erhöhter Temp. u. Auslaugen des Umsetzungsprod. gewonnenem Trialkaliphosphat. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung des Trialkaliphosphats mit der entsprechenden Menge von H_3PO_4 bei Anwesenheit von nur soviel W. erfolgt, daß ein erheblicher Teil des entstandenen Monoalkaliphosphats aus der gewonnenen Lsg., z. B. bei gewöhnlicher Temp., auskrystallisiert, wobei durch Tiefkühlung die Menge des ausgeschiedenen Salzes noch erhöht werden kann. — 3. dad. gek., daß man die H_3PO_4 ganz oder teilweise in Form von P_2O_5 auf eine Lsg. des Trialkaliphosphats einwirken läßt. — Zwei weitere Ansprüche. (**D. R. P. 568 206** Kl. 12 i vom 5/3. 1930, ausg. 16/1. 1933.) Drews.

Joseph Rossmann, Frankreich, *Ammoniumphosphat.* $Ca_3(PO_4)_2$ wird im gedrehten Druckautoklaven mit Ammoniumcarbamat bei 250° erhitzt, bis die Druckabnahme prakt. beendet ist. Das Erzeugnis wird mit w. W. gewaschen. Das verwendete Ammoniumcarbamat wird durch Sättigen von fl. NH_3 mit CO_2 gewonnen. (**F. P. 737 476** vom 24/5. 1932, ausg. 12/12. 1932.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung von Ruß.* CO enthaltende Gase werden unter Druck u. bei niedriger bis mäßiger Temp. in Ggw. eines Katalysators gespalten. Der Katalysator soll unter den Arbeitsbedingungen fest sein u. wenigstens ein Metall der Fe-Gruppe in Mischung mit wenigstens einem Aktivator enthalten. Als Katalysatoren sind geeignet: Fe, Ni u. Co. Als Aktivatoren sind genannt: die Oxyde oder Hydroxyde von Mn, V, Cr, U, Zn, Al, Cd, Cu. In Frage kommen ferner Salze, wie Silicate, Chromate, Molybdate, Wolframate o. dgl. Der Katalysator kann in Form von Stücken, in fein verteilter Form oder auf Träger aufgebracht Verwendung finden. Unter Umständen können auch die Wandungen der benutzten Behälter katalyt. Wrkg. ausüben. Es ist zweckmäßig, die bei der Rk. entstandene Kohle sofort aus dem Rk.-Behälter zu entfernen, z. B. durch hohe Gasgeschwindigkeit in der Rk.-Zone. (Hierzu vgl. E. P. 325 207; C. **1930**. I. 3360.) (**A. P. 1 894 126** vom 26/12. 1928, ausg. 10/1. 1933. D. Prior. 21/1. 1928.) Drews.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Molybdäncarbonyl.* Man läßt CO unter Druck auf Mo oder dieses enthaltende Stoffe einwirken, wobei man Tempp. von über 200°, vorzugsweise von über 225° einhält. (**F. P. 41 102**

vom 10/12. 1931, ausg. 1/12. 1932. D. Prior. 12/1. 1931. **Zus. zu F. P. 708 379; C. 1931. II. 2041.)** Drews.

Kali-Chemie A.-G., Berlin (Erfinder: **Bruno Uebler**, Berlin-Baumschulenweg, und **Hellmut Feit**, Berlin-Charlottenburg), *Herstellung von Alkalicarbonatlösungen durch Erhitzen der entsprechenden Bicarbonatlösungen*, dad. gek., daß man den Lsgg. beim Erhitzen geringe Mengen von Salzen solcher Metalle zusetzt, die leicht zur Bldg. bas. Carbonate neigen bzw. deren Carbonate u. Bicarbonate leicht in Oxyd u. CO_2 gespalten werden. — In Frage kommen vor allem die Salze von Fe, Al, Cr, Mg o. dgl. Die Zusätze scheiden sich in unl. Form aus u. können von der Fl. durch Absitzenlassen o. dgl. leicht getrennt werden. Das Verf. bezweckt die Beschleunigung der CO_2-Abspaltung der Bicarbonatlaugen. (**D. R. P. 568 502** Kl. 12 l vom 25/11. 1930, ausg. 20/1. 1933.) Drews.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Herstellung von Kalisalzen*, dad. gek., daß K-Mg-Carbonate mit Säuren oder wss. Lsgg. von Salzen wl. Carbonate bildender Metalle in einer zur Überführung des K_2CO_3 in l. Kalisalze eben ausreichenden Menge behandelt werden, worauf die Lsg. der entstandenen K-Salze von dem aus $MgCO_3$ oder einem Gemisch von $MgCO_3$ mit einem anderen wl. Carbonat bestehenden Nd. getrennt wird. — Die Beispiele betreffen die Umsetzung von $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O$ mit HNO_3 oder HJ oder CH_3COOH. Ferner eignen sich zur Durchführung des Verf. wss. Lsgg. von $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ usw. (**D. R. P. 568 208** Kl. 12 l vom 4/10. 1928, ausg. 16/1. 1933.) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **O. F. Kaselitz** und **Paul Höfer**, Berlin), *Herstellung von Kaliumnitrat aus Aluminiumnitrat und Chlorkalium im Kreisprozeß.* (**D. R. P. 533 777** Kl. 12 l vom 4/12. 1928, ausg. 24/1. 1933. — C. **1930.** I. 2293 [F. P. 675 201].) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder (**O. F. Kaselitz** und **Paul Höfer**, Berlin), *Herstellung von Kaliumnitrat aus Aluminiumnitrat und Chlorkalium im Kreisprozeß.* (**D. R. P. 538 373** Kl. 12 l vom 18/4. 1929, ausg. 24/1. 1933. **Zus. zu D. R. P. 533 777; vgl. vorst. Ref.** — C. **1930.** I. 2293 [F. P. 675 201].) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder; **O. F. Kaselitz** und **Paul Höfer**, Berlin), *Herstellung von Kaliumnitrat aus Aluminiumnitrat und Chlorkalium.* (**D. R. P. 554 007** Kl. 12 l vom 1/2. 1929, ausg. 24/1. 1933. **Zus. zu D. R. P. 533 777; vgl. vorvorst. Ref.** — C. **1930.** I. 2293 [F. P. 675 201].) Drews.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **O. F. Kaselitz** und **Paul Höfer**, Berlin), *Herstellung von Kaliumnitrat aus Aluminiumnitrat und Chlorkalium im Kreisprozeß* gemäß D. R. P. 533 777, 1. dad. gek., daß eine unter Abscheidung von KNO_3 bei niederer Temp. (z. B. unterhalb 20°) erhaltene Mutterlauge, welche an KCl u. $AlCl_3$ gesätt. ist, unter Zugabe von $Al(NO_3)_3$ u. KCl so lange eingedampft wird (z. B. bei 50°), wie reines $AlCl_3$ ausfällt, u. nach Abtrennung des $AlCl_3$ unter Zusatz einer weiteren Menge KCl zwecks Ausscheidung von KNO_3 (z. B. auf unterhalb 20°) gekühlt wird. — 2. dad. gek., daß der auf ungefähr 30° angegebene Temp.-Bereich durch künstliche Kühlung, durch wesentliche Erhöhung der Verdampftemp. oder beide Maßnahmen erhöht wird. (**D. R. P. 555 165** Kl. 12 l vom 21/3. 1931, ausg. 24/1. 1933. **Zus. zu D. R. P. 533 777; vorvorvorst. Ref.**) Drews.

Chauncey C. Loomis, Lenox, *Verarbeiten von Dolomit.* Großstückiger Dolomit wird in Kalkbrennöfen erhitzt, wobei man jedoch etwas niedrigere Tempp. einhält, als sie zum Brennen von Kalk üblich sind. Hierbei wird das im Dolomit enthaltene $MgCO_3$ in MgO übergeführt, ohne daß eine nennenswerte Zers. des $CaCO_3$ auftritt. Die bei der Erhitzung entstandenen geringen Mengen von CaO befinden sich auf der Oberfläche des Dolomites. Sobald der Dolomit aus dem Ofen entfernt ist, wird das aus MgO u. $CaCO_3$ bestehende Innere der Stücke von der CaO u. MgO enthaltenden Außenschicht getrennt, indem man die Stücke mit W. besprüht, so daß die CaO enthaltende Schicht entfernt wird. Das Endprod. besteht im wesentlichen aus MgO u. $CaCO_3$; es kann auf *MgO* verarbeitet werden oder auch zur Herst. von *Magnesiazementen* Verwendung finden. (**A. P. 1894 184** vom 10/11. 1930, ausg. 10/1. 1933.) Drews.

Bamag Meguin Akt.-Ges., Deutschland, *Luftbeständiges Calciumnitrat.* Gekörntes $Ca(NO_3)_2$ wird mit einer Schicht von CaO überzogen, z. B. dadurch, daß man es bei erhöhter Temp. mit gasförmigem NH_3 behandelt, u. es wird das CaO mittels CO_2, SO_2 o. dgl. in eine nicht hygroskop. Verb. verwandelt. (**F. P. 737 502** vom 24/5. 1932, ausg. 13/12. 1932. D. Prior. 6/6. 1931.) Kühling.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Midland, *Abtrennen von Calciumchlorat aus dieses neben Calciumchlorid enthaltenden Lösungen.* Das $Ca(ClO_3)_2$ wird bei oberhalb 60° liegenden Tempp. in wasserfreier Form auskrystallisiert, wobei die Lsgg. in bezug auf das Chlorat gesätt. u. in bezug auf das Chlorid ungesätt. sein müssen. (**A. P. 1 893 740** vom 6/3. 1930, ausg. 10/1. 1933.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Hackhofer** und **Annemarie Beuther**, Krefeld), *Herstellung eines Kalium-Natrium-Chromat-Doppelsalzes* durch Umsetzung einer Na-Chromatlsg. mit KCl in fester Form oder in konz. Lsg. in der Hitze u. Abtrennen des unl. Salzgemisches von der h. Lsg. (**D. R. P. 568 542** Kl. 12m vom 20/6. 1929, ausg. 21/1. 1933.) Drews.

Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques), Frankreich, *Herstellung von Dichromaten.* Um das Schmelzen des Rk.-Prod. zu verhindern, verwendet man als Verdünnungsmittel einen Überschuß von Cr, Cr-Oxyd o. dgl. Zur Erzeugung eines möglichst innigen Rk.-Gemisches reduziert man zuvor ein Gemisch von Cr-Oxyd bzw. Cr-Legierung mit Monochromat. Hierauf erfolgt sodann die Oxydation. (**F. P. 41 293** vom 20/1. 1931, ausg. 2/12. 1932. **Zus. zu F. P. 729 526; C. 1932. II.** 2352.) Drews.

Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares, übert. von: **Charles De Rohden**, Paris, *Herstellung von Titantetrachlorid* aus TiO_2 durch Vermischen mit Kohle u. durch Zusatz einer kolloidalen Suspension von TiO_2. Das Prod. wird zu einer dichten M. getrocknet u. nach dem Zerkleinern mit Cl_2 behandelt. (**Can. P. 298 491** vom 4/2. 1929, ausg. 18/3. 1930.) M. F. Müller.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

Karl Miller, *Glanzengoben und Frostbeständigkeit.* Die bei mattglänzend engobierten Ziegelwaren verwendeten Sinterengoben stellen nach mkr. Unters. sehr häufig keinen zusammenhängenden Überzug dar, sondern sind von einem Netz feiner Risse durchzogen. Da solche Ziegel ähnlichen Frostschädigungen ausgesetzt sind wie glasurrissige Ziegel, mahnt Vf. zur Vorsicht bei ihrer Herst. im großen. Auch auf die Vermeidung von Spannungen u. auf gleichmäßiges Porengefüge der Ziegeloberfläche muß geachtet werden. (Tonind.-Ztg. **57.** 139—40. 9/2. 1933.) R. K. Müller.

—, *Kolloidaler Bestandteil in englischen Tonen (China Clay).* 13 untersuchte Massen zeigten nach der W.-Adsorptionsmethode 21—41% Geh. an Kolloiden. (J. Franklin Inst. **214.** 591—92. Nov. 1932. U. S. Bur. of Stand.) Schusterius.

F. L. Clark, *Der Einfluß von Elektrolyten auf Tonschlicker.* Nach der Theorie von Whitlatch (C. **1931.** I. 2522) konnte der Einfluß von kleinen Mengen Na-Silicat auf die physikal. Eigg. von Tonschlicker qualitativ gefolgert werden. Die Einw. von Na_2CO_3 konnte dagegen nicht in diese Anschauung eingeordnet werden. (Trans. ceram. Soc. **32.** 1—6. Jan. 1933.) Schusterius.

Angelo Castiglioni, *Beitrag zur Kenntnis des Gießflecks in Tonwaren.* II. (I. vgl. C. **1932.** I. 1941.) Der mkr. Vergleich von Tonproben aus dem Gießfleck u. aus n. Teilen in gewöhnlichem u. polarisiertem Licht läßt keine Unterschiede erkennen. Vf. nimmt an, daß beim Gießfleck die koll. Stoffe sich ansammeln, als Flußmittel wirken u. dadurch glasige amorphe u. daher opt.-isotrope Stellen bilden. Die Ansammlung wird als Zusammenziehung der koll. Stoffe beim Erstarren der Oberfläche erklärt. (Ind. chimica **8.** 14—16. Jan. 1933. Turin, Handelshochsch., Lab. f. Warenkunde.) R. K. Müller.

Josef Dorfner, *Der Steinzeugbrand.* Entgegnung auf die C. **1933.** I. 103 ref. Arbeit von Hauser (vgl. auch folgendes Ref.). (Tonind.-Ztg. **56.** 1241—42. Berlin-Frohnau.) Leszynski.

Max Hauser, *Die Ofenatmosphäre beim Steinzeugbrand.* (Vgl. C. **1933.** I. 103.) Gegenüber der von Dorfner (vgl. vorst. Ref.) vertretenen Ansicht, daß der Steinzeugbrand in reduzierender Atmosphäre erfolgen müsse, weist Vf. darauf hin, daß die blauschwarze Farbe des Steinzeugscherbens kein wesentlicher Qualitätsfaktor ist. Die Bldg. großer Brennblasen, die auf gleichzeitige Ggw. von C, Fe_2O_3 u. CO in abgeschlossenen Hohlräumen des hocherhitzten Scherbens zurückgeführt werden muß, wird vermieden, wenn vor Verdichtung des Scherbens aller C herausgebrannt wird. Vf. empfiehlt, möglichst kleine Mengen Kohlen auf einmal aufzugeben u. dafür die Zeitabstände der Beschickung zu verkürzen zur Erhaltung einer oxydierenden Atmosphäre im Ofen. (Tonind.-Ztg. **57.** 137—39. 9/2. 1933. Winterthur.) R. K. Müller.

Bernard Long, *Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Bauxiten für feuerfestes Material.* Die Entwässerung verschiedener Bauxite wird dilatometr. verfolgt. Ferner zeigen eine Reihe von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen das verschieden geartete Linienspektrum je nach dem Entwässerungszustand eines SiO_2-reichen u. eines Al_2O_3-reichen Bauxits. (Céramique **36**. 1—12. Jan. 1933. Lab. Central des Glaceries de la Comp. de St. Gobain.) SCHUSTERIUS.

A. L. Roberts und **J. W. Cobb**, *Eigenschaften von feuerfestem Material unter Torsion bei verschiedenen Temperaturen.* Es wurden bei 1410° vorgebrannte Proben bis zu Tempp. von 1050° untersucht. Die Stoffe waren Kaolin, verschiedene Mischungen von Kaolin mit Eigenscherben oder Quarz oder feuerfestem Ton. Ebenso wurden auch feuerfeste Ziegel in derselben Weise gemessen, ferner auch SiO_2-Glas. In jedem Falle verminderte der Zusatz von gebranntem Material oder Quarz die Torsionsfestigkeit. Mit Ausnahme von Kaolin, Kaolin u. Eigenscherben u. SiO_2-Glas wuchs die Torsionsfestigkeit mit steigender Temp., um ein Maximum zwischen 750° u. 900° zu erreichen. Freie SiO_2 in krystallinem Zustand schien das Ansteigen der Torsionsfestigkeit zu verursachen. Für die Praxis ist die Elastizitätsgrenze bei 800° anzunehmen. (Trans. ceram. Soc. **32**. 22—41. Jan. 1933. Univ. of Leeds, Fuel Dep.) SCHUSTERIUS.

F. H. Norton, *Wärmefluß in feuerfestem Material.* In bezug auf die Isolierung von Öfen werden für feuerfeste Baustoffe einige Ausführungsbeispiele rechner. u. graph. erläutert. (Fuels and Furnaces **10**. 575—84. Nov./Dez. 1932. Massachusetts Inst. of Technol.) SCHUSTERIUS.

John Walker, *Feuerfestes Material im Betrieb, insbesondere in Kesselfeuerungen.* Betrachtung von therm. u. Festigkeitseigg. beim Dauerbetrieb. (Engineering **135**. 4—7. 6/1. 1933.) SCHUSTERIUS.

Stig Giertz-Hedström, *Die hydraulischen Eigenschaften des Zements als Funktion der Wasserbindung.* (Vgl. C. **1933**. I. 1338 u. früher.) (Tekn. Samfundets Handl. **1932**. 101—13.) R. K. MÜLLER.

Wernekke, *Schwitzwasserfreie Mörtelwände.* Vf. berichtet über günstige Erfahrungen, die in England mit einem Kiesbeton im Mischungsverhältnis 1 : 6 unter Zusatz von Steinsand von etwa 3 mm Korngröße bei Anwendung von geringstmöglichen W.-Mengen gemacht worden sind. (Tonind.-Ztg. **57**. 152. 13/2. 1933.) R. K. MÜLLER.

J. E. Maconachie, *Alterung von Hausschornsteinen.* I. Die durch die Einw. von Rauchgasen entstehende weißliche Ausblühung auf den Schornsteinziegeln wird untersucht. Rauchgasanalysen, Tempp. der Kaminwände, Kondensationsprodd. auf den Wänden werden diskutiert. Daraufhin werden Schutzüberzüge der Einw. von Schwefel- u. schwefliger Säure ausgesetzt. Einige sind sehr widerstandsfähig u. werden später beschrieben. (Canad. Chem. Metallurgy **16**. 270—74. Nov. 1932. Toronto, Ontario Res. Found.) SCHUSTERIUS.

Ignaz Kreidl, Wien, *Herstellung weißgetrübter Emails und Glasuren* durch Gastrübung, dad. gek., daß die Trübung durch Veränderung der Eigg. kolloider Stoffe oder Systeme des Emails, wie z. B. der Adsorptionsfähigkeit oder des Dispersionsgrades bzw. der Kornbeschaffenheit der durch Adsorption zusammenwirkenden Stoffe, wie insbesondere des Adsorptionsmittels bzw. der Adsorptionsverb. des Gastrübungsmittels, durch kolloidchem. Maßnahmen, wie durch Lösungsgenossen oder durch Peptisation, Koagulation, Mahlen u. dgl. oder durch alle oder mehrere dieser Maßnahmen, zweckmäßig in Emailschlicker geregelt wird. — Die Intensität der Weißtrübung hängt von dem mehr oder minder hohen Grade der Adsorption des Gastrübungsmittels, dem Dispersitätsgrad des Adsorptionsmittels, dem Peptisierungsgrad u. dgl. ab. (**D. R. P. 569 436** Kl. 48c vom 1/9. 1929, ausg. 3/2. 1933. Oe. Prior. 8/8. 1929.) KÜHL.

Philipp Eyer, Deutschland, *Weißgetrübte Emails auf Eisen.* Auf dem zu emaillierenden Metall wird zunächst ein weißgetrübtes Grundemail erzeugt, welches als Trübungsmittel Sb_2O_3, ZnO, ZrO_2 oder Sb_2O_3, ZnO oder ZrO_2, zweckmäßig in Form von Antimonaten des Zn u. Zr enthält. In dem Trübungsmittel können das ZnO u. das ZrO_2 ganz oder teilweise durch Oxyde der alkal. Erd- oder der Erdmetalle vertreten werden. Das Trübungsmittel kann erhalten werden durch Verschmelzen von Sb_2O_3 mit ZnO, ZrO_2, Oxyden der alkal. Erd- u. von Erdmetallen, welche Antimonate bilden, es kann aber auch Oxyde der alkal. Erd- u. Erdmetalle enthalten, welche keine Antimonate bilden, sowie Verbb. des Al u. $NaNO_3$. (**F. P. 737 293** vom 19/5. 1932, ausg. 9/12. 1932. D. Priorr. 19/5., 11/8. u. 3/11. 1931.) KÜHLING.

Carl Trenzen, Honnef a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus entglastem Glase*, gek. durch die Verwendung eines Glases, welches erhalten wird durch Schmelzen der Bestandteile oder der Scherben eines gewöhnlichen Kalknatronglases in Mischung mit geeigneten Mengen, vorzugsweise mit 10—45 Teilen, bezogen auf 100 Teile der vorerwähnten Stoffe, einer vorwiegend aus Pseudowollastonit bestehenden, außerdem aber bis zu 8% Tonerde u. ferner Phosphor enthaltenden Schlacke, wobei nötigenfalls noch Sand, Soda u. Feldspat zur Regelung der Zähigkeit der Schmelze zugesetzt werden. (**D. R. P. 569 310** Kl. 32b vom 3/1. 1931, ausg. 1/2. 1933.) M. F. Mü.

Walter Bloch, England, *Keramische Erzeugnisse.* Von Quarz u. Feldspat freie, feuerfeste Tone, Oxyde, Silicate, Nitride, Carbide usw. werden vor dem Brennen mit eutekt. Gemischen von tonigen Stoffen u. Talkum, z. B. Gemischen von 85% Zettritzer Kaolin u. 15% Talkum vermischt u. gebrannt. Die Erzeugnisse sind durch hohe D. u. geringe Empfindlichkeit gegen Temp.-Schwankungen ausgezeichnet. Enthalten die zu brennenden Stoffe genügende Mengen Ton, so braucht nur Talkum zugesetzt zu werden. Die eutekt. Gemische können vor dem Zusatz zu dem Brenngut für sich gesintert oder geschmolzen u. dann gepulvert werden, es können ihnen auch ihr Verh. in der Hitze regelnde Stoffe, wie MnO_2, TiO_2, BeO, Al_2O_3, ZrO_2 o. dgl. zugemischt werden. (**F. P. 738 222** vom 6/6. 1932, ausg. 22/12. 1932.) Kühling.

Walter Schottler, Deutschland, *Feuerfeste Gegenstände.* Kieselsäurereiche Stoffe, wie Quarz, Sand u. dgl., werden, gegebenenfalls gebrochen, so lange auf Tempp. von 1000 bis 1400° erhitzt, bis ihr Vol. sich nicht mehr ändert u. dann mittels k. Luft, W. o. dgl. abgeschreckt. Zwecks Beschleunigung der Erreichung der Raumbeständigkeit können Phosphate, Borate, Alkalien o. dgl. zugesetzt werden, die aus den Glühprodd. mittels W., Säure usw. wieder entfernt werden müssen. Die Glühprodd. werden dann mehlfein gepulvert, mit Kalkwasser angeteigt, unter Druck geformt u. im Druckgefäß mittels Dampfes gehärtet. (**F. P. 739 021** vom 24/6. 1932, ausg. 4/1. 1933. D. Prior. 27/6. 1931.) Kühling.

Ernst Curt Loesche, Berlin-Lankwitz, *Verfahren zum Betriebe von Schacht- oder Kammeröfen zum Brennen, Sintern und Rösten von Zement* u. ähnlichen Gütern, bei dem der Brennstoff ganz oder teilweise in Form einer Kohlenstaub-, Öl-, Gasflamme o. dgl. in einen durch das frei abgeböschte Gut u. die Schachtwände begrenzten Flammenentw.-Raum eingeführt wird u. der mit Druck- u. Sauggebläse zur Förderung der Verbrennungsluft bzw. der Verbrennungsgase ausgerüstet ist, dad. gek., daß die Arbeitsweise der zweckmäßig in Form von getrennten Gebläsen vorgeschobenen Saugzug- u. Drucklufterzeuger so gegeneinander abgestimmt ist, daß ungefähr im Flammraum der Druckausgleich stattfindet, d. h. an dieser Stelle der atmosphär. oder ein nur um ein weniges davon abweichender Druck herrscht. — Das Verf. will die Schwierigkeit, an einer bestimmten Stelle eines unter Druck stehenden Ofens eine Kohlenstaubflamme o. dgl. einzuführen, dadurch beheben, daß gerade an dieser Stelle der Druckausgleichspunkt geschaffen wird. (**D. R. P. 569 195** Kl. 80c vom 28/2. 1931, ausg. 30/1. 1933.) Heinrichs.

Pacific Portland Cement Co. Consolidated, Kalifornien, übert. von: **James H. Colton**, Berkeley, V. St. A., *Zement.* Zementrohmischung üblicher Art wird gebrannt u. nach Verklinkerung vermahlen. Das Erzeugnis wird entweder von neuem verklinkert u. gemahlen oder neuer Zementrohmischung zugesetzt, gemeinsam mit dieser verklinkert u. vermahlen. Die Endprodd. besitzen nach dem Abbinden größere Anfangsfestigkeit u. größere Härte als die bekannten Zemente. (**A. P. 1 893 696** vom 4/2. 1926, ausg. 10/1. 1933.) Kühling.

Louis Charles Frédéric Pechin, Frankreich, *Zemente.* Zementen beliebiger Art werden während ihrer Herst. oder bei ihrem Gebrauch Metalloxyde, wie FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, MnO_2, SnO_2 usw., oder mehrere solcher Oxyde zugemischt. Das Abbinden wird beschleunigt, die abgebundenen Erzeugnisse besitzen gute Festigkeit. (**F. P. 738 437** vom 20/4. 1932, ausg. 26/12. 1932.) Kühling.

Cement Marketing Co., Ltd., England, *Gefärbte Zemente und Betone.* Gefärbten Zementen wird mindestens so viel bei Weißglut gebranntes SiO_2 oder SiO_2 enthaltender Stoff zugesetzt, als zur Bindung des beim Anmachen des Zementes mit W. entstehenden freien CaO erforderlich ist. Bei der Herst. von Betonen wird das geglühte SiO_2 als Füllstoff verwendet. Die Reinheit u. der Glanz in der Farben leiden nicht. (**F. P. 738 383** vom 9/6. 1932, ausg. 24/12. 1932.) Kühling.

Harry Swadner Lee, V. St. A., *Zementherstellung.* Die in üblicher Weise aus Gemischen von Kalkstein u. Ton im schwach geneigten Drehrohrofen mit Kohlen-

staubfeuerung hergestellten Zementklinker fallen von der Ausgangsöffnung des Drehrohrofens in einen zweistufigen Behälter, in welchem sie mittels endloser Ketten fortbewegt werden. In der ersten Stufe des Behälters werden die Klinker mittels erhitzter Luft von anhaftendem Brennstoff befreit, in der zweiten Stufe mittels k. Luft rasch abgekühlt. Die verbrauchte Luft wird zu den Feuerungsdüsen des Drehrohrofens geleitet. Die Erzeugnisse besitzen gleichmäßigere Zus. als die in bekannter Weise hergestellten Klinker u. sind leichter mahlbar als diese. (**F. P. 738 461** vom 7/6. 1932, ausg. 26/12. 1932. A. Prior. 10/6. 1931.) KÜHLING.

Adolf Wolfsholz Zementpreßbau, Düsseldorf, *Unschädlichmachen von schädlichen Stoffen in Beton*, dad. gek., daß in den bereits abgebundenen Beton Fll. eingebracht werden, welche die schon gebildeten schädlichen Stoffe unschädlich machen u. eine Gesundung des Betons herbeiführen. — Zum Unschädlichmachen des besonders gefährlichen Gipses wird z. B. eine Lsg. von $BaCl_2$ in den Beton eingepreßt. (**D. R. P. 568 111** Kl. 80b vom 15/2. 1930, ausg. 14/1. 1933.) KÜHLING.

Franz Roloff, Halle a. S., *Leichtbeton* bestehend aus hydraul. Bindemitteln u. Schlämmsand in dem Zustande, wie er anfällt. — Die Erzeugnisse sind nagel- u. schraubbar u. wirken isolierend. (**D. R. P. 568 197** Kl. 80b vom 27/10. 1931, ausg. 16/1. 1933.) KÜHLING.

Emrik Ivar Lindman und **Hans Arne Gösta Gunnelius**, Stockholm, Schweden, *Herstellung von porigem Beton.* Dem Betongemisch werden Pulver von Metallen oder Legierungen zugesetzt, welche mit W. u. Alkali Gasentw. verursachen. Z. B. werden Sn, Zn, Co, Sb, Pb, Hg, Fe u. Cu in Pulverform beigemischt. (Vgl. E. P. 262394; C. **1927**. I. 1513 u. E. P. 280567; C. **1928**. I. 1317.) (**Can. P. 298 097** vom 15/1. 1929, ausg. 11/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Hollandsche Fabricage Onderneming, Amsterdam, *Herstellung einer schützenden Schicht für Betonoberflächen* unter Benutzung von FeSi enthaltendem Hartkorn, gek. durch die Verwendung der sich bei der Carbidfabrikation ergebenden, etwa 25% Si enthaltenden Metallschlacken. — Die Überzüge gewähren einen wirksamen Schutz gegen Abnutzung. (**D. R. P. 568 863** Kl. 80b vom 25/5. 1929, ausg. 25/1. 1933. Holl. Prior. 15/6. 1928.) KÜHLING.

Maxime Narcisse Livéra, Frankreich, *Formkörper.* Die Formkörper werden hergestellt durch Abbindenlassen von Gemischen von Zement beliebiger Art (Portland-, Schmelz-, Superzement), inerten Stoffen, wie Sand, Quarzpulver, gemahlene Schlacke oder Schiefer usw., Stoffen von geringer D., wie Kork, Holzmehl, Gasblasen usw., u. gegebenenfalls Faserstoffen, wie Wolle, Baumwolle, Asbest usw., mineral. oder organ. Farbstoffen, das Abbinden beschleunigenden Stoffen, wie K_2CO_3, Desinfektionsmitteln o. dgl. Die Gasblasen können aus zugesetzten Bicarbonaten durch Erwärmen entwickelt werden. Die Festigkeit der abgebundenen Erzeugnisse wird durch von 30 auf 200° allmählich gesteigertes Erhitzen erhöht. (**F. P. 739 335** vom 1/7. 1932, ausg. 9/1. 1933.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: **Victor Lefebure**, London, *Porige Formkörper.* Gips wird mit einem das Abbinden beschleunigenden u. einem Stoff vermischt, welcher unter der gemeinsamen Einw. des Beschleunigers u. des Anmachewassers Gas entwickelt. Geeignet sind Gemische von Gips, $CaCO_3$ oder ein anderes mineral. Carbonat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ u. Anmachewasser. Kalkhaltiger Gips kann mit gepulvertem Zn oder Al u. gegebenenfalls K_2SO_4 u. Anmachewasser vermischt werden. Zusatz von Kolloiden kann zwecks Regelung der Zeit der Rkk. vorteilhaft sein. (**E. P. 385 611** vom 23/6. 1931, ausg. 26/1. 1933 u. **F. P. 738 997** vom 23/6. 1932, ausg. 4/1. 1933. E. Prior. 23/6. 1931.) KÜHLING.

Arthur Victor Williams, Auckland, Australien, *Herstellung von faserhaltigen Gipsplatten.* Man stäubt in die geölte Form mit glatter Bodenfläche zunächst eine dünne Schicht einer mineral. Farbe, bedeckt diese Farbschicht mit einer dünnen Gipsschicht, bettet darein die Fasern bis zur gewünschten Dicke, läßt abbinden, bringt eine Bindemittellsg. auf u. in die Fasern, z. B. Gipsbrei, läßt abbinden, entformt die Platte u. überzieht sie mit einem wetterfesten Lack. (**Aust. P. 26 561/1930** vom 7/5. 1930, ausg. 16/12. 1930.) SARRE.

Alphonse Marius Donadieu, Frankreich, *Isoliermittel.* Als schalldämpfende, leichte Isoliermittel für Elektrizität u. Temp.-Schwankungen werden Kieselgur, Bimsstein o. dgl. in gekörnter oder Pulverform für sich oder in Mischung mit Gips u. gegebenenfalls beliebigen hydraul. Bindemitteln u. Papiermasse verwendet. (**F. P. 739 128** vom 27/6. 1932, ausg. 5/1. 1933.) KÜHLING.

Hermann Haake, Hettstedt, *Herstellung eines Isoliermaterials*, dad. gek., daß Kalkrückstände der Ammoniaksodafabrikation in nassem Zustand mit geringen Mengen von Asbestfasern u. Fangstoff gemischt, getrocknet u. gemahlen werden. — Fangstoff ist z. B. zu Schleim gekochtes Papier. Zur Herst. des Isoliermittels wird das vermahlene Gemisch angefeuchtet, mit einem Bindemittel vermengt u. geformt. (**D. R. P. 569 546** Kl. 80b vom 31/12. 1931, ausg. 4/2. 1933.) KÜHLING.

Fritz Heumann, Verhalten keramischer Werkstoffe bei Zugdruck-Dauerbeanspruchung. Berlin: VDI-Verl. 1933. (III, 42 S.) 8°. M. 4.50; f. VDI-Mitgl. M. 4.05.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

J. L. Okunewsky, *Desinfektion des Mistes mit einigen desinfizierenden Lösungen und die Wirkung desselben auf die Keimfähigkeit des Hafers.* (Vorl. Mitt.) Desinfektion des Mistes mit Phenol u. Chlorkalk verhindert Keimung bzw. Weiterentw. der Keime des Hafers. Nach Behandlung des Mistes mit 10%ig. Kalkmilch wird gutes, mit 20%ig. Kalkmilch noch nicht gehemmtes Wachstum beobachtet. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **24**. 279—84. Juli/Dez. 1932. Leningrad, Militärmed. Akad.) MANZ.

P. Vageler, *Beiträge zur Landes- und Bodenkunde Persiens.* An Hand von chem., mineralog. u. mechan. Bodenanalysen wird die Möglichkeit einer intensiven Bewirtschaftung durch Bewässerung der verödeten Landstrecken besprochen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **27**. 21—64. 1932.) W. SCHULTZE.

Ladislav Smolík, *Beitrag zur Lyosorption der Böden in organischen Flüssigkeiten.* Die Lyosorption der Böden in verschiedenen Fll. ist abhängig von deren Natur. Die höchste Lyosorption wurde gefunden in Tetrachlorkohlenstoff, Bzn., Bzl., Chlf.; die niedrigste in Aceton, A., Ä. Sie ist direkt proportional der akt. Oberfläche in den betreffenden Lösungsmm. Am dunkelsten gefärbt erscheinen die Böden in Terpentin, sehr dunkel auch in Petroleum, Chloroform u. Benzin. (Věstník českoslov. Akad. Zemědělské **9**. 25—30. 1933. Landwirtschaftl. Institut Brünn.) TAUBÖCK.

Stefan Kühn, *Über Aciditätsfragen bei Böden.* I. Mitt. Es wird auf die vielen Widersprüche hingewiesen, welche sich bei p_H-Beststt. in W., n. KCl u. n. $CaCl_2$ sowie bei der Best. der Leitfähigkeitswerte der Austauschacidität u. des Sättigungsgrades untereinander ergeben. Vf. kommt zu dem Schluß, daß zur Lsg. dieser Unklarheiten von ganz anderen Voraussetzungen ausgegangen werden muß. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **27**. 73—84. 1932. Ung.-Königl. Geolog. Anst. zu Budapest.) W. SCHULTZE.

E. Ungerer, *Austauschreaktionen schwer löslicher Carbonate mit Permutit.* $BaCO_3$ bzw. $CaCO_3$ werden bei steigenden Gaben mit Li-Permutit bzw. NH_4- u. K-Permutit 2 Stdn. lang geschüttelt u. in dem mittels eines Membranfilters gewonnenen Filtrat die ausgetauschten Kationen bestimmt. Mit steigendem Permutitzusatz nimmt die Bldg. von Alkalicarbonat zu. So konnten mit Li-Permutit 62,5% des vorhandenen $CaCO_3$ aufgeschlossen werden. Für den Austausch der Kationen aus dem Permutit gilt die Reihe $Li > NH_4 > K$, für den Eintausch in den Permutit die Reihe $Ba > Ca$. Der Austauschvorgang ist von großer Bedeutung für die Entstehung von Alkalicarbonaten im Erdboden nach Meerwasserüberschwemmungen (Sodabldg.) oder nach Düngung mit Na- u. K-haltigen Düngemitteln. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **27**. 68—73. 1932. Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Breslau.) W. SCHULTZE.

Howard A. Jones, *Der Rotenongehalt von Derriswurzeln, Cubewurzeln und anderen Pflanzen.* Der Rotenongeh. kann in Derriswurzeln bis zu 7%, in Cubewurzeln bis zu 10% gehen; er betrug im Mittel 2,5 bzw. 5,4%. Vf. gibt deshalb der Cubewurzel von *Lonchocarpus nicou* den Vorzug. Bei ihr entspricht ein hoher Extraktgeh. (CCl_4) einem hohen Rotenongeh., während dies bei Derris nicht der Fall ist. Auch die *Timbo-Wurzel* aus Brasilien kann als Rotenonlieferant dienen. (J. Washington Acad. Sci. **23**. 36—46. 15/1. 1933.) GRIMME.

—, *Gewinnung von Pyrethrumextrakten zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.* (Seifensieder-Ztg. **59**. 837—38. 29/12. 1932.) SCHÖNFELD.

Henry H. Richardson, *Insekticide Untersuchungen über mittlere Petroleumdestillate als Basis für Pyrethrumextrakte.* (Vgl. C. **1932**. II. 2715.) Am besten eignet sich die Fraktion 192,2—268,9° bzw. 203,3—260°. Raffinate nach EDELEANU verhielten sich etwas anders als n. raffinierte Öle. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1394—97. Dez. 1932. Ames [Iowa].) GRIMME.

Em. Ferrot, O. Gaudin und **Rondeau du Noyer**, *Die Pyrethrine bei der Bekämpfung der Schafwurmkrankheit und der Geflügelsyngamose.* In geeigneter Form gegeben, zeigten die Pyrethrine starke Wirksamkeit gegen Darmparasiten. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **18**. 1070—78. 7/12. 1932.) GRIMME.

J. W. Sturmer, *Die moderne Arsenikgefahr.* Betrachtung über die mit der ausgiebigen Verwendung von As-Verbb. zur Pflanzenschädlingsbekämpfung verbundene Vergiftungsgefahr u. die Möglichkeiten ihrer Minderung. (Amer. J. Pharmac. **104**. 758—75. Dez. 1932.) DEGNER.

T. M. Shaw, *Neue Vorrichtungen zum Entnehmen aliquoter Teile und zum Filtrieren für analytische Laboratorien.* Es werden Vorrichtungen zur schnellen u. exakten Unters. von Böden beschrieben. Der eine App. ermöglicht es, aus mehreren Sedimentationszylindern mit Hilfe einer Pipette aus immer genau gleichen Schichthöhen Teile zur Unters. zu entnehmen. Die Filtriervorr. benutzt z. B. für die Unters. auf den Geh. an W. l. Stoffen eines Bodens PASTEUR-CHAMBERLAND-Filterröhren in Verb. mit dem Laboratoriumsvakuum. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 409—10. 15/10. 1932. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) WOECKEL.

J. Krauss, *Die Bestimmung von Strychnin in Strychningetreide.* Der Geh. eines Giftweizens an Strychninnitrat läßt sich relativ leicht in folgender Weise bestimmen: 50,0 g des fein gemahlenen Weizens werden im 500 g-Erlenmeyer mit 150 g eines Gemisches von 250 ccm Ä. + 150 ccm Chlf. versetzt, mit 50 ccm eines Gemisches von 75 ccm 15%ig. NaOH u. 452 ccm 10%ig Na_2CO_3 + 500 ccm W. maceriert u. verschlossen über Nacht stehen gelassen. Man filtriert schnell, wägt die Lsg. u. verdunstet auf $^1/_3$. Der Rest wird durch ein mit Chlf. angefeuchtetes Filter in einen Scheidetrichter filtriert; man gibt 10 ccm 3%ig. HNO_3 u. soviel Ä. zu, daß die Ä.-Chlf.-Schicht auf der HNO_3 schwimmt u. schüttelt durch zweimaliges Durchschütteln mit je 10 ccm 3%ig. HNO_3, Verdunsten des Lösungsm., Filtration in ein 100 ccm-Glas, Auffüllen zu 80—85 ccm, Zusatz von 10 ccm 5%ig. Silicowolframsäure, Erhitzen zum beginnenden Sieden, Stehenlassen über Nacht, Filtrieren durch einen Asbest-Goochtiegel, Nachwaschen mit 1 ccm W. Glühen bis zum Erscheinen der gelbgrünen Farbe des $WO_3 \cdot SiO_3$, Wägen. Multiplikation mit 0,516 ergibt den Geh. an Strychninnitrat. (Z. angew. Chem. **44**. 946—47. Hohenheim. Landesanstalt für Pflanzenschutz.) SCHÖNF.

Friedrich Bartling, Huglfing, *Haltbarmachen zersetzlicher gekörnter Stoffe, besonders Düngemittel.* Die haltbar zu machenden Stoffe, z. B. gekörntes $NaHCO_3$ werden bei verhältnismäßig niederen Tempp. mit Dämpfen haltbarer u. zweckmäßig trocknend wirkender Stoffe, vorzugsweise NH_4Cl, behandelt. Letztere bilden auf den gekörnten zersetzlichen Stoffen eine haltbare Schutzschicht. (**A. P. 1 894 149** vom 14/7. 1930, ausg. 10/1. 1933. D. Prior. 19/7. 1929.) KÜHLING.

Hoesch-Köln-Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb (Erfinder: **Friedrich Heinrich**), Dortmund, *Anreicherung von Phosphatschlacken an Phosphorsäure unter gleichzeitiger Entfernung des Kalkes und anderer basischer Bestandteile* durch Behandlung der Schlacken mit Säuren oder sauren Salzlsgg., dad. gek., daß durch eine vorher ermittelte Menge Säure oder saurer Salzlsgg. CaO oder andere bas. Bestandteile aus der Schlacke herausgel. werden, ohne daß SiO_2 u. Metall bzw. Verbb. der H_3PO_4 merklich angegriffen werden, worauf die Lsg. in an sich bekannter Weise von dem ungel. Rückstand getrennt u. weiter verarbeitet wird. — Vorzugsweise wird zum Ausziehen des CaO usw. HNO_3 verwendet u. die Lsg. mittels NH_3 u. CO_2 auf $CaCO_3$ u. $NH_4 \cdot NO_3$ verarbeitet. (**D. R. P. 568 679** Kl. 16 vom 13/11. 1930, ausg. 23/1. 1933.) KÜHLING.

Barrett Co., New York, übert. von: **Edward W. Harvey**, New Brunswick, V. St. A., *Düngemittel.* $Ca(H_2PO_4)_2$ enthaltende Düngemittel, wie Superphosphat, Doppelsuperphosphat o. dgl., werden mit je 2 Moll. wss. NH_3 je Mol. $Ca(H_2PO_4)_2$ u. 2 weiteren Moll. wss. NH_3 je Mol. freier H_3PO_4 oder H_2SO_4 in feinst verteilter Form, z. B. zerstäubt, behandelt. Es wird Rückgang des Phosphates zu citrat u n l. Phosphat vermieden. (**A. P. 1 894 767** vom 1/12. 1928, ausg. 17/1. 1933.) KÜHLING.

Édouard Urbain, Frankreich, *Düngemittel.* Zur Verringerung der Löslichkeit K_2SO_4, besonders neben $Mg(NH_4)PO_4$ enthaltender Düngemittel wird diesen $CaSO_4$ beigemischt. (**F. P. 41 229** vom 5/6. 1931, ausg. 2/12. 1932. Zus. zu **F. P. 725 278**; C. 1932. II. 1823.) KÜHLING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Chaplin Tyler** und **Frank W. Parker**, Wilmington, V. St. A., *Düngemittel.* Harnstoff bzw. eine Harnstoffroh-

schmelze wird in fl. oder wss. NH_3 gel. u. der Lsg. Superphosphat beigemischt. Die Assimilierbarkeit der N enthaltenden Bestandteile der Düngemittel kann durch Regelung der Mengen des NH_3 u. des Harnstoffs weitgehend geändert werden. (**A. P. 1 894 136** vom 23/4. 1931, ausg. 10/1. 1933.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Lagerbeständige Düngemittel.* $NH_4 \cdot NO_3$ enthaltende Düngemittel, besonders Ammonsulfatsalpeter, werden in entwässerte u. geschmolzene, $Mg(NO_3)_2$ enthaltende, besonders eutekt. Salzgemische eingetragen, z. B. in eine entwässerte Schmelze von 93,5 Teilen $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 44 Teilen $NaNO_3$ u. 2 Teilen $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Die erstarten Erzeugnisse sind nicht hygroskop. (**F. P. 737 344** vom 20/5. 1932, ausg. 9/12. 1932. D. Prior. 27/5. 1931.) KÜHLING.

Herman L. Hartenstein, Chicago, V. St. A., *Düngemittel.* Torf wird mit fein verteiltem Fe u. Aluminiumnitrid gemischt, Gips zugegeben, die M. einige Zeit sich selbst überlassen u. getrocknet. Die Ggw. von Gips (u. CO_2) soll das Entweichen von aus dem Aluminiumnitrid entstandenem NH_3 verhindern. (**A. P. 1 894 587** vom 18/10. 1926, ausg. 17/1. 1933.) KÜHLING.

Arthur B. Pickett, Haines City, V. St. A., *Düngemittel.* Feuchter Torf, CaO u. Stalldünger werden gemischt u. vielfach durchgearbeitet, dann zu Haufen geschichtet u. der freiwilligen Vergärung überlassen. Nach genügender Zers. wird das Erzeugnis mit Dampf von etwas mehr als 100° sterilisiert, mit der Reinkultur eines geeigneten Bakteriums geimpft, mit der Lsg. eines N enthaltenden Düngemittels getränkt u. getrocknet. (**A. P. 1 894 496** vom 13/7. 1929, ausg. 10/1. 1933.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. Glazunov, *Elektrische Hochöfen.* Geschichte der elektr. Hochöfen. Chem. u. physikal.-chem. Vorgänge im gewöhnlichen u. im elektr. Hochofen. Beschreibung des elektr. Hochofens von Trollhättan. Überblick über die gegenwärtig im Betrieb befindlichen elektr. Hochöfen u. ihre Betriebsbedingungen. (Chem. Listy Vědu Průmsl **26**. 624—30. **27**. 15—19. 40—43. 25/1. 1933.) R. K. MÜLLER.

Welton J. Crook und **Edmund C. Basson**, *Über das Gefüge von vergütetem, niedriggekohltem Stahl.* Vff. diskutieren die Ergebnisse der Unterss. von CROOK, TAYLOR (Metals and Alloys **1** [1930]. 539) über die Gefügeerscheinungen beim Anlassen eines abgeschreckten Stahles mit 0,2% C. Durch das Abschrecken von Tempp. zwischen Ac_1 u. 772° (1420° F) werden martensit. Flecken enthalten, die zum Teil aus tetragonalem Martensit bestehen. Beim Abschrecken zwischen 772 u. 899° (1650° F) wird ein troostit.-martensit. Gefüge erhalten. Durch Anlassen eines solchen von kurz oberhalb Ac_3 abgeschreckten Stahles auf 482° (900° F) wird das Gefüge kaum geändert; es findet nur ein langsames Wachsen der Zementitkörner u. ein allmähliches Verschwinden der nadeligen Martensitstruktur statt. Durch Anlassen von Stählen, die zwischen Ac_1 u. 772° abgeschreckt sind, geht dagegen das martensit. Gefüge in körnigen Perlit über. (Metals and Alloys **3**. 183—84. 1932. Stanford Univ., California.) EDENS.

Anton Pomp und **Walter Enders**, *Dauerstandfestigkeit von Stählen für Überhitzerrohre.* An 2 C-Stählen mit 0,08 bzw. 0,37% C, sowie an folgenden legierten Stählen: 1,5% Ni-Stahl, 0,3% Mo-Stahl, Mo-Cu-Stahl mit 0,25% Mo u. 0,2% Cu, Cr-Mo-Stahl mit 0,7% Cr u. 0,3% Mo, endlich Cu-Stahl mit 0,8% Cu, werden mit einer besonderen Vers.-Anlage die Dauerstandfestigkeiten nach dem abgekürzten Verf. von POMP u. ENDERS (vgl. C. **1933**. I. 492) bei Tempp. zwischen 350 u. 600° ermittelt u. mit den im Kurzzeitvers. bestimmten 0,05-, 0,1- u. 0,2-Dehngrenzen verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß der mit Cr u. Mo legierte Stahl bei Tempp. bis 550° den anderen Stählen gegenüber sich deutlich überlegen verhält, während bei 600° der Mo-Stahl u. der Cu-Stahl die höchsten Werte aufweisen. Es wird besonders auf die hohe Verfestigungsfähigkeit des Cu-Stahles hingewiesen, auf die wahrscheinlich auch der verhältnismäßig hohe Dauerstandfestigkeitswert bei 600° zurückzuführen ist. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **14**. 261—69. 1932.) EDENS.

Erich Scheil und **Ernst Hermann Schulz**, *Hitzebeständige Chrom-Aluminiumstähle.* An Hand von Unterss. an C-armen Stählen mit Gehh. bis zu 18% Cr u. 14% Al (vgl. v. SCHWARZE, C. **1932**. II. 3953) hinsichtlich ihrer Zunderfestigkeit bei Tempp. bis 1200°, ferner ihres elektr. Widerstandes u. ihrer Säurebeständigkeit, lassen sich die Bereiche hoher, mittlerer u. geringer Zunderfestigkeit nach dem Gewichtsverlust durch Oxydation u. nach der Art des gebildeten Zunders abgrenzen. Der Zunder ist bei den

verschiedenen Legierungen nach Aussehen u. Röntgenbild verschieden. Im Gebiete des weißen Tonerdezunders liegen die höchstbeständigen Stähle, dann folgt das Gebiet des Chromoxydzunders, das an der Grenze des untersuchten Gebietes liegt u. wahrscheinlich bei höheren Cr-Gehh. auch sehr zunderbeständige Stähle liefert, schließlich folgt das Gebiet des Eisenoxydzunders, in dem die Zunderbeständigkeit nicht ausreichend ist. Ein Vergleich der Hitzebeständigkeit mit dem Widerstand gegen Angriff durch verd. HCl u. H_2SO_4 ergibt, daß diese beiden Eigg. nicht parallel laufen, sondern daß mit zunehmendem Al-Geh. die Hitzebeständigkeit zu-, die Säurebeständigkeit abnimmt. Hinsichtlich der Änderung des elektr. Widerstandes mit dem Al- u. Cr-Geh. bzw. mit der Temp. zeigt sich, daß derselbe sowohl durch Al als auch durch Cr erhöht wird, u. zwar in höherem Maße bei niedrigen Tempp. als bei höheren. Durch hohe Cr-Gehh. wird der Temp.-Koeff. des Widerstandes herabgesetzt. (Arch. Eisenhüttenwes. **6**. 155—60. Okt. 1932. Dortmund, Mitt. Forsch.-Inst. Ver. Stahlwerke A.-G.) EDENS.

Charles Vickers, *Desoxydationsmittel für Messinglegierungen.* (Vgl. C. **1933**. I. 1504.) Mangan wird vielfach als Desoxydationsmittel für Rotguß u. Messing verwendet. Es kommt in den Handel als Cu-Legierung mit 70% Cu u. 30% Mn mit geringen Fe-Gehh. Für manche Zwecke ist der Mn-Geh. zu hoch, deshalb verwenden viele Gießereien eine 5%ig. Mn-Legierung in Form von Granalien oder kleinen Stangen. Neuerdings ist eine Mn-Legierung mit 78% Cu, 20% Mn u. 2% P patentiert worden. Für walzbare Ni-Legierungen verwendete FLEITMANN zuerst Mg, ersetzte es aber dann durch eine Legierung mit 51,4% Ni, 46,7% Mn, 1,15% Fe u. 0,65% Si. Mn-Zusätze geben Cu-Legierung eine geringere Härte als Sn, erhöhen aber die Zähigkeit dieser Legierungen. (Foundry **61**. Nr. 1. 15. 54. Jan. 1933.) NIKLAS.

M. Straumanis, *Die elektrochemische Theorie der Korrosion der Metalle.* Vf. zeigt, von welchem Standpunkt aus sich fast alle Erscheinungen, die bei der Auflsg. von Metallen in Säuren u. bei der Korrosion von Metallen in O_2-freien Fll. auftreten, erklären lassen. Es werden zunächst die elektrochem. Grundlagen besprochen: Dynam. Gleichgewicht, Normalwasserstoffelektrode, Spannungsreihe, Korrosion, das Lokalelement u. seine Geschichte. Es folgt eine Darst. der Theorie der Lokalelemente von ERICSON-AURÉN u. PALMAER (vgl. C. **1901**. II. 1293; **1903**. II. 981; **1906**. II. 1805). Die von AURÉN u. PALMAER aufgestellte Formel, die die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle darstellt, ist von CENTNERSZWER u. Vf. (C. **1926**. I. 1925; **1928**. I. 473) nachgeprüft. Sie bringt die Änderung der Überspannung der Lokalkathoden während des Auflösungsprozesses in Abhängigkeit von der Stromdichte nicht zum Ausdruck, ebenso nicht die Änderung des Potentials des Grundmetalls mit der Auflsg. u. die der Leitfähigkeit der Säure. Die vom Vf. u. CENTNERSZWER (l. c.) aufgestellte Formel, die in jedem Augenblick die Geschwindigkeit der Auflsg. bestimmt, wird diskutiert. Das Auflösungspotential ε' wird an Hand von Zusammenstellungen von AKIMOW für verschiedene Metalle gezeigt, woraus die große Bedeutung desselben für die Beurteilung der Korrosionsfähigkeit ersichtlich ist. Die Potentiale der Legierungen werden auf Grund der Unterss. von TAMMANN behandelt. Es werden die Beststt. der EK. arbeitender Lokalelemente beschrieben u. die Best. der Überspannung der Lokalkathoden. Zur Berechnung derselben vgl. STRAUMANIS, C. **1930**. II. 1044. Es wird dabei der von THIEL u. ECKELL entdeckte Differenzeffekt (C. **1928**. II. 1146) ausgenutzt. Die Überspannungen arbeitender Lokalkathoden sind sehr hoch. Je kleiner die $H^{\cdot}$-Konz. des Elektrolyten u. je höher die Stromdichte, desto mehr nähern sie sich dem Potential der Anode. (Korros. u. Metallschutz **9**. 1—11. Jan. 1933. Riga (Lettland), Anorg.-Chem. Lab. d. Univ.) GAEDE.

L. W. Haase, *Zerstörungserscheinungen an Metallrohren und ihre Verhütung.* Übersicht über Metallkorrosionen durch physikal., chem. u. biol. bedingte Einflüsse u. deren Verhütung durch Außenschutz (Isolierung, Anstrich) u. Innenschutz (metall. u. nichtmetall. Überzüge u. W.-Behandlung). (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25**. 26—34. Jan. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg.) MANZ.

K. Adloff, *Bemerkungen über die Korrosion unterirdischer Leitungen.* (Vgl. C. **1932**. II. 3783.) Die Ursachen vagabundierender Ströme u. der Rohrleitungsströme, ihre Best. Anforderungen, die an einen Rohrschutz zu stellen sind. Moderne Schutzstoffe. (Het Gas **53**. 49—52. 1/2. 1933. Berlin.) SCHUSTER.

Peter C. Reilly, Indianapolis, übert. von: **Mahlin S. Hansen**, Indianapolis, *Schaumschwimmverfahren.* Die Flotierung von sulfid. oder oxyd. Erzen erfolgt in Ggw. eines Sammlers, der durch Rk. einer ungesätt. Verb. der Fettreihe, die ein organ. Säure-

radikal mit 6—22 C-Atomen enthält, mit einer Verb. vom Typus $(MCN)_2$ erhalten wurde. M bedeutet hierbei S, Se oder ein ähnliches Element. Als ungesätt. Verbb. der Fettreihe kommen z. B. ungesätt. aliphat. Säuren oder gewisse Ester dieser Säuren, besonders die Glyceride, sowie Öle in Frage, die diese Verbb. enthalten, z. B. frisches Olivenöl, Baumwoll- oder Rapssamenöl, Leinöl, Fischöl oder Chinaholzöl. (**A. P. 1 863 013** vom 14/3. 1931, ausg. 14/6. 1932.) GEISZLER.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Schmelztiegel für Induktionsöfen.* In den Hohlraum des Induktionsofens wird je eine zerlegbare innere u. äußere Hülle eingebracht, welche einen der Form des zu erzeugenden Tiegels entsprechenden Hohlraum bilden. Dieser Hohlraum wird mit dem Gemisch eines feuerfesten Stoffes, vorzugsweise MgO u. eines wasserhaltigen flüchtigen Bindemittels gefüllt u. das Gemisch mechan. oder von Hand in die gewünschte Form gepreßt. Die Hüllen werden dann entfernt u. der von der Innenwand des Ofens isolierte Tiegel durch Innenbeheizung getrocknet, wobei alle flüchtigen Bestandteile verdampfen. Dann wird der Hohlraum zwischen Tiegel u. Ofenwand mit trockenem oder rotglühendem feuerfestem Stoff gefüllt. (**F. P. 738 497** vom 10/6. 1932, ausg. 26/12. 1932. D. Prior. 10/6. 1932.) KÜHL.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau (Erfinder: **Friedrich Johannsen**, Magdeburg), *Verfahren zur Gewinnung verflüchtigungsfähiger Metalle* nach Patent 473 016, dad. gek., daß zu seiner Durchführung ein Drehofen verwendet wird, der eine Sohlenneigung von weniger als 4% besitzt. — Dadurch, daß bei relativ großer Umdrehungsgeschwindigkeit die Wanderungsgeschwindigkeit in Richtung der Ofenachse gering ist, kann man das zu entzinkende Gut in verhältnismäßig dicker Schicht im Ofen halten, u. infolge des so verkleinerten Verhältnisses von Oberfläche zu Chargengewicht eine übermäßige Steigerung der Temp. u. damit eine Schmelzung von Teilen der Beschickung vermeiden. (**D. R. P. 558 840** Kl. 40a vom 14/9. 1926, ausg. 12/9. 1932. **Zus. zu D. R. P. 473 016; C. 1929. I. 2352.**) GEISZLER.

Security Grinding Wheel Co., V. St. A., *Gußformen.* Die Formen bestehen aus einem fein gepulverten Schleifmittel, wie Carborundum, einem Bindemittel, wie Sorelzement, u. einem beliebig gestalteten Faserstoff. Sie werden über einer zwischen Grenzscheiben gedrehten Welle erzeugt, auf welcher der Faserstoff aufgewickelt wird, während gleichzeitig die Mischung von Schleifmittel u. Bindemittel zufließt. Die in den Erzeugnissen gegossenen Stücke besitzen glatte Oberflächen. (**F. P. 736 940** vom 11/5. 1932, ausg. 5/12. 1932.) KÜHLING.

Sharon Steel Hoop Co., übert. von: **John M. Hughes** und **Joseph H. Carter**, Ohio, und **Lewis B. Perkins**, Sharon, Pennsylvania, *Ersatz von natürlichen, zur Entkohlung von Eisenbädern dienenden Erzen* durch einen Block, der aus über 93% Fe_3O_4 oder Walzensinter u. einem Bindemittel, vorzugsweise Portlandzement oder Ca-Al-Silicatzement, besteht. Die Stückgröße wird derart bemessen, daß ein Optimum an Rk.-Oberfläche erzielt wird; es erfolgt eine schnelle Rk. mit dem Bad; die Formstücke sind leicht zu handhaben u. weniger verunreinigt als die natürlichen Erze. (**A. P. 1 891 889** vom 21/6. 1930, ausg. 20/12. 1932.) HABBEL.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Härten von kupferhaltigem Stahl.* (**Poln. P. 14 879** vom 12/3. 1929, ausg. 22/12. 1931. D. Prior. 5/4. 1928. — C. **1932.** II. 285 [Belg. P. 359175].) SCHÖNFELD.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Röhren und Konstruktionsteile mit großem Spannungswiderstand bei hohen Temperaturen.* Die Gegenstände werden aus über 0,6% Cu enthaltendem Stahl hergestellt, der nach Formgebung auf Tempp. erhitzt wird, die unter dem Punkt A_1 (500°) liegen. (**Poln. P. 15 319** vom 30/11. 1929, ausg. 25/2. 1932. D. Prior. 17/1. 1927. **Zus. zu Poln. P. 14 879; vgl. vorst. Ref.**) SCHÖ.

Packard Motor Car Co., Detroit, Michigan, übert. von: **Frederick Bamblett**, Detroit, *Abbeizen von Stahlgegenständen* nach der Härtung. Die Gegenstände werden ohne jede Anwendung von Handarbeit, zweckmäßig an einer Umlaufeinrichtung, folgenden Behandlungsstufen unterworfen: 1. Elektrolyt. Behandlung in einem h. alkal. Bad zur Entfernung des Öls. 2. Abspülen der Gegenstände in k. W. 3. Elektrolyt. Behandlung in einem Säurebad. 4. Abspülen in k. W. 5. Elektrolyt. Behandlung in einem alkal. Bad zur Lockerung des bei der sauren Behandlung gebildeten Überzugs. 6. Spülen in k. W. 7. Entfernung des gelockerten Überzugs durch kurzes Eintauchen in ein Säurebad. 8. Abspülen der Säure in k. W. 9. Neutralisieren der etwaigen Säurereste in einer Lsg. von Na_2CO_3. (**A. P. 1 878 096** vom 22/10. 1927, ausg. 20/9. 1932.) GEISZLER.

Bonney-Floyd Co., Columbus, Ohio, übert. von: **Alfred W. Gregg** und **Raymond H. Frank**, Columbus, *Eisenlegierung* hoher Verschleißfestigkeit, bestehend aus 15 bis 35% Ni, 10—25% Cr, 10—25% W, 1—5% V, 1—5% Cu, 1—10% Al, 0,5—5% Mo, 0,5—4% C, Rest Fe. Der Werkstoff wird zweckmäßig als Überzug von Stahlgegenständen verwandt, indem man ein Gußstück geeigneter Form aus ihm herstellt u. mit dem zu überziehenden Gegenstand durch Schweißen verbindet. Man kann aber auch aus der Legierung einen Schweißstab herstellen u. sie unmittelbar auf den Gegenstand aufschmelzen. (**A. P. 1 876 411** vom 24/3. 1931, ausg. 6/9. 1932.) GEISZLER.

Jewell Steel & Malleable Co., Buffalo, New York, übert. von: **Ralph T. Rycroft**, Kenmore, New York, *Schmiedbare Gußeisenlegierung* mit einem Geh. an C bis zu 2,35%, u. Gehh. an Ni bzw. Cr von etwa 1,0 bzw. 0,5%. Die Werkstoffe eignen sich wegen ihrer Hitzebeständigkeit besonders zur Herst. von Roststäben für Lokomotivfeuerungen. (**A. P. 1 874 361** vom 20/6. 1929, ausg. 30/8. 1932.) GEISZLER.

Allegheny Steel Co., Brackenbridge, V. St. A., übert. von: **Colin G. Fink**, New York, *Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Eisen-, besonders Eisenchromlegierungen.* Die Legierungen werden mit h. wss. Lsgg. behandelt, welche eine Fe leicht lösende Säure u. die Verb. eines Metalles enthalten, welches wie Cr, Ti, V, Mo, Mn u. dgl. ein korrosionsbeständiges Oxyd bildet. Vorzugsweise verwendet man eine Lsg., welche etwa 7% H_2SO_4 u. etwa 60% CrO_3 enthält. (**A. P. 1 893 821** vom 4/11. 1927, ausg. 10/1. 1933.) KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Chrom-Eisenlegierung*, bestehend aus 0,5—4,0, vorzugsweise 1,2—3,2% C, 15—60, vorzugsweise 28—45% Cr, 0,5—25,0, vorzugsweise 1,0—6,0% Mn oder Ni, Rest Fe. Durch den Zusatz von Mn oder Ni wird die Ausbldg. eines sehr feinkörnigen Gefüges erreicht, was eine Verbesserung der physikal. Eigg. der Legierung mit sich bringt. (**F. P. 731 183** vom 9/2. 1932, ausg. 30/8. 1932. D. Prior. 13/2. 1931.) GEISZLER.

Midvale Co., V. St. A., *Wärmebehandlung von Stahllegierungen.* Stahllegierungen mit einem Geh. an Ni u. Al werden zur Hervorrufung einer Ausscheidungshärtung von einer Temp. unterhalb des krit. Ac_1-Punktes abgeschreckt u. bei einer Temp., die mindestens 165° unterhalb der genannten Grenze liegt, angelassen. Wird z. B. eine Legierung mit 0,66% C, 0,63% Mn, 0,88% Si, 2,83% Ni, 11,3% Cr, 3,47% Al, deren krit. Temp. bei etwa 950° liegt, von 760° abgeschreckt u. bei 600° angelassen, so wird eine Härtesteigerung von 352 nach dem Abschrecken auf 467° Brinell nach dem Anlassen erzielt. (**F. P. 732 037** vom 19/1. 1932, ausg. 12/9. 1932. A. Prior. 26/9. 1931.) GEISZL.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Versticken von Eisenlegierungen.* Das Versticken mit NH_3 erfolgt in Ggw. von Stoffen, die als Katalysatoren bei der Herst. von NH_3 dienen. Es sind dies z. B. CoO, Wasserdampf oder andere Oxyde, Sulfide oder Kohlenstoffverbb. Die Behandlungszeit wird abgekürzt, oder bei gleicher Behandlungsdauer die Eindringtiefe vergrößert. (**F. P. 40 865** vom 9/10. 1931, ausg. 16/9. 1932. D. Prior. 1/11. 1930. Zus. zu F. P. 717 672; C. 1932. I. 2764.) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rh., und **Franz Duftschmid**, Heidelberg), *Überführung von Eisenstücken in einen fein verteilten Zustand*, dad. gek., daß man das zu zerkleinernde Fe durch Behandlung mit NH_3 bei erhöhter Temp. spröde macht, dann zerkleinert u. gegebenenfalls wieder von dem aufgenommenen N_2 befreit. — Das auf diese Weise erhaltene Fe ist in der Elektrotechnik oder für katalyt. Rkk. gut verwendbar. Vor, während oder nach dem Vermahlen werden dem Material inerte Stoffe, wie Kalk, Gips, Kohle o. dgl. zugesetzt, um bei der nachfolgenden Rückbldg. des Metalles durch Erhitzen ein Sintern des Metallpulvers zu vermeiden. (**D. R. P. 568 877** Kl. 12n vom 14/9. 1928, ausg. 25/1. 1933.) DREWS.

American Sheet and Tin Plate Co., New Jersey, übert. von: **Joshua C. Whetzel**, Pittsburgh, V. St. A., *Behandeln von Eisenblechen und -platten.* Die gewalzten u. abgebeizten Bleche oder Platten werden in wss. Lsgg. von Mangansalzen, Manganaten oder, besonders, Permanganaten getaucht. Es wird Zusammenbacken beim nachfolgenden Ausglühen vermieden u. Verminderung der Rostbldg. erzielt. (**A. P. 1 892 560** vom 25/9. 1931, ausg. 27/12. 1932.) KÜHLING.

Giesche Sp. Akc., Kattowitz, *Sintern von Zinkerzen* in zwei Phasen. Während des Röstens wird der S-Geh. des Roherzes auf 1—2% reduziert; dem gerösteten Erz gibt man während des Sinterungsprozesses 3—8% Koks- oder Kohlestaub hinzu. Man erhält ein nur 0,5—0,6% S enthaltendes Agglomerat. (**Poln. P. 15 240** vom 27/10. 1930, ausg. 12/2. 1932.) SCHÖNFELD.

National Lead Co., New Jersey, übert. von: **Michael George Corson**, New York, *Raffination von Blei.* Zur Entfernung von Cu, Sb, Ag, Zn u. anderen Stoffen, läßt man das Pb unter Luftabschluß durch eine Säule von geschmolzenem Al fließen. (**A. P. 1 876 617** vom 30/5. 1930, ausg. 13/9. 1932.) GEISZLER.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **George M. Bouton**, Lynbrook, New York, *Verbesserung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Blei-Calciumlegierungen* mit 0,02—0,1% Ca, die besonders für Kabelmäntel Verwendung finden. Die Werkstoffe werden aus dem Schmelzfluß auf eine Temp., die einige Zehntel Grad unterhalb des Soliduspunktes liegt, abgekühlt, längere Zeit bei dieser Temp. belassen u. dann schnell auf Alterungstemp. abgekühlt. Man kann den Werkstoff auch bei der angegebenen Temp. aus der Strangpresse auspressen, an der Luft abkühlen u. bei Raumtemp. altern lassen. (**A. P. 1 880 746** vom 30/10. 1929, ausg. 4/10. 1932.) GEISZLER.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Victor E. Legg**, East Orange, New Jersey, *Behandlung von Kupferdraht, der für die Herstellung von belasteten Leitern Verwendung finden soll.* Um ein Brüchigwerden des mit dem Belastungsmaterial versehenen Drahtes beim Glühen infolge Einw. von reduzierenden Gasen auf den Cu_2O-Geh. des Drahtes zu vermeiden, desoxydiert man den Draht vorher durch Glühen in reduzierender Atmosphäre. Zu diesem Zweck erhitzt man z. B. die Drahtspule im Topf 1 Stde. lang auf 1000° in Ggw. von Holzkohle. Dann nimmt man eine Verfestigung durch Kaltwalzen oder -ziehen vor u. wiederholt schließlich das Glühen. (**A. P. 1 878 936** vom 24/11. 1928, ausg. 20/9. 1932.) GEISZLER.

National Electric Products Corp., New York, übert. von: **Horace A. Staples** und **John A. Staples**, Plainfield, V. St. A., *Schutzüberzüge auf Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegierungen.* Den üblichen Zieh- u. dgl. -mitteln für die Herst. von Kupfer- u. dgl. -röhren usw. wird Leuchtöl oder gepulvertes $CuCO_3$ zugesetzt u. die Gegenstände werden dann in Ggw. von O_2 erhitzt. Es bilden sich gleichmäßige fest haftende Überzüge von CuO. (**A. PP. 1 895 175** u. **1 895 176** vom 29/9. 1930, ausg. 24/1. 1933.) KÜHLING.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **William Andrews**, England, *Kupferlegierung* zur Herst. von chem. App., deren Einzelteile durch Schweißen miteinander verbunden werden sollen, bestehend aus Cu u. einem reduzierend wirkenden Element, besonders P, in Mengen von 0,03—0,05%. Als Schweißmetall wird ein P enthaltendes Cu, das mit Ag legiert oder überzogen ist, verwendet. Eine Oxydation in u. in der Nähe der Schweißstelle soll vermieden werden. (**A. P. 1 875 911** vom 24/1. 1930, ausg. 6/9. 1932. E. Prior. 29/1. 1929.) GEISZLER.

Metallhüttenwerke Schaefer & Schael, Akt.-Ges., Breslau, *Bronzelegierung* mit einem Geh. an Cu von 79—87%, gek. durch einen Geh. an Ni u. Cr von zusammen 13—21%, wobei der Geh. an Ni 7—12% u. an Cr 6—9% beträgt. — Die Bronze besitzt neben hoher Korrosionsfestigkeit hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechan. Beanspruchungen bei ausreichender Elastizität u. leichter Bearbeitbarkeit. (**D. R. P. 551 368** Kl. 40b vom 4/3. 1928, ausg. 25/11. 1932.) GEISZLER.

Georg Pemetzrieder, Berlin-Tempelhof, *Bronzelagermetall*, bestehend aus 46,2 bis 62,3% Cu, 4,0—8,0% Sn, 3,0—10,0% Zn, 30,0—35,0% Pb, 0,2—0,5% Erdalkalimetall u. 0,1—0,3% Na. Durch den Zusatz von Erdalkali- u. Alkalimetallen werden Härte u. Festigkeit der Legierung gesteigert. (**A. P. 1 876 262** vom 1/5. 1931, ausg. 6/9. 1932. D. Prior. 2/5. 1930.) GEISZLER.

Jerzy Kinne und **Konrad Musialik**, Polen, *Reinigung von Cadmium* von Zn u. Tl. Das Zn u. Tl werden durch Zusatz von NH_4Cl zum geschmolzenen Cd in Form ihrer Salze entfernt; das Cd wird durch den gebildeten NH_4Cl-Dampf gegen Oxydation u. Verflüchtigung geschützt. (**Poln. P. 15199** vom 8/10. 1930, ausg. 8/2. 1932.) SCHÖNF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernen von Molybdän aus dieses enthaltenden Gemischen.* Das Verf. des F. P. 701 426 wird dahin abgeändert, daß das geröstete Prod. mit einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ behandelt wird, die gegebenenfalls freies NH_3 u./oder $(NH_4)_2S$ enthält. (**F. P. 41 415** vom 10/2. 1932, ausg. 10/1. 1933. D. Prior. 17/2. 1931. Zus. zu **F. P. 701 426**; **C. 1931. II. 1188.**) DREWS.

William Junius Lester, Little Rock, V. St. A., *Gewinnung von Aluminium* aus oxyd. Ausgangsstoffen, z. B. Bauxit. Das Al enthaltende Gut wird mit C, vorzugsweise in Form von Koks, u. einem Metall von höherem Kp. als Al, in dem es im fl. Zustand l. ist, z. B. Fe, gemischt u. die Mischung, vorzugsweise in einem induktiv beheizten Ofen, heruntergeschmolzen. Die Temp. wird hierbei so eingestellt, daß der Kp. des Al

nicht überschritten wird. Man arbeitet daher zweckmäßig bei etwa 1600°. Das Al wird zusammen mit anderen Bestandteilen der Charge, z. B. SiO_2, reduziert u. von dem sich bildenden Eisenbad aufgenommen. Dann wird die Temp. gesteigert, bis sich Al verflüchtigt, z. B. auf 2000°. Die Al-Dämpfe werden außerhalb des Ofens niedergeschlagen u. das Metall auf diese Weise in reiner Form gewonnen. Anstatt das Fe in metall. Form, z. B. als Roheisen, in den Prozeß einzuführen, kann man es auch in Form von Erz zuschlagen u. während des Verf. in die metall. Form überführen. (**A. P. 1 878 939** vom 13/12. 1928, ausg. 20/9. 1932.) GEISZLER.

Otto Krähe, Feuerbach b. Stuttgart, *Verfahren und Einrichtung zum Erschmelzen von leicht oxydierbaren Metallen, wie Aluminium* u. anderen Leichtmetallen, aus alten Spänen, Krätzen u. sonstigen Rückständen in einem sich drehenden Ofen unter Luftabschluß durch eine Salz- u. Schlackendecke, dad. gek., daß die ganze Beschickungsmenge einer Schmelzperiode auf einmal oder durch fortlaufende Chargierung ohne wesentliche Pausen in den Ofen, in dem sich in bekannter Weise ein fl. Metallbad befindet, eingetragen wird. — Man verwendet zweckmäßig einen Trommelofen, der zur Durchmischung seines Inhalts mit Spiralrippen oder Hubschaufeln versehen ist. Bei geringem Brennstoffaufwand wird eine hohe Metallausbeute erzielt. (**D. R. P. 547 093** Kl. 40a vom 30/10. 1924, ausg. 21/9. 1932.) GEISZLER.

National Smelting Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Walter Bonsack**, Cleveland, *Behandlung von Aluminium und seinen Legierungen.* Zur Erzielung einer Kornverfeinerung setzt man den auf etwa 100° über ihren F. erhitzten Werkstoffen Borverbb., die in einem mit diesen nicht reagierenden Flußmittel gel. sind, zu. Das Flußmittel muß außerdem ein Lösungsm. für Al_2O_3 sein. Geeignete Borverbb. sind H_3BO_3, Boroxyde, -sulfide, -nitride, -carbide oder -phosphate, oder auch Doppelsalze, wie Ammonium- oder Kaliumborfluorid. Als Flußmittel kommen KCl, NaCl, CaF_2 oder Kryolith in Frage. Die Menge an Borverbb. soll etwa 1,5, die an Flußmitteln etwa 3% des zu behandelnden Metalles betragen. Die Einführung des B in die Legierung, das sich durch die Umsetzung seiner Verbb. mit dem Al bildet u. die Kornverfeinerung bewirkt, geschieht bei verhältnismäßig niedriger Temp. (**E. P. 381 668** vom 24/8. 1931, ausg. 3/11. 1932. A. Prior. 4/9. 1930.) GEISZLER.

Vereinigte Aluminiumwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Oxydbeläge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Die mit Oxydschichten zu versehenden Flächen werden als Anoden eines elektr. Stromes geschaltet, u. der Elektrolyt durch eine als Kathode geschaltete bewegliche Brause, Spritzpistole o. dgl. zugeführt. Als Elektrolyt dient z. B. eine wss. Lsg. von Oxalsäure u. CrO_3. Das Verf. ist besonders für große Flächen, wie Tragflächen von Flugzeugen, geeignet. (**F. P. 736 918** vom 10/5. 1932, ausg. 5/12. 1932. D. Prior. 26/5. 1931.) KÜHLING.

Lightalloys Ltd., London, und **Aladar Pacz**, Cleveland, Ohio, *Modifizieren von Aluminium-Siliciumlegierungen* mit einem Geh. an Si von 5—30, vorzugsweise 12%. Die Legierungen werden im fl. Zustand mit einer Mischung aus solchen Fluoriden, die für sich keine modifizierende Wrkg. ausüben, u. Alkalicarbonaten behandelt. Geeignete Fluorverbb. sind Na_3AlF_6, Na_2SiF_6, Fluoride der Alkali-, Erdalkalimetalle u. des Mg. Auch gewisse Schwermetallfluoride, z. B. MnF_2, kommen in Frage. Die Fluoride sollen zersetzend auf die Carbonate wirken u. auf diese Weise eine bessere Modifizierungswrkg. herbeiführen. Zur Herabsetzung des F. des Gemisches setzt man ihm Alkalimetallchloride zu. Nach dem Schmelzen des Fluoridgemisches kann man durch die geschmolzene Salzdecke metall. Na in das Metall einführen. Gemäß E. P. 382 691 soll das gleiche Modifizierungsmittel auch bei Al u. siliciumfreien Aluminiumlegierungen verwendet werden. (**E. P. 380 577** vom 24/8. 1931, ausg. 13/10. 1932. D. Prior. 23/8. 1930. u. **E. P. 382 691** vom 24/8. 1931, ausg. 24/11. 1932. D. Prior. 23/8. 1930.) GEISZL.

Otto Kamps, Berlin, *Kupferhaltige Aluminiumlegierung* mit nachstehender Zus.: 2—5% Cu, höchstens 1% Ag, 0,02—0,2% Tl, Rest Al. Außerdem kann die Legierung noch folgende Metalle enthalten: 0,2—0,8% Ni, 0,1% Pd, 0,1% V, 0,1—0,2% Zr. Die Legierung besitzt hohe Anlaufbeständigkeit u. eine schöne Silberfarbe. Sie wird zweckmäßig in auf 750° erhitztem Zustand mit $SrCl_2$ raffiniert. (**Oe. P. 129 731** vom 16/2. 1931, ausg. 26/9. 1932. D. Priorr. 3/3. u. 3/12. 1930 u. **Schwz. P. 155 178** vom 16/2. 1931, ausg. 16/8. 1932. D. Priorr. 3/3. u. 3/12. 1930.) GEISZLER.

Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research, England, *Schutz von Magnesium und Magnesiumlegierungen.* Die vor schädlichen Einww. zu schützenden Metalle werden bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. mit

wss. Lsgg. behandelt, welche H_2SeO_3 oder ein l. Salz der H_2SeO_3 neben dieser oder einer anderen Säure oder einem Salz enthalten, welches wie NaCl Mg u. seine Legierungen angreift. (**F. P. 737 082** vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. E. Prior. 19/5. 1931.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Adolf Beck** und **Walter Schmidt**, Bitterfeld, und **Hugo Dibelka**, Düsseldorf, *Mittel zum Schleifen und Polieren von Ätzplatten aus Mg-Legierungen*, bestehend aus 30 Teilen Schmirgelpulver, 40 Teilen Kreidepulver u. 65 Teilen einer 10%ig. wss. Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$. (Vgl. E. P. 287450; C. **1928**. I. 2988. E. P. 305197; C. **1929**. II. 647 u. E. P. 316208; C. **1930**. I. 2310.) (**Can. P. 298 428** vom 23/7. 1929, ausg. 18/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Improved Fire Detector Corp., Baltimore, übert. von: **George H. Brady**, Baltimore, *Legierung für elektrische Kontaktstücke*, bestehend aus 70% Ag, Rest Au. Infolge seiner chem. Unangreifbarkeit eignet sich der Werkstoff besonders für Kontaktstücke von selbsttätigen elektr. Feuermeldern u. anderen Instrumenten, bei denen ein elektr. Kontakt nur nach langen Zeiträumen ausgelöst wird. (**A. P. 1 882 114** vom 19/12. 1930, ausg. 11/10. 1932.) GEISZLER.

Cartier Soc. An., Paris, *Nicht anlaufende Silberlegierung*, bestehend aus 80—90% Ag u. Zn, sowie gegebenenfalls Sn als Rest. Die Legierungen lassen sich gut gießen, schmieden, walzen u. löten. Sie eignen sich besonders zur Herst. von Schmuckgegenständen u., weil sie politurfähig sind, von Spiegeln für opt. Instrumente. (**Schwz. P. 155 832** vom 1/5. 1931, ausg. 16/9. 1932.) GEISZLER.

Julius Winkler junior, Deutschland, *Elektrolytische Herstellung von Metalllegierungen*. Auf eine Anode, welche die Bestandteile der gewünschten Legierung in anderem als dem gewollten Mengenverhältnis enthält, bzw. auf mehrere Anoden, welche je eines der Metalle der gewollten Legierung oder mehrere Legierungsmetalle, aber in anderen Mengenverhältnissen enthalten, wirkt man nacheinander mit Strömen von verschiedenen Intensitäten u. Spannungen ein, deren Lösungs- u. Scheidungsvermögen den Bedingungen entsprechen, die zur Bldg. der gewollten Legierung erforderlich sind. (**F. P. 737 031** vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. D. Prior. 13/5. 1931.) KÜHLING.

Alfred Kropf, Wetzlar, Lahn, *Durch Schmelzung erzeugte eisenfreie, Molybdän, Wolfram und Kohlenstoff enthaltende Metallegierung*, dad. gek., daß sie neben einem unteren Mo-Geh. von 10%, 5—76% W, Ta in einer Menge von 10 bis etwa 50% u. 0,5 bis 4,0% C enthält, wobei mit Steigerung des Geh. an W auch der C-Geh. steigt. — Die Werkstoffe weisen hohe Härte u. Zähigkeit auf, die auch beim Erhitzen auf hohe Tempp. erhalten bleiben. (**D. R. P. 564 202** Kl. 40b vom 17/1. 1926, ausg. 17/11. 1932.) GEISZLER.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, Ruhr (Erfinder: **Franz Fehse**, Berlin), *Verfahren zur Nacharbeitung von Formkörpern aus gesinterten Carbidlegierungen*. Zur Auflockerung der Oberflächenschichten der Werkstücke richtet man den Strom eines chem. angreifenden Gases, besonders eines h. oxydierenden Gases, auf das Hartmetallstück. Man kann z. B. auf 800° erhitzte Luft verwenden oder den Gegenstand auf mehr als 750° an der Luft erhitzen. Die behandelte Schicht läßt sich leicht, z. B. mittels einer Drahtbürste oder eines Spatels, entfernen, ohne daß das darunterliegende Metall in seinen Eigg. verschlechtert wird. Diejenigen Stellen des Formstückes, die nicht abgetragen werden sollen, werden durch Abdecken mit Cu vor der Einw. der oxydierenden Gase geschützt. (**D. R. P. 564 081** Kl. 40b vom 15/3. 1931, ausg. 12/11. 1932.) GEISZL.

General Electric Co., New York, übert. von: **Stanley P. Billings**, Pittsburgh, V. St. A., *Verwertung von Abfällen von Schwermetallcarbiden*. Die stets ein relativ leicht schmelzendes Metall, wie Co, als Bindemittel enthaltenden Abfälle werden zu mehr oder minder feinen Stückchen zerkleinert, in geeigneten, zweckmäßig Kohleformen, einem nicht sehr starken Druck ausgesetzt u. auf etwa 1400° erhitzt. (**A. P. 1 895 364** vom 2/10. 1931, ausg. 24/1. 1933.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **Frederick Prentess Wilson jr.**, Schenectady, New York, *Glühen von Metallen* in einer kohlenden, entkohlenden oder neutralen Atmosphäre von Gasen, die einen KW-stoff, H_2 u. CO enthalten. Leuchtgas oder andere KW-stoffe enthaltende Gase werden, je nach der gewünschten Wrkg., die sie auf die zu glühenden Gegenstände ausüben sollen, mit einer bestimmten Menge W.-Dampf auf eine Temp. zwischen 700 u. 1100° erhitzt. Der beim Erhitzen freigemachte C setzt sich mit dem W.-Geh. der Gasgemische zu H u. CO um. (**E. P. 380 428** vom 5/3. 1931, ausg. 13/10. 1932. A. Prior. 6/3. 1930.) GEISZLER.

nicht überschritten wird. Man arbeitet daher zweckmäßig bei etwa 1600°. Das Al wird zusammen mit anderen Bestandteilen der Charge, z. B. SiO_2, reduziert u. von dem sich bildenden Eisenbad aufgenommen. Dann wird die Temp. gesteigert, bis sich Al verflüchtigt, z. B. auf 2000°. Die Al-Dämpfe werden außerhalb des Ofens niedergeschlagen u. das Metall auf diese Weise in reiner Form gewonnen. Anstatt das Fe in metall. Form, z. B. als Roheisen, in den Prozeß einzuführen, kann man es auch in Form von Erz zuschlagen u. während des Verf. in die metall. Form überführen. (**A. P. 1 878 939** vom 13/12. 1928, ausg. 20/9. 1932.) GEISZLER.

Otto Krähe, Feuerbach b. Stuttgart, *Verfahren und Einrichtung zum Erschmelzen von leicht oxydierbaren Metallen, wie Aluminium* u. anderen Leichtmetallen, aus alten Spänen, Krätzen u. sonstigen Rückständen in einem sich drehenden Ofen unter Luftabschluß durch eine Salz- u. Schlackendecke, dad. gek., daß die ganze Beschickungsmenge einer Schmelzperiode auf einmal oder durch fortlaufende Chargierung ohne wesentliche Pausen in den Ofen, in dem sich in bekannter Weise ein fl. Metallbad befindet, eingetragen wird. — Man verwendet zweckmäßig einen Trommelofen, der zur Durchmischung seines Inhalts mit Spiralrippen oder Hubschaufeln versehen ist. Bei geringem Brennstoffaufwand wird eine hohe Metallausbeute erzielt. (**D. R. P. 547 093** Kl. 40a vom 30/10. 1924, ausg. 21/9. 1932.) GEISZLER.

National Smelting Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Walter Bonsack**, Cleveland, *Behandlung von Aluminium und seinen Legierungen.* Zur Erzielung einer Kornverfeinerung setzt man den auf etwa 100° über ihren F. erhitzten Werkstoffen Borverbb., die in einem mit diesen nicht reagierenden Flußmittel gel. sind, zu. Das Flußmittel muß außerdem ein Lösungsm. für Al_2O_3 sein. Geeignete Borverbb. sind H_3BO_3, Boroxyde, -sulfide, -nitride, -carbide oder -phosphate, oder auch Doppelsalze, wie Ammonium- oder Kaliumborfluorid. Als Flußmittel kommen KCl, NaCl, CaF_2 oder Kryolith in Frage. Die Menge an Borverbb. soll etwa 1,5, die an Flußmitteln etwa 3% des zu behandelnden Metalles betragen. Die Einführung des B in die Legierung, das sich durch die Umsetzung seiner Verbb. mit dem Al bildet u. die Kornverfeinerung bewirkt, geschieht bei verhältnismäßig niedriger Temp. (**E. P. 381 668** vom 24/8. 1931, ausg. 3/11. 1932. A. Prior. 4/9. 1930.) GEISZLER.

Vereinigte Aluminiumwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Oxydbeläge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Die mit Oxydschichten zu versehenden Flächen werden als Anoden eines elektr. Stromes geschaltet, u. der Elektrolyt durch eine als Kathode geschaltete bewegliche Brause, Spritzpistole o. dgl. zugeführt. Als Elektrolyt dient z. B. eine wss. Lsg. von Oxalsäure u. CrO_3. Das Verf. ist besonders für große Flächen, wie Tragflächen von Flugzeugen, geeignet. (**F. P. 736 918** vom 10/5. 1932, ausg. 5/12. 1932. D. Prior. 26/5. 1931.) KÜHLING.

Lightalloys Ltd., London, und **Aladar Pacz**, Cleveland, Ohio, *Modifizieren von Aluminium-Siliciumlegierungen* mit einem Geh. an Si von 5—30, vorzugsweise 12%. Die Legierungen werden im fl. Zustand mit einer Mischung aus solchen Fluoriden, die für sich keine modifizierende Wrkg. ausüben, u. Alkalicarbonaten behandelt. Geeignete Fluorverbb. sind Na_3AlF_6, Na_2SiF_6, Fluoride der Alkali-, Erdalkalimetalle u. des Mg. Auch gewisse Schwermetallfluoride, z. B. MnF_2, kommen in Frage. Die Fluoride sollen zersetzend auf die Carbonate wirken u. auf diese Weise eine bessere Modifizierungswrkg. herbeiführen. Zur Herabsetzung des F. des Gemisches setzt man ihm Alkalimetallchloride zu. Nach dem Schmelzen des Fluoridgemisches kann man durch die geschmolzene Salzdecke metall. Na in das Metall einführen. Gemäß E. P. 382 691 soll das gleiche Modifizierungsmittel auch bei Al u. siliciumfreien Aluminiumlegierungen verwendet werden. (**E. P. 380 577** vom 24/8. 1931, ausg. 13/10. 1932. D. Prior. 23/8. 1930. u. **E. P. 382 691** vom 24/8. 1931, ausg. 24/11. 1932. D. Prior. 23/8. 1930.) GEISZL.

Otto Kamps, Berlin, *Kupferhaltige Aluminiumlegierung* mit nachstehender Zus.: 2—5% Cu, höchstens 1% Ag, 0,02—0,2% Tl, Rest Al. Außerdem kann die Legierung noch folgende Metalle enthalten: 0,2—0,8% Ni, 0,1% Pd, 0,1% V, 0,1—0,2% Zr. Die Legierung besitzt hohe Anlaufbeständigkeit u. eine schöne Silberfarbe. Sie wird zweckmäßig in auf 750° erhitztem Zustand mit $SrCl_2$ raffiniert. (**Oe. P. 129 731** vom 16/2. 1931, ausg. 26/9. 1932. D. Priorr. 3/3. u. 3/12. 1930 u. **Schwz. P. 155 178** vom 16/2. 1931, ausg. 16/8. 1932. D. Priorr. 3/3. u. 3/12. 1930.) GEISZLER.

Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research, England, *Schutz von Magnesium und Magnesiumlegierungen.* Die vor schädlichen Einww. zu schützenden Metalle werden bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. mit

wss. Lsgg. behandelt, welche H_2SeO_3 oder ein l. Salz der H_2SeO_3 neben dieser oder einer anderen Säure oder einem Salz enthalten, welches wie NaCl Mg u. seine Legierungen angreift. (**F. P. 737 082** vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. E. Prior. 19/5. 1931.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Adolf Beck** und **Walter Schmidt**, Bitterfeld, und **Hugo Dibelka**, Düsseldorf, *Mittel zum Schleifen und Polieren von Ätzplatten aus Mg-Legierungen*, bestehend aus 30 Teilen Schmirgelpulver, 40 Teilen Kreidepulver u. 65 Teilen einer 10%ig. wss. Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$. (Vgl. E. P. 287450; C. **1928**. I. 2988. E. P. 305197; C. **1929**. II. 647 u. E. P. 316208; C. **1930**. I. 2310.) (**Can. P. 298 428** vom 23/7. 1929, ausg. 18/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Improved Fire Detector Corp., Baltimore, übert. von: **George H. Brady**, Baltimore, *Legierung für elektrische Kontaktstücke*, bestehend aus 70% Ag, Rest Au. Infolge seiner chem. Unangreifbarkeit eignet sich der Werkstoff besonders für Kontaktstücke von selbsttätigen elektr. Feuermeldern u. anderen Instrumenten, bei denen ein elektr. Kontakt nur nach langen Zeiträumen ausgelöst wird. (**A. P. 1 882 114** vom 19/12. 1930, ausg. 11/10. 1932.) GEISZLER.

Cartier Soc. An., Paris, *Nicht anlaufende Silberlegierung*, bestehend aus 80—90% Ag u. Zn, sowie gegebenenfalls Sn als Rest. Die Legierungen lassen sich gut gießen, schmieden, walzen u. löten. Sie eignen sich besonders zur Herst. von Schmuckgegenständen u., weil sie politurfähig sind, von Spiegeln für opt. Instrumente. (**Schwz. P. 155 832** vom 1/5. 1931, ausg. 16/9. 1932.) GEISZLER.

Julius Winkler junior, Deutschland, *Elektrolytische Herstellung von Metalllegierungen*. Auf e i n e Anode, welche die Bestandteile der gewünschten Legierung in anderem als dem gewollten Mengenverhältnis enthält, bzw. auf mehrere Anoden, welche je eines der Metalle der gewollten Legierung oder mehrere Legierungsmetalle, aber in anderen Mengenverhältnissen enthalten, wirkt man nacheinander mit Strömen von verschiedenen Intensitäten u. Spannungen ein, deren Lösungs- u. Scheidungsvermögen den Bedingungen entsprechen, die zur Bldg. der gewollten Legierung erforderlich sind. (**F. P. 737 031** vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. D. Prior. 13/5. 1931.) KÜHLING.

Alfred Kropf, Wetzlar, Lahn, *Durch Schmelzung erzeugte eisenfreie, Molybdän, Wolfram und Kohlenstoff enthaltende Metallegierung*, dad. gek., daß sie neben einem unteren Mo-Geh. von 10%, 5—76% W, Ta in einer Menge von 10 bis etwa 50% u. 0,5 bis 4,0% C enthält, wobei mit Steigerung des Geh. an W auch der C-Geh. steigt. — Die Werkstoffe weisen hohe Härte u. Zähigkeit auf, die auch beim Erhitzen auf hohe Tempp. erhalten bleiben. (**D. R. P. 564 202** Kl. 40b vom 17/1. 1926, ausg. 17/11. 1932.) GEISZLER.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, Ruhr (Erfinder: **Franz Fehse**, Berlin), *Verfahren zur Nacharbeitung von Formkörpern aus gesinterten Carbidlegierungen*. Zur Auflockerung der Oberflächenschichten der Werkstücke richtet man den Strom eines chem. angreifenden Gases, besonders eines h. oxydierenden Gases, auf das Hartmetallstück. Man kann z. B. auf 800° erhitzte Luft verwenden oder den Gegenstand auf mehr als 750° an der Luft erhitzen. Die behandelte Schicht läßt sich leicht, z. B. mittels einer Drahtbürste oder eines Spatels, entfernen, ohne daß das darunterliegende Metall in seinen Eigg. verschlechtert wird. Diejenigen Stellen des Formstückes, die nicht abgetragen werden sollen, werden durch Abdecken mit Cu vor der Einw. der oxydierenden Gase geschützt. (**D. R. P. 564 081** Kl. 40b vom 15/3. 1931, ausg. 12/11. 1932.) GEISZL.

General Electric Co., New York, übert. von: **Stanley P. Billings**, Pittsburgh, V. St. A., *Verwertung von Abfällen von Schwermetallcarbiden*. Die stets ein relativ leicht schmelzendes Metall, wie Co, als Bindemittel enthaltenden Abfälle werden zu mehr oder minder feinen Stückchen zerkleinert, in geeigneten, zweckmäßig Kohleformen, einem nicht sehr starken Druck ausgesetzt u. auf etwa 1400° erhitzt. (**A. P. 1 895 364** vom 2/10. 1931, ausg. 24/1. 1933.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **Frederick Prentess Wilson jr.**, Schenectady, New York, *Glühen von Metallen* in einer kohlenden, entkohlenden oder neutralen Atmosphäre von Gasen, die einen KW-stoff, H_2 u. CO enthalten. Leuchtgas oder andere KW-stoffe enthaltende Gase werden, je nach der gewünschten Wrkg., die sie auf die zu glühenden Gegenstände ausüben sollen, mit einer bestimmten Menge W.-Dampf auf eine Temp. zwischen 700 u. 1100° erhitzt. Der beim Erhitzen freigemachte C setzt sich mit dem W.-Geh. der Gasgemische zu H u. CO um. (**E. P. 380 428** vom 5/3. 1931, ausg. 13/10. 1932. A. Prior. 6/3. 1930.) GEISZLER.

Lincoln Electric Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Theophil E. Jerabek**, East Cleveland, *Schweißelektrode* mit einem Überzug, der hauptsächlich aus Lignin besteht. Infolge seines hohen Geh. an C u. H u. seines hohen Mol.-Gew. bindet der Überzug eine größere Menge O_2 aus der umgebenden Luft ab, als die bekannten für diesen Zweck verwendeten Mittel, wie z. B. Cellulose. Um eine vorzeitige Verbrennung zu verhindern, setzt man der Überzugsmasse Asbest, Wasserglas oder andere unverbrennliche Stoffe zu. (**A. P. 1 884 715** vom 19/12. 1930, ausg. 25/10. 1932.) GEISZLER.

Dr. Finckh G. m. b. H., Deutschland, *Verhindern des Verfärbens oder Fleckens metallischer Gegenstände*, besonders von Gegenständen aus Ag, Legierungen des Ag, Cu, Ni, Zn, Sn u. dgl. Die Gegenstände werden sorgfältig gereinigt u. entfettet u. dann, meist nur kurze Zeit, in wss. Lsgg. getaucht, welche CrO_3, HNO_3, HNO_2, Perschwefelsäure, l. Salze dieser Säuren, NH_3, HF oder ammoniakal. $CuCl_2$ enthalten. Es bildet sich eine (unsichtbare) Schutzschicht, welche, ohne den Glanz des Metalles zu beeinträchtigen, letzteres vor atmosphär. Einww. schützt. (**F. P. 737 433** vom 23/5. 1932, ausg. 12/12. 1932. D. Priorr. 23/5. u. 16/9. 1931.) KÜHLING.

Frederick Coulin, New York, *Reinigen und Plattieren metallischer Oberflächen.* Die zu reinigenden bzw. zu plattierenden Flächen werden als Kathoden eines Gleichstromes geschaltet. Die biegsamen Anoden des Stromkreises bilden Teile einer Bürste, mit welcher viscose Lsgg. des Elektrolyten (unter Stromzuführung) auf der Kathodenfläche verrieben werden. Der Elektrolyt besteht aus einer gallertartig erstarrten Gelatinelsg., einem Zuckersirup o. dgl., in welchen der Elektrolyt, für Reinigungszwecke Essigsäure, ein Ammonsalz o. dgl., für Plattierungszwecke ein Metallsalz, gel. ist. (**A. PP. 1 894 669** u. **1 894 670** vom 23/3. 1928, ausg. 17/1. 1933.) KÜHLING.

Mond Nickel Co. Ltd., England, *Elektrolytische Erzeugung von Metallbelägen.* Das Elektrolysiergefäß ist durch ein poriges Diaphragma in einen Kathoden- u. einen Anodenraum getrennt. Der Anolyt besteht aus wss. NH_3, dem als Leitsalz ein Salz des NH_4 zugefügt werden kann, das aber keine Metallsalze enthalten soll. Der Katholyt besteht aus ammoniakal. wss. Lsgg. von Salzen von Metallaminverbb. oder von Verbb. von Metallen, wie Pd, Rh, Pt, Ir, Ni, Cu, Ag usw., mit organ. Aminen, Pyridin usw. Gearbeitet wird mit unl. Anoden, z. B. aus Graphit, Pd oder Pb, bei höheren oder besser niederen Tempp. u. Stromdichten von z. B. 0,1—2 Amp. je qdm. Zur Erzeugung von Belägen aus Pd löst man z. B. $Pd(NH_3)_2Cl_2$ in wss. NH_3. Zur Lsg. von Metallverbb. der organ. Amine kann man statt NH_3 auch diese Amine verwenden. (**F. P. 738 450** vom 27/5. 1932, ausg. 26/12. 1932. E. Prior. 11/7. 1931.) KÜHLING.

Guillaume Jean de Lattre, Frankreich, *Schichten auf Eisen, Kupfer und deren Legierungen.* Die Metalle werden elektrolyt. oder durch Tauchen in Schmelzbäder mit Cd oder Legierungen des Cd, z. B. aus Cd u. Zn bestehenden Legierungen, besonders dem aus 83% Cd u. 17% Zn bestehenden Eutekticum überzogen. Die Schichten schützen vor zerstörenden Einww., erleichtern die Kaltbearbeitung u. üben keinen schädlichen galvan. Einfluß aus. (**F. P. 737 109** vom 9/9. 1931, ausg. 7/12. 1932.) KÜHLING.

Issar Budowski, Deutschland, *Versilberungsverfahren.* Bei der Versilberung durch Verreiben werden den zu verreibenden Gemischen von Salzen des Ag, Reduktionsmitteln usw. Stoffe zugesetzt, welche, wie Ricinusölsulfosäure, Naphthalinsulfosäuren, Salze dieser Säuren, Glutinderivv. u. dgl. die Oberflächenspannung vermindern. (**F. P. 737 661** vom 26/5. 1932, ausg. 15/12. 1932.) KÜHLING.

American Chemical Paint Co., Ambler, Pennsylv., übert. von: **James H. Gravell**, Elkins Park, *Korrosionsschutzmittel*, bestehend aus 232 Pfund Stearinpech, 41 Gallonen Solventnaphtha, 29 Gallonen Kerosin u. 10 Pfund H_3PO_4 (100%). Evtl. werden noch Füllmittel, wie Asbestpulver, TiO_2, $BaSO_4$, Ton, SiO_2, zugegeben. Das zu überziehende Metall wird gut gereinigt, mit h. W. abgewaschen, getrocknet u. nach dem Aufbringen des Mittels in einem Ofen $1^1/_2$ Stde. bei 232° erhitzt. Der Überzug ist dann hart u. trocken. (**A. P. 1 895 320** vom 4/3. 1930, ausg. 24/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

[russ.] **Tichon Michailowitsch Alexejenko-Sserbin**, Metallurgie der seltenen Metalle u. ihre Verarbeitung zu Legierungen. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (360 S.) Rbl. 6.—

Em. Dewaey, L'agglomération des minerais de fer. Paris: Ch. Béranger 1933. (59 S.) Br.: 12 fr.

G. H. Gulliver, Metallic alloys; their structure and constitution. 5 th. ed. London: Griffin 1933. (467 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

C. Hubert Plant, The metallography of iron and steel. London: Pitman 1933. (221 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

IX. Organische Industrie.

Ph. Dunand, *Calciumsalze der Formaldehydsulfoxylsäure.* Vf. teilt techn. Verff. zur Darst. der Salze CH_2OSO_2Ca u. $(CH_2OSO_2)_2Ca_3H_2$, des Ca-Zn-Salzes der Formaldehydsulfoxylsäure u. des Ca-Formaldehydhydrosulfits mit. Anwendung als Red.- u. Entfärbungsmittel u. als Ätzmittel im Zeugdruck. Gehaltsbest. durch Best. des Red.-Vermögens gegen Indigo. (Ind. chimique **20**. 14—15. Jan. 1933.) Ostertag.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Söll**, Frankfurt a. M.-Schwanheim, und **Curt Runkel**, Sandersdorf, Kreis Bitterfeld), *Verfahren zum Chlorieren von Gasen*, dad. gek., daß die im D. R. P. 491 316 (s. u.) beschriebene Arbeitsweise, nach der zur Vermeidung des Kaltblasens des geheizten Chlorierungsapp. der Gasstrom von Zeit zu Zeit in seiner Richtung umgekehrt wird, bei Chlorierungen Verwendung findet, bei denen der HCl dauernd aus dem Kreisstrom abgeschieden wird, bei denen überhaupt nur Chloraddition eintritt oder bei denen nicht im Kreisstrom, sondern mit vielen hintereinandergeschalteten App. gearbeitet wird. — Die Arbeitsweise läßt sich auch auf Chlorierungen von Chlorprodd., wie Chlormethyl, Methylenchlorid u. Chlf., zu höheren Chlorierungsstufen übertragen. Die Beispiele behandeln die Chlorierung von Methan. (**D. R. P. 518 166** Kl. 12o vom 9/5. 1924, ausg. 14/1. 1933. **Zus. zu D. R. P. 491 316; C. 1933. I. 1013.**) R. Herbst.

Przemysłowo-Handlowe Zakłady Chemiczne Ludwik Spiess i Syn Sp. Akc., Warschau, *Tribromäthylalkohol.* Es wird in dem gleichen Gefäß zunächst durch Erhitzen von Al in Ggw. von Hg mit absol. A. Al-Alkoholat hergestellt, dann allmählich Bromal unter Erwärmen zugegeben; der überschüssige A. wird abdest., verd. H_2SO_4 zugesetzt u. der Tribromäthylalkohol mit W.-Dampf abgetrieben. (**Poln. P. 15 320** vom 16/6. 1930, ausg. 25/2. 1932.) Schönfeld.

Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, *Herstellung von Äthylenglykol.* Zur Ausübung des Verf. gemäß F. P. 729 952 (s. u.) können als Katalysatoren Sb, Pb, Bi, Ag, Ni, Sn, As oder deren Oxyde für sich oder in beliebiger Mischung untereinander verwendet werden. (**F. P. 41 255** vom 4/7. 1931, ausg. 2/12. 1932. **Zus. zu F. P. 729 952; C. 1932. II. 2107**). R. Herbst.

Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, *Herstellung von Äthylenglykol.* Äthylen wird mit Luft in Ggw. von W. bei Tempp. zwischen 250 u. 400° über Katalysatoren gemäß F. P. 729 952 (s. u.) u. F. P. 41 484 (s. nachst. Ref.) zunächst zu *Äthylenoxyd* oxydiert, worauf die Rk.-Gase zwecks Absorption des Äthylenoxyds mit W. gewaschen werden u. das Äthylenoxyd zu *Äthylenglykol* hydratisiert wird. Man kann auch Äthylen unter Druck in Ggw. von kolloidem Ag in W. absorbieren u. sodann nach dem Erhitzen auf 150—300° langsam Luft einleiten; nachdem alles Äthylen zu Äthylenoxyd oxydiert ist, wird das letztere zu Äthylenglykol hydratisiert. (**F. P. 41 474** vom 10/9. 1931, ausg. 10/1. 1933. **Zus. zu F. P. 729 952; C. 1932. II. 2107.**) He.

Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, *Herstellung von Äthylenglykol.* Das Verf. zur Oxydation von Äthylen zu *Äthylenglykol* gemäß F. P. 729 952 (s. u.) liefert höhere Ausbeuten, wenn dem Gemisch von Äthylen, Luft u. W.-Dampf H_2 in einer wenigstens 5% der Mischung betragenden Menge zugefügt wird. (**F. P. 41 484** vom 25/9. 1931, ausg. 10/1. 1933. **Zus. zu F. P. 729 952; C. 1932. II. 2107.**) R. H.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Nicolai**, Ludwigshafen a. Rh., **Curt Schönburg** und **Gerhard v. der Bruck**, Bitterfeld), *Herstellung neutraler Phosphorsäureester* primärer, aliphat. Alkohole durch Einw. von $POCl_3$ auf primäre, aliphat. Alkohole bei niedrigen Tempp., 1. dad. gek., daß man das $POCl_3$ mit einem Überschuß an Alkoholen mischt u. alsdann die Mischung, gegebenenfalls unter Anwendung von vermindertem Druck, auf so mäßige Tempp. erwärmt, daß der während der Rk. entstehende HCl nicht oder nur teilweise entweicht. — 2. dad. gek., daß man bei der Herst. von gemischten Phosphorsäureestern auf $POCl_3$ eine für die völlige Veresterung des $POCl_3$ unzureichende Menge eines primären Alkohols einwirken läßt u. dann das Rk.-Prod. mit anderen primären, aliphat. Alkoholen in gleicher Weise nachbehandelt. — Z. B. werden 600 Gewichtsteile auf +4° abgekühlten Butanols innerhalb 1 Stde. mit 153 Gewichtsteilen $POCl_3$ bei Tempp. unterhalb 15° vermischt. Nach dem Eintragen des gesamten $POCl_3$ wird unter vermindertem Druck 1 Stde. lang auf 40° erwärmt. Hierbei entweicht der entstehende HCl nur teilweise. Die Rk.-Mischung wird nun mit W. u. Alkali gewaschen, worauf im Vakuum dest. wird. Die Ausbeute an *Tributylphosphat* ist nahezu quantitativ. In ähnlicher Weise

wird aus Isoamylalkohol, Butanol u. $POCl_3$ *n-Butyldiisoamylphosphat* (Kp.$_{4,5}$ 145 bis 146°), aus Methanol u. $POCl_3$ *Trimethylphosphat* (Kp. 193°) erzeugt. (**D. R. P. 564 321** Kl. 12o vom 23/11. 1928, ausg. 17/11. 1932.) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Nicolai**, Ludwigshafen a. Rh., **Curt Schönburg** und **Gerhard von der Bruck**, Bitterfeld), *Herstellung von neutralen Phosphorsäureestern* in Weiterbildung des Verf. gemäß D. R. P. 564 321 (s. u.), dad. gek., daß man auf $POCl_3$ primäre, aliphat. bzw. cycloaliphat. Alkohole in einer für die völlige Veresterung unzureichenden Menge einwirken läßt u. hierauf das Rk.-Prod. mit cycloaliphat. bzw. aliphat.-aromat., primären Alkoholen oder Phenolen in der angegebenen Weise behandelt oder indem man das $POCl_3$ mit den genannten Alkoholen bzw. Phenolen in umgekehrter Reihenfolge behandelt. — Z. B. werden durch Zugabe von 153 Gewichtsteilen $POCl_3$ zu 94 Gewichtsteilen Phenol 211 Gew.-Teile *Monophenylphosphorsäuredichlorid* hergestellt. Diese werden zu 400 Gew.-Teilen Butylalkohol bei 0—5° unter Rühren gegeben. Alsdann wird innerhalb $^1/_2$ Stde. auf 40° erwärmt u. dabei eine weitere $^1/_2$ Stde. gehalten. Zur Entfernung des HCl u. geringer Mengen saurer Ester wird alsdann bei gewöhnlicher Temp. mit verd. Sodalsg. gewaschen. Durch Dest. wird in einer Ausbeute von über 90% *Monophenyldibutylphosphorsäureester* isoliert; wasserhelle Fl., Kp.$_{15}$ 183—185°. In analoger Weise werden aus Phenylphosphorsäuredichlorid u. Cyclohexanol *Phenyldicyclohexylphosphat* (dest. unter Zers.), aus Diphenylphosphorsäurechlorid u. Benzylalkohol *Diphenylbenzylphosphat* (nicht destillierbar), aus m-Kresylphosphorsäuredichlorid u. Phenylpropylalkohol *m-Kresyldiphenylpropylphosphat* (nicht destillierbar) gewonnen. (**D. R. P. 566 514** Kl. 12o vom 23/11. 1928, ausg. 17/12. 1932. **Zus. zu D. R. P. 564 321; vgl. vorst. Ref.**) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Grießbach** und **Ulrich Dreyer**, Wolfen, Kreis Bitterfeld), *Hydrolyse von Kieselsäureestern* mittels wss. Alkohole, dad. gek., daß man den Ester in einzelnen Anteilen des Gesamtansatzes nach u. nach mit dem Alkohol vereinigt u. zwischendurch sowie gegebenenfalls auch zuletzt das Gemisch erhitzt. — Z. B. wird zu 100 Vol.-Teilen Äthylsilicat unter Rühren langsam ein Gemisch von 50 Vol.-Teilen A. u. 20 Teilen W. gegeben, worauf am Rückflußkühler ca. 3 Stdn. zum Sieden erhitzt wird. Nach Zugabe weiterer 50 Teile Äthylsilicat wird erneut erhitzt bis zur prakt. vollständigen Hydrolyse. Das so erhaltene Prod. zeigt eine gute Lagerbeständigkeit u. kann als Steinkonservierungsmittel, zur Verfestigung von Putzflächen u. als Farbbindemittel Verwendung finden. Nach dem Verf. werden *hochpolymere Kieselsäureester* erzeugt; das Fortschreiten der Rk. wird durch Viscositätsbest. verfolgt. (**D. R. P. 568 545** Kl. 12o vom 25/12. 1930, ausg. 21/1. 1933.) R. Herbst.

Ludwig Meyer, Hannover, *Herstellung von Acetaldehyd* durch katalyt. Dehydrierung von A., dad. gek., daß als Träger der Rk.-Wärme W.-Dampf im mehrfachen Überschuß gegenüber dem A. verwendet wird. — Bei dem Verf. werden Zerss. durch Überhitzungserscheinungen vermieden. Nach dem angeführten Beispiel werden bei 350 bis 360° pro l Katalysatormasse u. Stde. ca. 17 g Aldehyd erzeugt. Die Arbeitsweise wird an Hand einer Zeichnung der Apparatur näher erläutert. (**D. R. P. 568 878** Kl. 12o vom 4/9. 1927, ausg. 28/1. 1933.) R. Herbst.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Hilger**, Köln-Mülheim), *Herstellung von Acetoäthylalkohol*, dad. gek., daß man 1,3-Butylenglykol unter vermindertem Druck in Dampfform mit dehydrierend wirkenden Katalysatoren behandelt. — Z. B. wird bei 200—220° u. einem verminderten Druck von 25 mm Hg 1,3-Butylenglykoldampf mit einer Geschwindigkeit von $^1/_4$ kg pro Stde. u. l Kontaktraum über eine Kontaktmasse geleitet, die durch Auftragen von gefälltem bas. Cu-Carbonat mit Wasserglas auf ein Trägermaterial, darauffolgendes Trocknen u. Red. mit H_2 bei ca. 180° erhalten worden ist. Aus dem Kondensat der Rk.-Prodd. wird *Acetoäthylalkohol* in guter Ausbeute erhalten; außer unverändertem, dem Rk.-Prozeß wieder zuzuführendem Ausgangsmaterial enthält er daneben nur geringe Mengen von Nebenprodd. (**D. R. P. 568 546** Kl. 12o vom 14/8. 1931, ausg. 21/1. 1933.) R. He.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Walter E. Vail**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure.* Mischungen von *CO* u. W.-Dampf werden in Ggw. von *Borylphosphat* als Katalysator in Ameisensäure umgewandelt. — Eine Mischung aus 69 Vol.-Teilen CO u. 25 Vol.-Teilen W.-Dampf wird bei 325° u. 700 at durch eine für exotherme Gasrkk. geeignete Kammer geleitet, die

Borylphosphat auf Holzkohle enthält. Das Kondensat ergibt über 50% der Theorie an Ameisensäure. (**A. P. 1 895 238** vom 31/12. 1931, ausg. 24/1. 1933.) DONAT.

Harold Andrew Patterson, V. St. A., *Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Essigsäure.* Die Bldg. von Essigsäure aus *CO* u. *Methanol* in Ggw. von W.-Dampf bei hoher Temp., etwa 300—400°, u. vorteilhaft bei Drucken von 100—300 at wird beeinflußt durch Katalysatoren, die im wesentlichen aus *W-Oxyd* bestehen, dessen Oxydationsstufe nicht unter W_2O_5 liegt. Als Zusätze dienen in Form von Nitraten z. B. *Be, Bi, Zn, Cu, Al, Ce, Th* allein oder in Mischung. Das W-Oxyd wird durch Fällung aus Ammoniumwolframathexahydrat (5%ig. Lsg.) mit 70%ig. HNO_3 erhalten. Eine Katalysatormischung besteht z. B. aus: 90 Moll. WO_3, 0,3 Mol. Al_2O_3, 10 Moll. Zn, 2,5 Moll. Bi_2O_3 (außer WO_3 in Form von Nitraten). — Eine gasförmige Mischung aus 5,7 Moll. CO, 4 Moll. W.-Dampf u. 1 Mol. Methanol wird bei 375° u. 200 at mit einer solchen Katalysatormischung zu im wesentlichen Essigsäure u. *Methylacetat* neben wenig *Ameisensäure* u. *Methylformiat* umgesetzt. (**F. P. 738 805** vom 18/6. 1932, ausg. 30/12. 1932. A. Prior. 20/6. 1931.) DONAT.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zur Herstellung von Fettsäureanhydriden.* Bei der therm. Spaltung von Fettsäuren werden deren Dämpfe zur Vermeidung lokaler Überhitzungen u. Zerss. durch geschmolzene oder fl. Heizmittel, wie *Pb, Tellur* oder andere Metalle oder Legierungen, die gegebenenfalls Spaltungskatalysatoren enthalten, geleitet. Das Verf. dient besonders zur Herst. von *Essigsäureanhydrid.* (**F. P. 737 610** vom 25/5. 1932, ausg. 14/12. 1932. E. Prior. 27/7. 1931.) DONAT.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zur Abtrennung von Wasserdampf aus Mischungen mit Dämpfen aliphatischer Fettsäureanhydride.* Aus Dampfgemischen, wie sie z. B. bei der therm. Zers. von Fettsäuren anfallen, wird das W. durch Rk. mit einem Stoff entfernt, der durch den O des W. oxydiert wird. In Betracht kommen *Methan* oder andere gas- oder dampfförmige *KW-stoffe* oder *CO*, die gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie Ni oder Co, bei erhöhten Tempp. mit W. reagieren. Die Abtrennung des W. kann mit der therm. Spaltung der Fettsäuren verbunden werden. Z. B. wird *Eg.* mit 1—2 Vol.-% Methan in Ggw. von Na-Metaphosphat auf 600—650° erhitzt u. über 700—750° h., feinverteiltes Ni geleitet. (**F. P. 737 611** vom 25/5. 1932, ausg. 14/12. 1932. E. Prior. 27/7. 1931.) DONAT.

Przemysł Chemiczny „Boruta" Sp. Akc., Mieczysław Królikowski und **Tadeusz Stołyhwo**, Polen, *Monobenzoyl-p-phenylendiamin und dessen Derivate.* p-Phenylendiaminverbb. mit einer freien NH_2-Gruppe, deren zweites NH_2 als Sulfoarylid gebunden ist, wurden benzoyliert u. hierauf der Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 unterworfen. — *2-Methoxy-4-amino-5-methyl-(p-toluolsulfo)-anilid* wird in der äquimolaren Menge verd. NaOH gel. u. nach Zusatz von Soda mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Rk.-Prod. wird mit k. konz. H_2SO_4 behandelt. Es resultiert *3-Methoxy-4-amino-6-methylbenzoylanilid.* (**Poln. P. 15 124** vom 31/1. 1931, ausg. 30/1. 1932.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von organischen Sulfonsäurehalogeniden* durch Erhitzen von Salzen organ. Sulfonsäuren mit Phenylhalogenoform, z. B. Phenylchloroform, gemäß den beiden Gleichungen:

$$C_6H_5CCl_3 + R\cdot SO_3Na = C_6H_5\cdot COCl + R\cdot SO_2Cl + NaCl$$
$$C_6H_5CCl_3 + 2\,R\cdot SO_3Na = 2\,R\cdot SO_2Cl + C_6H_5\cdot COONa + NaCl.$$

200 Teile *Phenylchloroform* u. 230 Teile *β-naphthalinsulfonsaures Na* werden im Ölbad von 200° 3 Stdn. erhitzt, worauf die Rk.-M. in überschüssiges Bzl. gegossen wird. Nach dem Abgießen von dem ausgeschiedenen NaCl wird das Bz. abdest. u. der Rückstand im Vakuum dest. Man erhält dabei 90% Benzoylchlorid u. 80% *β-Naphthalinsulfonsäurechlorid* (F. 66°). An Stelle von Phenylchloroform kann man auch *2,4-Dichlorphenylchloroform* benützen. — In einem anderen Beispiel wird *methansulfonsaures Na* mit Phenylchloroform umgesetzt. Es sind noch weitere Beispiele angegeben. (**F. P. 739 290** vom 30/6. 1932, ausg. 9/1. 1933. D. Prior. 28/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

Selden Comp., Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, Pennsylvania, V. St. A., *Reinigung nichtflüchtiger organischer Säuren.* Zur Trennung nichtflüchtiger organ. Säuren, deren Anhydride flüchtig sind, von flüchtigen Säuren oder Anhydriden werden entsprechende Mischungen, die mit W.-Dampf flüchtige Anteile enthalten, mit Dampf bei Tempp. behandelt, bei denen die nichtflüchtigen Säuren noch nicht in Anhydride übergehen. — Eine Mischung aus etwa 85% *Benzoe-* u. 15% *Phthalsäure* wird auf 150—175° erhitzt u. mit überhitztem Dampf etwa gleicher Temp. behandelt. Benzoesäure sublimiert ab u. kann durch fraktionierte Kondensation erhalten werden. Analog können Oxydationsprodd. von *Naphthalin* oder *Acenaphthen* behandelt

werden. Vgl. A. P. 1 686 913; C. 1929. I. 1743. (**A. P. 1 892 396** vom 7/9. 1928, ausg. 27/12. 1932.) Donat.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, übert. von: **Edward T. Howell** und **Ivan Gubelmann**, South Milwaukee, Wisconsin, *Verfahren zur Herstellung von Substitutionsprodukten der Aminobenzoyl-o-benzoesäure.* In p'-Aminobenzoyl-o-benzoesäure werden durch Behandlung mit Säurederivv. mit den Gruppen R—CO—, R—SO_2— oder R(CO—)$_2$, wobei R ein organ. Radikal bedeutet, leicht wieder abspaltbare Reste, wie Acetyl, Phthaloyl, Benzyliden, in die Aminogruppe eingeführt. — 25 Teile der Säure vom F. 200° werden mit 50 Teilen Eg. u. 12,5 Teilen Acetanhydrid kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen abgeschiedene Krystalle werden mit Eg. u. W. gewaschen: *p'-Acetylaminobenzoyl-o-benzoesäure*, F. 277°. Analog mit Phthalsäureanhydrid erhaltene *p'-Phthaloylaminobenzoyl-o-benzoesäure* hat den F. 294°. Durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 tritt Ringschluß zu *β-Aminoanthrachinon* ein. Phthalsäure kann wiedergewonnen werden. Mit *Benzaldehyd* entsteht entsprechend *p'-Benzylidenaminobenzoyl-o-benzoesäure* vom F. 215—219°, die mit H_2SO_4 ebenfalls β-Aminoanthrachinon unter Abspaltung von Benzaldehyd ergibt. (**A. P. 1 892 890** vom 2/7. 1928, ausg. 3/1. 1933.) Donat.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, **William Wyndham Tatum** und **Robert Fraser Thomson**, *Herstellung von Anthrachinonderivaten*, dad. gek., daß man Anthrachinon oder Halogenanthrachinone mit freien α-Stellungen unter Lichtbestrahlung halogeniert u. gegebenenfalls die eingeführten Halogenatome durch andere Reste, insbesondere Aminogruppen ersetzt. — Man behandelt eine Lsg. von 100 Teilen *Anthrachinon* u. 2 Teilen J in 1000 Teilen 23%ig. Oleum in einem Kessel mit Glasfenster im hellen Sonnenlicht oder im Licht einer Quarzlampe bei 40—80° mit Chlor, bis eine Probe einen Cl-Geh. von 41% aufweist. Das Reaktionsprod., anscheinend *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*, wird durch 2-std. Erhitzen mit Phthalimid, K_2CO_3 u. etwas Cu-Pulver auf 210—240° u. darauffolgende Abspaltung der Phthaloylreste mittels H_2SO_4 in *1,4,5,8-Tetraminoanthrachinon* übergeführt. (**E. P. 364 141** vom 2/9. 1930, ausg. 28/1. 1932.) Hoppe.

British Celanese Ltd., London, **Henry Charles Olpin**, **Ernest William Kirk** und **George Holland Ellis**, *Herstellung von Oxyanthrachinonen* durch Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf Anthrachinone in Ggw. von Hg, dad. gek., daß die Menge des Hg oder seiner Verbb. weniger als 1%, insbesondere 0,5—4‰, der Anthrachinonverb. beträgt. — Z. B. gibt man zwecks Herst. von *Chinizarin* zu einer bei höchstens 60° hergestellten Lsg. von 2 Teilen $NaNO_2$ u. 0,5 Teilen Borsäure in 20 Teilen H_2SO_4 0,002 Teile $HgCl_2$ gelöst in 0,1 Teil H_2SO_4 u. darauf 1 Teil *Anthrachinon* hinzu u. erhitzt 3 Stdn. auf 130°, 3 Stdn. auf 160—165° u. 4 Stdn. auf 170—175°. In ähnlicher Weise wird aus *1,8-Dioxyanthrachinon 1,4,5-Trioxyanthrachinon* erhalten. (**E. P. 346 355** vom 8/1. 1930, ausg. 7/5. 1931.) Hoppe.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Benzanthron.* Man löst *Anthrachinon* in 93—100%ig. H_2SO_4, verd. die Lsg. auf 80—83%, erhitzt auf 110—115° u. fügt gleichzeitig Eisenstaub oder Al- oder Cu-Pulver u. Glycerin innerhalb von 2—4 Stdn. hinzu. Dann wird ½—1 Stde. auf 118—120° erhitzt u. auf W. gegossen. Die Ausbeute an *Benzanthron* vom F. 169—170° u. einer Reinheit von 90—93% ist nahezu 100% der theoret. (**E. P. 364 042** vom 24/6. 1930, ausg. 28/1. 1932.) Hoppe.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

J. F. Stöcker, *Beziehungen zwischen Netzen, Egalisieren und Durchfärben.* Ein Netzmittel fördert das Durchfärben, wenn es die Einströmungsgeschwindigkeit der Farbflotte erhöht, es kann bei Rohware bei Anwendung substantiver Farbstoffe die Durchfärbung ermöglichen, bei Küpenfarbstoffen den Durchfärbungsgrad verbessern, nicht aber vollkommene Durchfärbung geben. Wenn auch durch Egalisierungsmittel erhöhtes Durchfärbungsvermögen erzielt werden kann, läßt sich doch der Farbstoff in die engen Kanäle des Gewebes nicht mit genügender Tiefenwrkg. hineintransportieren. Daß man mit Durchfärbemaschinen Kunstseidengewebe (Seidenleinen) durchfärben kann, wird bezweifelt, weil nasse Kunstseide eine so geringe Elastizität besitzt, daß sich das Gewebe in der für die Durchfärbung zur Verfügung stehenden Zeit nicht wieder öffnen kann. (Melliands Textilber. **14**. 75—78. Febr. 1933. Krefeld-Königshof.) Süvern.

Chas. E. Mullin, *Bäder mit konstanter Temperatur für die Färberei.* Notwendigkeit konstanter Tempp. bei wissenschaftlichen Färbeverss. Krit. Besprechung der möglichen Badheizungen. (Text. Colorist **55**. 11—12. 59. Jan. 1933.) Friedemann.

Lugius, *Indanthrenfärben auf Kunstseide.* Besonders behandelt ist, wie unegales Färben u. schlechte Spulbarkeit vermieden werden können. (Kunstseide **15**. 50—52. Febr. 1933.) Süvern.

Karl Risch, *Über die Beziehungen zwischen der Färbbarkeit der Viscosekunstseide und ihren anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften.* Zusammenstellung der die unegale Färbbarkeit der Kunstseide behandelnden Arbeiten. Es wurde untersucht, ob es möglich ist, durch Einw. auf fertige Viscoseseide die Färbbarkeit zu beeinflussen u. welche Veränderungen der chem. u. physikal. Eigg. gleichzeitig mit der Änderung der Affinität zu Farbstoffen eintreten, um daraus zu schließen, worin die Strukturunterschiede bestehen, die die verschiedene Anfärbbarkeit bedingen. Verss. über die Reißfestigkeit von Viscosekunstseide bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit wurden angestellt. Die Reißfestigkeit von Viscosekunstseide nimmt bei der prakt. in Betracht kommenden Luftfeuchtigkeit mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit linear ab, die Bruchdehnung ist bei verschiedener Luftfeuchtigkeit nicht stark verschieden. Weiter wurde der Einfluß des Dämpfens auf Viscosekunstseide untersucht. (Melliands Textilber. **13**. 589—91. **14**. 87—88. Febr. 1933.) Süvern.

Karl Lauer, *Über die Wirkungsweise von Zusätzen beim Färben von Acetatseide mit Suspensionsfarbstoffen.* Die Wrkg. aromat. sulfosaurer Salze beim Färben der Acetatseide mit Suspensionsfarbstoffen ist zweifach, 1. wirken sie verteilend auf die Farbstoffdispersionen, indem ihre trägen Anionen an der festen Phase, den Farbstoffteilchen, adsorbiert werden, eine Hülle um sie bilden u. so die Bldg. von Sekundärteilchen erschweren, die Stabilität der Pasten erhöhen; 2. werden die Zusätze von der Acetatseide aufgenommen, verzögern so den Zutritt der Farbstoffteilchen an die Faser u. damit die Anfärbung. Über die Art der Aufnahme durch die Faser ist Entscheidendes noch nicht zu sagen, die Molekulargröße spielt dabei eine Rolle. Eine dritte Wrkg. zeigt sich in der Verschiebung des Tones der Färbungen durch die Zusätze. (Kolloid-Z. **61**. 91—100. Okt. 1932. Prag.) Süvern.

—, *Die Chromechtfarben im Wolldruck.* Zur Erzielung sehr echter Drucke auf Wolle werden die *Eriochromfarbstoffe* der Firma J. R. Geigy A.-G. in Basel empfohlen. Druckrezepte, Aufzählung der rein weiß ätzbaren Marken u. der für Buntätzen geeigneten Farbstoffe. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **11**. 35—37. Jan. 1933.) Friedemann.

—, *Einige neue Beobachtungen auf dem Gebiete des Zeugdruckes.* Neolanfarbstoffe der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel lassen sich mit sehr befriedigendem Ergebnis auf Viscosegeweben drucken. Eine Vorbehandlung von Wollgewebe mit 20 ccm 10%ig. H_2SO_4 im l W. mit nachfolgendem Trocknen ersetzt für bestimmte Farbstoffgruppen, z. B. die Neolanfarbstoffe, eine Chlorierung. Gefärbte Flaumfedern oder andere empfindliche tier. Fasern lassen sich sehr leicht ätzen, wenn man der Druckfarbe mit Zn-Salzen der Aldehydsulfoxylsäuren organ. Säuren, wie Citronen-, Wein-, Milchsäure u. dgl., zusetzt. (Melliands Textilber. **14**. 82—83. Febr. 1933.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten. Rayonit A* u. *B* sind neue Appreturmittel der Firma J. Simon u. Dürkheim, Offenbach a. M. Es sind Wachskompositionen, die Paraffin in feinster Dispersion enthalten, sie geben neben gutem Griff einen angenehmen, nicht zu intensiven Glanz beim Kalandern, verkleben die Walzen nicht, geben einen glatten, geschlossenen Faden u. gilben nicht nach. — Zur Befeuchtung von Stapelfasergarnen empfiehlt die Maschinen- u. Apparate-Bauanstalt G. m. b. H. Rheydt, Rhld. die *Hygrolit-Marke M.D.K.* (*AF*), das damit behandelte Garn wird auch bei Kreppdrehung glatt, weich u. geschmeidig u. der Glanz leidet nicht. — Ein neuer Küpenfarbstoff der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft ist *Hydronolive GX Pulver*, es färbt Baumwolle in allen Stadien der Veredelung u. wird nach dem Hydrosulfit- oder Hydrosulfit-Na_2S-Verf. benutzt. Auch für das Färben auf App. ist es geeignet. Eine neue Musterkarte der Firma zeigt Drucke mit Indanthrenfarben für Vorhang- u. Dekorationsstoffe, zusammen mit dem Kunstseide-Verkaufsbureau G. m. b. H., Berlin, veröffentlichte die Firma Richtlinien für das Färben von Strümpfen aus Viscosekunstseide, die das Färben von Strümpfen aus Kunstseide u. Baumwolle behandeln. (Melliands Textilber. **14**. 96. Febr. 1933.) Sü.

I. Ubaldini und **G. Turco**, *Untersuchungen über die Herstellung von Azofarbstoffen aus Urteerphenolen.* (Vgl. C. **1930**. II. 660.) Aus dem Urteer der hellen Braunkohlen von Valdarno wurden nach der Ätznatronmethode die etwa 30% des Teeres betragenden leichten Phenole isoliert, die mit den Azoverbb. der folgenden Amine u. Aminosulfonsäuren gekuppelt wurden: p-Nitranilin, Benzidin, Sulfanilsäure, Naphthionsäure, FREUNDsche Säure, G-Säure, H-Säure, K-Säure. Die Kuppelung vollzieht sich leicht besonders mit den Diazoverbb. der Aminosulfonsäuren, u. man erhält Farbstoffe mit gelben, nußbraunen u. rosafarbigen Tönen. Die Trennung der Phenole mit verd. A. u. Methylalkohol ist nicht vollständig. (Ann. Chim. applicata **22**. 647—57. Sept. 1932. Mailand, Polytechnikum.) HELLRIEGEL.

P. A. Tscherenin, *Pigmente und Farbstoffe.* (Vgl. C. **1932**. II. 2877.) Klassifikation der organ. Farben u. Pigmente. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 5/6. 12—15.) SCHÖNFELD.

Fritz-Jürgen Peters, *Wasserlösliche Salze in Eisenoxydrot.* Ölfarben mit einwandfreien Pigmenten, sowie mit einem Eisenoxydrot, welches 5% wasserlösliche Bestandteile enthielt, wurden nebeneinander auf verschiedene Metalle aufgetragen, dann bis zur beginnenden Bläschenbldg. in W. gelagert, schließlich wurde der weiche Anstrichfilm durch Reiben mit dem Finger u. Bzn.-Bzl. entfernt. Das beanstandete Eisenoxydrot rief auf allen Metallflächen (Eisen mit Hammerschlagbelag, poliertem Eisen, Elektrometall) Zerstörung hervor. (Farbe u. Lack **1933**. 3—4. 4/1.) SCHEIFELE.

K. Winiker, *Über die günstigsten Mengenverhältnisse bei den Trockenstoffkombinationen Pb-Mn, Pb-Co und Pb-Mn-Co in Leinölfirnissen.* I. u. II. Die Auffindung der günstigsten Mengenverhältnisse bei Trocknerkombinationen hat den Zweck, die optimalen Trockenzeiten mit einem Minimum an Trockner zu erreichen. Verwendet wurden geschmolzene Metallresinate, die in der doppelten Menge Lackbenzin gel. u. dann in wechselnden Mengen einem Lackleinöl zugesetzt wurden. Die resultierenden Firnisse wurden auf Glasplatten aufgetragen u. auf Trockenzeit mit der Waage geprüft. Bei der Kombination Pb-Mn ergaben 0,4—0,5% Pb u. 0,053—0,066% Mn, d. h. ein Verhältnis von 7,5 Pb : 1 Mn die günstigste Trockenzeit. Bei der Kombination Pb-Co betrug das optimale Verhältnis 0,5% Pb + 0,1% Co u. bei der Kombination Pb-Mn-Co 0,2% Pb + 0,1% Mn + 0,025% Co. (Farben-Ztg. **38**. 504—05. 534—35. 11/2. 1933.) SCHEIFELE.

K. Gorbatow, *Konsistenz und Ölgehalt.* Es wurde die Beziehung zwischen Konsistenz u. Ölaufnahmevermögen nach GARDNER für eine Reihe von Mineralfarben untersucht. Für die Konsistenzbestst. diente ein vereinfachter, an den Fließmesser von GARDNER erinnernder App. Festgestellt wurde, daß zwischen Ölaufnahmevermögen u. Konsistenz eine Proportionalität besteht. Um prakt. gleichviscose Systeme zu erhalten, sind die Verdünnungen proportional dem Ölaufnahmevermögen zu wählen. Bei Herst. von „anstrichfertigen" Farben mit n. Leinölfirnis ist die trockene Farbe mit der dreifachen Menge des Ölaufnahmevermögens anzureiben. Bei einigen Farben wurden, vielleicht infolge chem. Rk. mit dem Öl, Abweichungen festgestellt. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 5/6. 20—26.) SCHÖNFELD.

P. W. Sserb-Sserbin, **N. G. Ssuchanowa** und **N. S. Sesin**, *Rostschutzwirkung der Farbenüberzüge gegen Korrosion im Meer- und Süßwasser.* (Vgl. C. **1932**. II. 2112. 2732.) Vergleichende Verss. über die Schutzwrkg. russ. u. ausländischer Rostschutzfarben. (Navy-Brand, Carbolit, Mennige u. einige russ. Präparate.) Die übliche Art des Doppelanstrichs von Schiffsböden mit Rostschutzfarben ist ungenügend, ebenso der Anstrich mit Rostschutz- u. anwuchsverhütenden Farben; die Haltbarkeit wird bei ihrem Ersatz durch Bleimennigegrundierung 1,5—2 mal erhöht. Die Haltbarkeit des Korrosionsschutzanstriches ist in Süßwasser 2—3 mal größer als in Meerwasser. Bewegung in Meerwasser vermindert die Schutzeigg. sehr erheblich. Die Schutzwrkg. ist bei manchen Farben 5—6 mal bei Bewegung kleiner als bei Ruhe. Anstriche auf Zinkblech sind haltbarer als auf Eisen. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 5/6. 16—19.) SCHÖNFELD.

H. Masseille, *Bemerkungen über die Oxydation metallischer Schiffskiele und die Mittel, um sie vor Rost zu schützen.* Fortsetzung zu C. **1933**. I. 1194. (Peintures-Pigments-Vernis **9**. 202—06. 215—17. Dez. 1932.) SCHEIFELE.

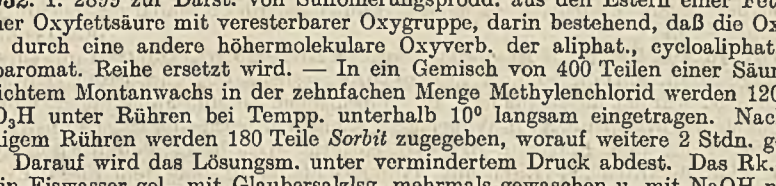
—, *Die Druckfarben und ihre Bestandteile. Die moderne Technik und die Druckverfahren.* (Monit. Papeterie belge **12**. 419—20. 643. 785. 1932.) FRIEDEMANN.

Rein, *Über Lichtechtheit und ihre Normierung.* II. Mitt. (Vgl. C. **1933**. I. 131.) Da Färbungen auf verschiedenen Faserarten hinsichtlich ihrer Lichtechtheit in ver-

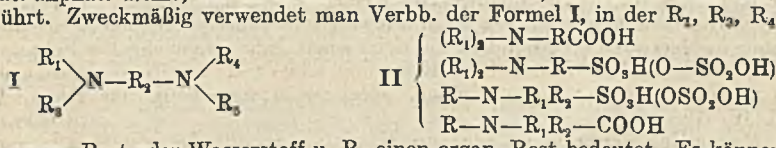
schiedenem Grade von den Belichtungsbedingungen, besonders von der Feuchtigkeit abhängig sind, wird versucht, einen von der Faserart unabhängigen Maßstab einzuführen, der lediglich ein Maß für die zur Einw. gelangende Lichtmenge darstellt. Belichtungen an 5 deutschen u. 15 außerdeutschen Stationen vom 65. nördlichen bis 38. südlichen Breitengrad zeigten das überlegene Verh. von Wollfärbungen gegenüber Baumwollfärbungen hinsichtlich Gleichmäßigkeit des Ausbleichens. (Melliands Textilber. **14.** 27—30. Jan. 1933.) SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Emulgierungs-, Dispergier- und Waschmitteln.* Abänderung des Verf. des E. P. 366340; C. **1932.** I. 2899 zur Darst. von Sulfonierungsprodd. aus den Estern einer Fettsäure u. einer Oxyfettsäure mit veresterbarer Oxygruppe, darin bestehend, daß die Oxyfettsäure durch eine andere höhermolekulare Oxyverb. der aliphat., cycloaliphat. oder hydroaromat. Reihe ersetzt wird. — In ein Gemisch von 400 Teilen einer Säure von gebleichtem Montanwachs in der zehnfachen Menge Methylenchlorid werden 120 Teile $Cl \cdot SO_3H$ unter Rühren bei Tempp. unterhalb 10° langsam eingetragen. Nach einstündigem Rühren werden 180 Teile *Sorbit* zugegeben, worauf weitere 2 Stdn. gerührt wird. Darauf wird das Lösungsm. unter vermindertem Druck abdest. Das Rk.-Prod. wird in Eiswasser gel., mit Glaubersalzlsg. mehrmals gewaschen u. mit NaOH neutralisiert. — In einem anderen Beispiel wird der *Ölsäureester des Oleinalkohols* unterhalb 0° mit Oleum (60%ig.) sulfoniert. Das Rk.-Prod. enthält etwa 60—80% echte Sulfonsäuren. — Weiterhin wird der *Ölsäurecyclohexylester* mit Monohydrat unterhalb 0° sulfoniert. (**E. P. 385 957** vom 2/4. 1931, ausg. 2/2. 1933. D. Prior. 2/4. 1930. **Zus. zu E. P. 366 340; C. 1932. I. 2899.**) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln* aus Urethanen, die am N Wasserstoffatome oder aliphat., cycloaliphat., aromat. oder heterocycl. Radikale besitzen oder solche alkohol. Radikale tragen, die eine oder mehrere Doppelbindungen oder Dreifachbindungen oder aromat. oder heterocycl. Ringe besitzen. — 40 Teile des *N-Phenylurethans* des *Octodecylalkohols* werden in die gleiche Menge konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. eingetragen. Darauf wird mehrere Stunden bei 70° erhitzt u. auf 50 Teile Eis gegossen. Nach dem Entfernen der überschüssigen H_2SO_4 wird die Sulfonsäure des Urethans in das Na-Salz I übergeführt. — 330 Teile *Chlorameisensäurecyclohexylester* werden bei 20—30° tropfenweise in ein Gemisch von 274 Teilen *Monoäthanolcyclohexylamin*, von 500 Teilen W. u. 234 Teilen NaOH (35%ig.) eingetragen. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird der Rückstand in die doppelte Gew.-Menge konz. H_2SO_4 eingetragen u. bis zur Wasserlöslichkeit gerührt. Das Na-Salz hat die Formel II. Es sind noch weitere Beispiele angegeben. (**F. P. 41 542** vom 11/3. 1932, ausg. 28/1. 1933. D. Prior. 26/3. 1931. **Zus. zu F. P. 728 415; C. 1932. II. 3476.**) M. F. MÜLLER.



I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erhöhung der Echtheitseigenschaften von Färbungen* auf pflanzlichen Fasern u. Fasern aus *regenerierter Cellulose*, die mit Farbstoffen hergestellt sind, welche eine Sulfonsäure- u./oder Carbonsäuregruppe enthalten, dad. gek., daß man die Farbstoffe auf der Faser durch Behandeln mit einem aliphat. Amin oder einer organ. Ammoniumverb. der aliphat. oder aromat.-aliphat. Reihe, die mehr als 7 C-Atome enthält, in schwer- oder unl. Salze überführt. Zweckmäßig verwendet man Verbb. der Formel I, in der R_1, R_3, R_4 u. R_5



einen organ. Rest oder Wasserstoff u. R_2 einen organ. Rest bedeutet. Es können auch solche Derivv. von substituierten oder unsubstituierten aliphat. oder araliphat. Basen mit mehr als 7 C-Atomen verwendet werden, die neben der bas. Gruppe eine oder mehrere saure Gruppen, wie Sulfo- oder Carbonsäuregruppen oder Schwefelsäureestergruppen enthalten, wobei die saure Gruppe an ein endständiges oder mittelständiges C-Atom gebunden sein kann. Diese Verbb. haben die allgemeine Formel II, in denen R einen gesätt. oder ungesätt., substituierten oder nicht substituierten höher molekularen

Alkylrest bedeutet, der auch durch ein Glied aus Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochen sein kann ($CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—O—CH_2 \cdot CH_3$ oder $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—NH—CH_2CH_3$). Es können folgende Basen verwendet werden: *Trimethylheptadecylammoniumsulfat, Diäthylaminoäthylenheptadecylamin, Oxyäthyldodecylamin,* das sulfonierte Einwirkungsprod. von alkohol. Ammoniak auf *Hexachlorhartparaffin* (vgl. E. P. 339962; C. **1931**. I. 1826), das Kondensationsprod. aus Monochloressigsäure u. *Octadecylamin* das Kondensationsprod. von *Polyäthylendiamin* mit dem Na-Salz von *Chloräthansulfonsäure,* ferner das Prod., das durch Einw. von *Polyäthylendiamin* auf *Trichlorparaffin* u. darauffolgende Kondensation mit dem Na-Salz der Chloräthansulfonsäure erhalten wird, ferner das Einwirkungsprod. von *β*-Chloräthansulfonsäure auf eine Mischung von isomeren *Aminobenzyltoluidinin* (vgl. D. R. P. 104230). (**E. P. 383 634** vom 4/5. 1931 u. 3/2. 1932, ausg. 15/12. 1932. **F. P. 734 202** vom 25/3. 1932, ausg. 18/10. 1932. D. Priorr. 28/3. 1931 u. 5/11. 1931.) Schmedes.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Balle** und **Richard Gutensohn**, Frankfurt a. M./Höchst), *Verfahren zum Färben von Baumwolle mit Küpenfarbstoffen,* gek. durch die Verwendung von Küpen, die neben den üblichen Bestandteilen noch *Oxalkylierungsprodd. von Eiweißkörpern* enthalten, die durch Einw. von *Alkylenoxyden,* wie *Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd* oder *Epichlorhydrin* auf *Eiweißkörper* aller Art, wie *Casein, Gelatine, Leim, Wolle, Horn* u. dgl. hergestellt werden können. Man erhält gute Durchfärbungen z. B. bei Perlgarnen. (**D. R. P. 562 889** Kl. 8m vom 31/1. 1931, ausg. 10/11. 1932.) Schmedes.

Säure Therapie Prof. Dr. v. Kapff G. m. b. H., München, *Verfahren zum Färben von Wolle mit schwer egalisierenden Farbstoffen, die unter Mitverwendung von Ammonsalzen organischer Säuren im Färbebade ausgefärbt werden,* dad. gek., daß an Stelle von Ammonsalzen organ. Säuren ameisensaures Na u. Schwefelsäure oder Bisulfat oder eine andere, Ameisensäure freimachende Säure im Färbebade mitverwendet wird. Man erhält tiefere Färbungen. (**D. R. P. 559 419** Kl. 8m vom 18/4. 1931, ausg. 20/9. 1932.) Schmedes.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von abgetönten Färbungen auf Mischungen aus Wolle verschiedener Affinität für Farbstoffe,* dad. gek., daß man die Wollen mit *metallhaltigen Azofarbstoffen* färbt. Es kann z. B. verwendet werden die *Chromverb.* des Farbstoffes aus *4-Nitro-2-diazo-1-phenol-6-sulfonsäure* u. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,* des Farbstoffes aus *1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* u. *1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* oder aus *1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* u. *1-Oxynaphthalin-8-sulfamid.* Man kann auch die *Cu-, Ni-, Co-* u. *Fe-Verbb. von Azofarbstoffen* verwenden. Wolle mit erhöhter Affinität kann man erhalten durch Chloren, durch Behandeln mit Chromverbb., mit Phosphaten, mit Ozon in Verb. mit salpetriger Säure oder mit Ammoniak. (**F. P. 726 490** vom 19/11. 1931, ausg. 30/5. 1932. Schwz. Prior. 17/11. 1931.) Schmedes.

Alois Dengler, Berlin, *Verfahren zum Aufbringen von licht- und waschechten Bildern auf Webstoffe* unter Benutzung von Gemischen aus Farbstoffen u. Harzen, dad. gek., daß man einer solchen Mischung solche Stoffe zusetzt, durch die eine Verseifung des Harns erfolgt, das dann durch Zusatz von sauren Lsgg. oder fällend wirkenden Stoffen wieder abgeschieden wird. Beispiel: 5 Teile direkt ziehendes Indigoblau werden mit 9 Teilen Dinatriumphosphat warm in 100 Teilen W. gel. u. 25 Teile Harzseife zugesetzt. Ferner werden 12 Teile überkohlensaures Kali u. 7 Teile Harzseife k. in W. gel. u. der ersten Lsg. zugesetzt. Die Farbstoffpaste wird mustergemäß auf einen Träger (Papier o. dgl.) aufgebracht. Beim Abbügeln wird das Muster licht- u. waschecht fixiert. Man legt zuunterst den Bildträger, darauf das zu dekorierende Gewebe u. bügelt von oben her. (Hierzu vgl. Schwz. P. 141112; C. **1931**. I. 533 u. D. R. P. 545678; C. **1932**. I. 2515.) (**Oe. P. 130 204** vom 12/8. 1929, ausg. 10/11. 1932. D. Prior. 2/11. 1928.) Schmedes.

Druckerei & Kartonnagen, vorm. Gebr. Obpacher A.-G., München, *Übertragung von Bildern, Zeichnungen u. dgl. auf Textilunterlagen.* Vor dem Aufbringen des Abziehbildes auf die Unterlage wird diese mit einer Lsg. von Celluloid oder Schellack behandelt, wodurch ein besseres Eindringen des mittels Hitze u. Druck übertragenen Farbbildes in die Unterlage erreicht wird. (**E. P. 380 306** vom 4/12. 1931, ausg. 6/10. 1932. D. Prior. 11/12. 1930.) Grote.

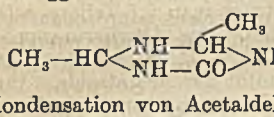
Druckerei & Kartonnagen vorm. Gebr. Obpacher A.-G., München, übert. von: **Wilhelm Terlinden**, München, *Übertragung von Bildern u. dgl. auf Stoffunterlagen.* Das Verf. des Hauptpatents wird auf solche Unterlagen angewendet, die nicht aus

porösen Textilien bestehen, z. B. auf Leder. (**E. P. 385 095** vom 4/12. 1931, ausg. 12/1. 1933. **Zus. zu E. P. 380 306; vgl. vorst. Ref.**) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Siefert**, Mannheim), *Ätzdruckpasten*, gek. durch einen Geh. an Gemischen von *oxymethansulfinsaurem Zn* u. solchen Salzen starker anorgan. Säuren, die in wss. Lsg. erst bei höheren Tempp. sauer reagieren, wie $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_4NO_3 oder hydroxylaminisodisulfonsaures K der Formel K—SO_3—HN—O—SO_3K. Die Präparate sind sehr haltbar. (**D. R. P. 563 764** Kl. 8n vom 26/9. 1930, ausg. 11/11. 1932.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hydrosulfithaltige Präparate.* Trockene, alkal. Alkaliverbb. werden mit wasserfreiem $Na_2S_2O_4$ in solchen Mengen innig vermischt, daß die Alkaliverb. wenigstens 2 Moll. NaOH je Mol. $Na_2S_2O_4$ entspricht. Beispiele: 175 Teile trockenes, fein gepulvertes $Na_2S_2O_4$ werden mit 120 Teilen trockenem, fein gepulvertem KOH innig vermischt, z. B. in einer Kugelmühle, wobei man unter Ausschluß feuchter Luft arbeitet. In gleicher Weise mischt man 180 Teile $Na_2S_2O_4$ mit 240 Teilen NaOH oder 100 Teile $Na_2S_2O_4$ mit 70 Teilen calc. Na_2CO_3 oder 300 Teile handelsübliches Natronwasserglas mit 180 Teilen $Na_2S_2O_4$ oder 700 Teile tertiäres Na-Phosphat mit 175 Teilen $Na_2S_2O_4$. Diese Mischprodd. entwickeln unter dem Einfluß von Feuchtigkeit weder bemerkenswerte Mengen von Säuren oder S oder gasförmigen Zers.-Prodd. Sie finden Verwendung bei der *Küpenfärberei.* (**E. P. 384 903** vom 13/5. 1932, ausg. 5/1. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Paguin** und **Werner Kirst**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen von o-Oxycarbonsäurearyliden cyclischer Verbindungen*, dad. gek., daß man bei der Herst. der Lsgg. wasserlösliche heterocycl. Verbb., die mindestens 3 Stickstoffatome enthalten, wie *Triazine*, *Hexamethylentetramin* u. ähnliche zusetzt. Es sind im einzelnen genannt das *1,3-Dimethyl-5-oxohexahydrotriazin* von nebenstehender Formel u. das *1,3-Dimethyl-5-thiohexahydrotriazin*, die durch Kondensation von Acetaldehydammoniak mit Harnstoff bzw. Thioharnstoff erhalten werden. (**D. R. P. 560 580** Kl. 8m vom 19/2. 1931, ausg. 5/10. 1932.) SCHMEDES.



I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Arylsulfonsäureestern der 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure.* Bei der Behandlung von 1 Mol. *2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure* mit 1 Mol. *Bensolsulfonsäurechlorid* (I) entsteht in Ggw. von Alkalicarbonat die *2-Oxy-8-(phenylsulfoxy)-naphthalin-6-sulfonsäure* (II). Daraus erhält man mit noch 1 Mol. I die *2,8-Di-(phenylsulfoxy)-naphthalin-6-sulfonsäure.* Aus dieser ist bei gemäßigter Verseifung die *2-(Phenylsulfoxy)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* darstellbar. — Bei der Einw. von I auf *2-Acetylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* entsteht die *2-Acetylamino-8-(phenylsulfoxy)-naphthalin-6-sulfonsäure*, daraus beim Verseifen die *2-Amino-8-(phenylsulfoxy)-naphthalin-6-sulfonsäure*, aus welcher beim Diazotieren u. Verkochen II erhalten wird. Verwendet man *p-Toluolsulfonsäurechlorid* an Stelle von I, so entstehen die entsprechenden *p-Toluolsulfonsäureester.* Die Verbb. dienen zur Herst. von *Azofarbstoffen.* Hierzu vgl. auch das Ref. über F. P. 670 617; **C. 1930. I. 2637.** (**E. P. 353 578** vom 16/5. 1930, ausg. 20/8. 1931.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Zitscher**, **Wilhelm Seidenfaden** und **Karl Jellinek**, Offenbach a. M.), *Verfahren zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser*, darin bestehend, daß man *Hydrazinsulfonsäuren* aus *4-Amino-* oder *4,4'-Diaminodiphenylaminen*, welche außer den Aminogruppen noch andere nicht l. machende Substituenten enthalten können, zusammen mit Hydroxylgruppen enthaltenden Azokomponenten, die in o-Stellung zur Hydroxylgruppe kuppeln, u. die außer der Hydroxylgruppe keine weiteren l. machenden Gruppen enthalten, in alkal. Medium auf die Faser aufbringt u. die so behandelte Ware einem Dämpfprozeß unterwirft. Die Hydrazinsulfonsäuren werden durch Red. der entsprechenden Diazoverbb. hergestellt. Folgende Kombinationen sind angeführt: *2,3-Oxynaphthoylaminobenzol + 4'-methoxydiphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na* (blau), *1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-naphthalin* oder *1-[2',3'-Oxynaphtoylamino]-2-methoxybenzol* + 4'-methoxydiphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na (dunkelblau bzw. marineblau), 2,3-Oxynaphthoylaminobenzol + *diphenylamin-4,4'-dihydrazinsulfonsaures Na* (blaustichig schwarz), *diphenylamino-4-hydrazinsulfonsaures Na + 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-3-nitrobenzol* (dunkelblau) oder *2-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-methylbenzol* oder *1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-2-methoxy-4-chlorbenzol* (rotstichig blau), *3-[4'-methylbenzol-*

sulfoyl]-diphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na + 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-2-methoxybenzol oder 2,3-Oxynaphthoylaminobenzol, oder *1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-naphthalin* (rotstichig blau) oder 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-3-nitrobenzol (blau) oder *1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-4-chlorbenzol* (grünstichig blau, *2-methoxydiphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na* + 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-4-chlorbenzol oder 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-2-methoxybenzol (rotstichig blau) oder 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-3-nitrobenzol (blau) oder 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-naphthalin (rotstichig blau), *2'-chlordiphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na* + 2,3-Oxynaphthalinaminobenzol (blau) oder 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-2-methoxybenzol (rotstichig blau) oder 1-[2',3'-Oxynaphthoylamino]-4-chlorbenzol (blauviolett), 4'-methoxydiphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na + *4,4'-Di-[acetoacetylamino]-3,3'-dimethyldiphenyl* (schwarz), diphenylamin-4-hydrazinsulfonsaures Na + *1-[Oxyanthracen-3'-carboylamino]-2-methylbenzol* (blaugrün) oder *2-Oxynaphthalin* (rotbraun) oder *4-Oxynaphthyl-1-phenylketon* (korinth) oder *2-Oxy-3-benzoylaminonaphthalin* (blauviolett) oder *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (braunrot), oder *4,4'-Di-[acetoacetylamino]-3,3'-dimethyldiphenyl* (altgold) oder *6-Brom-2,3-oxynaphthoylaminobenzol* (blau) oder *1-[2'-Oxycarbazol-3'-carboylamino]-4-chlorbenzol* (violettbraun). (**D. R. P. 563 061** Kl. 8m vom 14/1. 1931, ausg. 1/11. 1932.) Schmedes.

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Établissements Kuhlmann), Frankreich, *Herstellung von Alkylierungsprodukten des p,p-Diaminoanthrarufins*, dad. gek., daß man dasselbe oder seine Monoacylderivv. unter mäßigen Bedingungen mit alkylierenden Mitteln behandelt u. gegebenenfalls den Acylrest abspaltet, oder daß man höher alkylierte Prodd. einer teilweisen Entalkylierung mittels H_2SO_4 geeigneter Konz. unterwirft. — In ein Gemisch von 45 Teilen H_2SO_4 66° Bé u. 2,5 Teilen Methylalkohol trägt man 7,5 Teile *p,p-Diaminoanthrarufin* ein u. erhitzt ca. 12 Stdn. auf 156—160°. Das Alkylierungsprod. unterscheidet sich von dem Di-(methylamino) anthrarufin (D. R. P. 288 825; C. **1916**. I. 85) insbesondere durch Diazotierbarkeit u. erhöhte Affinität zur Acetatseide. Ähnliche Prodd. erhält man durch Erhitzen von 5 Teilen p,p-Diaminoanthrarufin in Nitrobenzol mit 4 Teilen Dimethylsulfat auf 160—165° oder durch Erhitzen von *Monobenzoyldiaminoanthrarufin* in Nitrobenzol mit Dimethyl- oder Diäthylsulfat bei Ggw. von Soda auf 140° u. nachfolgende Abspaltung des Benzoylrestes mittels konz. H_2SO_4 bei 120 bis 130°, sowie durch Erhitzen von *Di-(methylamino)-anthrarufin* mit H_2SO_4 (60° Bé) auf 200—210°. (**F. P. 700 004** vom 13/11. 1929, ausg. 23/2. 1931.) Hoppe.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **David Clarence Rhys Jones** und **Robert Fraser Thomson**, Grangemouth, Stirling, Schottland, *Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten der Benzanthronreihe.* Die durch Kondensation von o-Halogenbenzoesäuren oder ihren Salzen mit Benzanthronen erhältlichen alkalilöslichen Prodd. extrahiert man mit einem inerten, organ. Lösungsm., wie Eg., Bzl. usw., in dem Benzanthron ll. ist, trennt vom Ungelösten durch Filtrieren, verd. zur Wiedergewinnung des Lösungsm. mit einer Fl., in der Benzanthron unl. ist u. die mit dem Lösungsm. mischbar ist, trennt die gefällte Verb. u. gewinnt die benutzten Lösungsmm. wieder. — Eine Mischung des Na-Salzes der o-Chlorbenzoesäure mit Benzanthron u. KOH erhitzt man unter Rühren 2 Stdn. auf 180—200°. Nach dem Abkühlen zerkleinert man, extrahiert mit W., filtriert, säuert das Filtrat an u. filtriert vom Nd. ab. Diese alkalilöslichen Prodd. kocht man mit Eg., kühlt auf 40° u. filtriert von dem tiefvioletten unl. Rückstand, der Baumwolle aus der Küpe blau färbt. Das mit W. verd. Filtrat wird von dem grünen Nd. filtriert, gewaschen u. getrocknet, der grüne Körper besteht anscheinend zum größten Teil aus Benzanthronylbenzoesäure; durch Verdampfen des wss. Filtrates erhält man einen gelben Körper. Der grüne Körper wird in Eg. bromiert, das erhaltene Prod. besteht ganz oder teilweise aus Brombenzanthronylbenzoesäure; durch Behandlung mit H_2SO_4 in Ggw. von Borsäure erhält man einen Farbstoff, wahrscheinlich Dibenzpyrenchinon, der Baumwolle aus der Küpe gelb bis orange färbt. Behandelt man den grünen Nd. mit einem Kondensationsmittel, wie P_2O_5, in Nitrobenzol oder HSO u. Borsäure, so erhält man Dibenzpyrenchinon. (**E. P. 384 999** vom 16/6. 1931, ausg. 12/1. 1933.) Franz.

Glidden Co., Cleveland, übert. von: **William J. O'Brien**, Baltimore, *Herstellung von Pigmenten.* Se wird in BaS oder Na_2S gel. u. sodann mit $CdSO_4$ gefällt. Der Nd. wird 1 Stde. in W. gekocht, filtriert u. bei 500—650° calciniert. Die zuerst dunkelbraune Färbung des Rk.-Prod. hellt sich während der Calcinierung immer mehr auf. (**A. P. 1 894 931** vom 10/4. 1930, ausg. 17/1. 1933.) Drews.

Victor Szidon, Frankreich, *Herstellung von Zinkweiß.* Die durch Dest. gereinigten, Zn enthaltenden Rückstände werden nach feiner Verteilung mit einem gleichfalls fein verteilten Brennstoff, z. B. Koks, vermischt, sodann mit Hilfe von Bindemitteln in Form von Kugeln oder Briketten gebracht u. in einen Red.-Ofen chargiert. Das verflüchtigte Metall wird vorzugsweise bei niedriger Temp. oxydiert. (**F. P. 41 472** vom 4/9. 1931, ausg. 10/1. 1933. Zus. zu F. P. 724 221; C. 1932. II. 4417.) Drews.

Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares, übert. von: **Charles De Rohden**, Paris, *Herstellung einer wässerigen kolloidalen Dispersion von Titandioxyd* durch Vermahlen von 1 Teil TiO_2 mit etwa 1 Teil W. in Ggw. einer Spur NH_3. (Vgl. E. P. 302659; C. **1929**. I. 2357.) (**Can. P. 298 490** vom 4/2. 1929, ausg. 18/3. 1930.) M. F. Müller.

Stefan Loewengart, Fürth, Bayern, *Anstrichfarbe mit korrosionsempfindlichen Metallpigmenten*, gek. durch die Verwendung eines Pflanzenleims, der auf eine p_H = 7,2—9,0 eingestellt ist. Event. wird dem in an sich bekannter Weise hergestellten Pflanzenleim, gegebenenfalls nach Neutralisation, eine alkal. Pufferlsg. zugesetzt, die den Leim in dem Bereich p_H = 7,2—9,0 puffert. — 100 g Kartoffelstärke werden in 400 g 1%ig. Essigsäure unter langsamem Erwärmen bis zur Aufschließung digeriert. Zur Erzielung einer besseren Klebkraft werden 10 g Tafelleim in 40 g W. unter Erwärmen aufgekocht u. dem Pflanzenleim zugesetzt. Dann läßt man n. NaOH zufließen, bis Methylorange von Orange in Gelb umschlägt. Sodann setzt man von einer gesondert hergestellten Pufferlsg. ($^1/_5$-n. $NaHCO_3$ + $^1/_5$-n. H_3BO_3) 20 ccm zu. Der Leim wird mit Bronze zu sogenannter Venus-Tapetenbronze vermischt. (**D. R. P. 569 750** Kl. 22g vom 19/11. 1930, ausg. 8/2. 1933.) M. F. Müller.

Thomas Ernest Richards, Auckland, Neuseeland, *Herstellung von Druckformen.* Zu dem Ref. nach Aust. P. 5323/1931; C. **1932**. II. 1876 ist nachzutragen, daß zum Farbannahmefähigmachen der geätzten Stellen der Asphaltlsg. eine Mischung von Ölsäure u. Elbagreenöl zugesetzt u. dadurch das Eindringen der Asphaltlsg. in die Metallschicht bewirkt wird. (**A. P. 1 892 682** vom 20/10. 1927, ausg. 3/1. 1933. Neuseel. Prior. 22/11. 1926.) Grote.

E. G. Acheson Ltd., England, *Herstellung von Stereotypiematrizen.* Auf die aus einem Faserstoff bestehende Matrizenmasse wird eine dünne Schicht einer wss. Lsg. von kolloidalem Graphit, Na-Silicat, Glycerin u. Zucker mittels Bürsten, Aufstäuben oder durch Filzmaschinen aufgebracht. (**F. P. 738 120** vom 3/6. 1932, ausg. 21/12. 1932. A. Prior. 23/3. 1932.) Grote.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

G. Dantlo, *Kopalöl.* Die während des Ausschmelzens eines *Kongokopals* übergehenden Harzöle werden fraktioniert aufgefangen u. die einzelnen Fraktionen erneut dest. Eine Tabelle gibt die bei verschiedenen Tempp. übergehenden Destillatmengen an. Die Hauptfraktionen sd. zwischen 240—270°. (Peintures-Pigments-Vernis **10**. 6—7. Jan. 1933.) W. Wolff.

Gustav Otto Baerlocher, *Russisches Balsamterpentinöl.* Das untersuchte Terpentinöl hatte $D.^{15}$ 0,8680, $D.^{20}$ 0,8610, Siedebeginn 155,5°, bis 190° gehen 98% über, bis 162° 78%. Bromzahl 212,3. Es lag ein reines Balsamterpentinöl vor, das als ein vollwertiges Lösungsm. für die wachsverarbeitende Industrie angesprochen werden kann. (Seifensieder-Ztg. **59**. 837. 29/12. 1932.) Schönfeld.

N. Zonew und **N. Jawnel**, *Zur Verwendung von Furfurol.* Unters. der *Phenol-Furfurolkondensationsprodd. Phenol* reagiert langsamer mit Furfurol als die *Kresole*; am besten reagiert von den isomeren Kresolen das m-Isomere, von den Dioxyphenolen das *Resorcin.* Zwischen den mechan. Eigg. der Harze u. der Rk.-Geschwindigkeit mit der Phenolkomponente besteht eine bestimmte Beziehung. Die Kresolharze zeigen größere Härte nach Brinell als die Phenolharze, für *m-Kresol* erhält man höhere Werte als für *p-Kresol*, für *Resorcin* höhere als für *Hydrochinon.* Größte Härte zeigen die Resorcinharze. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932**. Nr. 9. 38—39.) Schönfeld.

M. B. Borodulin und **W. N. Nemtschinowa**, *Anstrich und Lackieren von phosphatierten Erzeugnissen.* Prüfung von Anstrichen für parkerisiertes Eisen. Die phosphatisierte Eisenoberfläche bildet eine vorzügliche Unterlage für Lacküberzüge. Mit Öllack überzogenes parkerisiertes Eisen ist beständiger gegen Korrosion als ohne Parkerisierung gestrichenes, u. entspricht in der Haltbarkeit mit Bleimennige grundiertem Eisen. Der Speziallack Nr. 7 der Parker Rost Proof Co. scheint nach der Analyse

aus 1 Teil Nigrosinstearin, 2 Teilen Bitumen u. 7,5 Teilen Lösungsm. zu bestehen. Ein Lack ähnlicher Eigg. konnte aus 5 Teilen Pech, 20 Teilen Terpentin, 15 Teilen Fettnigrosin (2 Teile Stearin + 1 Teil Nigrosin), 15 Teilen Bzl. u. 110 Teilen Bzn. hergestellt werden. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 5/6. 33—37.) SCHÖNFELD.

Otto Merz, *Anstrichmaterialien für den Flugzeugbau und deren Prüfung.* Abschluß des Berichts (vgl. C. **1932**. II. 2877) über Flugzeuglacke, umfassend die Acetyl- u. Nitrocelluloselacke u. ihre physikomechan. Prüfung. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 5/6. 31—33.) SCHÖNFELD.

E. Fonrobert, *Farbmessung von Ölen und Harzen.* Farbmessung mit dem Komparator nach HELLIGE-STOCK-FONROBERT (C. **1932**. II. 1841). (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **3**. 14—17. Jan. 1933.) SCHEIFELE.

E. Antoschin, *Zur Bestimmung der Wasserundurchlässigkeit der Lackfilme.* Der für die Best. der W.-Durchlässigkeit von Lackfilmen dienende App. wurde nach dem Prinzip von KOPP (vgl. C. **1930**. I. 135) konstruiert, beruhend auf der Tatsache, daß der trockene Lackfilm ein Nichtleiter der Elektrizität ist. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 5/6. 47—50.) SCHÖNFELD.

Resinous Products & Chemical Co., Philadelphia, übert. von: **Herman A. Bruson**, Germantown, *Polymerisieren ungesättigter Substanzen.* Als Polymerisationsbeschleuniger verwendet man Aryldiazoniumfluoborate wie *Phenyldiazoniumfluoborat* $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot BF_4$, *Phenyltetrazoniumdifluoborat* $C_6H_4(N_2 \cdot BF_4)_2$ oder die entsprechenden Derivv. des Toluols, Naphthalins, Diphenyls, Brombenzols, Phenols u. a. Diese Beschleuniger lassen sich leicht verflüchtigen, so daß man auch unter Umständen poröse Massen mit ihnen herstellen kann. Mit *Inden, Styrol, Cumaron, Phenylbutadien* u. *Isopren* erhält man amorphe weiße Pulver. *Cyclopentadien* gibt p-Cyclopentadien, *Terpentin* u. eine ungesätt. gecrackte Gasolinfraktion (Kp. 90—200°) geben Öle u. kolophoniumartiges Harz für Überzüge. *Kautschuk* gibt guttapercha- oder lederartige Massen, die sich als Isolier- oder Überzugsmaterial eignen, oder eine hartkautschukartige M.; läßt man die Rk. in Preßformen vor sich gehen u. erniedrigt plötzlich den Druck, so entstehen poröse, als therm. Isoliermaterial geeignete Massen. *Leinöl, chines. Holzöl, Butadien-KW-stoffe, Dihydrobenzol* können ebenfalls polymerisiert werden. (**A. P. 1 892 101** vom 24/4. 1931, ausg. 27/12. 1932.) PANKOW.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A.-G., Troisdorf, Bez. Köln, *Verfahren zum Polieren von Kunstharzplatten,* z. B. aus *Phenolformaldehyd-* oder *Harnstoffkondensationsprodd.* u. dgl., dad. gek., daß die in bekannter Weise z. B. mit einer Aufschlemmung von Bimssand in Fll. oder durch Behandlung mit ähnlichen Schleifmitteln fein vorgeschliffenen Platten zwischen Polierblechen unter Anwendung von Hitze gepreßt werden. — Die so erzielte Politur übertrifft die durch Schwabbeln gewonnene bei weitem. (**D. R. P. 569 063** Kl. 39a vom 26/8. 1930, ausg. 27/1. 1933.) SARRE.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Theodore F. Bradley**, Westfield, N. J., *Herstellung eines Überzugslackes* auf der Basis eines Harzes vom mehrbas. Säure- mehrwert. Alkoholtyp. — 75 Teile Glycerin, 148 Teile Phthalsäureanhydrid, 85 Teile Leinölfettsäuren u. 85 Teile Tungöl werden $^1/_2$—1 Stde. bei 230—250° erhitzt, bis die M. nur wenig zäh ist. Das Erhitzen wird in einer nicht oxydierenden Atmosphäre unter Zuleiten von CO_2 oder N_2 durchgeführt. Darauf wird die M. auf etwa 150° abgekühlt u. mit Steinkohlenteernaphtha (Kp. 160—200°) zu einer 40%ig. Lsg. verdünnt. Außerdem wird noch ein fl. Trockenmittel, z. B. ein Linoleat oder Resinat, zugesetzt. Nach dem Aufbringen der Lsg. wird der Überzug etwa 1 Stde. auf 100° erhitzt. Dabei bildet sich ein dauerhafter u. harter Film, der in den gewöhnlichen Lösungsmm. unl. ist. (**A. P. 1 893 611** vom 20/2. 1931, ausg. 10/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Jordan**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Lack-, Überzugs- und Füllmitteln* aus Celluloseestern von niedermolekularen Fettsäuren, z. B. aus *Cellulosetriacetat* oder *-butyrat* oder aus acetonlöslichem *Celluloseacetat,* u. harzartigen Kondensationsprodd. aus aliphat. zweibas. Säuren u. mehrwertigen Alkoholen oder deren Oxyalkyläthern. Die Harze werden z. B. hergestellt aus Bernstein-, Malein-, Adipin-, Oxal- oder Diglykolsäure einerseits u. aus Glykolen, Sorbit oder Pentaerythrit andererseits. Event. werden auch noch l. oder unl. Farbstoffe, ferner Füllstoffe, wie Lithopon, Schiefermehl, Graphit oder Kieselgur, u. Lösungsmm. zugesetzt. Außerdem können auch event. noch andere künstliche oder natürliche Harze, wie Kolophonium, Pollopas oder Glyptale, beigegeben werden. Geeignete Lösungsmm. sind z. B. niedermolekulare Glykolmono-

alkyläther u. deren Fettsäureester, wie Formiate oder Acetate, ferner cycl. Ketone, z. B. Cyclohexanon oder Diacetonalkohol, niedermolekulare Alkohole u. Ketone u. a. — Z. B. wird acetonlösliches *Celluloseacetat* in Glykolmonomethylätheracetat u. Methylacetat gel. Dazu wird ein Harz, aus Bernsteinsäure u. Glycerin erhalten, u. daneben eine geringere Menge Phthalsäure-Glycerinharz u. außerdem neutraler Phthalsäureester des Glykolmonoäthyläthers als Weichmachungsmittel gegeben. (Vgl. F. P. 669278; C. **1930**. II. 479.) (**E. P. 322 540** vom 2/6. 1928, Auszug veröff. 29/1. 1930. **Can. P. 297 081** vom 8/2. 1929, ausg. 28/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Jordan**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Lack-, Überzugs- und Füllmitteln* aus Celluloseestern von niedermolekularen Fettsäuren, z. B. aus *Cellulosetriacetat* oder *-butyrat* oder aus acetonlöslichem Celluloseacetat, u. harzartigen Kondensationsprodd. aus aromat. zweibas. Säuren u. mehrwertigen Alkoholen mit 4—6 OH-Gruppen oder deren Oxyalkyläthern (vgl. vorst. Ref.). Die Harze können erhalten werden aus Phthalsäure oder halogenierten Phthalsäuren einerseits u. Sorbit oder Pentaerythrit andererseits. — Z. B. wird acetonlösliches *Celluloseacetat* mit Glykolmonomethyläther u. dem Essigsäureester dieses Äthers, sowie mit Essigsäuremethylester u. A. gemischt. Außerdem wird ein Harzprod. aus Phthalsäure u. Sorbit oder Pentaerythrit, ferner Phthalsäuredimethylester oder der Phthalsäureester des Glykolmonomethyläthers u. Eisenoxyd zugesetzt. Event. wird auch noch eine geringe Menge eines Harnstoff-Formaldehydkondensationsprod. zugegeben. (Vgl. F. P. 669278; C. **1930**. II. 479 u. F. Zus.-Pat. 36549; C. **1932**. I. 2902.) (**E. P. 322 541** vom 2/6. 1928, Auszug veröff. 29/1. 1930. **Can. P. 297 082** vom 8/2. 1929, ausg. 28/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Jordan**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Lack-, Überzugs- und Füllmitteln* (vgl. vorst. Reff.) aus Celluloseestern niedermolekularer aliphat. Fettsäuren, insbesondere *Celluloseacetat*, unter Zusatz von harzartigen Kondensationsprodd. aus aromat. Dicarbonsäuren u. Glykolen oder deren Oxyalkyläthern. — Beispielsweise wird acetonlösliches Celluloseacetat mit Äthylenglykolmonomethyläther, Methylacetat, Aceton u. A. gemischt, worauf ein Harz aus Phthalsäure u. Glykol oder Äthylenglykolmonoäthyläther zugesetzt wird. Event. wird auch Phthalsäuredimethylester zugegeben. (Vgl. Holl. P. 26614; C. **1932**. II. 3484.) (**E. P. 322 542** vom 2/6. 1928, Auszug veröff. 29/1. 1930. **Can. P. 297 083** vom 8/2. 1929, ausg. 28/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Jordan**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Lack-, Überzugs- und Füllmitteln* aus Celluloseestern niedermolekularer aliphat. Fettsäuren, insbesondere aus *Celluloseacetat* (vgl. hierzu E. P. 322541; vorvorst. Ref.) unter Zusatz von harzartigen Kondensationsprodd. aus aromat. zweibas. Säuren u. Oxyalkyläthern von dreiwertigen Alkoholen. — Beispielsweise wird acetonlösliches Celluloseacetat mit Glykolmonomethyläther, Aceton, Methylacetat u. A. gemischt, worauf ein Harz aus Phthalsäure u. Glycerindioxäthyläther zugesetzt wird. Als weitere Zusätze sind genannt Phthalsäuredimethylester, Lithopon u. event. Harnstoff-Formaldehydharz. (**E. P. 322 543** vom 2/6. 1928, Auszug veröff. 29/1. 1930. **Can. P. 297 084** vom 8/2. 1929, ausg. 28/1. 1930.) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Soc. Italiana Pirelli, Mailand, *Verfahren zur Herstellung von Weich- oder Hartkautschukmischungen unter Verwendung eines Weichmachungsmittels*, dad. gek., daß man als Weichmacher ein therm. Abbauprod. verwendet, das durch Schmelzen von Rohkautschuk oder Vulkanisat entsteht. (**D. R. P. 568 709** Kl. 39b vom 8/12. 1931, ausg. 25/1. 1933. It. Prior. 17/10. 1931.) PANKOW.

Meyer Wilderman und **Percy Wilderman**, Monte Carlo, *Herstellung poröser Weich- bis Hartkautschukgegenstände* durch Einschütten halbvulkanisierter Kautschukteilchen in dünne, entsprechend der Verwendung als Diaphragmen u. dgl. gerippter Metallfolienformen (vgl. E. P. 328274; C. **1930**. II. 2553) u. Einbringen dieser Doppelfolienformen in Behälter, in denen sie entsprechend der zu erzielenden Porosität mehr oder weniger stark komprimiert werden. Man kann eine größere Anzahl von ihnen gleichzeitig in einem Behälter komprimieren. Um bei der Vulkanisation eine zu starke Eigenerhitzung des Vulkanisats (bis über 200°; H_2S-Entw. u. Zers.), zu vermeiden, heizt man zunächst bis zu einer geeigneten Temp. mit Dampf, worauf die Vulkanisation nach Abstellung des Dampfes durch Wärmeentw. bei der richtigen Temp. erfolgt.

Als Metallfolien haben sich verzinnte Eisenfolien, bei welchen das Sn oberflächlich entfernt wurde, bewährt. (**E. P. 383 581** vom 22/6. 1932, ausg. 8/12. 1932.) PANKOW.

Martinus Joannes Stam, 's-Gravenhage, *Herstellung von Kautschuküberzügen.* Aus Kautschukmilch hergestelltes Kautschukpulver wird mit Füll-, Farbvulkanisiermitteln u. Ultrabeschleunigern gemischt, mit einem flüchtigen Nichtlöser wie W. zu einer Paste angerührt, wobei evtl. auch geringe Mengen eines Kautschuklösungsm. zugesetzt werden können. Diese Paste kann auf Unterlagen oder Straßen unter Druck aufgespritzt oder aufgestrichen u. gewalzt werden. (**Holl. P. 27 727** vom 16/1. 1931, ausg. 15/10. 1932.) PANKOW.

Surgical Dressings, Inc., übert. von: **Samuel Rosenblatt**, Massachusetts, *Herstellung von Binden oder Verbänden aus Kautschuk.* Der Kautschuk wird durch Erhitzen (auf ca. 100°) etwas depolymerisiert. Er zeigt dann eine genügende elast. Dehnbarkeit, genügende Luftdurchlässigkeit, Sterilität, ausreichende Klebrigkeit, um beim Zusammenpressen aneinander zu haften, ohne jedoch an der Haut oder den Haaren zu haften. Die Eigg. des Kautschuks können durch nachträgliche Behandlung mit Glycerin oder Eukalyptol verbessert werden. Er kann auf Gewebe aufgebracht werden. (**A. P. 1 885 008** vom 19/2. 1932, ausg. 25/10. 1932.) PANKOW.

Franz Clouth Rheinische Gummiwarenfabrik A.-G., Köln-Nippes, *Herstellung von Diaphragmen, Filterkörpern und -tüchern aus Kautschuk*, 1. dad. gek., daß Kautschukfäden, -schnüre oder -streifen unter Beilage nicht elast. Fäden zu Geweben oder Geflechten verarbeitet werden, die gegebenenfalls, z. B. durch Säure, wieder entfernt werden. — 2. gek. durch die Verwendung von Stützleisten, -stegen oder -rahmen, die in bekannter Weise mit Kautschuk umkleidet sind. (**D. R. P. 569 145** Kl. 12d vom 10/2. 1928, ausg. 30/1. 1933.) DREWS.

Manufacture de Joints Amiante et Caoutchouc, Frankreich, *Teppichartiger Belagstoff aus Kautschuk.* Auf einem starken Kautschukstreifen als Grundlage befestigt man einen Streifen nicht zu harten Kautschuks von geringerer Stärke, legt auf die Oberfläche des letzteren aus sehr hartem Kautschuk hergestellte farbige Ornamente, darüber ein Textil- oder Drahtgewebe, u. übt auf das Ganze mittels einer Presse oder zwischen Walzen einen starken Druck aus, wodurch die Ornamente wie auch das Gewebe in die weiche Kautschukschicht eingedrückt werden. Nach Entfernen des Gewebes ergibt sich ein Belagstoff, der ein rauhes, teppichartiges Aussehen hat. (**F. P. 737 964** vom 29/9. 1931, ausg. 19/12. 1932.) BEIERSDORF.

Willy Stoll, Deutschland, *Automatischer Schutz von Luftschläuchen von Autoreifen gegen Beschädigungen.* Man verwendet als Luftschläuche oder als Zwischenlage zwischen Reifen u. Luftschlauch oder als Einlage im Luftschlauch eine nicht durchgehend vulkanisierte *Kautschuk*platte bzw. -schlauch aus einer Mischung von Kautschuk u. Harzöl, sowie event. ZnO. Man bestreicht die beiden Außenseiten dieser Platte mit einer Mischung von S u. Beschleuniger u. event. ZnO. Beim Vulkanisieren dringen die Vulkanisationsmittel nur in die äußeren Teile der Platte. Man kann diese Kautschukplatten auch für Gas- u. Fl.-Behälter verwenden. (**F. P. 733 764** vom 16/3. 1932, ausg. 11/10. 1932. D. Prior. 2/12. 1931.) PANKOW.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

H. Claassen, *Fortschritte in der Rübenzuckerindustrie.* (Z. Ver. dtsch. Ing. **77**. 137—42. 11/2. 1933. Köln.) R. K. MÜLLER.

Hermann Claassen, Köln, *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Nachbehandlung ausgelaugter Diffusionsschnitzel und zur Entpülpung der Diffusionsflüssigkeiten* behufs deren Rücknahme in die Diffusion, dad. gek., daß die aus den Diffusionsgefäßen entleerte Schnitzelmasse durch eine geschlossene Siebvorr. von der Ablauffl. getrennt, durch ein Nachbehandlungsgefäß hindurch den Schnitzelpressen zugeführt wird u. die Preßfl. in das Nachbehandlungsgefäß gepumpt wird, in dem sie durch die oberen Schnitzelschichten entpülpt nach unten fließt u. von dort durch ein Sieb nach dem Steigrohr, sowie aus diesem nach dem Sammelkasten gelangt, aus dem sie zusammen mit der Ablauffl. in das letzte Gefäß der Diffusionsbatterie zurückgenommen wird. Der Anspruch 2 betrifft die Vorr. (**D. R. P. 569 482** Kl. 89c vom 1/11. 1931, ausg. 3/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

Charles Mc Neil, Glasgow, *Filtrieren von Zuckerlösungen.* Das in konstruktiven Einzelheiten näher beschriebene Filter ist mit Hilfe von Zapfen in einem die zu fil-

trierende Fl. enthaltenden Tank drehbar angeordnet. Hohle Filtereinheiten erstrecken sich transversal oder longitudinal zur Rotationsachse des App. Das Filtrat wird durch die Hohlzapfen entfernt. (**E. P. 384 749** vom 26/10. 1931, ausg. 5/1. 1933.) DREWS.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Stärkelösungen*, gek. durch die zusätzliche Verwendung von H_2SO_4-Estern höhermolekularer Fettalkohole mit mindestens acht C-Atomen oder deren Salzen in der Wärme. — Eine 10%ig. Suspension von Reisstärke in W. wird mit 2% octadecylschwefelsaurem Na auf 60—80° erwärmt. Man erhält eine in der Kälte leimartige Lsg., ohne daß Verzuckerung eintritt. (**D. R. P. 569 223** Kl. 89k vom 14/6. 1929, ausg. 31/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

Russia Cement Co., übert. von: **Nathan Carleton Phillips**, Gloucester, Massach., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Dextrin aus Stärke.* Das Stärkepulver wird in üblicher Weise mit Säure oder ähnlich wirkenden Stoffen getränkt u. auf einem endlosen Band in feiner Form als dünne Schicht verteilt durch eine Heizkammer geleitet, worin bei geregelter Wärme das Prod. in Dextrin übergeführt wird. Mehrere Zeichnungen erläutern die Wirkungsweise der Vorr. (**A. PP. 1 894 570** u. **1 894 571** vom 9/12. 1929, ausg. 17/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Rolf Steenhoff und **Chr. Möller**, *Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Temperatur und Druck bei der Lösung der Kohlensäure in Wasser.* Vff. stellen ein Diagramm auf, das die Zusammenhänge der Löslichkeit von CO_2 in W. mit Druck u. Temp. in bequemer Weise abzulesen gestattet. (Svenska Bryggareförén. Månadsbl. svensk Bryggmästare-Tidn. **47.** 68—72. 1932.) WILLSTAEDT.

P. Petit, *Die Filtration der Biere.* Vergleichende Resultate von Bierfiltrationen durch frische u. gebrauchte Filtermasse, sowie frische Filtermasse unter Asbestzusatz, hinsichtlich Haltbarkeit u. biolog. Beschaffenheit. (Brasserie et Malterie **22.** 337—41. 5/2. 1933.) SILBEREISEN.

H. Hoffmann, *Die Würzefilter.* Beschreibung der Konstruktion, Wirkungsweise, sowie Handhabung u. Reinigung des „Meura"-Würze- u. Bierfilters. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand. **34.** 38—47. Febr. 1933.) SILBEREISEN.

Willy Verbrugghen, *Eiweißtrübungen des Bieres.* Die wichtigsten Gesichtspunkte beim Mälzen, Maischen, Kochen u. Abkühlen der Würze, sowie bei der Gärung zwecks Herst. eiweißbeständiger Biere werden besprochen. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand **34.** 29—37. Febr. 1933.) SILBEREISEN.

—, *Die Technik der Sterilisierung und sterilen Abfüllung von Bier nach dem Seitzschen Kaltsterilisationsverfahren.* Kurzer Überblick über die Sterilisation mit dem Bierschichtenfilter „Seitz-B.-F." (Brauer- u. Hopfen-Ztg. Gambrinus **60.** 31—33. Jan. 1933.) SILBEREISEN.

Wanda Włostowska, *Über die Anwendung der Methode von Kolthoff-Kruisheer zur Saccharosebestimmung in Bier.* Durch Vorverss. wird festgestellt, welche Menge bas. Pb-Acetat u. 10%ig. $NaHCO_3$-Lsg. zur Entfärbung u. Klärung des vom CO_2 befreiten, nicht neutralisierten Bieres erforderlich ist. Hierauf werden 25 ccm (dunkles) bzw. 50 ccm (helles) Bier im 100-ccm-Meßkolben mit der erforderlichen Menge bas. Pb-Acetat u. $NaHCO_3$ versetzt, zu 100 aufgefüllt, in einen Zylinder umgegossen, am nächsten Tage wird die Fl. abgehebert, etwas Aktivkohle zugesetzt, 20—30 Min. stehen gelassen u. filtriert. Vom farblosen klaren (event. mit etwas Kieselgur nachfiltrierten) Filtrat werden 50 ccm invertiert, gegen Methylorange neutralisiert, zu 100 aufgefüllt (vgl. KRUISHEER, C. **1930.** I. 914). 25 ccm werden mit 20—25 ccm W., 5 ccm 4-n. NaOH u. 16 ccm n. Jodlsg. versetzt, angesäuert u. nach Entfernung des überschüssigen J_2 u. Neutralisieren zu 100 aufgefüllt. In 20 ccm Fl. wird der Fructosegeh. nach BERTRAND bestimmt. Der Fructosegeh. wird auf Saccharose umgerechnet. (Przemysl Chem. **17.** 18—22. 1933. Warschau, Spiritusmonopol.) SCHÖNFELD.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., übert. von: **Adolf Gorhan**, Liesing bei Wien, *Herstellung von wasserfreiem Äthylalkohol* unter Verwendung einer konz. Lsg. eines schmelzbaren Salzes, z. B. K-Acetat, als Entwässerungsmittel. Dabei wird in einer Kolonne im Gegenstrom gearbeitet. Die wasserhaltige verbrauchte Salzlsg. wird automat. u. ununterbrochen regeneriert. An Hand einer Zeichnung ist das Verf. u. die Vorr. näher beschrieben. (Vgl. F. P. 700 928;

C. **1931**. II. 121.) (**A. P. 1891593** vom 3/11. 1931, ausg. 20/12. 1932. D. Prior. 19/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Daisaku Hayashi und **Yishitaro Nishikawa**, Japan, *Verfahren zur Herstellung von angenehm schmeckendem Alkohol* durch Zusatz eines aus dem *Süßholz* gewonnenen Extraktes zu Most oder Würze, die dann der Gärung unterworfen werden. Auch das Destillat der alkoholhaltigen Fll. besitzt einen spezif. Geschmack. Der *Süßholzextrakt* selbst wird durch Auslaugen des Holzes mit Alkohol oder mit einem Säure-Alkoholgemisch gewonnen. (**F. P. 739307** vom 30/6. 1932, ausg. 9/1. 1933.) SCHINDLER.

Jean-Baptiste-Joseph Vidal und **Paul-André-Eugène Vidal**, Frankreich, *Verfahren zur Behandlung von Äpfeln, Birnen und anderen zuckerhaltigen Früchten zur Alkoholgewinnung* durch unmittelbare Vergärung des Fruchtbreies u. darauffolgende Filtration des alkoh. Getränkes. (**F. P. 41183** vom 22/12. 1932, ausg. 1/12. 1932. **Zus. zu F. P. 701533; C. 1931. II. 1212.**) SCHINDLER.

André Cornillac, Marc Coupeau und **Maurice Delaville**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Entalkoholisieren von Wein, Bier und anderen alkoholischen Produkten*, dad. gek., daß als Ersatz des W.-Dampfes als Destillationsmittel trockene Luft verwendet wird. (**F. P. 41431** vom 18/2. 1932, ausg. 10/1. 1933. **Zus. zu F. P. 741199; C. 1932. I. 1169.**) SCHINDLER.

Rudolf Horch, Radeberg, Sa., *Gärverfahren für die Bierherstellung* durch Einschalten mechan. Klärungen sowohl vor dem Schlauchen, als auch während der Lagerung des Bieres. Der jeweilig anschließende Gärprozeß wird dann mit frischer, gärfähiger Hefe fortgesetzt. (**D. R. P. 569139** Kl. 6b vom 10/10. 1930, ausg. 30/1. 1933.) SCHINDL.

Seitz-Werke G. m. b. H., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung eines extraktreichen Spezialbieres* durch Entkeimung des n. Lagerbieres mittels eines Entkeimungsfilters u. Zusatz eines ebenfalls entkeimten Würzeextraktes. Der Hopfengeh. des Stammbieres muß entsprechend hoch gehalten sein. Gegebenenfalls Imprägnieren der Fl. mit CO_2. (**F. P. 738721** vom 16/6. 1932, ausg. 29/12. 1932.) SCHINDLER.

Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp, Akt.-Ges., Berndorf, Österreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Bier.* Das Sterilisieren erfolgt mit einem Druck von 8—15 at, der zum Abfüllen der Fll. durch besondere Konstruktion des App. stufenweise reduziert wird. Die Vorr. wird näher beschrieben. (**E. P. 385787** vom 26/2. 1932, ausg. 26/1. 1933.) SCHINDLER.

Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp, Akt.-Ges., Berndorf, Österreich, *Sterilisieren von Bier* unter Druck von 10—15 at u. gleichzeitigem Einpressen von CO_2. Während der Sterilisation wird das Bier über oligodynam. wirksame Metallflächen geleitet. Der Druck wird schließlich stufenweise vermindert. (**E. P. 386148** vom 26/2. 1932, ausg. 2/2. 1933.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

L. W. Tiller, *Einfluß von Kohlensäure auf die innere Zersetzung im Kaltraum.* Die mit Äpfeln ausgeführten Verss. ergaben keinen Anhalt dafür, daß durch höhere CO_2-Konzz. im Kühlraum die innere, nicht parasitäre, Zers. von Früchten verhindert wird. (New Zealand J. Sci. Technol. **14**. 20—22. 1932. Nelson.) GRIMME.

G. M. Cole, R. E. Cox und **G. H. Joseph**, *Zuckerinversion und andere Erscheinungen bei der Geleeherstellung.* Bei geeigneten Maßnahmen lassen sich mit käuflichem Glucosesirup vorzügliche *Gelees* herstellen. Die Inversion der Saccharose dauert auch nach der Herst. der Pektingallerte bei gewöhnlicher Temp. an. Die Inversion der Saccharose ist ohne Einfluß auf das Gelingen des Gelees; die Mißerfolge von FIEDLER beruhen nicht auf der Inversion sondern auf der Ggw. von Säure während der Kochung. (Ind. ital. Conserve aliment. **7**. 217—19. Juli 1932.) KRÜGER.

E. J. Cameron und **J. Jesair**, *Über die bakterielle Verunreinigung des Zuckers und ihr Einfluß auf mit niedrigem Säuregehalt verpackte Ware.* Die Sterilisierung verpackter Ware ist fast unmöglich, deshalb sollte der Zucker vor Verwendung bakteriolog. geprüft werden. (Ind. ital. Conserve aliment. **7**. 339—40. Dez. 1932.) GRIMME.

Julian H. Lewis und **Helen C. Hayden**, *Wirkung der Hitze auf die Antigeneigenschaften der Milch.* (Amer. J. Diseases Children **44**. 1211—20. Dez. 1932. Chicago, Univ., Dep. of Pathol.) OPPENHEIMER.

Wilhelm Dörr, *Eine Standardmethode zur Bestimmung des Nicotins.* Vf. sieht in der von WAGNER (C. **1932**. II. 577) angegebenen Modifikation keine Vereinfachung u. Verbesserung der bisherigen *Nicotinbestimmungs*methode. Viel bequemer lassen sich

auch geringste Mengen *Nicotin* (I) nach dem Verf. von PFYL u. SCHMITT (C. **1927**. II. 2634) bestimmen, da so geringe Quantitäten I schon in den ersten 100 ccm Destillat vollständig enthalten sind. Wird die *Pikrinsäure*fällung noch durch Eiskühlung vervollständigt, so lassen sich nach 12 Stdn. noch 1—2 mg I quantitativ erfassen, gleichgültig, ob sie aus 1, 10 oder 20 g Tabak stammen. (Chemiker-Ztg. **56**. 623. 1932. Forchheim-Karlsruhe, Tabak-Forschungsinst. f. d. Deutsche Reich.) KOBEL.

W. Preiss, *Eine Standardmethode zur Bestimmung des Nicotins.* Das Verf. von WAGNER (C. **1932**. II. 577) kann nicht als Standardmethode zur Best. von *Nicotin* (I) angesehen werden, da durch *Kieselwolframsäure* neben I noch andere in Tabak u. Tabakextrakten enthaltene aromat. Basen mitgefällt u. mitbestimmt werden. Im übrigen stellt die l. c. mitgeteilte Methode keine Vereinfachung dar. Vf. empfiehlt daher das stets auch zur Best. kleinster I-Mengen bewährte Verf. von PFYL u. SCHMITT (C. **1927**. II. 2634). (Chemiker-Ztg. **56**. 623—24. 1932. Berlin, Hygien. Abt. des Reichsgesundheitsamtes.) KOBEL.

E. I. Better, *Das Vorkommen von Ricinusbohnen in Futterstoffen.* Beschreibung der aus der Literatur bekannten Methoden zur Aufdeckung von Ricinussaat in Futtermitteln. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29**. 541—44. Okt. 1932.) SCHÖNFELD.

Hanseatische Mühlenwerke A.-G., übert. von: **Albert Schwieger**, Hamburg, *Behandlung von Pflanzenlecithin.* Zwecks Reinigung von Pflanzenlecithin läßt man *Dibenzoylsuperoxyd*, gegebenenfalls unter Zusatz von H_2O_2 oder anderen *Peroxyden*, auf dasselbe einwirken. (**A. P. 1 892 588** vom 13/11. 1931, ausg. 27/12. 1932. D. Prior. 11/11. 1930.) SCHÜTZ.

Hermon B. Laymon, Spencer, V. A. St., *Getreideprodukt.* Man taucht trocknes, entschältes *Getreide* für einige Minuten in auf 400° F erhitztes *Cocosnußöl*; dann wird das überschüssige Öl entfernt u. das Korn abgekühlt, so daß das Öl auf seiner Oberfläche erstarren kann. (**A. P. 1 895 166** vom 1/7. 1930, ausg. 24/1. 1933.) SCHÜTZ.

Progrès Meunier, Frankreich, *Verbesserung von Mehl und Teig.* An Stelle des Zusatzes von Enzymen oder diese enthaltenden Stoffen zu *Sojabohnenmehl* kann man sie dem Bohnenmehl zusetzen, dessen *Stärke* sich im natürlichen oder veränderten Zustand befindet. (**F. P. 41 480** vom 22/9. 1931, ausg. 10/1. 1933. **Zus. zu F. P. 722 284**; C. 1932. II. 791.) SCHÜTZ.

Tres Chemisch-Pharmazeutische Industrie u. Handels AG., alias: **Tres Gyogyszer-Vegyeszeti Ipari es Kereskedelmi RT.**, Budapest, *Verbesserung von Mehl für die Herstellung von Nahrungsmitteln.* Die teigbildenden Stoffe aus *Weizen, Reis, Kartoffeln, Sojabohnen, Tapioka* u. dgl. werden ergänzt durch Mehlprodd. der *Samen* von *Ceratonia siliqua* oder Pflanzen der Gruppe der *Caesalpiniaceen* u. *Mimosaceen* oder durch Teile von solchen Körnern, die eine genießbare *Hemicellulose* in natürlicher oder Extraktform enthalten. (**E. P. 385 796** vom 11/3. 1932, ausg. 26/1. 1933.) SCHÜTZ.

Reginald H. Robinson, Corvallis, *Abwaschen von Früchten.* Um den natürlichen wachsartigen Überzug u. darin noch enthaltene Spuren von giftigen Schädlingsbekämpfungsmitteln zu entfernen, werden die Äpfel u. Birnen mit einer salzsäurehaltigen KW-stoffemulsion abgewaschen. (**A. P. 1 884 966** vom 19/2. 1930, ausg. 25/10. 1932.) VAN DER WERTH.

David Pickering Roderich Endersby, übert. von: **George Mayhew**, Victoria, Australien, *Entschälen von Birnen und ähnlichen weichen Früchten.* Man bringt die Früchte zunächst in ein h. Bad, das alkal. Mittel enthält, z. B. aus *NaOH* u. einer gesätt. *Kalklsg.* besteht, worauf die Schale mit k. W. entfernt wird. (**A. P. 1 895 102** vom 14/1. 1930, ausg. 24/1. 1933. Aust. Prior. 14/2. 1929.) SCHÜTZ.

Julien Petitpas, Frankreich, *Konservierung von frischen Gemüsen und Pflanzenstoffen.* Man unterwirft die *Gemüse* u. dgl. zunächst einer Trocknung im Vakuum bei 50—60°, um zunächst nur einen Teil (weniger als die Hälfte) der Feuchtigkeit zu entfernen. Darauf beendet man die Entwässerung ohne Ventilation, z. B. in freier trockner Luft, oder in einem lauwarmen Ofen, worauf die getrocknete M. unter einem Druck von 400 kg je qcm zusammengepreßt wird. (**F. P. 738 838** vom 20/6. 1932, ausg. 30/12. 1932. D. Prior. 22/6. 1931.) SCHÜTZ.

Giuseppe Bosurgi und **Kurt Fiedler**, Italien, *Verfahren zum Entfernen der Bitterstoffe aus Pflanzenstoffen.* Man behandelt die Schalen von *Orangen, Citronen* o. dgl. in frischem oder vorgetrocknetem Zustand mit W. von 80° etwa 1 Stde. lang. Dem W. können noch Fällungsmittel, z. B. *Al-, Fe-, Cr-Verbb.* oder *Formaldehyd* zugesetzt

werden, um eine Lsg. der *Pektinstoffe* während der Entfernung der Bitterstoffe zu verhindern. (**F. P. 739 847** vom 1/7. 1932, ausg. 9/1. 1933. It. Prior. 2/7. 1931.) SCHÜTZ.

Electropure Corp., übert. von: **John O. Templeton**, Pittsburgh, V. St. A., *Pasteurisieren von Milch.* Man läßt eine die Pasteurisierungstemp. der Milch besitzende Salzlsg., die die gleiche Leitfähigkeit wie Milch besitzt, zwischen den Elektroden eines Stromkreises fließen, worauf man in diesem System kontinuierlich die zu behandelnde Milch durchfließen läßt. (**Can. P. 297 798** vom 13/3. 1929, ausg. 25/2. 1930.) SCHÜTZ.

George Edgar Lewin, Essex, England, *Milchpräparate.* Man vermischt *Jod* oder eine *Jodverb.* mit *Trockenmilch* u. erhitzt die Mischung auf 40—100°. (**E. P. 385 654** vom 24/7. 1931, ausg. 26/1. 1933.) SCHÜTZ.

Voinvienti-Osuusliike Valio R. L., übert. von: **Artturi Ilmari Virtanen**, Finnland, *Konservieren von Grünfutter.* Man vermischt S- u. Cl-haltige Verbb., z. B. *Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure* u. dgl. mit *W.* u. benutzt nach erfolgter Hydrolyse die *saure Lsg.* zum Ansäuern des Futters. (**E. P. 385 212** vom 8/6. 1932, ausg. 12/1. 1933. Finn. Prior. 2/5. 1932.) SCHÜTZ.

XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

Max Junker, *Aus dem Betrieb einer Spaltung und Destillation.* Betriebserfahrungen aus der Autoklavspaltung, der Glycerinaufarbeitung u. Fettsäuredest. (Seifensieder-Ztg. **59.** 797—99. 14/12. 1932.) SCHÖNFELD.

A. Slaschtschew, *Fettspaltung in Kupferapparaten.* (Mitbearbeitet von **R. Heublum.**) Fettspaltungsverss. mit „Kontakt P" in Ggw. von Cu-Plättchen ergaben in bezug auf die Cu-Korrosion Werte, die auf einen Verlust der Wanddicke der Cu-Spaltbottiche von etwa 0,15 mm pro Jahr schließen lassen. Ein Rückgang der Spaltgeschwindigkeit dürfte erst bei einem abnormen, 1 : 5,85 übersteigenden Verhältnis von Spaltgut zu Wandungsoberfläche eintreten. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboinoshirowoje Djelo] **1932.** Nr. 9. 30—32. Rostow.) SCHÖNFELD.

Kyosuke Nishizawa und **Takahide Inoue**, *Studien über Twitchellsche Fettspalter.* XII. *Beziehung zwischen der Art des Öles und der Emulgierungskraft des Spalters.* (XI. vgl. C. **1933.** I. 1864.) Zur Nachprüfung der in bisherigen Unterss. am Olivenöl gemachten Beobachtungen über die Eigg. der Fettspalter wurde die Emulgierungskraft der 7 Spalter [Idrapid, Kontakt, Pfeilring, Divulson D, T (Naphthalin), T (Phenol) u. T (Bzl.] an Ricinusöl, Sojaöl, Leinöl, Cottonöl, Cocosöl, Rapsöl, Olivenöl u. gehärteten Tranen untersucht. Die Emulgierungskraft der 1%ig. wss. Lsgg. der Spalter war, je nach der Ölart, sehr verschieden, aber die Form der Emulgierungskurve aller Spalter ist einander sehr ähnlich. Genau wie bei Olivenöl nimmt die Emulgierungskraft der 1%ig. Lsg. des Kontaktspalters bei Ggw. von 0,1-n. H_2SO_4 ab, die der anderen 6 Spalter zu; auch in Ggw. von H_2SO_4 ist die Emulgierungskraft, je nach der Ölart, verschieden. Die Verss. bestätigen, daß man aus den bei einem Öl gefundenen Ergebnissen auf die Emulgierungskraft der Spalter bei anderen Ölen schließen kann. (Kolloid-Z. **58.** 225—29. 1932. Tohoku, Univ. Sendai.) SCHÖNFELD.

Carl Dittler, *Über die Bleichung von benzin- oder benzolextrahierten Knochenfetten.* Es wird empfohlen, extrahiertes Knochenfett erst mit 1—2% H_2SO_4 von 50° Bé bei 40° u. dann mit Bleicherden zu entfärben. (Seifensieder-Ztg. **59.** 830—31. 29/12. 1932.) SCHÖNFELD.

E. Belani, *Das Karlsbader Pulver in der Öl- und Fettindustrie.* Vf. tritt für die Verwendung der Naturbleicherde „Carlonit" in der Ölindustrie ein. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29.** 654—57. Dez. 1932.) SCHÖNFELD.

Kenzo Nakajima, *Studien über die Proteine und das Öl der Sojabohnen.* Die Verteilung des N in W., 10%ig. NaCl-Lsg. u. 0,2%ig. NaOH der Sojabohnen, des Sojamehls u. der Sojaölkuchen u. des N im Rückstand wurde untersucht. *Glycinin*, das Hauptprotein der Sojabohnen, wird bei der Sojaölextraktion fast gänzlich zu einem glutelinartigen Protein, l. in NaOH, denaturiert. So ist beinahe die Hälfte des Gesamt-N aus Sojaölkuchen u. Extraktionsmehl l. in 0,2%ig. NaOH. Zus. von natürlichem *Soja-Glutelin* (*N*), Glutelin aus Sojamehl (*D*) u. Glycinin (*G*). *G*: N 17,53%, S 0,97%, C 52,12%, H 6,93%, O 22,63%, *N*: N 15,54%, S 0,49%, C 52,96%, H 8,87%, O 22,14%. *D*: N 16,61%, S 0,46%, C 52,50%, H 7,42%, O 23,01%. $[\alpha]_D^{18}$ von *D*: in $^1/_{25}$-n., $^1/_{75}$-n. u. $^1/_{200}$-n. NaOH = —138,4°. $[\alpha]_D^{18}$ von *N*: in $^1/_{25}$-n. NaOH = —158,5, in $^1/_{75}$- u. $^1/_{200}$-n. NaOH = —144,7°. *D* erfordert mehr HCl zur Erzeugung der Maximaltrübung in der NaOH-Lsg. als *N*. Es wurde der Einfluß des Gefrierens auf die Lsgg.

des denaturierten Sojamehlglycinins untersucht (in Alkali u. Säuren). Mehrtägiges Kühlen der NaOH-Lsgg. bei —7 bis —16° führt nicht zum vollen Gefrieren der Proteinlsg. Ein Teil des Proteins wird unl. u. ist schwer wieder in Lsg. zu bringen. Die zur Erzeugung der Höchsttrübung erforderliche HCl-Menge ist beim erstarrten Protein kleiner als beim nicht gekühlten. Beim Gefrieren geht der Solzustand der Proteinlsg. in den Gelzustand über. Nach Wiederaufschmelzen wird der Solzustand unterhalb der Zimmertemp. allmählich wiederhergestellt u. ebenso nimmt die Viscosität ab u. nähert sich der n. Durch wiederholtes Schmelzen u. Gefrieren kann es leicht in das Gel umgewandelt werden. Der Umwandlungspunkt beträgt für eine 0,05 g in 10 ccm enthaltende Proteinlsg. —3°. Die sauren Lsgg. des Proteins (in HCl, Wein- u. Citronensäure) werden nicht viscos beim Gefrieren, zum Unterschied von den alkal. Lsgg. Beim Gefrieren der HCl-Lsgg. scheidet sich besonders viel Protein aus. Die physikochem. Eigg. der n. u. denaturierten Glycinine wurden im Vergleich zu n. u. denaturiertem *Casein* untersucht. Untersucht wurde die Löslichkeit der Glycinine in verschiedenen Konzz. von HCl, Eisessig-, Ameisen-, Oxal-, Malon-, Wein- u. Citronensäure. Mit Ausnahme von Weinsäure war das denaturierte Glycinin viel weniger l. Die Löslichkeitsdifferenz der verschiedenen Proteine ist größer bei niedrigen Säurekonzz., weniger groß bei hohen Konzz. In den organ. Säuren nahm die Löslichkeit der beiden Glycinine mit der Säurekonz. zu, bei HCl u. Oxalsäure besteht ein Löslichkeitsmaximum bei bestimmten Konzz. Das denaturierte Glycinin zeigt in saurer u. alkal. Lsg. höhere n_D als das n. Die spezif. Rotation des denaturierten Glycinins u. Caseins ist höher als bei den n. Proteinen. Das denaturierte Glycinin ist reicher an freiem NH_2 u. COOH als das n. Die zur Erzeugung der Höchsttrübung in alkal. Proteinlsg. erforderliche HCl-Menge (bzw. höchsten Oberflächenspannung) ist bei den denaturierten Proteinen kleiner als bei den n. Der isoelektr. Punkt ist beim denaturierten Protein deutlich saurer als beim n. Protein. Die Viscosität des denaturierten Glycinins in alkal. u. saurer Lsg. ist höher als die des n. Bei Spaltung der Proteine mit HCl entwickelt das n. Protein mehr NH_3 als das denaturierte. Mit 5%ig. HCl war die Menge des freien NH_2-N sowohl absol. als in % des Gesamt-N beim denaturierten Glycinin größer als beim n. Mit 10%ig. HCl spaltet das denaturierte Glycinin mehr freien Amino-N als das n. ab, bis zur Zers. von weniger als die Hälfte des Substrates, während sich bei weiterer Spaltung die Verhältnisse umkehren. Der Anteil des verdauten Proteins ist größer beim n. Glycinin, aber die Gesamt-N-Menge ist größer bei der Spaltung des denaturierten Prod. Spaltung mit NaOH: Zers. mit 5%ig. Lauge ergibt größere Mengen an beiden N-Formen beim n. Protein. Das gleiche gilt für 10%ig. NaOH, aber nach etwa 30 Stdn. liefern beide Proteine etwa gleiche N-Mengen. Die bei der techn. Gewinnung des Sojamehles vor sich gehenden molekularen Strukturänderungen des Glycinins klassifiziert Vf. folgendermaßen:

a) Zunahme des freien NH_2 u. COOH u. Abnahme der Ketogruppen:

$$R\begin{cases}NH\cdot OC\cdot R\cdot NH_2\\ COOH\end{cases} + H_2O = R\begin{cases}NH_2\\ COOH\end{cases} + \begin{matrix}HOOC\\ H_2N\end{matrix}\Big>R$$

b) Zunahme von COOH allein u. Abnahme der Ketogruppen:

$$NH\begin{cases}CH(R)\cdot CO\\ CO-CH(R)\end{cases} + H_2O = NH\begin{cases}CH_2(R)\\ CH\cdot CH(R)\end{cases}\begin{matrix}COOH\\ NH\end{matrix}$$

c) Zunahme des freien NH_2:

$$-CH_2\cdot NH\cdot C(NH)- + H_2O = -CH_2\cdot NH(OH)C\cdot NH_2.$$

d) Hydratation an der Amidgruppe:

$$-CONH_2 + H_2O = -COOH + NH_3,\quad -CONHOC- + H_2O = -CONH_2 + -COOH,$$
$$-CONHOC- + 2\,H_2O = 2\,-COOH + NH_3\,.$$

Diese Umsetzungen erhöhen die endständigen NH_2-Gruppen u. COOH oder Enolgruppen u. erniedrigen den Geh. an Ketogruppen im denaturierten Glycinin. Für die enzymat. Spaltung der beiden Proteine mit Pepsin, Pankreatin u. Papain wurden Formeln entwickelt u. die Werte für die bei Zugrundelegung von Zeit, Substratmenge u. Enzymmenge erhaltenen Ergebnisse berechnet. Die Rk.-Geschwindigkeit bei der proteolyt. Enzymspaltung entspricht der Gleichung: $1/t^{K_1}\cdot x/a\,(a-x) = K$ (II). Bei der Spaltung des n. Glycinins (G) u. des denaturierten Glycinins (D) durch Pepsin u. Papain (Variable: Zeit) folgt die Rk. dieser Gleichung, die Pankreatinspaltung entspricht dagegen der vom Vf. vorgeschlagenen Formel: $1/t^{K_1}\cdot\log a/(a-x) = K$ (I). Ergebnisse: mit Pepsin (Formel II) K: $G > D$; K': $G > D$; mit Pankreatin (I) K:

$G > D$, K': $G < D$; mit Papain (II) K: $G > D$, K': $G < D$. Die proteolyt. Spaltung (Enzymmenge als Variable) der beiden Proteine folgte entweder der Formel $1/E^{K'} \log a/(a - x) = K$ (I) oder $1/E^{K'} \cdot x/a\,(a - x) = K$ (II); E = relative Enzymmenge. Ergebnisse: mit Pepsin K: $G > D$, K': $G < D$; mit Pankreatin K: $G < D$, K': $G < D$ (nach I). Die Zus. der Proteine, unter Zugrundelegung der Substratmenge S als Variable u. x als % zers. Substrat, entspricht entweder $1/S^{K'} \log a/a - x = K$ (I) oder $1/S^{K'} \cdot (a - x)/a \cdot x = K$ (II). Ergebnisse: mit Pepsin (nach II) K: $G < D$, K': $G < D$; mit Pankratin (II) K': $G < D$; mit Papain (nach I) K: $G > D$, K': $G < D$. — Die gleichen Formeln sind für die *lipolyt. Spaltung des Sojaöles* anwendbar, u. zwar bei Zugrundelegung der Zeit als Variable für die Spaltung des Öles mit Papain die Formel II, mit Ricinuslipase Formel I; Enzymmenge als Variable: Für Papain Formel I, für Ricinuslipase Formel I; Substratmenge als Variable: Für Papain Formel I, für Ricinuslipase Formel II. Es wurde die spezif. Viscosität der binären Gemische von Sojabohnenöl mit CCl_4, Aceton, PAe., Bzl. u. Chlf. bestimmt. Die Ergebnisse wurden nach den Formeln $1/V^{K'} \log a/(a - d) = K$ u. $1/V^{K'} \cdot d/a\,(a - d) = K$ ber. Näheres im Original. (J. Fac. Agric., Hokkaido Imp. Univ. **31.** 165—356. Dez. 1932.) SCHÖNFELD.

I. Kolpakow, *Raffination von Ricinusöl.* Ricinusöl I (k.), Pressung erfährt infolge Lipasewrkg. eine rasche Aciditätszunahme u. muß deshalb gleich nach seiner Gewinnung mit Dampf behandelt werden. Das Öl II (h.). Pressung ist haltbar. Die Raffination gelingt mühelos mit einer Lauge von 10—12° Bé, bei Anwendung eines nur geringen Laugenüberschusses. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932.** Nr. 9. 9—12. Rostow.) SCHÖNFELD.

I. Schenderowitsch, *Raffination von Safloröl für Speisezwecke.* Rohes Safloröl hatte die D. 0,92268, freie Fettsäuren 0,588%, VZ. 185,2, JZ. 139,7. Hat Hanföl-geschmack. Das rohe Öl ist im Durchschnitt weniger reich an freien Fettsäuren als Sonnenblumenöl, die durch Laugenentsäuerung erzeugte Aufhellung ist geringer als bei Sonnenblumenöl. Bleichung mit einer russ. Bleicherde (Gumbin) hatte ein Ansteigen der JZ. auf 141—148 zur Folge. Das hydrierte Öl, F. 34—36°, war für die Margarinefabrikation ebenso geeignet wie gehärtetes, allerdings wenig hochwertiges Sonnenblumenöl-Hartfett. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932.** Nr. 9. 44—45. Leningrad.) SCHÖNFELD.

L. Iolsson und **I. Aptow**, *Japanisches Sardinenöl.* Unters. des Trans aus den Köpfen u. Eingeweiden von Sardinella melanostica. Ein durch Ausschmelzen gewonnenes techn. Öl trennt sich beim Stehen im Behälter in 2 Schichten. Die untere Schicht schied eine gewisse Menge „Stearin" aus, F. 56,5°. Die Konstanten der Öle aus den beiden Schichten waren recht verschieden, so ergab z. B. die obere Ölschicht die D. 0,9310, VZ. 195,6, SZ. 12,2, JZ. 167,8, AZ. 12,1, Hehnerzahl 97,0, Unverseifbares 1,3%; die untere Schicht hatte die D. 0,9550, VZ. 176,1, SZ. 17,2, JZ. 166,9, Hehnerzahl 94,2, AZ. 8,4. Das Öl ist weitgehend polymerisiert u. oxydiert. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932.** Nr. 9. 45—47. Moskau.) SCHÖNFELD.

Alfred Schroeder, *Hydrierte Öle in der Margarineindustrie.* Beim Auskrystallisieren der festen Anteile beim Lagern der Öle findet auch eine Ausscheidung der Phosphatide u. Sterine statt. Wird ein Öl aus dem Tank für die Hydrierung entnommen, so wird das aus den oberen Teilen des Tanks stammende Öl ärmer an Sterinen u. Phosphatiden sein als der den Bodensatz enthaltende Teil. Damit steht vielleicht im Zusammenhang das mitunter geringe W.-Bindungsvermögen von Hartfetten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29.** 653—54. Dez. 1932.) SCHÖNFELD.

Eugen J. Better und **F. Munk**, *Die Gewinnung von Rohwollfett und seine Raffination.* (Seifensieder-Ztg. **59.** 807—08. 14/12. 1932.) SCHÖNFELD.

H. I. Waterman, P. De Kok und **A. J. Tulleners**, *Herstellung von Paraffinen aus Carnaubawachs durch katalytische Hydrierung.* (Vgl. C. **1933.** I. 2024.) Durch Hochdruckhydrierung von Carnaubawachs in Ggw. eines nach dem E. P. 331 199 (C. **1930.** II. 2469) hergestellten Mo-Katalysators (Vers. I) oder von Ni-Kieselgur (II) bei Tempp. bis 437° (I) bzw. bis 393° (II) wurde ein Paraffin vom F. 57,0—57,5° bzw. 59° erhalten. Der KW-stoff enthielt 14,4 (I) u. 14,5% (II) u. 85,0 (I) bis 85,5 (II) % C. Ausbeute bis 70% vom Wachsgewicht. (J. Instn. Petrol. Technologists **18.** 1007—09. Dez. 1932. Delft.) SCHÖNFELD.

I. Stetzenko und **M. Buman**, *Synthetische Fettsäuren als Rohstoff für die Seifenfabrikation.* Es wurde die Oberflächenspannung, das Schaumvermögen u. das Waschvermögen von Seifen aus Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Ölsäure, Cocosölfesttsäuren, den synthet. Fettsäuren (Mol.-Gew. 343) u. Oxyfettsäuren

(Mol.-Gew. 310), hergestellt durch Luftoxydation von Vaselinöl bei 110—115° in Ggw. von Ca-Naphthenat, untersucht. Die synthet. Fettsäuren liefern eine dunkle, salbenartige Seife mit spezif. Geruch u. einem 2—3-mal geringerem Waschvermögen, als Fettseifen. Die Seifen aus synthet. Fettsäuren stehen den Seifen aus Naphthensäuren sehr nahe. Die synthet. Oxysäuren zeigen etwa das gleiche Waschvermögen, wie die synthet. Carbonsäuren, so daß sie zusammen mit diesen verarbeitet werden können. Der Höchstgeh. an synthet. Fettsäuren in Seifen darf etwa 30—35% nicht überschreiten. Größere Anwendung können die synthet. Säuren bei Herst. von fl. oder Schmierseifen finden. Für Kernseifen sind sie wenig geeignet, da zur Aussalzung von synthet. Fettsäuren enthaltenden Seifen sehr hohe Elektrolytkonzz. erforderlich sind. Am geeignetsten ist ihre Anwendung für Leimseifen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932**. Nr. 9. 18—28. Leningrad.) SCHÖNFELD.

B. Tjutjunnikow und **N. Kassjanowa**, *Abfälle der Holzverarbeitung in der Seifenfabrikation.* Das Waschvermögen der Seifen wird durch Mitverarbeitung von Zellstoffablauge oder mit Lauge aufgeschlossenen Holzmehles herabgesetzt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] **1932**. Nr. 9. 28—30.) SCHÖNFELD.

—, *Textilseifen.* Kurze Angaben über die meist verwendeten Seifenarten u. ihre Herrst. (Seifensieder-Ztg. **59**. 813—14. 21/12. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Die Fettalkohole und ihre Sulfonierungsprodukte.* Übersicht über die aus der Literatur bekannten Eigg. der neuen, aus Fettalkoholen hergestellten Waschmittel. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. **3**. 295—97. Nov. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Entfernung von Stockflecken aus Kleidern und Anzügen.* Stockflecke lassen sich durch O_2 entwickelnde Bleichmittel (H_2O_2, Perborat, Cl u. dgl.) entfernen. Vorauf geht eine Naßwäsche mit Seife. Die Beseitigung von Stockflecken aus farbigen Kleidern durch Ammoniak ist nicht ratsam, da die Farben hierbei leiden. Auch bei der Anwendung von Cl-Lsgg. als Bleichmittel ist Vorsicht geboten. Höchstkonz. der Cl-Lsg. 0,5—1,0° Bé. Die $KMnO_4$-Bleiche unterbleibt besser, da man einfacher u. sicherer mit H_2O_2 u. Perborat arbeitet. Bei dunkelfarbigen Kleidern unterläßt man das Bleichen, hier führt Wiederauffärben zum Ziel. (Z. ges. Textilind. **36**. 60—61. 1/2. 1933.) BARZ.

Ludwig Rosenstein und **Walter J. Hund**, San Francisco, *Reinigen pflanzlicher Öle.* Verunreinigungen u. freie Fettsäuren werden aus fetten Ölen u. Wachsen durch ein Auswaschen mit Alkylolaminen, vorzugsweise *Monoäthanolamin*, oder deren Gemische, auch in Mischung mit fl. Ammoniak, entfernt. Sie werden vorzugsweise in wasserfreiem Zustande bei mäßiger Wärme in Mengen von ungefähr $^1/_3$ des zu reinigenden Öles angewendet, wobei glatte Schichtentrennung erzielt wird. Aus dem Öl wird das restliche Amin durch Einblasen eines erwärmten Gases, oder durch Auswaschen mit W. entfernt; das Amin selbst wird aus dem Extrakt durch Dest. wieder gewonnen. (**A. P. 1 885 859** vom 21/8. 1931, ausg. 1/11. 1932.) VAN DER WERTH.

Swift & Co., übert. von: **Roy C. Newton**, Chicago, *Raffinieren fetter Öle.* Die freien Fettsäuren werden mit festem oder in H_2O gel. Natriumbicarbonat bei höherer Temp. im Vakuum, gegebenenfalls unter Durchleiten überhitzten H_2O-Dampfes, neutralisiert. (**A. P. 1 885 281** vom 19/12. 1930, ausg. 1/11. 1932.) VAN DER WERTH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Geruch- und Geschmackverbesserung von fetten Ölen.* Das Verf. des Hauptpatents — Behandlung mit geringen Mengen H in Ggw. unedler Metalle als Katalysatoren bei Tempp. unter 100° unter einigen Atmosphären Druck — läßt sich außer auf Fischöle auch auf alle anderen fetten Öle mit gleichem Erfolg anwenden. (**E. P. 385 774** vom 12/2. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Prior. 12/2. 1931. **Zus. zu E. P 382 060; C. 1933. I. 695.**) VAN DER WERTH.

William Kelley und **Walter S. Baylis**, Los Angeles, *Entölen und Reaktivieren von adsorbierenden Bleichmitteln.* Das ölhaltige Bleichmittel wird in Ggw. von H_2O bei ungefähr 200° unter Druck zwecks Spaltung der Triglyceride behandelt, getrocknet u. mit Alkohol extrahiert. Die Alkohol-Fettsäurelsg. wird von dem Adsorbens in einer Filterpresse getrennt u. durch Dest. zerlegt. Der Rückstand wird in der Filterpresse mit Alkohol ausgelaugt u. soll nach einer Behandlung mit überhitztem Dampf ein ebenso akt. Bleichmittel wie das ursprüngliche darstellen. (**A. P. 1 891 715** vom 12/11. 1930, ausg. 20/12. 1932.) VAN DER WERTH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entschleimen von Ölen.* Phosphorsäure wird in verschiedener Weise als Entschleimungsmittel verwendet: verd. Säure wird bei niedriger Temp. mit dem Öl emulgiert u. dann gegebenenfalls unter Zusatz von

etwas W. zur Koagulierung auf etwa 60° erhitzt; oder die Behandlung findet in Ggw. von Adsorptionsmitteln statt; oder das Öl fließt in feinverteiltem Zustand durch eine Schicht konz. Säure. (**F. P. 41 028** vom 18/5. 1931, ausg. 20/10. 1932. D. Priorr. 30/5. 1930, 8. u. 13/1. 1931. **Zus. zu F. P. 688 370; C. 1931. I. 2283.**) VAN DER WERTH.

Arthur D. Little Inc., Cambridge, übert. von: **Earl P. Stevenson** und **Ben B. Fogler**, *Sprühseife.* Eine erhitzte Seifenlsg. wird mit gegebenenfalls erhitzter Preßluft in eine horizontale Kammer gesprüht, aus welcher sie mittels erwärmter, niedriggespannter Preßluft in einen vertikalen Turm transportiert wird, an dessen unterem Ende Kühlluft eingeführt wird. — Ein nach diesem Verf. hergestelltes Prod. besteht z. B. aus 58% Seife, 5% Soda, 17% Wasserglas, 20% W. (**A. P. 1 779 516** vom 28/8. 1928, ausg. 28/10. 1930. **A. P. 1 779 517** vom 28/8. 1928, ausg. 28/10. 1930.) VAN DER WERTH.

Stockton G. Turnbull, übert. von: **Anthony M. Lagasse**, Arlington, *Bleichen von Soapstock.* Soapstocks, minderwertige Öle u. dgl. liefern helle, sich nicht verfärbende Seifen, wenn sie nach einer vorhergehenden Adsorptionsbleiche mit ungefähr 1% Wasserstoffperoxyd in nichtalkal. Lsg. behandelt werden. Es ist wichtig, daß vor Beginn der sich anschließenden Verseifung sämtliches Peroxyd verbraucht ist. (**A. P. 1 890 121** vom 31/5. 1930, ausg. 6/6. 1932.) VAN DER WERTH.

Charles Russel Hinchman, Haverford, *Reinigungsmittel.* Mischung aus Seife (20%), Cocosöl (1%), gefälltem Kalk (25%), Kieselgur (8%) u. Glycerin (40—45%) vornehmlich zum Reinigen goldener Zahnbrücken u. dgl. (**A. P. 1 889 658** vom 7/2. 1929, ausg. 25/11. 1932.) VAN DER WERTH.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

G. Choisy, *Neuerung in der Technik des Bleichens.* Einzelheiten über das Arbeiten nach dem F. P. 723798 der Société des Produits peroxydées (vgl. C. **1932.** II. 2262). (Rev. univ. Soies et Soies artific. **7.** 1149—51. **8.** 17—19. Jan. 1933.) SÜVERN.

A. L. Staux, *Die Gewebe und der Wassertropfen.* Kreppgewebe aus Kunstseide werden nach dem *Crimpalo-Verf.* der SOCIÉTÉ NOUVELLE D'IMPRESSION, APPRÊT ET TEINTURE, Lyon, unempfindlich gegen aufgebrachtes W. Proben. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **8.** 25. Jan. 1933.) SÜVERN.

—, *Knitterechte Baumwoll-, Leinen- und Kunstseidengewebe.* Inhaltgleich mit der C. **1933.** I. 1540 referierten Arbeit. (Mschr. Text.-Ind. **48.** 18. Jan. 1933.) FRIEDE.

M. Tschilikin, *Mercerisieren und Adsorption der Natronlauge durch Cellulose.* Bei mercerisierter Baumwolle, bei welcher der Quellungsprozeß durch den Adsorptionsprozeß nicht verwickelt wird, ist die Kurve des Einsaugens dem Adsorptionsgesetz untergeordnet. Bei nichtmercerisierter Baumwolle beginnt das Mercerisieren oder Quellen erst bei einer Konz. von etwa 15 g u. steigt langsam bis zu 200 g pro l. Die Adsorption der NaOH-Lsg. aus wss.-alkoh. Lsg. ist bei mercerisierter wie nichtmercerisierter Cellulose dem Adsorptionsgesetz untergeordnet, geht aber durch nichtmercerisierte weiter als durch mercerisierte u. übersteigt die aus alkoh. u. wss. Lsgg. Quellen, d. h. Mercerisieren, wird in einer wss.-alkoh. Lsg. von 50° Tr. nicht beobachtet. Bei mercerisierter Faser kann in einer wss. wie in einer wss.-alkoh. Lsg. 50° Tr. eine gleiche Konz. der NaOH-Lsg. auf der Faser sein trotz verschiedner Konzz. der NaOH-Lsgg. (Melliands Textilber. **13.** 655—56. **14.** 80—82. Febr. 1933.) SÜVERN.

Walter Neumann, *Über die Schädigung der Baumwollfaser durch Salze.* Nach 1-std. Behandlung von Baumwollgarn mit $MgCl_2$-Lsg. verschiedener Konz. bei 98° konnte eine maximale Schädigung von 12 bis 13% festgestellt werden, wobei die Festigkeit unter gleichen Bedingungen mit dest. W. behandelten Baumwollgarns = 100 gesetzt wurde. Bei 110° betrug unter sonst gleichen Bedingungen die Schädigung 20 bis 25%. (Melliands Textilber. **14.** 84—87. Febr. 1933. Reichenberg.) SÜVERN.

Hans Friedrich und **Erich Keßler**, *Die Substantivität hochsulfonierter Öle gegenüber der Wolle.* In saurer Lsg. vermag Wolle etwa $^1/_5$ ihres Gewichts an Prästabitöl maximal chem. zu binden durch eine Rk. zwischen den bas. Gruppen der Wolle u. den SO_3H-Resten im Fettsäuremolekül des Öls. Diese Verb. aus Wollbase u. Fettsäureester ist prakt. unl. in W. u. wird durch Spülen nicht wieder entfernt. Bei der Prüfung anderer Öle auf ihre Substantivität wurde festgestellt, daß die Affinität zur Wollfaser u. der Sulfonierungsgrad in direktem Zusammenhang stehen. Auch eine in verhältnismäßig geringem Umfange stattfindende Einverleibung von Fett ist ein wich-

tiger Faktor für die Charaktererhaltung der Wolle. (Melliands Textilber. **14**. 78—79. Febr. 1933. Krefeld.) Süvern.

J. B. Speakman und **N. H. Chamberlain**, *Die Emulgierung von gemischten Flüssigkeiten von hohem Molekulargewicht.* Die Schwierigkeit der Entfernung von *Mineralöl* aus *Wolle* beim Bäuchprozeß beruht 1. auf Adhäsionserscheinungen, 2. auf der hohen Grenzflächenspannung. Bei steigendem Zusatz von *Oleinalkohol* nimmt zunächst die Entfernbarkeit des Mineralöls entsprechend dem scharfen Abfall der Grenzflächenspannung stark zu, bei steigendem Geh. an Oleinalkohol wird jedoch die Emulgierbarkeit infolge der durch den polaren Charakter des Oleinalkohols bewirkten Zunahme der Adhäsion zwischen Öl u. Wolle schlechter. Reiner Oleinalkohol ist infolge Bldg. einer W.-in-Ölemulsion aus Wolle leichter entfernbar als die 85% Oleinalkohol enthaltende Mischung mit Mineralöl. Ähnlich wie Oleinalkohol wirkt *Δ-i-Oktadecenylamin. Olivenöl, Oleonitril* u. *Methyloleat* werden trotz relativ hoher Grenzflächenspannung aus Wolle durch Emulgierung mit Seife u. Sodalsg. leicht entfernt; im Gemisch mit Mineralöl wirken sie als leicht emulgierbare Verdünnungsmittel, die außerdem die Grenzflächenspannung Öl—W. herabsetzen können. *Ölsäure* versagt bei der Begünstigung der Entfernung des Mineralöls, trotzdem sie im allgemeinen die Grenzflächenspannung Öl—W. ebenso wirksam wie Oleinalkohol herabsetzt, wegen Umwandlung in Seife bei beginnender Bäuche. (Trans. Faraday Soc. **29**. 358—68. Jan. 1933. Leeds, Univ.) Krüger.

Guido Colombo, *Das Erscheinen einer wenig bekannten Wildseide auf dem europäischen Markt.* Es handelt sich wahrscheinlich um Fasern von Caligula Japonica, die in Phantasiegespinsten verwandt wird. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta **2**. 4—5. 1932.) Krüger.

—, *Bleichen exotischer Seidengewebe, z. B. von Chan-Toung.* Bei stark gefärbten Seiden wird empfohlen, mit kochendem W. u. einem Netzmittel zu netzen, allmählich auf 90° zu gehen, mit verd. kochender HCl, danach mit Na_2CO_3-Lsg. unter Zusatz eines Alkoholsulfonats, bei 40° mit Na-Hydrosulfit u. nach schwachem Säuern mit $KMnO_4$ u. H_2CO_2, danach mit verd. HCl u. $NaHSO_3$ u. schließlich mit H_2O_2 zu behandeln. Die letzte Einw. wird durch eine Emulsion von Tetralin mit einem Alkoholsulfonat unterstützt. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **8**. 19—21. Jan. 1933.) Süvern.

J. Wiertelak, *Einfluß einer mäßigen Hydrolyse auf die chemische Zusammensetzung des Holzes.* Es wurde die stufenweise Holzhydrolyse durch W. u. verd. (0,5%ig.) H_2SO_4 bei höheren Tempp. u. höherem Druck untersucht, u. sowohl das Hydrolysat wie der Rückstand einer Analyse unterzogen. Die Verss. wurden in einem rotierenden Autoklav mit Holzspänen von Weißtanne vorgenommen. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den von Sherrard u. Blanco (C. **1923**. IV. 886) bei der Hydrolyse von Holz mit 2,5%ig. H_2SO_4 erhaltenen. Jedoch wurden, infolge Anwendung eines rotierenden Kessels, trotz schwächerer Hydrolysierreagenzien, bessere Hydrolyseergebnisse erzielt. Beobachtet wird eine Abnahme des Cellulosegeh., starke Abnahme der Pentosane u. Essigsäure u. fast keine Veränderung des Lignins. Die hydrolysierten Späne zeigen zunehmenden Geh. an in Bzl.-A. l. Stoffen. Der Cellulosegeh. nach Cross-Bevan nimmt parallel mit dem Gewicht der hydrolysierten Späne ab. Bei zunehmender Hydrolyse nimmt der Geh. an α-Cellulose von 37,45 im äußersten Falle auf 32,53%, der Geh. an γ-Cellulose von 16,0 auf 0,3% ab, während der Geh. an β-Cellulose von 0 auf 8,77% zunimmt (α-Cellulose = Rückstand der Einw. von 17,5%ig. NaOH auf Cellulose Cross-Bevan, β-Cellulose der durch Essigsäure fällbare Teil der in NaOH gel. Cellulose, γ-Cellulose der auch nach Einw. von Säure in Lsg. bleibende Teil). Die Höchstausbeute an reduzierenden Stoffen wird bei W.-Hydrolyse u. 8,17 at nach 180 Min. erreicht, um dann infolge Zers. der Glucose wieder abzunehmen. Hydrolyse mit 0,5%ig. H_2SO_4 liefert in 45 Min. beinahe die doppelte Menge an reduzierenden Substanzen wie die Hydrolyse mit W. (Przemysł Chem. **17**. 1—5. 1933. Madison, Forest Prod. Lab., u. Posen, Univ.) Schönfeld.

Sioti Uno, *Studien über Bambusarten.* I. *Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Festigkeit.* Chem. Analyse verschiedener Teile des Rohres von 8 Bambusarten. Der Geh. an Rohcellulose nimmt im allgemeinen von unten nach oben zu u. ist im äußeren Teil im Mittel 15% höher als innen. Der innere Teil enthält mehr Pentosan als der äußere, Unterschiede zwischen oben u. unten gering. Die Menge des A.-Extraktes ist im alten Bambusrohr u. besonders im oberen Teil relativ groß. Der äußere Teil ist ligninreicher, aber aschearmer als der innere. Die Zugfestigkeit beträgt 1821 bis 3057 kg/qcm; die Werte sind auf der Außenseite viel größer als auf der Innenseite, u.

auf der Innenseite sind sie oben größer als unten. Der Elastizitätsmodul ist an der Außenseite im Mittel 2—4-mal so groß als an der Innenseite. Mittlere Druckfestigkeit 340—860 kg/qcm. Berechnung der Korrelationskoeff. zwischen den verschiedenen Bestandteilen des Bambus u. der Zugfestigkeit ergibt die engste Beziehung (negativer Korrelationskoeff.) bei Pentosan, dann folgt die Rohcellulose mit positivem Koeff. Die Beziehung der Form u. Größe der Fasern mit der Zugfestigkeit ist klein. Die Korrelationskoeff. zwischen den verschiedenen Substanzen u. der Druckfestigkeit sind sehr klein, wahrscheinlich mit Ausnahme der Cellulose; dagegen ist eine ziemlich enge Beziehung zwischen Druckfestigkeit u. Form u. D. des Bambusrohres erkennbar. (Bull. Utsunomiya Agric. College **1932**. Nr. 2. 25—41. Juli.) Krüger.

D. Krüger, *Die Struktur von Cellulosefasern.* Übersicht über Methoden u. Ergebnisse der Morphologie von *Cellulosefasern* u. *Holz.* (Zellstoff u. Papier **13**. 9—12. Jan. 1933.) Dziengel.

Reinhardt Thiessen, *Physikalische Struktur von Kohle, Cellulosefasern und Holz, wie sie durch die Spiererlinse gezeigt wird.* In zahlreichen Mikrophotographien wird die Micellarstruktur von *Baumwoll-*, *Ramie-* u. *Viscosefasern*, gesundem u. krankem *Holz* u. *Kohle* gezeigt. Die Struktur der Cellulosefasern u. des Holzes ist bis auf den Abstand der Streifungen (0,833 bzw. 1 μ) im wesentlichen dieselbe. Bei Holz in fortgeschrittenem Stadium des Zerfalls treten die Micellen klarer hervor als im gesunden Holz u. behalten doch ihre ursprüngliche Anordnung bei; Übergangsstadien zwischen gesundem u. stark verrottetem Holz weisen auf eine enge Beziehung zwischen Cellulose u. Lignin im Holz hin. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1032—41. Sept. 1932. Pittsburgh [Pa.], U. S. Bur. of Mines.) Krüger.

J. M. Preston, *Beziehungen zwischen den Brechungsindices und dem Verhalten von Cellulosefasern.* Der Brechungsindex nativer, mercerisierter u. regenerierter *Cellulosefasern* (*Kunstseide*) steht mit der Orientierung der Cellulosemicellen in quantitativem Zusammenhang. Lilienfeld-Seide zeigt trotz kleinerer n_γ'- u. n_α'-Werte prakt. dieselbe Doppelbrechung n_γ—n_α wie native Baumwolle. Mercerisation ohne Spannung bewirkt Abnahme von n_γ u. Anstieg von n_α; aus der Abnahme von n_γ kann die Kontraktion berechnet werden. Lilienfeld-Seide ist als eine unter Spannung mercerisierte Cellulose zu betrachten. Die Änderung des Brechungsindex bei der Mercerisation kann zur Feststellung etwa stattgefundener Mercerisation bei Fasern unbekannter Herkunft dienen. Die Dehnbarkeit von Kunstseide aus regenerierter Cellulose kann aus den Brechungsindices der Fasern berechnet werden. (Trans. Faraday Soc. **29**. 65—77. Jan. 1933. Manchester, Coll. of Techn.) Krüger.

C. R. Nodder, *Einige Beobachtungen über den chemischen Abbau von Leinencellulose.* Die bei der Best. der „Löslichkeitszahl" (vgl. C. **1932**. I. 1176) gel. *Cellulose* stammt aus allen Schichten der Zellwand u. besteht nicht nur aus stärker abgebautem Material der äußeren Schichten. Die Löslichkeitszahl drückt die Menge der Celluloseteilchen aus, die klein genug sind, um unter den Bedingungen der Methode durch die Faserwand herauszutreten. Für die experimentell gefundene Beziehung zwischen Löslichkeitszahl u. Viscosität bei 1. durch Hypochloritoxydation, 2. durch Säure abgebauter Leinencellulose werden Gleichungen angegeben. Die beobachteten Beziehungen zwischen Viscosität, Löslichkeitszahl, Kupferzahl u. Festigkeit lassen sich erklären, wenn der Angriff auf bestimmte Stellen der Kettenmoleküle lokalisiert ist, die im allgemeinen nicht in Ebenen senkrecht zu den Fibrillen angeordnet sind, u. einige weitere Annahmen über die Verteilung der modifizierten Bereiche, die Größe der bei der Best. der Löslichkeitszahl gel. Fragmente u. a. gemacht werden. (Trans. Faraday Soc. **29**. 317—24. Jan. 1933. Linen Ind. Res. Assoc.) Krüger.

Giovanni Baroni, *Physiko-mechanische Kennzahlen einiger Kunstseiden.* Tabellar. Zusammenstellung der Werte für Feinheit, Gleichmäßigkeit, Festigkeit, Elastizität u. a. für verschiedene *Kupfer-* u. *Acetatseide* u. Vergleich mit den Eigg. von Naturseide. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta **2**. 86—87. Aug. 1932.) Krüger.

Zart, *Über Festigkeit und Elastizität der Kunstseide in Abhängigkeit von der Belastungsdauer.* Mit Erhöhung der Prüfgeschwindigkeit nehmen ganz allgemein Festigkeit u. Dehnung zu. Mit Anwachsen der Dehnungsgeschwindigkeit tritt immer ausgesprochener eine Fließzone in Erscheinung, in der der Faden sich dehnt, ohne daß die Belastung wächst. Diese Fließzone ist bei Acetatseide schon bei niederen Geschwindigkeiten sehr groß. Bei Cu- u. Viscoseseide erwies sich die elast. Dehnung als unabhängig von der Dehnungsgeschwindigkeit, nämlich 1,5—2%, sie verdoppelte sich

aber bei Acetatseide bei Erhöhung der Dehnungsgeschwindigkeit von 0,5 m/Min. auf 4 m/Sek. von 2 bis 2,5 auf 4—5%. (Kunstseide **15**. 42—43. Febr. 1933.) SÜVERN.

Wilhelm Kegel, *Die Einwirkung von Wasserdampf auf Kunstseide.* Während des Dämpfens darf das Garn durch zu feuchten Dampf nicht naß werden. Der Dampf muß das Garn gleichmäßig durchdringen, weil sonst der Kreppeffekt der daraus gewobenen oder gewirkten Waren ungleichmäßig ausfällt. Es darf nicht zu lange, nicht über 29 Min. gedämpft werden, weil sonst Stärke u. Dehnbarkeit der Garne vermindert u. der Glanz beeinträchtigt wird. (Kunstseide **15**. 53—54. Febr. 1933.) SÜVERN.

Kurt Quehl, *Die Beschwerung von Kunstseide und Mischgeweben.* Ein einziges Bad von *Gravidol FLK* der CHEMISCHEN FABRIK THEOD. ROTTA, Zwickau i. Sa., ergibt eine Beschwerung bis 15%, Mitverwendung von *Mollan GS* derselben Firma erzeugt einen besonders vollen fleischigen Griff. (Kunstseide **15**. 54—55. Febr. 1933.) SÜVERN.

Guido Colombo, *Apparat zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Geweben.* (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta **2**. 88. Aug. 1932.) KRÜGER.

Quirino Fimiani, *Die Titerbestimmung.* Es wird eine Begriffsbest. u. die Theorie der Titerbest. gegeben. Die Methoden werden allgemein u. im besonderen für Seide, Jute, Baumwolle, Hanf, Wolle, elast. Fäden u. Gewebe beschrieben. (Textilia **8**. 409 bis 413. 457—61. 509. 1932.) HELLRIEGEL.

Karl Schwertassek, *Zur Bestimmung des Mercerisationsgrades mittels der Jodsorptionsmethode.* (Vgl. C. **1931**. II. 1080.) Nummer u. Drehung üben keinen Einfluß aus auf die Jodsorptionsmethode. Der Einfluß des Reifheitsgrades der Baumwolle ist erkennbar gemacht, die Anwendungsmöglichkeit der Methode zur Prüfung gefärbten Materials u. von solchem, das bereits eine Wäsche durchgemacht hat, ist ausgearbeitet. (Melliands Textilber. **14**. 73—75. Febr. 1933. Reichenberg.) SÜVERN.

W. Schroeder, *Weberei der Kunstseide.* Die Prüfmethode mit Diagrammbild ermöglicht, in e i n e m Bilde die Fadenlänge in laufenden Metern beliebig fein unterteilt, die Fadendicke oder Garnnummer, die Festigkeit oder deren Schwankung im halben laufenden Meter oder beliebig fein unterteilt, die Anzahl u. Abmessung, sowie Länge dicker u. dünner Stellen u. die Wiederkehrfolge der dicken u. dünnen Stellen zusammen kenntlich zu machen. (Kunstseide **14**. 306—07. Sept. 1932.) SÜVERN.

E. Viviani, *Die graphische und zahlenmäßige Ermittlung von Gespinst- und Garnfehlern, Festigkeitswerten, Garnnummerschwankungen, dünner und dicker Stellen an laufenden großen Fadenlängen.* Bemerkungen zu der Arbeit von W. SCHROEDER (vgl. vorst. Ref.) über die bei der Prüfung innezuhaltenden Arbeitsgeschwindigkeiten. Diagramme. (Kunstseide **15**. 30—32. Jan. 1933.) SÜVERN.

Hans Böhringer, *Der Einfluß der Zerreißgeschwindigkeit beim Zugversuch mit Kunstseide und Seide.* (Forts. u. Schluß zu C. **1933**. I. 699.) Bei Viscosefeinseide zeigte sich, daß mit kleiner werdender Abzugsgeschwindigkeit die Festigkeitsunterschiede nicht stetig kleiner werden, sondern ein Minimum erreichen u. hernach wieder ansteigen. Dieses Minimum verschiebt sich von Fall zu Fall. Es werden die Festigkeitsunterschiede angegeben, die bei gleicher Abzugsgeschwindigkeit auftreten können. Eine Vers.-Dauer von 20 Sek. wird vorgeschlagen. Die Zerreißdauerkurven sind mathemat. ausgewertet, wobei eine allgemeine Gleichung für die Kurven angegeben wird. (Kunstseide **15**. 23—26. 57—59. Febr. 1933.) SÜVERN.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **William Alexander Dickie** und **William Ivan Taylor**, Spondon b. Derby, *Herstellung von Textilgeweben.* Man kann besondere Effekte bei Geweben erzielen, wenn man zu ihrer Herst. Mischgarne verwendet, die außer Fasern von *Celluloseacetat* noch andersartige Textilfasern (Viscose, Nitrocellulose, Kupferammoniakseide, Naturseide, Baumwolle, Wolle) oder auch Metallfäden enthalten. (**A. P. 1 848 560** vom 2/8. 1929, ausg. 8/3. 1932. E. Prior. 28/9. 1928.) BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt Sponsel**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Zum Verdicken von Druckpasten, zum Schlichten und Appretieren von Textilfasern* aller Art verwendet man *Alkyloxalkyläther* der Cellulose oder ihrer Derivv. allein oder in Mischung mit *Ölen, sulfonierten Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen, Seifen* oder Streckungsmitteln. Als *Cellulosealkyloxyalkyläther* können verwendet werden *Oxyäthylmethylcellulose, Oxyäthyläthylcellulose, Oxypropylmethylcellulose*, ferner solche Celluloseverbb., bei denen die freie Hydroxylgruppe veräthert oder verestert ist, z. B. mit *Chloräthansulfonsäure, Chloressigsäure, Butylchlorid* usw. Die *Druckpasten*

u. *Schlichten* lassen sich ohne Anwendung besonderer Mittel durch einfaches Spülen mit 30—40° w. W. restlos entfernen. (**D. R. P. 562 985** Kl. 8n vom 29/1. 1930, ausg. 31/10. 1932.) Schmedes.

Auguste Firmin Galvin, Frankreich, *Schlichtemittel.* Während zur Herst. der üblichen Leinölschlichten bisher erhebliche Mengen flüchtiger Lösungsmm. bzw. W. verwendet werden, wird vorgeschlagen, die Menge des Lösungsm. bzw. des W. so weit wie möglich zu reduzieren, u. die Lsg. bzw. Emulsion auf 35—80° zu erhitzen. (**F. P. 737 584** vom 21/9. 1931, ausg. 13/12. 1932.) Beiersdorf.

Soc. pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta", Frankreich, *Schlichten von Fäden aus Celluloseacetat oder anderen organischen Cellulosederivaten.* Man verwendet mit Luft geblasenes siccativfreies *Leinöl*, dem ein Antioxydationsmittel, z. B. *Hydrochinon*, zugesetzt ist. (**F. P. 736 216** vom 8/8. 1931, ausg. 21/11. 1932.) Beiersdorf.

Fernand Félix Porel, Frankreich, *Herstellung eines Appretiermittels.* Man erwärmt 100 l einer wss. Lsg. von 100 g *Ameisensäure* auf 30—35°, fügt allmählich 8 kg *Maisstärke* hinzu, kocht etwa 10 Min., setzt 1 kg *Glycerin* zu u. neutralisiert schließlich mit 100 g Na_2CO_3. (**F. P. 736 274** vom 18/8. 1931, ausg. 22/11. 1932.) Beiersdorf.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Schneevoigt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Horst-Dietrich von der Horst**, Mannheim), *Verfahren zur Herstellung waschechter Appreturen*, dad. gek., daß man die zu appretierende Ware mit einer *Stärkelsg.* u. den aus *Aceton* u. *Formaldehyd* erhältlichen wasserlöslichen *Kondensationsprodd.* behandelt, u. diese auf der Faser in die wasserunl. Form umwandelt. (**D. R. P. 568 425** Kl. 8k vom 12/8. 1931, ausg. 19/1. 1933.) Beiersdorf.

Edouard Courbon, Frankreich, *Unentflammbarmachen von organischen Stoffen, insbesondere Textilien.* Für diesen Zweck eignet sich eine Lsg. eines Gemisches von $(NH_4)_2SO_4$ u. $(NH_4)_2HPO_4$. (**F. P. 736 292** vom 21/8. 1931, ausg. 22/11. 1932.) Beiers.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, übert von: **Harold Omar Nolan**, New York, *Behandlungsmittel für tierische Faserstoffe.* Man erhält ein auf tier. Faserstoffe gerbend, dehydrierend u. adstringierend wirkendes Mittel, wenn man eine 5—25%ig. Lsg. eines Salzes, wie *Al-Acetat, -Lactat, -Citrat, -Carbonat, -Chlorid, Zn-Acetat, -Salicylat, -Paraphenolsulfonat* oder Gemische dieser Salze, in einer Mischung von *W.* u. einem flüchtigen organ. Lösungsm., wie *Aceton, A., Methylalkohol, Propylalkohol*, herstellt. (**A. P. 1 891 440** vom 24/2. 1926, ausg. 20/12. 1932.) Beiersdorf.

Kalbfleisch Corp., New York, übert. von: **William H. Harding** und **Sidney V. Burrows**, *Harzleim.* Zur Erzielung eines Harzleimes mit möglichst wenig unverseiftem Harz wird eine freiharzhaltige Harzseife mit einer starken wss. Alkalilsg. unter starker Erwärmung auf das innigste miteinander vermischt. Die angegebene Ausführung dieses Verf. besteht darin, daß die sich während des Durchflusses durch ein Rohr vermischenden Fll. der Einw. einer Dampfstrahldüse in diesem Rohr ausgesetzt werden. (**A. P. 1 890 462** vom 17/3. 1931, ausg. 13/12. 1932.) van der Werth.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Leimen von Papier* durch Zusatz von Harzen, mineral. oder pflanzlichen Wachsen, Paraffin oder Gemischen derselben in Form von Emulsionen zusammen mit Monoestern einer Carbonsäure mit Polyglycerinen. — 50 g Karnaubawachs, 6,5 g *Cocosölfettsäurepolyglycerinester* u. 30 ccm W. werden unter Rühren zusammengeschmolzen u. dann mit 20 ccm einer 2-n. Kalilauge versetzt. Dabei wird eine Emulsion erhalten, die mit W. beliebig verd. werden kann. Sie wird zum Leimen verwendet. — In einem anderen Beispiel werden 50 g Stearinsäure (SZ. 196) u. 9 g Cocosölfettsäurepolyglycerin durch Zusatz von W. u. 2-n. KOH emulgiert. (**F. P. 738 991** vom 23/6. 1932, ausg. 4/1. 1933. D. Prior. 1/7. 1931.) M. F. Müller.

Gustave Risler, Frankreich, *Herstellung von Papier*, insbesondere für elektr. Zwecke, von hoher Homogenität. Das Papier wird auf der Gaufriermaschine mit Rillen u. Kanälen versehen u. aufgerollt. Die Rollen werden in einen Autoklaven gebracht, der erhitzt u. unter Vakuum gesetzt wird. Darauf wird W., das von Luft befreit ist, unter 4,5 at Druck eingefüllt u. auf 145° erwärmt. Dadurch wird erreicht, daß die Poren des Papiers erweitert werden. Nach dem Abkühlen wird wasserfreies NH_3 unter 20 at Druck eingeleitet. Die Temp. wird auf 5—10° gebracht, worauf das W. u. das überschüssige NH_3 abgelassen wird. Die Papierrollen werden bei tiefer Temp., etwa 5°, aufgerollt, u. das Papier wird sofort in sd. Tetrachloräthan gebracht. Dabei verdampft die NH_3-Lsg. unter Freimachen von NH_3-Gas u. das Papier wird kräftig aufgelockert. Nachher wird das Lösungsm. aus dem Papier durch Erhitzen entfernt. (**F. P. 737 923** vom 23/9. 1931, ausg. 19/12. 1932.) M. F. Müller.

Örebro Pappersbruks Aktiebolag, Örebro, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung gekräuselter Papiere*, deren Kräuselungen durch blasenähnliche, geknitterte Streifen getrennt sind. Das Verf. ist dad. gek., daß die Papierbahn einem Schaber mit abgebrochener u. unterbrochener Schaberkante zugeführt wird, der während des Abschabens eine hin- u. hergehende Bewegung ausführt, so daß die Kräuselstreifen die schlingernde Form erhalten. 2 weitere Unteransprüche betreffen die Vorr. (**D. R. P. 569 661** Kl. 54d vom 22/6. 1930, ausg. 6/2. 1933. Schwed. Prior. 3/6. 1930.) M. F. Mü.

Albert Sommer, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von bituminöser Pappe* unter Zusatz eines emulsionsfähigen Bitumens zum Pappfaserbrei, dad. gek., daß Asphalt im geschmolzenen Zustand dem Pappfaserbrei zugesetzt u. die Emulsion durch Umrühren in der Hitze erzeugt wird, wonach auf dem üblichen Wege durch Trocknung unter Zerfall der Emulsion eine Pappe hergestellt wird. (**D. R. P. 514 730** Kl. 55 f vom 10/11. 1925, ausg. 21/1. 1933.) M. F. Müller.

Flintkote Co., Boston, Massach., übert. von: **August Eduard Roest van Limburg**, Amsterdam, Holland, *Überziehen von Papier mit bituminösen Substanzen*, welche in Form einer Emulsion angewandt werden. Um die Viscosität der bituminösen Stoffe herabzusetzen, werden Paraffin, Harz, Naphthalin o. dgl. zugesetzt. (**Can. P. 297 615** vom 31/5. 1929, ausg. 18/2. 1930.) M. F. Müller.

Arne Johan Arthur Asplund, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zum Entfasern von Holz oder anderem Fasermaterial* zwecks Gewinnung von Zellstoff oder Halbstoff für die Herst. von Papier, Karton oder ähnlichen Prodd. Das Ausgangsmaterial wird in Ggw. von W.-Dampf erhitzt, z. B. oberhalb 100°, um das Faserbindemittel zu schmelzen oder zu erweichen. Das Zerfasern geschieht ebenfalls bei Tempp. oberhalb 100°, z. B. bei 120—180°, in Ggw. geringer Mengen W. Eine Zeichnung erläutert die Vorr. (**F, P. 737 037** vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. Schwed. Priorr. 15/5. 1931, 29/3. u. 30/4. 1932.) M. F. Müller.

Clark C. Heritage, Gardner H. Chidester, William H. Monsson und **Carleton E. Curran**, Madison, Wisconsin, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Halbzellstoff*, insbesondere für die Papierfabrikation, aus Holzschnitzeln durch Kochen mit einer Sulfitkochsäure unter solchen Bedingungen hinsichtlich der Dauer, des Druckes u. der Temp., daß die Schnitzel nur eben erweicht sind, ohne aber beim Ausblasen, Sieben u. Pumpen in Einzelfasern zu zerfallen. Das erweichte Material wird dann zu Papierstoff gemahlen. (**Can. P. 297 870** vom 27/1. 1928, ausg. 4/3. 1930.) M. F. Müller.

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburg, *Verarbeiten von Natriumsulfid enthaltenden Flüssigkeiten*. Die auf eine Temp. von wenigstens 60° gebrachte Lsg. wird mit zur Bldg. flüchtiger Sulfide (H_2S) ausreichenden Mengen von SO_2 behandelt. Das Na_2S der Lsg. wird dabei in Na_2SO_3 übergeführt. — Das Verf. eignet sich besonders zur Regenerierung von *sulfid. Holzaufschlußlaugen*. (**A. P. 1 892 100** vom 4/4. 1928, ausg. 27/12. 1932.) Drews.

Otto Kress, Appleton, Wisconsin, *Aufarbeitung der Sulfatzellstoffablaugen zwecks Gewinnung eines weißen pulverförmigen Füllmittels*, das im wesentlichen aus $CaSO_4$ besteht. Die Abfallfl. wird mit Kalk versetzt, wobei sich $CaSO_4$-Schlamm abscheidet. Dieser wird von der Fl. getrennt u. mit Ca-Hypochlorit versetzt, um die Verunreinigungen zu oxydieren. Schließlich wird das Prod. nach dem Waschen u. Trocknen gemahlen. (**A. P. 1 894 620** vom 26/6. 1929, ausg. 17/1. 1933.) M. F. Müller.

Edward H. French, Columbus, *Herstellung von wasserlöslichen Resinaten*. Aus der beim Sulfataufschluß von Holz anfallenden Ablauge wird zunächst durch Ansäuern das Harz ausgefällt, dieses in einem wasserunl. Lösungsm. gel., von den Verunreinigungen abfiltriert (gegebenenfalls zur Erzielung eines besonders hochwertigen Prod. das Lösungsm. mit den Harzsäuren abdest.) mit wss. Alkali zu ungefähr 80% verseift u. W. u. Lösungsm. bis zu einem Verhältnis von letzterem zu Harz wie 1 : 1 abdest. Beim Stehenlassen scheidet sich ein reines Alkaliresinat aus, das durch Filtrieren vom Lösungsm. getrennt wird. (**A. P. 1 889 405** vom 4/3. 1927, ausg. 29/11. 1932.) van der Werth.

Kenneth Stewart Low, London, **Henry Timms** und **Nellie Stockhausen**, Slough, *Masse für Schallplatten* aus *Celluloid* oder Mischungen aus Cellulosenitrat u. -acetat u. Weichmachern zusammen mit Oxyden, Hydroxyden oder Salzen des Al, wie Al_2O_3, Al-Silicat oder Kaolin. (**E. P. 374 102** vom 3/3. 1931, ausg. 30/6. 1932.) Pankow.

Brown Comp., Berlin, New Hampshire, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Kunstleder.* Eine aus sehr lose verfilzten Zellstoffasern mit einem Geh. von mindestens 93% α-Cellulose hergestellte, besonders aufsaugfähige papierartige Faserschicht wird mit *Latex* oder *Kautschuk* in Form einer wss. Dispersion oder Lsg. in einem organ. Lösungsm. imprägniert, worauf der Kautschuk z. B. mit Hilfe von Essigsäuredämpfen oder SO_2 koaguliert, der Stoff getrocknet u. hierauf vulkanisiert wird. Vor der Imprägnierung kann die Faserschicht zwecks Erhöhung der Absorptionsfähigkeit mit einem Alkohol, Aceton, Seifenlsg. o. dgl. getränkt u. dann getrocknet werden. Zweckmäßig verwendet man als Grundlage einen Stoff, bei dem ein Teil der Fasern mercerisiert ist. (**A. P. 1 891 027** vom 16/3. 1927, ausg. 13/12. 1932.) Beiersd.

Behr-Manning-Corp., übert. von: **Elmer C. Schacht**, Troy, New York, *Herstellung von geschichtetem Fasermaterial.* Aus einer Mischung von gemahlenem Kork u. Jute-, Hanf-, Sisal-, Baumwolle-, Leinen-, Asbest- o. dgl. Fasern wird auf der Papiermaschine ein papierähnlicher Stoff hergestellt u. mit diesem eine nur aus Fasern der genannten Art bestehende dünnere Stoffschicht verfilzt. Auch können zwei nur aus Fasern bestehende Schichten mit der Faser-Korkschicht als Kern vereinigt werden. Das Ganze wird dann mit einem elast. Bindemittel, wie Kautschuk, Latex, Harzen, Leim, gekochtem Holzöl u. dgl., gegebenenfalls unter Zusatz eines Plastizierungsmittels, imprägniert u. zum Schluß mit einem Lack, am besten Celluloselack, überzogen. Derartiges Material eignet sich als Ledersatz, Belagstoff u. für Dichtungszwecke. (**A. P. 1 888 410** vom 11/3. 1932, ausg. 22/11. 1932.) Beiersdorf.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Herstellung von Schichtkörpern.* Man stellt aus einem unschmelzbaren *Aminaldehydharz* u. einem Füllstoff (Cellulose, Pülpe) Unterlagen in Form von Streifen her u. überzieht diese auf einer oder auf beiden Seiten mit einer wss. oder alkoh. Suspension eines schmelzbaren Aminaldehydharzes. Nach dem Trocknen werden die Streifen zerschnitten, geschichtet u. h. verpreßt. (**F. P. 728 916** vom 29/12. 1931, ausg. 13/7. 1932. Schwz. Prior. 30/12. 1930.) Nouvel.

Richardson Co., V. St. A., *Herstellung von faserhaltigen Kunstmassen.* Man vermischt ein Bindemittel, z. B. eine asphalt. Substanz oder ein synthet. Harz, z. B. Phenol-Formaldehydharz, mit einem anorgan. Füllmittel, z. B. Schiefermehl, Quarzsand, Infusorienerde o. dgl., vermengt das Gemisch mit einer wss., z. B. 50% H_2O enthaltenden Fasermasse, jedoch nur so lange, daß die Fasern nicht vollständig von dem Bindemittel überzogen sind, setzt dann so viel H_2O zu unter weiterem Mischen, daß man einen auf der Papiermaschine formbaren Brei erhält, formt den Brei zu Platten oder dergleichen, trocknet den Formkörper u. preßt ihn h. in die endgültige Form. Z. B. verwendet man mengenmäßig 50% Harz, 40% Fasern u. 10% anorgan. Füllstoff. (**F. P. 717 427** vom 21/5. 1931, ausg. 8/1. 1932. A. Prior. 6/4. 1931.) Sar e.

Richardson Co., Wyoming, V. St. A., *Herstellung von faserhaltigen Kunstmassen.* Das Verf. ist das gleiche wie in dem F. P. 717427 (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen, mit dem Unterschied, daß nur härtbare Harze, insbesondere Phenol-Formaldehydharze als Bindemittel verwendet werden sollen. (**E. P. 383 636** vom 16/5. 1931, ausg. 15/12. 1932. A. Prior. 16/7. 1930.) Sarre.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Aus Faserstoffen und Bindemitteln, z. B. Kunstharz, bestehende Getriebeteile,* 1. gek. durch aus der Oberfläche hervorstehende Fasern. — 2. dad. gek., daß sie als Bindemittel *Phenolaldehydharze* enthalten. — 3. dad. gek., daß die fertig gebildeten Teile in ein Lösungsm. gebracht werden, welches das Bindemittel der Oberflächenschicht entfernt, das Fasermaterial aber nicht angreift. — 4. dad. gek., daß als Lösungsm. für die Getriebeteile aus gehärteten Phenolaldehydharzen eine etwa 25—30%ig. Natronlauge bei ungefähr 100° benutzt, der Überschuß durch Säure abgestumpft, der Gegenstand im W. gespült u. dann getrocknet wird. — Solche Getriebeteile laufen vollkommen geräuschlos. (**D. R. P. 567 785** Kl. 39b vom 2/8. 1931, ausg. 10/1. 1933. A. Prior. 5/8. 1930.) Sarre.

Paul Simons, Leipzig, *Werkstoff aus in Florform übergeführten Faserstoffen und synthetischen Harzen* zur Herst. formgepreßter Körper, 1. dad. gek., daß die zugfeste Abstützung des Faserflors beim Durchzug durch das Tränkgut sowie beim Trocknen durch in der Längsrichtung des Faserflors verlaufende Einzelfäden bewirkt wird. — 2. daß der Flor beidseitig von zueinander versetzt angeordneten parallelen Fäden gehalten wird u. zwischen letzteren in Querrichtung wie ein in Leinwandbindung eingelegter Schußfaden verläuft. (**D. R. P. 564 709** Kl. 39a vom 14/9. 1930, ausg. 22/11. 1932.) Sarre.

Process Engineers Inc., New York, übert. von: **Judson A. de Cew**, Mount Vernon, New York, *Herstellung von wasserdichten Faserpreßstoffen.* Eine in einer Naßpresse hergestellte Faserstoffschicht wird getrocknet, in eine Mischung von geschmolzenem *Kolophonium* u. *Montanwachs* oder einem anderen harten Wachs getaucht u. durch Druck in der Hitze auf eine D. von über 1,2 verdichtet. (**A. P. 1 882 212** von 23/6. 1928, ausg. 11/10. 1932.) BEIERSDORF.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

R. Wigginton, *Bemerkungen über die jüngste Entwicklung der Brennstofftechnik.* Überblick über die wichtigsten einschlägigen Arbeiten aus dem Jahre 1932. (Fuel Sci. Pract. **12**. 1—3. Jan. 1933.) SCHUSTER.

Gustav Keppeler und **Heinrich Hoffmann**, *Der Stickstoff im Torf und in seinen Schwelprodukten.* Bei der Torfentgasung (520°) bleiben 50—70% des Stickstoffs im Koks, 10—18% werden in Form von Ammoniak gewonnen, 3—13% finden sich im Teer, während 6—29% zers. im Gas auftreten. Die Verteilung wechselt mit der Torfart. Die Hauptmenge der im Teer enthaltenen N-Verbb. ist neutraler Natur; Teere, die zwischen 450 u. 800° gewonnen waren, zeigten auf Grund der Trennung mit Hilfe von 10%ig. Schwefelsäure einen Anteil an neutralen N-Verbb. von 70—89% des gesamten, im Teer enthaltenen Stickstoffs. Die N-Verbb. verteilen sich auf alle Fraktionen des Torfteeres, doch ist ihre Hauptmenge (70—80%) im Pech u. den Neutralölen enthalten. Die bas. Bestandteile konnten nur aus dem Destillat in reinem Zustande isoliert werden, sie bestanden zu 85—90% aus ternären Verbb.; der Anteil an primären Basen betrug nur 1—2%. In dem außerordentlich mannigfaltig zusammengesetzten Basengemisch konnten Pyridin- u. Chinolinverbb. festgestellt werden. Ein als Pikrat isolierter Körper war wahrscheinlich Dihydrochinolin. (Brennstoff-Chem. **14**. 41—47. 1/2. 1933. Hannover.) SCHUSTER.

F. Puening, *Metallretorten gegen Öfen aus feuerfestem Material für die Tieftemperaturverkokung.* Krit. Stellungnahme zu den Ausführungen von FOXWELL (C. **1932**. II. 2900) über den gleichen Gegenstand. (Gas Wld. **98**. Nr. 2527. 7—9. 7/1. 1933. Pittsburgh, Pa.) SCHUSTER.

R. Clément, *Die Destillation der Kohle bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. C. **1933**. I. 1381.) Gegenüberstellung der Entw. u. der gewinnbaren Prodd. bei der Verkokung bei hohen Tempp. u. der Tieftemp.-Verschwelung. Die Schwelöfen von COALITE, ILLINGWORTH, MAC LAMIN, BUSSEY, CARBOCOAL (SMITH-MAC INTYRE), K. S. G. (Kohlen-Scheidungs-Ges.), THYSSEN, FELLNER u. ZIEGLER, PLASSMANN-C. T. G. (Chem. Techn. Ges.), SALERNI u. AB-DER-HALDEN u. ihre Arbeitsweise wird an Hand von Abbildungen besprochen. (Technique mod. **25**. 99—104. 1/2. 1933.) K. O. MÜLLER.

William Davidson, *Das Mischen von Kohlen zur Koksherstellung.* Ergebnisse von Verkokungsverss. bei Mischung schott. Kohlen mit Tief- u. Hochtemperaturkoks sowie Anthrazit. Unters.-Methoden mit besonderer Berücksichtigung der Best. der flüchtigen Bestandteile, um Beziehungen zwischen diesen u. den Kokseigg. feststellen zu können. (Gas Wld. **98**. Nr. 2527. Coking Section 8—13. 7/1. 1933.) SCHUSTER.

R. A. Mott, *Die Bewertung und Mischung von Kohlen für die Koksherstellung.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. I. 1738 ref. Arbeit. (Fuel Sci. Pract. **12**. 13—25. Jan. 1933. Sheffield.) SCHUSTER.

Hans Heinrich Koppers, *Verbesserung von oberschlesischem Hochofenkoks und Oxydation oberschlesischer Kohle.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 2263 ref. Arbeit. (Fuel Sci. Pract. **12**. 52—65. Febr. 1933. Essen.) SCHUSTER.

Jürgen Schmidt und **Bernhard Neumann**, *Über das Gleichgewicht Methan-Kohlensäure und Kohlenoxyd-Wasserstoff.* Vff. ermitteln auf Grund bekannter Daten die theoret. Werte für log K_p u. untersuchen experimentell bei 500—800° von der CO_2-Seite her in strömenden Gasen das Gleichgewicht der Rk.: $2\,CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CO_2 + CH_4$. Als Störungsrk. ist die C-Abscheidung aus CO oder CH_4 zu beachten, die eine hohe CO_2-Konz. bezw. Zugabe von H_2 erforderlich macht; eine Ausschaltung der Rk.: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ ist nur rechner. möglich. Als Katalysator wird, da Ni auf Al_2O_3 C-Abscheidung bewirkte, Ni auf SiO_2-Gel verwendet. Die tabellar. wiedergegebenen Ergebnisse zeigen unter Berücksichtigung verhältnismäßig starker Streuung (durch Folgerkk.) oberhalb 600° Übereinstimmung mit den theoret. K_p-Werten. Unter 600° findet größerer CH_4-Umsatz statt. Ein Teil des gebildeten W. scheint mit restlichem CH_4 nach $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2$ zu reagieren, diese u. die Wassergasrk.

führen zu höheren K_p-Werten. Prakt. ergibt sich die Möglichkeit, CH_4 mit CO_2 ohne C-Abscheidung zu oxydieren. Als Zwischenprod. kommt NiO eher als Ni_3C in Frage. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**. 925—34. Dez. 1932. Breslau, Techn. Hochschule, Inst. f. chem. Technol.) R. K. MÜLLER.

Fritz Rosendahl, *Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Ausführliche Besprechung der wichtigsten Arbeiten über die Herst. von Methan, Methanol, höheren Alkoholen, Säuren, Ketonen, Aldehyden, Estern u. ähnlichen Verbb., sowie fl. KW-stoffen aus Wassergas oder CO-H_2-Gemischen, die durch Umsetzung von CH_4 mit W.-Dampf gewonnen wurden. Erklärung des Rk.-Mechanismus. (Montan. Rdsch. **25**. Nr. 3. 1—14; Petroleum **29**. Nr. 6. 1—14. 8/2. 1933. Bottrop.) SCHUSTER.

Georges Patart, *Die technische Darstellung von synthetischem Methylalkohol.* Entw. der techn. Methanolsynthese, Zus. der erhaltenen Prodd. u. der Endgase, prakt. Schwierigkeiten. (Monit. Produits chim. **14**. Nr. 160. 3—6. Nr. 164. 5—8. 15/11. 1932.) R. K. MÜLLER.

I. A. Trefiljew, K. A. Buschman und **R. A. Petrenko**, *Die zweistufige Hydrierung der ukrainischen Braunkohlen.* (Vgl. C. **1932**. II. 3981.) An einigen Verss. wurden die günstigsten Tempp. u. Drucke bei der Hydrierung ukrain. Braunkohlen beobachtet. Die beim Cracken allgemein üblichen Tempp. von 440—475° sind für die Hydrierung ungeeignet, nach den Verss. scheinen bei 395—415° die Höchstausbeuten an hydrierten Prodd. zu entstehen; oberhalb 450—475° dürfte jede Möglichkeit der Hydrierung bei noch so hohem H_2-Druck ausgeschlossen sein. (Berg-J. [russ.: Gorny Shurnal] **15**. Nr. 8. 8—13. 1932.) SCHÖNFELD.

Josef Varga, *Hydrierung mit Jodkatalysator bei hohem Wasserstoffdruck.* (Math. Nat. Anz. ung. Akad. Wiss. **48**. 708—18. 1932. — C. **1931**. II. 2680.) R. K. MÜLLER.

Franz Fischer und **Karl Meyer**, *Über den Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Leistungsfähigkeit eines Nickel-Mangan-Aluminiumkatalysators.* Ein sogenannter Nickelnormalkontakt (5 g Ni auf 5 g Kieselgur u. 20% Mn u. 10% Al_2O_3) für die Bzn.-Synthese zeigte nach 2—12-maligem Auswaschen keine großen Unterschiede mehr in der Wirksamkeit; einmaliges Auswaschen genügt jedoch nicht. Die Fällung des Nd. ist bei Verwendung von Kaliumcarbonat günstiger als bei Kalkmilch, hingegen scheint bei letzterer das Auswaschen überflüssig zu sein. Die Wrkg. des Ni-Normalkontaktes ohne Träger wurde nur bei Verwendung von Kieselgur als Träger übertroffen. Sehr günstig verhielt sich auch ein Material, das zur Erhaltung stückiger Form mit Kieselgur u. Kartoffelstärke hergestellt wurde. Bzgl. der günstigsten Fällungsbedingungen wurden frühere Beobachtungen (vgl. C. **1931**. II. 2245) bestätigt gefunden. Bei Verwendung von techn. Ausgangsmaterialien für die Herst. des Ni-Normalkontaktes wurden die gleich hochakt. Kontakte erhalten wie bei der ursprünglichen Verwendung chem. reiner Präparate. Beschreibung der Arbeitsweise bei der Verwendung techn. Ausgangsstoffe. (Brennstoff-Chem. **14**. 47—50. 1/2. 1933. Mülheim-Ruhr.) SCHUSTER.

Franz Fischer und **Karl Meyer**, *Über die Reduzierbarkeit des Nickel-Normalkontaktes.* Früher wurde beobachtet, daß Nickelkatalysatoren für die Benzinsynthese erst nach einer Red. bei 450° mit H_2 wirksam werden. Es wurde nun versucht, durch Zumischung von Cu die Red.-Temp. herabzusetzen, was nicht gelang. Wurde das Cu mit Ni u. Aktivatoren gemeinsam gefällt, so wurde auch die Wirksamkeit des Kontaktes stark geschädigt (CH_4-Bldg.). Ein Ersatz des H_2 durch CO-H_2 oder CO_2-H_2-Gemische führt ebenfalls zu schlechten Kontakten, während N_2-Zugabe die Red. nicht beeinflußt. Ohne vorherige Red. wurde am Ni-Mn-Al-Kontakt bei 250° nur CH_4 gebildet. Vff. vermuten, daß zur CH_4-Bldg. eine vorherige Red. des Ni nicht erforderlich ist, wodurch auch die Carbidbldg. als Zwischenstufe für die Methansynthese (nicht Benzinsynthese!) in Frage gestellt würde. (Brennstoff-Chem. **14**. 64—67. 15/2. 1933. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

Adrien Cambron, *Versuche über die Pyrolyse gasförmiger Paraffine mit besonderer Berücksichtigung der Erzeugung von Äthylen.* Naturgas mit 4,8% Äthan lieferte beim Überleiten über eine elektr. erhitzte Wolframspirale bei 1050° 2—3% fl. KW-stoffe. Das gleiche Gas lieferte an einem Stab von Elektrodenkohle, der sich in einem unisolierten Silicarohr befand, bei 1050—1100°, je nach der Berührungszeit, verschiedene, maximal 7,7% betragende Mengen fl. u. fester KW-stoffe. Wurde das Silicarohr durch ein wassergekühltes Pyrexrohr ersetzt, so konnten bei 993° 17% des Gases in gasförmige, ungesätt. KW-stoffe umgewandelt werden. Äthan crackte bei 989° zu 50%; 90% des umgesetzten Äthans bestanden aus Äthylen. Reduziertes Cu u. mit Molybdänoxyd überzogene Kupferbronze beschleunigten den Zerfall des Äthans. Unters. des

Einflusses wechselnder Vers.-Bedingungen (Gasdurchsatz, Temp., Größe des Rk.-Raumes). Propan u. Butan bildeten unter den gleichen Vers.-Bedingungen außer Äthylen größere Menge Propylen. (Canad. J. Res. **7**. 646—61. Dez. 1932. Ottawa.) SCHUSTER.

A. Pleniceanu, *Die Bedeutung der das Rohöl in den Lagerstätten begleitenden Gase.* Allgemeine Betrachtungen über die Ausbringungen des Rohöls u. die Bedeutung, die die begleitenden Gase dabei spielen. (An. Minelor România **16**. 67—69. Febr. 1933.) K. O. MÜLLER.

A. Plotko, *Benzin-, Ligroin-, Leuchtöl- und Gasölgehalte der Bakuerdöle.* Ausführliche Angaben über die verschiedenen Fraktionen aus Bakuerdölen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 16 bis 33.) SCHÖNFELD.

M. Wolf, *Leuchtkraft des Bakupetroleums.* Wiederholte Beststt. der Leuchtstärke in der Lampe von KUMBERG u. im Photometer von LUMMER-BRODHUN ergeben nicht immer übereinstimmende Resultate. Es sind deshalb die Mittelwerte aus wenigstens 3 Beststt. zu nehmen. Die Ergebnisse der Best. der Leuchtstärke in der KUMBERG-Lampe zeigen einen sehr großen Einfluß der Fraktionszus., Viscosität u. chem. Zus. auf die Leuchteigg. Die Leuchtstärke zu Beginn beträgt bei sämtlichen Bakuleuchtölen 10—13 Normalkerzen. Bei Leuchtölen mit 20—40% bis 200° sd. Anteilen u. Siedegrenze 275—290° beträgt der Rückgang der Leuchtstärke nach 9 Stdn. 5—8%, bei einer Siedegrenze von 300—320° 8—15%. Bei Leuchtölen, welche die Fraktion Kp. bis 200° nicht enthalten, Kp. 200—320°, beträgt der Rückgang der Leuchtstärke 20—27%. Bei weiterer Steigerung der oberen Siedegrenze erreicht der Rückgang der Leuchtstärke bis zu 40—50%. Die Verschlechterung der Leuchteigg. durch Erhöhung der Siedegrenze über 320° u. Erhöhung der D. der fraktionellen Zus. äußerte sich am wenigsten bei den paraffinreichsten Leuchtölen. Schwere Baku- u. Grosnileuchtöle ergaben in KUMBERG-Lampen in 9 Stdn. einen Rückgang der Leuchtstärke von 22 bis 24%, in Lampen des Landtyps 11—12%, u. in den Lampen des Eisenbahntyps in 6 Stdn. 0 u. 2%. Lg.-freie Leuchtöle zeigen befriedigende Leuchteigg., soweit sie in passend konstruierten Lampen gebrannt werden. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 102—10.) SCHÖNFELD.

L. Potolowski, *Untersuchung von Crackgasen durch Fraktionierung bei tiefen Temperaturen.* Nach dem Verf. von PODBIELNIAK (C. **1931**. I. 192) wurden die Crackgase aus WICKERS- u. WINKLER-KOCH-Anlagen untersucht. — Vorschläge zur Verwertung des Leichtbenzins aus Crackgasen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 45—55.) SCHÖNFELD.

E. F. Nelson und **G. Egloff**, *Cracken von Rohöl gibt mehr Benzin von höherer Oktanzahl.* Inhaltlich ident. mit der C. **1933**. I. 1382 ref. Arbeit. (Petroleum **28**. Nr. 51. 6—10. 21/12. 1932.) K. O. MÜLLER.

W. Herr, *Betriebsmäßige Gewinnung von nicht klopfendem Benzin in der Dampfphase ohne Druck.* Verss. zur Gewinnung von nichtklopfendem Bzn. in Pickeringanlagen ausgehend von paraffin. Rohmaterial (Surachaner Masut) u. Gasöl. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 64 bis 71.) SCHÖNFELD.

I. Bespolow, *Zur Reinigung von Crackbenzin.* (Vgl. C. **1932**. II. 1359.) Vergleich der H_2SO_4-Reinigung mit der Reinigungswrkg. der russ. Gumbrinerde in der Dampfphase. H_2SO_4 beseitigt in höherem Maße als Gumbin S-Verbb. aus dem Bzn., was aber bei dem geringen S-Geh. der russ. Crackbenzine ohne prakt. Bedeutung ist. Hinsichtlich der Stabilität des Bzn. steht das mit Gumbrin gereinigte Prod. dem H_2SO_4-raffinierten nicht nach, u. ist dem mit $ZnCl_2$ gereinigten überlegen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 111—17.) SCHÖNFELD.

Ovidiu Voicu, *Die systematische Raffination von Crackbenzinen.* (Vgl. C. **1933**. I. 1382.) Die laboratoriumsmäßige u. betriebstechn. Raffination mit H_2SO_4 mit nachfolgender Wäsche, die Behandlung mit Entfärbungserden u. Natriumplumbitlsg. werden an Hand prakt. Verss. besprochen. (An. Minelor România **16**. 55—57. Febr. 1933.) K. O. MÜLLER.

M. Wolf, *Eigenschaften der Bakubenzine und -ligroine und das Problem ihrer Vermischung.* Die Mol.-Geww. der nach der Fraktionszus. dem Exportbenzin nahestehenden Benzine schwanken zwischen 100—105. S-Geh. 0,01—0,03%; er ist am höchsten in Bzn.-Destillaten aus Bibi-Eibat- u. Binagadinerdöl. Höchsten Harzgeh. zeigen Benzine aus schwerem Balachan-, Bibi-Eibat- u. Ssurachanerdöl (0,010 bis

0,013 g); in den übrigen Sorten betrug er 0,004—0,006 g. Die Cu- u. Doktorprobe halten die Bzn.-Destillate nicht aus. Sämtliche Bakubenzine sind durch über 50% (bis 69—72%) Naphthene gekennzeichnet; Aromata: 0,6—4,0%. Nach H_2SO_4-Reinigung zeigen die Benzine befriedigende Doktorprobe, die Acidität geht auf 0,01 bis 0,03 mg pro g Bzn. zurück, der S-Geh. auf 0,008—0,02%. Über die chem. Zus. der Einzelfraktionen, den Dampfdruck, Flammpunkt der Benzine vgl. Tabellen des Originals. Die Unterss. weisen auf die Zweckmäßigkeit der Vermischung der stright-run-Benzine mit Crackbenzin u. Gasbenzin hin, zwecks Herst. geeigneter Flieger- u. Traktorentreibmittel. — Methodolog. Unters. über die Konstruktion von Dreieckdiagrammen, nach denen man Gemische beliebiger fraktioneller Zus. herstellen könnte. Die Unters. wurde mit Bakugasolin, Bakubenzin II. Sorte u. Bakuligroin vorgenommen. Zur Konstruktion des Dreieckdiagrammes der ternären Systeme ist erforderlich: 1. Zur Auftragung der Kurven für die Fraktionszus. nach ENGLER: ENGLER-Dest. der drei Komponenten; ENGLER-Dest. von 27 binären u. 36 ternären Gemischen. 2. Für die Kurven der wahren Fraktionszus. (wahre Kpp.): Dest. auf gut rektifizierenden App. (nach GADASKIN). (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 84—102.) SCHÖNFELD.

Michael Freund, *Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf die Kohlenwasserstoffe des Benzins.* Eine Reihe von Crackbenzinen aus rumän. Erdölen, Primärbenzin (Moreni), sowie einige reine KW-stoffe (Bzl., Cyclohexan, n-Octylen, n-Heptan) wurden vor u. nach der Bestrahlung mit einer HERAEUS-Quecksilberlampe Typ G 5 auf ihren Gumgeh. nach der etwas abgeänderten Methode von HUNN, FISCHER u. BLACKWOOD (C. **1930**. II. 666) untersucht. Die Harzbldg. ist bei den Crackbenzinen stark u. nimmt mit der Belichtungszeit zu. Die Harze blieben bis auf einen Fall im Benzin gel. u. schieden sich erst bei der quantitativen Best. ab. Dagegen war die Harzbldg. aus den reinen KW-stoffen wie aus raffinierten Proben sehr gering, so daß als Gumbildner nur kompliziert (nicht einfach) ungesätt. KW-stoffe in Betracht kommen. Mit der Gumbldg. werden S- u. O-Verbb. ausgeschieden. Doch ist der hohe O-Geh. der Harze wenigstens zum Teil auf eine Oxydation bei der Abscheidung zurückzuführen. Bei kurzer Bestrahlung werden die am stärksten ungesätt. Verbb. angegriffen. Dieser Angriff läuft parallel mit der Gumbldg. beim Lagern im Dunkeln. Vf. hält es daher für möglich, aus der Harzbldg. bei kurzer Bestrahlung auf die Lagerbeständigkeit wie auf die Fähigkeit, Harze auszuscheiden, zu schließen. (Brennstoff-Chem. **14**. 61—64. 15/2. 1933. Budapest.) J. SCHMIDT.

Josef Varga, *Katalytische Hydrierung von Braunkohlenteercrackbenzin.* (Math. Nat. Anz. ung. Akad. Wiss. **48**. 809—16. 1932. — C. **1931**. II. 3700.) R. K. MÜLLER.

A. Solbach, *Braunkohlenheizöl in Industrie- und Zentralheizungsanlagen.* Analysen von 2 Braünkohlenheizölen. (Montan. Rdsch. **25**. 9—10. 1/1. 1933. Berlin.) BENTHIN.

Typke, *Weitere Versuche in Ölalterungstransformatoren.* (Vgl. C. **1932**. I. 3368.) Vf. stellte unter denselben Vers.-Bedingungen Vergleichsverss. über Ölalterung an, u. zwar mit einem gewöhnlichen, raffinierten russ. Transformatorenöl u. mit demselben Öl, dem 0,5% Phenyl-α-naphthylamin zugesetzt waren. Das Alterungsschutzmittel, das im Laboratoriumsvers. sich günstig verhielt, versagte im Transformator, wo nach 3750 Stdn. bei 90—95° die Säurezahl 1,01 gegenüber 0,83 des nicht versetzten Öles, die Vol.-% Schlamm 3,2 gegenüber nur Spuren u. die Abnahme der Zerreißfestigkeit von Baumwolle 45% gegenüber 28% betrug. Russ. Transformatorenöl, aus dem nach einem besonderen Verf. die Hälfte des in ihm befindlichen S.-Geh. (0,1%) entfernt wurde, verhielt sich nach 5250 Betriebsstdn. im Vers.-Transformator ebenfalls schlechter als das unbehandelte Öl, bei fast denselben Säurezahlen u. Schlammzahlen nahm aber die Zerreißfestigkeit der Baumwolle um 42 gegenüber 31% im unbehandelten Öl ab. (Erdöl u. Teer **9**. 61. 5/2. 1933.) K. O. MÜLLER.

Typke, *Ein Weg zur Herstellung hochwertiger Isolieröle.* Der Zusatz von durch selektive Lösungsm. (Methylalkohol) aus Spindelöldest. abgesonderten Extrakten zu hochraffinierten Weißölen setzt die starke Oxydationsneigung dieser Öle herab, ohne daß eine Schlammbldg. auftritt. Ein amerikan. Weißöl, das eine Verteerungszahl von 3,7 aufweist u. keinen Schlamm bildete, hatte nach Zusatz von amerikan. Spindelöldest. (2:1) eine Verteerungszahl von 0,34 u. 0,09 Gewichts-% Schlamm, aber nach Zusatz von 0,75 g mittels CH_3OH dem Spindelöl entzogenen Extrakts zu 150 g Weißöl nun noch eine Verteerungszahl von 0,02 ohne jegliche Schlammbldg. Ähnliche Resultate erzielte Vf. bei der Kupferverteerungszahl. (Erdöl u. Teer **9**. 29. 15/1. 1933.) K. O. MÜ.

F. M. Clark, *Die Rolle von gelösten Gasen bei der Untersuchung über das Verhalten von mineralischen Isolierölen.* Vf. bespricht die Eigg. der Lsgg. von Gas in Mineralölen. Resultate über die Veränderungen der Gaslöslichkeit bei verschiedenen Tempp. u. Drucken werden angegeben. Die elektr. Durchschlagsfestigkeit von Ölen ist, wie Vf. zeigt, abhängig von der Art u. Menge des darin gel. Gases. Die elektr. Durchschlagsfestigkeit u. der Gasgeh. des Öls stehen in naher Beziehung zu dem elektr. Verh. der Luft selbst. Vf. vermutet, daß bei der gewöhnlichen Durchschlagsfestigkeit nur die leichte Ölvergasung gemessen wird, die z. T. wenigstens abhängig ist von den gel. Verunreinigungen. (J. Franklin Inst. **215**. 39—67. Jan. 1933.) K. O. Müller.

S. Kyropoulos, *Schmierung und Schmiermittel.* Allgemeine Betrachtungen über das Problem der Schmierung, besonders über die verschiedenen Arten der Schmierung, die hydrodynam. Schmierung, die Grenzschmierung u. die chem. Natur der Schmiermittel. Reichhaltige Literaturübersicht. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 62—64. 3/2. 1933.) K. O. Müller.

G. Arcay, *Beitrag zur Untersuchung von neuen Schmierölen in der Uhrenindustrie.* Besprechung der Anforderungen, die an ein Schmieröl für Uhren gestellt werden müssen, bzgl. Stabilität, Korrosionsfestigkeit u. Abrieb. (Congr. Graissage, C. R. **1931**. 584—87.) K. O. Müller.

W. A. Selvig, *Kohlenprobenahme.* (Vgl. C. **1931**. II. 3064.) Beschreibung der Kohlenprobenahme in drei Abschnitten: Auswählen eines typ. Massenmusters; Zerteilung des Massenmusters in ein für das Laboratorium geeignetes Quantum; Vorbereitung des Musters im Laboratorium zur Analyse. Am schwierigsten ist das Auswählen des Massenmusters. Kurze Beschreibung der von der American Society for Testing Materials empfohlenen Methoden. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich **1931**. II. 349—57. 1932. Pittsburgh, Pa.) Schuster.

A. Purdon und **S. Sapgirs**, *Der Heizwert reiner Kohlensubstanz.* Unterss. mit Kohlen, deren Aschengeh. von Natur aus verschieden war, oder künstlich gesteigert wurde, zeigten, daß die Berechnung des Heizwertes der Reinkohle aus dem Heizwert der Rohkohle u. dem W.- u. Aschengeh. zu um so mehr abweichenden Werten führt, je höher der Aschengeh. ist. Ermittelt man jedoch an Stelle des Aschengeh. den Geh. an mineral. Bestandteilen nach den Methoden von Brinsmaid, Follmann oder Mayer, so gelangt man zu übereinstimmenden Ergebnissen. Das Verhältnis mineral. Bestandteile: Asche wurde zu etwa 1,13 gefunden. (Fuel Sci. Pract. **12**. 40—46. Febr. 1933.) Schuster.

P. Schläpfer, *Untersuchungsmethoden zur Prüfung des Back- und Blähvermögens und des Treibdruckes von Steinkohlen.* (Vgl. C. **1932**. I. 1180.) Besprechung der Faktoren, die den Ablauf u. die Ergebnisse der Verkokung beeinflussen (chem. Aufbau u. Gefüge der Ausgangsstoffe, Vorerhitzung, Wärmezufuhr). Tiegelverkokung. Charakterisierung des Verkokungsmechanismus. Charakterisierung der Methoden zur Messung der Backfähigkeit, des Blähvermögens u. des Treibdruckes. Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich **1931**. II. 389—403. 1932. Zürich.) Schuster.

R. de Benedetti und **G. Rossi**, *Über die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile von festen Brennstoffen.* Nach kurzer Besprechung der verschiedenen einschlägigen Methoden wird ein elektr. Kriptolofen beschrieben, mit dem mehrere Bestst. gleichzeitig ausgeführt werden können, auch unter Verwendung von Porzellantiegeln. Einhaltung von Tempp. zwischen 1000 u. 1100° mittels einer Einschiebevorr. Vergleich mit den Methoden von Muck-Bochum, Goutal, St. Claire-Deville, der Doppeltiegelmethode. Der Kriptolofen kann auch zur Best. der Asche u. ihres Schmelzverh. dienen. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich **1931**. II. 381—88. 1932. Rom.) Schuster.

F. S. Sinnatt, *Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Kohlenasche.* Ausführliche Besprechung der einschlägigen Literatur. Beschreibung der Methoden von Fieldner, Hall u. Feild; von Sinnatt, Owles u. Simpkin; von Bunte u. Baum; von King, Blackie u. Millott. Einw. der heterogenen Kohlebestandteile auf den F. einzelner Proben. Unterschiede des F. von Aschen aus verschiedenen Schichten eines Flözes deuten auf den mitunter geringen Wert der FF. gewöhnlicher Einzelproben. (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich **1931**. II. 358—74. 1932. London.) Schuster.

K. Bunte, *Die Methoden zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche.* Nach allgemeinen Ausführungen über die Notwendigkeit, den F. bei Aschen durch das Schmelzverh. in der oxydierenden oder reduzierenden Atmosphäre (Erweichungs-,

Schmelz- u. Fließpunkt) zu ersetzen, werden verschiedene Methoden kurz besprochen. Ausführliche Behandlung der Aschenschmelzkurvenmethode von BUNTE u. BAUM: Vergleich mit anderen Methoden hinsichtlich Genauigkeit u. Objektivität; Reproduzierbarkeit; Charakterisierung von Kohlensorten; Fehlerquellen (besondere Berücksichtigung des Einflusses von Eisenteilchen, die beim Vermahlen in die Asche gelangen können, Vermeidung von Stahlkugelmühlen). (Assoc. Int. Essai Matériaux. Congr. Zurich **1931**. II. 375—80. 1932. Karlsruhe.) SCHUSTER.

P. Lob, *Die Bedeutung des Brechungswertes bei Benzinen.* Gegenüber den Unterschieden in der D. geben die Brechungswerte eine bessere charakterist. Unterscheidung zwischen einzelnen Benzinen. Mitteilung der D., des Kp u. der Brechungswerte von 17 Benzinsorten. Die Best. der Brechungswerte erfolgte mittels eines neuen Universalrefraktometers der ASKANIA-Werke. (Angew. Chem. **46**. 91—92. 4/2. 1933. Berlin-Friedenau.) SCHUSTER.

J. Tausz und **A. Rabl**, *Schnellbestimmung von hochsiedenden Bestandteilen in Benzinen und anderen Stoffen.* Es wird eine Methode zur Ermittlung der Verdunstungsgeschwindigkeit u. des Verdunstungsverlaufs flüchtiger Fll., wie Bzn., Bzl., Toluol, Xylol, Methyläthylketon, Äthylacetat, Dekalin, Tetralin, Äthyl-A., Isopropylalkohol usw., bei Anwendung kleiner Substanzmengen beschrieben. Diese Methode wird zur Best. der hochsd. Anteile in Kraftstoffen verwendet. (Erdöl u. Teer **9**. 43—45. 25/1. 1933.) K. O. MÜLLER.

I. Bespolow und **A. Degtjarewa**, *Bestimmung des Verharzungsvermögens von Crackbenzin.* Die nach der Kupferschalenmethode (gumming test) erhaltenen Resultate sind für die Ermittlung des Verh. der Crackbenzine beim Lagern wenig geeignet. Die Best. des Harzstoffgeh. erfolgt am besten durch Verdampfen von 25 ccm Bzn. in einer Glasschale im Luftstrome. Die Best. der durch Oxydation mit O_2 gebildeten Harze liefert zwar reproduzierbare Resultate, läßt aber keine Schlüsse über das Verh. des Bzn. beim Lagern zu. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **1932**. Nr. 6. 118—21.) SCHÖNFELD.

Salgó-Tarjáner Steinkohlen-Bergbau Akt.-Ges., Budapest, *Brikettieren von Steinkohle.* Die vermahlene, getrocknete u. vorgewärmte Kohle wird im geschlossenen Gefäß auf Tempp. erhitzt, die in den Grenzen der Teerbldg. liegen, worauf unter gänzlichem oder teilweisem Aufrechterhalten des durch die Gasentw. entstandenen Druckes die Kohle mittels mechan. Vorr. gepreßt wird. (**Poln. P. 15 396** vom 20/9. 1903, ausg. 5/3. 1932. Ung. Prior. 23/9. 1929.) SCHÖNFELD.

Paul Berger, Gelsenkirchen, *Verfahren und Vorrichtung zur Vergasung von Brennstoffen kleiner Körnung.* Verf. zur Vergasung von Brennstoffen kleiner Körnung zur Herst. von brennbaren Gasen unter im Gegenstromprinzip in einem Generator in kontinuierlichem Betriebe erfolgender Verkokung u. Vergasung, dad. gek., daß, vom oberen Ende des Generators beginnend, in einem besonderen, lediglich der Verkokung dienenden Schachtteile eine Hochtemperaturverkokung des unbehindert fallenden Brennstoffes durch Innenbeheizung dieses Schachtteiles durchgeführt wird, während die Vergasung des verkokten Brennstoffes hoher Temp. unter Ausnutzung der ihm innewohnenden Wärme im aufsteigenden Strome in einem anderen, nur der Vergasung dienenden Schachtteile erfolgt, wobei die schweren Teile des niedersinkenden verkokten Brennstoffes im Rostraum zur Ruhe kommen, während die leichteren im Vergasungsschacht aufsteigen. — Der aufwärtsströmende Vergasungsstrom soll unmittelbar oder mittelbar durch den ihm entgegen gerichteten Verkokungsstrom beheizt werden. (**D. R. P. 568 851** Kl. 24 e vom 19/6. 1929, ausg. 27/1. 1933.) DERSIN.

Ges. für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving (Erfinder: **Walter Klempt** und **Fritz Brodkorb**, Dortmund-Eving), *Entfernung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Gasen.* Zu F. P. 712 467; C. **1933**. I. 96 ist nachzutragen, daß der Gasstrom derart in zwei Teilströme geteilt wird, daß nach Entfernung des H_2S aus dem einen Teilstrom mittels ammoniakal. Fe-Hydroxydaufschlämmungen bei der Wiedervereinigung der beiden Teilströme ein Mol.-Verhältnis von 3—4 Teilen NH_3 auf 1 Teil H_2S vorliegt. Der wiedervereinigte Gasstrom wird mit einer NH_4-Thiosulfat u. Polythionat neben Sulfit u. Bisulfit enthaltenden Lsg. gewaschen. Die anfallenden, z. T. polythionathaltigen Thiosulfatlaugen werden als solche oder nach Anreicherung an Polythionat durch Einleiten SO_2-haltiger Röstgase in die Thiosulfatwaschlauge entweder durch Kochen bei Tempp. über 100° in Druckgefäßen oder durch Behandeln mit H_2SO_4 in bekannter Weise zu $(NH_4)_2SO_4$ u. Rein-

schwefel umgesetzt. (**D. R. P. 568 638** Kl. 26d vom 24/12. 1929, ausg. 21/1. 1933.) DREWS.

Gasoline Products Co., Wilmington, übert. von: **Walter O. Snelling**, *Gewinnung von Kohlenwasserstoffen.* Bei gewöhnlicher Temp. gasförmige KW-stoffe der Methanreihe werden in Heizröhren unter einem Druck von etwa 60—200 at auf etwa 400—700° erhitzt. Die Rk.-Prodd. gelangen in einen Kühler u., nachdem gegebenenfalls der Druck vermindert wurde, in ein Auffanggefäß für die kondensierten Anteile. Ein Teil der gasförmig verbleibenden Anteile kann zu weiterer Behandlung zurückgeleitet werden. (**A. P. 1 880 189** vom 9/7. 1926, ausg. 27/9. 1932.) WALTHER.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Reginald K. Stratford**, Sarnia, V. St. A., *Raffination von Mineralölen.* Man rührt das Öl mit der 1—3-fachen Menge einer Mischung von 65—95% Phenol u. 35—5% mehrwertigen Alkoholen, z. B. *Glykol* oder *Glycerin*, worauf das Reinigungsmittel mit dem Extrakt von dem gereinigten Öl abgetrennt wird. Dadurch sollen der Schwefelgeh., die Farbe u. der Verbrennungswert verbessert werden. (**A. P. 1 892 655** vom 26/3. 1929, ausg. 27/12. 1932.) DERSIN.

James B. Jennings und **George P. Estes**, Mc Pherson, V. St. A., *Raffination von rohen Mineralölen.* Zur Erleichterung der Abscheidung von W. u. Bodensatz versetzt man das Öl mit einer Mischung von 25% *Ricinusöl*, 15% *Salpetersäure*, 10% *NaCl* u. 50% *Gasolin.* (**A. P. 1 891 987** vom 8/10. 1931, ausg. 27/12. 1932.) DERSIN.

Charles O. Middleton, übert. von: **Wright W. Gary**, Beverly Hills, V. St. A., *Raffination von Petroleumölen.* Man behandelt das Öl mit einem Gemisch von fl. SO_2 u. CO_2 u. trennt die Extraktlsg. von dem Öl ab. (**A. P. 1 893 138** vom 16/7. 1928, ausg. 3/1. 1933.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, *Cracken von Ölen* unter vermindertem Druck. Die Druckverminderung u. Geschwindigkeit der Entfernung der fl. Rückstände im Verdampfer wird geregelt, indem man dem Rückstand soviel Wärme entzieht, daß die festen oder zähfl. Polymerisationsprodd. des Rückstandes eine bestimmte Menge nicht überschreiten. Hierzu wird der Rückstand bis auf eine Temp. abgekühlt, unterhalb der eine Polymerisation nicht mehr stattfinden kann. (**Poln. P. 15 213** vom 17/4. 1929, ausg. 12/2. 1932.) SCHÖNFELD.

Thomas E. Scofield, Kansas City, übert. von: **Alfred Oberle**, V. St. A., *Raffination von Crackdestillaten.* Zur Verbesserung des Geruches, der Farbe u. des Verharzungsvermögens behandelt man die Destillate mit einer wss. *Jod*salzlsg. (**A. P. 1 893 438** vom 11/3. 1926, ausg. 3/1. 1933.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffen.* Dampfförmige KW-stoffe werden zusammen mit HCl über Metalle oder Metallverbb. geleitet. Die behandelten Dämpfe werden fraktioniert kondensiert u. aus dem leichteren Kondensat die nicht kondensierbaren Gase u. H_2S durch Erwärmen ausgetrieben. (**F. P. 736 834** vom 9/5. 1932, ausg. 29/11. 1932. A. Priorr. 8. u. 15/6. 1931.) WALTHER.

Harry N. Holmes, Oberlin, V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Zur Entfernung mehr oder weniger leicht zerstörbarer Schwefelverbb. behandelt man das Öl zuerst mit einem *Eisenhydroxyd-Kieselsäuregel*, das durch Fällen von *Natriumsilicatlsg.* mit *Eisenchloridlsg.* erhalten wurde u. darauf mit einem *Kieselsäuregel*, dessen poröse Struktur mit Metallsulfiden, wie z. B. *Kupfersulfid* oder *Bleisulfid* durchsetzt ist. (**A. P. 1 882 146** vom 31/7. 1920, ausg. 11/10. 1932.) DERSIN.

Sharples Specialty Co., V. St. A., *Raffinieren von Kohlenwasserstoffölen.* Die Öle werden mechan. mit H_2SO_4 gemischt, so daß die Reaktionsprodd. zunächst nicht mit Hilfe einer Zentrifuge entfernt werden können. Dann läßt man das Gemisch etwas altern, oder setzt geringe Mengen W. zu. Die bei der anschließenden Zentrifugierung entstehenden 3 Schichten, Öl, wss. Säure u. Harze, werden voneinander getrennt aus der Zentrifuge abgeführt. (**F. P. 733 156** vom 4/3. 1932, ausg. 1/10. 1932. A. Prior. 5/3. 1931.) WALTHER.

Edeleanu Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Raffination von Kohlenwasserstoffölen* mit fl. *schwefliger Säure* (Edeleanuverf.), dad. gek., daß man die Mischung der KW-stofföle mit fl. *schwefliger Säure* in bekannter Weise vornimmt u. die Trennung von Raffinat u. Extrakt mit Hilfe von gasdichten Zentrifugen vorgenommen wird. — Die Mischung der *KW-stoffe* u. der SO_2 kann ebenfalls in der Zentrifuge erfolgen, auch kann hier der Verlauf der Rk. durch Abkühlung mittels einer Wärmeaustauschvorr. beeinflußt werden. (**D. R. P. 568 219** Kl. 23b vom 27/1. 1929, ausg. 16/1. 1933.) DERS.

Związek Koksowni Sp. z o. o., **Walenty Stateczny** und **Bronisław Feliks Giza Giziński**, Königshütte, *Raffination von Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäure.* Die

KW-stoffe verschiedener D. werden vor der Raffination derart vermischt, daß die infolge Polymerisationsrkk. ansteigende Temp. 80° nicht überschreitet. Die H_2SO_4 wird in Form eines Tropfenregens auf das verrührte KW-stoffgemisch einwirken gelassen. So läßt man z. B. auf 1000 Teile eines Gemisches, enthaltend 70 Teile Bzl., 20 Teile Toluol u. 20 Teile Xylol u. Solventnaphtha H_2SO_4 herabrieseln. Es bilden sich nur 1,5—2% Harzkörper. (**Poln. P. 15 371** vom 23/3. 1931, ausg. 5/3. 1932.) SCHÖNFELD.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Stewart P. Coleman** und **John A. Coleman**, Houston, Texas, *Gewinnung von wasserlöslichen Mineralölsulfonaten aus dem Säureschlamm von der Mineralölraffination.* Der Säureschlamm wird mit W. gewaschen, bis das saure Waschwasser eine D. von etwa 15—20° Bé hat. Dann wird absitzen gelassen, die wss. H_2SO_4-Schicht abgezogen u. soviel Alkali zugesetzt, daß die in dem Schlamm noch enthaltene H_2SO_4 gebunden wird. Nunmehr wird wieder mit W. gewaschen, bis das Waschwasser eine D. von 3—4° Bé hat. Nach dem Absitzen u. Abziehen der wss. Schicht werden die Schlammsäuren in W. gel. Das Waschen geschieht bei etwa 80—105°. (**A. P. 1 892 650** vom 28/11. 1925, ausg. 27/12. 1932.) M. F. MÜLLER.

Franklin E. Kimball, Long Beach, V. St. A., *Raffination von Gasolin.* Man leitet das Gasolin in Dampfform durch eine 300° F h. Lsg. von 60—70% $CaCl_2$ u. 3—5% $MgCl_2$ in W., u. leitet die Dämpfe anschließend in eine Fraktionierkolonne, wo die hochsd. Anteile abgetrennt werden. (**A. P. 1 892 801** vom 23/4. 1931, ausg. 3/1. 1933.) DERSIN.

American Lecithin Corp., Atlanta, Georgia, übert. von: **Everette I. Sollmann**, V. St. A., *Verhinderung der Harzbildung in Gasolin.* Man setzt dem Gasolin eine geringe Menge von 0,01—0,15% aus Sojabohnen gewonnenem *Lecithin* zu. (**A. P. 1 884 899** vom 28/10. 1931, ausg. 25/10. 1932.) DERSIN.

E. I. Du Pont De Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **William S. Calcott** und **Ira E. Lee**, V. St. A., *Verhinderung der Harzbildung in Benzin.* Man setzt dem Bzn. geringe Mengen von etwa 0,001—0,1% an 1- oder mehrwertigen, alkylierten oder substituierten Phenolen, besonders *Pyrogallol, Resorcin, Thymol oder Kreosol* zu. (**A. P. 1 884 559** vom 25/3. 1930, ausg. 25/10. 1932.) DERSIN.

XXIV. Photographie.

André Charriou, *Einfluß von Alkalijodiden auf die Eignung photographischer Emulsionen zur Solarisation.* Vf. beobachtet, daß die Solarisation einer n. Emulsion erhöht wird, wenn der Emulsion bei ihrer Bereitung wachsende KJ-Mengen (0,5 bis 2 g auf eine aus 100 g $AgNO_3$ bereitete Emulsionsmasse) zugesetzt werden. Da hierbei das Korn vergrößert wird, glaubt Vf. hierdurch im Gegensatz zu ARENS (C. **1930**. II. 1482) bewiesen zu haben, daß die Solarisation mit der Korngröße ansteigt. — Verss. mit Alkalichloriden ergeben, auch in 10fach größeren Konzz., keinen Einfluß auf die Solarisation. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 172—74. 16/1. 1933.) ROM.

Grace Ballard, *Eine Untersuchung über die gasförmigen Zersetzungsprodukte von Röntgenfilmen.* Vf. bestimmt die Zers.-Tempp. von Nitrocellulose-Röntgenfilmen u. stellt fest, welche Mengen an HCN von den sich zersetzenden Nitrocellulose- u. Acetatfilmen abgegeben werden. Die Zers. wird bei verschiedenen Anheiz-Geschwindigkeiten bei Tempp. bis zu 250° untersucht u. festgestellt, daß die Menge des entwickelten HCN mit sinkender O-Zufuhr steigt. HCN wird wahrscheinlich von der Gelatineschicht u. auch von der Basis des Filmes entwickelt. Celluloseacetatfilme sind Temp.-Erhöhungen gegenüber widerstandsfähiger als Nitrocellulosefilme, sie entwickeln auch geringere Mengen HCN als die letzteren u. auch im allgemeinen viel weniger Gase bei der flammenlosen Verbrennung der Filme. Die von den Filmen bei der Zers. abgegebenen Stickoxyd- u. CO-Mengen sind wesentlich größer als die HCN-Mengen, so daß eine schädliche Wrkg. der Zers.-Prodd. vor allem auf Stickoxyde u. auf CO zurückzuführen ist. (Radiology **20**. 18—31. Jan. 1933. Milwaukee, Mount Sinai Hosp. Wiconsin.) JUZA.

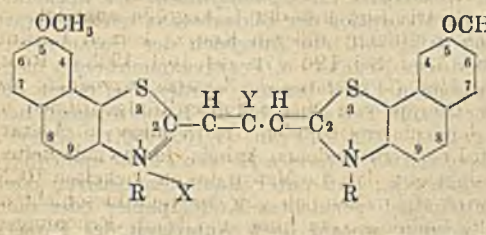
G. Grote, *Neues in der Farbenphotographie.* Fortschrittsbericht. (Photogr. Korresp. **69**. 5—10. Jan. 1933. Berlin.) LESZYNSKI.

Martin Biltz, *Farbentreue photographische Wiedergabe durch Farbrasterplatten und -filme.* (*Behandelt an Agfacolorplatte und Agfacolorfilm als Beispielen.*) (Photogr. Korresp. **69**. 1—5. 17—23. Jan. 1933. Dessau, Wiss. Zentrallab. d. Phot. Abt. d. I. G. Farbenind. [Agfa].) LESZYNSKI.

Karl Hansen, *Aluminiumplatten und -folien für den photomechanischen Nachdruck.* Empfehlung des Al für den photomechan. Druck. Kurze Beschreibung des Rotaprint-Verf. (Aluminium **15**. 4—5. 15/1. 1933. Berlin-Lankwitz.) LESZYNSKI.

Kodak-Pathé, Seine, Frankreich, *Herstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.* Zur Herst. des *2,2'-Diäthyl-5,6,5',6'-dibenzothiocarbocyaninbromids* kondensiert man das aus dem 2-Naphthylamin erhältliche *1-Methyl-α-naphthothiazol* mit p-Toluolsulfonsäure äthylester bei 100°, erhitzt das Prod. in wasserfreiem Pyridin, setzt 2 Moll. *Äthylorthoformiat* zu u. erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, hierauf fällt man den Farbstoff mit einer wss. Lsg. von NH_4Br, braun-grünliche Nadeln. — *1-Methyl-α-naphthothiazol* erhitzt man mit Allyljodid unter Rückfluß u. läßt auf das erhaltene *Jodallylat des 1-Methyl-α-naphthothiazols* in wasserfreiem Pyridin *Äthylorthoformiat* unter Sieden einwirken; es entsteht *2,2'-Diallyl-5,6,5',6'-dibenzothiocarbocyaninjodid*, grüne Nadeln aus CH_3OH. — Zur Herst. des *1',2-Diäthyl-5,6-benzothioisocyaninjodids* kondensiert man 1 Mol. *1-Methyl-α-naphthothiazol* mit 1 Mol. p-Toluolsulfonsäureäthylester bei 100°, kondensiert das erhaltene *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-1-methyl-α-naphthothiazols* mit 1 Mol. des *Chinolinjodäthylats* u. KOH; man erhält den Farbstoff in scharlachroten Nadeln aus CH_3OH. — Verwendet man an Stelle des p-Toluolsulfonats des Ätho-1-methyl-α-naphthothiazols die äquivalente Menge des *Jodäthylats* des *2-Methyl-β-naphthothiazols*, so erhält man das aus CH_3OH in braunen kupferglänzenden Nadeln krystallisierende *1',2-Diäthyl-3,4-benzothioisocyaninjodid.* — Das *1',2-Diäthyl-3,4-benzothiopseudocyaninjodid* erhält man aus dem *p-Toluolsulfonat* des *Ätho-2-methyl-β-naphthothiazols*, mit KJ entsteht das Jodäthylat des 2-Methyl-β-naphthothiazols; 1 Mol. dieser Verb. gibt mit 1 Mol. des *Jodäthylats* des *2-Jodchinolins* u. KOH den aus CH_3OH in braunen Platten krystallisierenden Farbstoff. — Verwendet man an Stelle des Jodäthylats des 2-Methyl-β-naphthothiazols das *Jodäthylat* des *1-Methyl-α-naphthothiazols*, so entsteht das *1',2-Diäthyl-5,6-benzothiopseudocyaninjodid*, braune Krystalle aus CH_3OH. — 1 Mol. des *p-Toluolsulfonats* des *Ätho-2-methyl-β-naphthothiazols* gibt beim Erhitzen in wasserfreiem Pyridin mit 2 Moll. *Triäthylorthoacetat* nach dem Zusatz von NH_4Br das *8-Methyl-2,2'-diäthyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninbromid*, grüne Krystalle aus CH_3OH. — 1 Mol. des *p-Toluolsulfonats* des *Ätho-2-methyl-β-naphthothiazols* gibt beim Erhitzen mit 2 Moll. *Trimethylorthopropionat* in wasserfreiem Pyridin nach Zusatz von KJ das *2,2',8-Triäthyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninjodid.* — Das *p-Toluolsulfonat* des *Metho-2-methyl-β-naphthothiazols* liefert beim Erhitzen mit 2 Moll. *Methyldiäthylorthoisocaproat* in wasserfreiem Pyridin nach dem Zusatz von KJ *2,2'-Dimethyl-8-isoamyl-3,4,3',4'-dibenzothiocarbocyaninjodid.* (**F. P. 713 047** vom 11/3. 1931, ausg. 17/10. 1931. A. Prior. 12/3. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Rotsensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen.* Als opt. Sensibilisatoren werden substituierte α- u. β-Naphthothiocarbocyanine verwendet, z. B. das 5,5'-Methoxynaphthothiocarbocyanin nebenst. Formel, in der X ein Halogen oder $CH_3O \cdot SO_3$, u. Y H ein Alkyl oder Aryl ist. (**F. P. 738 121** vom 3/6. 1932, ausg. 21/12. 1932. D. Prior. 5/6. 1931.) GROTE.



Byk Guldenwerke Chemische Fabrik A.-G., Berlin, *Herstellung eines für die Erzeugung von photographischen und akustischen Aufnahmen geeigneten lichtempfindlichen Materials*, 1. dad. gek., daß auf Papier bzw. Karton eine gehärtete, lichtempfindliche Schicht u. hierauf eine verhältnismäßig starke Gelatineschicht aufgetragen wird, die weniger gehärtet ist als die Unterlage. — Vor dem Auftragen der dicken Gelatineschicht kann noch eine dünne verbindende Gelatineschicht auf die Emulsion aufgetragen werden. Die starke Gelatineschicht hat z. B. folgende Zus.: 10 l W., 1500 g Gelatine, 250 g Glycerin, 90 g Formalin, 150 ccm einer 5%ig. Chromalaunlsg. (**D. R. P. 568 327** Kl. 57b vom 24/5. 1930, ausg. 18/1. 1933.) GROTE.

Renker-Belipa G. m. b. H., Niederau, Kr. Düren, *Herstellung von Papierfilmen als Träger photographischer Emulsionen*, dad. gek., daß mit Ölen, Harzen, Fetten, Wachsen o. dgl. oder mit Gemischen dieser Stoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von

Verdünnungsmitteln, transparent gemachte Papiere nach vollkommener Austrocknung vor dem Aufbringen der Emulsion beiderseitig mit Lsgg. von Celluloseesterverbb. überzogen werden. (**D. R. P. 568 604** Kl. 57b vom 5/1. 1927, ausg. 21/1. 1933.) GROTE.

Alfred Barris, Wien, *Druckpapier für alle Arten von Vervielfältigungszwecken, insbesondere für den photographischen Dreifarbendruck.* Ein barythaltiges Papier wird mit einer kolloidalen Schicht, z. B. Gelatine, überzogen, welche sodann mit feinster Stärke versetzt u. nachträglich gehärtet wird, so daß die Stärkekörnchen den zu übertragenden Farbstoff aufnehmen, aber seitlich nicht abgeben. Da Stärke von Anilinfarbstoffen rasch angefärbt wird, so erfolgt der Bildumdruck schneller als bei Verwendung der bisher gebräuchlichen Gelatinepapiere. (**Oe. P. 131 261** vom 26/7. 1930, ausg. 10/1. 1933.) GROTE.

Augustine G. O'Neill, Tulsa, Oklahoma, *Farbraster für Farbenphotographie.* Ein Bündel transparenter, verschieden gefärbter Silicatfäden wird zusammengeschmolzen. Die zusammengeschweißte M. wird bis zu der gewünschten Flächengröße ausgezogen, worauf senkrecht zur Fadenlänge dünne Schichten abgeschnitten werden, die zur Herst. der Farbraster dienen. Es werden vorzugsweise Fäden von sechseckigem Querschnitt verwendet, so daß Mosaikraster mit sechseckigen Farbfiguren entstehen. (**A. P. 1 892 901** vom 6/9. 1929, ausg. 3/1. 1933.) GROTE.

Franz Piller, München (Erfinder: **Wolfgang Loenicker**, München), *Herstellung von mit dem Negativ sich deckenden, mit regelmäßigen Rasterelementen versehenen Papierfarbrastern* vermittelst eines gemäß der Kameraoptik vergrößerten Klischees, dad. gek., daß die dem Aufnahmefarbraster entsprechenden Liniensätze des Klischees oder eines als Schablone für diese dienenden Rasters mit einer der Objektivprojektion proportional vergrößerten Teilung auf mechan. Weise gezogen werden. (**D. R. P. 568 182** Kl. 57b vom 14/4. 1931, ausg. 16/1. 1933.) GROTE.

Ludwig Mößbauer, München, *Druckform zur Herstellung von Aufsichtsfarbrastern*, 1. dad. gek., daß die Druckflächen der Druckelemente ausgehöhlt sind. — 2. Verf. zur Herstellung einer Druckform, dad. gek., daß man die Druckplatte mit einer lichtempfindlichen, ätzfesten Schicht überzieht, hierauf hinter einem Negativ, dessen lichtdurchlässige Stellen schmaler sind als die Druckflächen, belichtet, dann entwickelt u. schließlich leicht ätzt. (**D. R. P. 551 484** Kl. 57d vom 16/5. 1931, ausg. 16/1. 1933.) GROTE.

Keller-Dorian Colorfilm Corp., Delaware, Amerika, *Herstellen von Linsenraster-Tonbildfilmen.* Um eine Störung der Tonwiedergabe durch den Linsenraster zu vermeiden, werden auf dem Tonstreifen die Furchen beseitigt, u. zwar entweder durch Glätten oder Abschaben oder durch Ausfüllen der Vertiefungen mit einer Lsg. von Cellulosederivv. oder Gelatine. (**E. P. 383 353** vom 21/9. 1931, ausg. 8/12. 1932. A. Prior. 13/10. 1930.) GROTE.

Siemens & Halske A.-G., Berlin, *Wiedergabe von Tonbildfilmen.* Die spektrale Zus. des Wiedergabelichtes u. die spektrale Absorption der Bildsubstanz werden derart der Empfindlichkeit der Photozelle angepaßt, daß ein Ausgleich der Gammawertabweichungen erfolgt, d. h., daß das Prod. des Negativ- u. Positivgammawertes möglichst wenig von 1 verschieden ist. Es können Filme benutzt werden, bei denen die Abweichung des gewünschten Gammawertes zum Teil schon bei der Kopie ausgeglichen ist. (**F. P. 724 161** vom 3/10. 1931, ausg. 22/4. 1932. D. Prior. 31/10. 1930.) GROTE.

Georg Walther, München, *Herstellung von Druckformen für den Flach- und Offsetdruck auf photomechanischem Wege*, 1. dad. gek., daß unter Rasterdiapositiven oder Rasternegativen mit Bichromat lichtempfindlich gemachtes Kolloidpapier oder eine entsprechend biegsame Folie belichtet werden, worauf nach Anpressen des Papiers oder der Folie auf die gefeuchtete Druckplatte der Schichtträger entfernt, das Bild entwickelt u. je nachdem, ob die durch Auswaschen freigelegten Stellen drucken oder nicht drucken sollen, entsprechend druckfertig gemacht wird. — Es können auch von vorhandenen Druckplatten Abzüge mit deckender Farbe auf das lichtempfindlich gemachte Kolloidpapier hergestellt werden, worauf man nach der Belichtung die Farbe mit ihrem Lösungsm. entfernt, die Drucke auf die Druckplatte aufquetscht, den Schichtträger ablöst, das Bild entwickelt, die Platte mit Fettfarbe einfärbt u. die gehärteten Cr-Kolloide aus den bildfreien Stellen entfernt. Die Druckplatte kann vor dem Einfärben in bekannter Weise tiefgeätzt werden. (**D. R. P. 569 105** Kl. 57d vom 30/7. 1931, ausg. 28/1. 1933.) GROTE.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 17. März 1933.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA