

# Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I.

Nr. 15.

12. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. P. Baxter, M. Curie, O. Hönigschmid, P. Le Beau und R. J. Meyer, *Dritter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie.* (J. Amer. chem. Soc. 55. 441—52. 9/2. 1933. — C. 1933. I. 1889.) L. ENGEL.

Georg Rumer, *Zur Theorie der Spinvalenz.* Im Anschluß an die Unters. von WEYL (C. 1931. II. 3. 1932. I. 173) werden Mitteilungen über die Berechnung molekularer Bindungsenergien gemacht u. auf den Fall des Hydrazins u. die cycl. einwertige Kette mit 6 Atomen angewendet. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1932. 337—41. Moskau, Phys. Inst. d. Univ. u. Karpow-Inst. f. phys. Chem.) EITZ.

F. J. Garrick, *Untersuchungen über Koordination.* IV. Teil. *Einige Fluoride und Chloride und ihre komplexen Ionen.* (III. vgl. C. 1931. I. 3085.) In den früheren Arbeiten wurden Koordinationsverb. eines Zentralions mit neutralen Moll. durch ein elektrost. Modell (Ion-Dipolbindung) beschrieben; die weitere Unters. betrifft Fälle des Typus:  $MCl_n + n' Cl^- = MCl_m^{n'-n}$  (wobei  $m = n + n'$ ), sowie die entsprechende F-Verb. Für das Mol.  $MCl_n$  u. das Komplexion wird die Voraussetzung gemacht, daß in ihnen ein n-fach positives Ion von negativen Cl-Ionen umgeben ist; unter dieser Annahme wird die Bildungsenergie aus den getrennten Ionen, die „Koordinationsenergie“ berechnet. Die Ionen werden als Kugeln mit dem GOLDSCHMIDTSchen Ionenradius (vgl. C. 1927. II. 2) behandelt; für ihre Polarisierbarkeit verwendet Vf. die Werte von BORN u. HEISENBERG (vgl. C. 1924. II. 425). Die Überlegungen des Vfs. beziehen sich auf 3—6-wertige Ionen mit den Koordinationszahlen 3—8; es wird eine möglichst symmetr. räumliche Anordnung der Ionen vorausgesetzt; bei der Koordinationszahl 5 wird als Konfiguration eine trigonale Doppelpyramide angenommen. Unter diesen Voraussetzungen wird für mehr als 90 Komplexionen elektrost. die Koordinationsenergie berechnet. Ferner wird, soweit thermochem. Daten vorhanden sind, aus diesen die Koordinationsenergie ohne Voraussetzungen über das Ionenmodell berechnet. In 14 Fällen ist die Übereinstimmung gut; in einigen anderen Fällen kann aus der Diskrepanz auf das Vorliegen homöopolarer Bindung geschlossen werden. Es werden noch die Hydratationsenergien nach einer Formel von BORN berechnet (vgl. C. 1919. I. 785); aus den berechneten Energien lassen sich dann Aussagen über die Stabilität von Komplexionen in Lsg. gewinnen; in vielen Fällen konnte Übereinstimmung mit der Erfahrung nachgewiesen werden. In mehreren Fällen kann die Gitterenergie berechnet u. zu Schlüssen auf die Stabilität der kristallin. Komplexsalze verwendet werden; die Rechnung zeigt insbesondere in Übereinstimmung mit der Erfahrung einzelne Fälle auf, in welchen entweder nur das Komplexion in Lsg. oder nur das kristallin. Komplexsalz stabil ist. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 14. 914—37. Nov. 1932. Leeds, The Univ., Inorg. Chem. Dept.) EISENSCHITZ.

P. Pfeiffer und Y. Nakatsuka, *Aktivierung von Komplexsalzen in wässriger Lösung.* (III. Mitt.) (II. vgl. C. 1932. I. 2814.) Es wird die l. c. beobachtete Aktivierung von Komplexsalzen in wss. Lsg. durch Ionen aktiver Säuren durch weitere Vers. bestätigt. In einer Lsg. von Ammoniumcamphersulfonat tritt durch Zusatz von Triphenanthrolinnickelsulfat,  $[Ni\ phen_3]SO_4$ , nicht aber von Nickelsulfat eine Senkung des Drehungswertes ein, die damit erklärt wird, daß in der Lsg. unter dem Einfluß der akt. Camphersulfonsäureionen linksdrehende  $[Ni\ phen_3]^{2+}$ -Ionen entstehen, indem sich das ursprüngliche Gleichgewicht 50% d- u. 50% l- $[Ni\ phen_3]SO_4$  zugunsten der l-Form verschiebt. In Lsgg. von Ammonium- $\alpha$ -brom- $\pi$ -camphersulfonat tritt Aktivierung im entgegengesetzten Sinne auf u. zwar verschiebt sich das Gleichgewicht während mehrerer Tage mehr u. mehr zugunsten der d-Form. Auch in l-Nicotinlsg. bildet sich allmählich ein Überschuß an d-Komplexionen. Aus den akt. nicotinlsg. durch KBr, HBr,  $NaNO_3$  aktive  $[Ni\ phen_3]X_2$ -Verb. auszufallen, gelingt nicht. Auch Tripyridylnickelsalze,  $[Ni\ dip_3]X_2$ , werden durch akt. Säureionen



aktiviert, die opt. Effekte sind aber bei diesen Salzen erheblich kleiner als bei den Phenanthrolinverb. —  $[\text{Co phen}_3]X_2$  u.  $[\text{Mn phen}_3]X_2$  werden in demselben Sinne wie die entsprechenden Ni-Salze aktiviert, bei  $[\text{Fe phen}_3]X_2$  wurde kein positives Resultat erzielt, wahrscheinlich weil wegen der intensiven Farbe der Lsgg. zu geringe Konz. verwendet werden mußten. — Isoliert wurden folgende bereits bekannten Verb.:  $[\text{Ni dip}_3]\text{Br}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni dip}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni phen}_3]\text{Br}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Neu dargestellt wurden:  $[\text{Ni phen}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni phen}_3]\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (*Triphenanthrolinnickelcamphersulfonat*). (Ber. dtsh. chem. Ges. **66**. 415—18. 1/3. 1933. Bonn, Chem. Inst.) LEYSER.

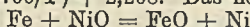
**Erich Hayek**, *Zur Kenntnis der basischen Salze. II. Einfache basische Chloride zweiwertiger Schwermetalle.* (I. vgl. C. **1932**. II. 2162.) Vff. zeigen, daß die zweiwertigen Schwermetalle Cu, Cd, Sn, Pb, Fe befähigt sind, bas. Chloride der Formel  $\text{Me}(\text{OH})_2 \cdot \text{MeCl}_2$  zu bilden, die einen Grenztypus nach der Seite der schwach bas. Verb. darstellen, ähnlich wie beim  $\text{ZnCl}_2$ . Als Herst.-Methode wurde im allgemeinen die Rk. zwischen Oxyd oder Hydroxyd u. konz. Chloridlsg. gewählt, doch mußte bei leicht oxydierbaren Verb. in steter Berührung mit dem Metall (z. B. Sn, Fe) gearbeitet werden. In einigen Fällen bewährte sich  $\text{ZnO}$  als Fällungsmittel ( $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnCl}_2$ ). Es wurden zinkfreie Prodd. erhalten. Dagegen bilden sich bei der Fällung einer konz.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  Mischkrystalle. Die Doppelchloride von Cd u. Zn bzw. Hg u. Zn entsprechen der Formel  $3 \text{CdCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  u.  $2 \text{HgCl}_2 \cdot 5 \text{ZnCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Die Beständigkeit der einzelnen Verb. ist sehr verschieden. — Die einzelnen Verb.:  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ : mehrstd. Kochen von konz.  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{CuO}$ , Dekantieren u. Waschen mit Aceton. Dunkelgelblichgrüne, doppelbrechende Krystalle, durch kochendes W. zers.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{CuO}$  Mischkrystalle der beiden bas. Chloride in Form zackiger, meist verwachsener, doppelbrechender Tafeln, an Luft langsam zerfließend. —  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot \text{CdCl}_2$ : Darst. analog dem Cu-Salz; weißes Pulver.  $3 \text{CdCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ : 5 g  $\text{CdO}$  u. 90 ccm  $70\%$ ig.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. erhitzen. Beim Erkalten farblose, sehr lange, dünne Nadeln des Doppelchlorids. —  $2 \text{HgCl}_2 \cdot 5 \text{ZnCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ : 50 ccm  $70\%$ ig.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. mit 10 g  $\text{HgO}$  erhitzen. Beim Abkühlen zuerst sechszackige Blättchen von  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ . Nach mehreren Stunden große, farblose, vierseitige Tafeln des Doppelchlorids, stark doppelbrechend, gerade auslöschend im Polarisationsmkr., an Luft zerfließend, durch Aceton u. W. sofort zers. —  $\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{SnCl}_2$ , die aus bei  $18^\circ$  gesätt. bis etwa 14-n. Lsg. ausfallenden, weißen krystallinen, sechseckigen, dünnen Blättchen, zeigten im molaren Verhältnis  $\text{Cl} : \text{Sn}^{II}$  stets annähernd die Zus. 1 : 1. Die Mischkrystalle mit der analogen Zn-Verb. stellen ein mikrokrystallines, meist kuglig, radialfaseriges Pulver dar. —  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCl}_2$ : Durch mehrstd. Erhitzen äquivalenter Mengen von gelbem  $\text{PbO}$  u.  $\text{PbCl}_2$  in k. gesätt.  $\text{PbCl}_2$ -Lsg. Schlämmen mit Aceton. Mikrokrystalline, kurze, doppelbrechende Prismen, gerade auslöschend. Ein Mischkrystall mit  $\text{ZnCl}_2$  ist unbekannt. —  $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnCl}_2$  durch mehrtägiges Kochen h. gesätt.  $\text{MnCl}_2$ -Lsg. u. frisch gefälltem (Luftabschluß!)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Ausfällen mit  $\text{ZnO}$ . Blaßrosa Pulver, u. Mkr. schr. kleine zackige Blättchen, beim Erwärmen von W. zers., in Aceton beständig. —  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeCl}_2$ . Kochen von Fe-Pulver in 45—50%ig. Fe-II-Chloridlsg., Schlämmen mit A.; mikrokrystallines, doppelbrechendes weißes Pulver, an Luft rasch braun. Mischkrystalle mit  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  durch Erhitzen von 6 g Fe-Pulver in 60 ccm  $70\%$ ig.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. (1 Tag am Rückflußkühler) als weiße Krystallschuppen, durch Luft rasch, durch W. langsam zers., u. Mkr. verwachsene, sechszackige, doppelbrechende Sternchen. — Ni u. Co bilden keine bas. Chloride. Dagegen erhielt Vf. Mischkrystalle der Ni u. Zn-Verb. als olivgrüne, unregelmäßige, schwach doppelbrechende Schüppchen. Erst in h., starken Säuren l. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 241—46. 6/2. 1933. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ., anorg. Abt.) ERNA HOFFMANN.

**A. Girard und G. Chaudron**, *Dissoziation des kubischen Eisensesquioxydes.* Die direkte Unters. der Dissoziation von kub.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ) ist nicht möglich. Vff. untersuchen den Einfluß der Temp. auf die Bldg. von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Vakuum unter 0,01 mm. Es erweist sich, daß die Menge  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei gleicher Temp. abhängt von der Art der Darst. des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , insbesondere von der Krystallgröße. Die thermomagnet. Analyse zeigt wohl den Einfluß der Temp. auf die Dissoziation, aber der Kurvenverlauf ist bei verschiedenen Proben verschieden. Möglicherweise wird die Dissoziation durch die Bldg. fester Lsgg. der verschiedenen Oxyde kompliziert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **196**. 406—08. 6/2. 1933.) LORENZ.

**Wilhelm Jander und Hans Senf**, *Das Gleichgewicht  $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$  im Schmelzfluß.* Zur Aufklärung der Rk. zwischen Sulfiden u. Silicaten im Schmelzfluß



untersuchten Vff. die Lage des grundlegenden Gleichgewichts  $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$  in Abhängigkeit von Konz., Temp. (1550—1800°), Schmelzdauer u. Tiegelmaterial. Der mathemat. Ausdruck bei konstanter Temp. für das heterogene Schmelzgleichgewicht zwischen den Metallen Ni, Fe u. deren Oxyden in der Form  $\{[\text{Fe}](\text{NiO})\} / \{[\text{Ni}](\text{FeO})\} = K_H$  setzt die Gültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes u. des NERNSTschen Verteilungssatzes über den ganzen Konz.-Bereich voraus. Durch Verss. weisen Vff. nach, daß kein Konz.-Abhängigkeit der Konstanten vorhanden ist, ebenso üben  $\text{MgO}$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aus dem Tiegelmaterial) keinen Einfluß auf das Gleichgewicht aus. Das ideale Massenwirkungsgesetz ist anwendbar. Die Temp.-Abhängigkeit von  $K_H$  entspricht der Gleichung:  $\log K_H = (-7700/T) + 2,208$ . Das heterogene Gleichgewicht:



verschiebt sich mit der Temp. stark nach links.  $K_H$  wächst in einem Bereich von 230° auf fast den 3-fachen Wert an. Die daraus mit Hilfe der Formel  $\ln K_1 - \ln K_2 = (Q/R)(1/T_2 - 1/T_1)$  berechnete Wärmetönung beträgt etwa 35 kcal zwischen 1500 u. 1800°. Die zwischen berechneter u. aus den Bildungswärmen thermochem. ermittelter Wärmetönung (5,3 kcal) auftretende große Diskrepanz erklären Vff. durch die Annahme, daß die Löslichkeit des Eisens im Oxyd stärker mit der Temp. zunimmt als die des Nickels. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 316—24. 6/2. 1933. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

ERNA HOFFMANN.

**E. Rinck**, Gleichgewichte im geschmolzenen Zustand zwischen den Salzen und Metallen der Alkalien und alkalischen Erden. Vorliegende Arbeit zerfällt in 2 Teile: Vf. untersucht zuerst die folgenden Rkk. der Alkalimetalle mit Alkalisalzen in bezug auf das Gleichgewicht im geschmolzenen Zustand:  $\text{Na} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$ ,  $\text{Na} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaCl}$ ,  $\text{Na} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaBr}$ ,  $\text{Na} + \text{KJ} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaJ}$ ,  $\text{Na} + \text{KF} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaF}$ . Gemeinsam ist allen diesen Systemen die Existenz zweier homogener fl. Phasen; eine leichtere metall. Phase: Legierung von K u. Na, eine schwerere Salzphase: Gemisch der Hydroxyde bzw. Halogensalze von Na u. K. Das Massenwirkungsgesetz auf diese Gleichgewichte angewendet, gibt die obwaltenden Zustände bestens wider. Die sich ergebenden, verhältnismäßig kleinen Schwankungen der Konstante  $c$  um einen Mittelwert rühren her: von analyt. Fehlern, bedingt durch die starke Löslichkeit der Alkalimetalle in den geschmolzenen Salzen, von Sekundärrkk. (z. B.  $\text{Na} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$ ), die sich der Hauptrk. überlagern. Der die Hauptrk. begleitende therm. Effekt ist durchweg sehr klein. Eine Temp.-Änderung um 100° bedingt nur eine Änderung von  $c$  innerhalb der Vers.-Fehler, relativ groß ist sie nur bei den Chloriden (ungefähr 14 bei 800°). Vf. bestimmte noch die Atomvoll. der Alkalimetalle bei der Temp. des Gleichgewichtes mit Hilfe von Dichtemessungen von K u. Na zwischen Schmelztemp. u. 650°. Es ergibt sich:  $D_1^t \text{K} = 0,826 - 0,000222(t - 62,5)$  u.  $D_1^t \text{Na} = 0,9385 - 0,000260(t - 96,5)$ . — Im 2. Teil beschäftigt Vf. sich mit der Rk.:  $2 \text{Na} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + 2 \text{NaCl}$  im geschmolzenen Zustand. Da sowohl Ca in Na, als auch Na in Ca l. ist, wird die die Rk. darstellende Isotherme durch 3 Kurvenzüge wiedergegeben. 2 rühren her von den bivalenten Systemen Salzphase u. eine Metallphase, der 3. Kurvenzug repräsentiert das univariante System Salzphase + 2 Metallphasen. Die Löslichkeit von einem Metall im anderen wird bestimmt bei der Temp. der Isotherme u. durch Zusammenfassung mehrerer Isothermen die Änderung der Löslichkeit mit der Temp. gefunden. Das vollständige Verfestigungsdiagramm Ca-Na ist aufgenommen. Jenseits 1180° sind Ca u. Na in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Es zeigte sich, daß festes, reines Ca (F. 848°) in 2 allotropen Modifikationen existiert. Die  $\alpha$ -Form ist unterhalb 450°, die  $\beta$ -Form zwischen 450 u. 848° beständig. Die Umwandlung von  $\alpha$ -Ca in  $\beta$ -Ca vollzieht sich unter Wärmeaufnahme (7 Cal/g). Die Änderung des Widerstandes mit der Temp. eines reinen Ca-Zylinders bestätigt die Umwandlung. Die elektr. Konstanten des Ca: spezif. Leitfähigkeit:  $1/\rho = 2,40 \cdot 10^6$  bei 0°;  $\alpha = (R_{100} - R_0)/100 \cdot R_0 = 0,00414$ ;  $d\rho/dt = 7,30 \cdot 10^{-8}$  bei 438°;  $d\rho/dt = 1,40 \cdot 10^{-8}$  bei 454°. Auch reines Barium (F. 710 ± 2°) zeigt einen Umwandlungspunkt bei 375°, wenig sichtbar in der Abkühlungskurve, nachweisbar bei Widerstandsmessungen:  $\alpha$ -Barium unter 375°,  $\beta$ -Barium zwischen 375 u. 710°. Bei der Umwandlung aufgenommene Wärme = 1 cal/g. Elektr. Konstanten:  $1/\rho = 0,28 \cdot 10^6$  bei 0°,  $\alpha = 0,0061$ ;  $d\rho/dt = 3,00 \cdot 10^{-7}$  bei 370°,  $d\rho/dt = 1,18 \cdot 10^{-7}$  bei 380°. (Ann. chim. 18. 395—531. Dez. 1932.) E. HOFFM.

**E. Elchardus und P. Laffitte**, Thermische Untersuchung der Systeme  $\text{KCl}-\text{BaCl}_2$  und  $\text{KCl}-\text{LiCl}$ . Ein registrierender App. für Erwärmungs- und Abkühlungskurven wird eingehend beschrieben. Aufgezeichnet wird die Zeit, die das System für eine bestimmte, konstante Temp.-Änderung benötigt (mechan. Einzelheiten der Konstruktion siehe



Original). — In dem System  $\text{KCl}-\text{BaCl}_2$  tritt ein Eutektikum auf (ca. 42,75 Mol-%  $\text{BaCl}_2$ ; F. 645°; bei 656° u. der Zus.  $\text{KCl} \cdot 3 \text{BaCl}_2$  tritt eine Umwandlung auf; die von RUFF (1903) gefundene Verb.  $\text{KCl} \cdot 2 \text{BaCl}_2$  existiert nicht. In dem System  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  werden die früheren Angaben von ZEMCZUCHNY (1910) bestätigt; nur ein Eutektikum mit 40,47 Mol-%  $\text{KCl}$  u. einem F. von 352°. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1572—79. Dez. 1932. Nancy, Univ., Lab. de Chim. min.) W. A. ROTH.

**Rudolf Schenck und F. Hammerschmidt**, *Gleichgewichtsstudien an dem System Calcium-Schwefel-Sauerstoff*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 1430.) Die große Rk.-Geschwindigkeit, die Einstellung der Gleichgewichte in wenigen Minuten u. die Möglichkeit, den gebildeten  $\text{S}_2$ -Dampf vollständig zu kondensieren, ermöglichten Vff., zur Best. des Verhältnisses des Gesamtgasdruckes ( $\text{SO}_2 + \text{S}_2$ ) zum Partialdruck des  $\text{SO}_2$  über den reagierenden Bodenkörpern, in der Ermittlung der Einströmungsgeschwindigkeit von  $\text{SO}_2$  über  $\text{CaS}$  u. der Ausströmungsgeschwindigkeit eine Präzessionsmethode auszuarbeiten. Das Vol.-Verhältnis zwischen dem über den Bodenkörper strömenden Gesamtgas u. dem die Apparatur verlassenden, nicht umgesetzten  $\text{SO}_2$  liefert das Verhältnis  $(P_{\text{SO}_2} + P_{\text{S}_2})/P_{\text{SO}_2}$ . Nach Ermittlung geeigneter Temp. (nicht zu niedrig, damit Einstellung des Gleichgewichts nicht zu langsam erfolgt) u. nach Anbringung notwendiger Korrekturen (Diffusionsinfluß, Kondensation von  $\text{S}_2$ -Dampf) erhalten Vff. mit Hilfe der Gleichung  $p_{\text{S}_2} = (v_1 - v_2 - v_1/2)/(v_1 + v_2 - v_1/2) \cdot P$  bzw.  $p_{\text{SO}_2} = 2v_2/(v_1 + v_2 - v_1/2) \cdot P$  die Partialdrücke. ( $v_1 = \text{SO}_2$  durch Strömungsmesser I,  $v_2$  durch Strömungsmesser II,  $v_3 = \text{pro Sek. einströmendes SO}_2$ .) Die Partialdrücke für  $\text{S}_2$  betragen: 851° 0,461 Atm., 897° 0,3147 Atm., 955° 0,1743 Atm., 986° 0,1268 Atm., 1035° 0,07327 Atm., 1075° 0,05123 Atm. Aus den Beobachtungsdaten berechnen Vff. mit Hilfe der Gleichung  $k_1 = [x/(1-x)^2] \cdot 1/P$  ( $x = \text{Molenbruch des S}_2\text{-Dampfs, } 1-x = \text{des SO}_2$ ) die Verhältniswerte bei den Drucken des univarianten Gleichgewichts  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaS} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S}_2$  u. gewinnen über diese durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Systeme  $4 \text{CaO} + 6 \text{SO}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CaSO}_4 + \text{S}_2$  bzw.  $4 \text{CaS} + 2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons 4 \text{CaO} + 3 \text{S}_2$  den Verlauf der aus 3 Kurvenzügen bestehenden Isothermen. Durch Zusammenfügen mehrerer für andere Beobachtungstemp. konstruierbarer Isothermen wird das räumliche Modell des Gleichgewichtssystems  $\text{Ca}-\text{S}-\text{O}$  u. die Bedingungen für die Beständigkeitsverhältnisse der 3 verschiedenen Bodenphasen  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaS}$  u.  $\text{CaO}$  unter einer Atmosphäre von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{S}_2$ -Dampf erhalten. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 305—12. 6/2. 1933. Münster i. W., Chem. Inst. d. Westfal. Wilhelms-Univ.) ERNA HOFFM.

**Rudolf Schenck und F. Hammerschmidt**, *Gleichgewichtsstudien an den Systemen Sr-S-O und Ba-S-O*. Die univarianten Gleichgewichte des Phasentriplets  $\text{SrSO}_4 \cdot \text{SrS} \cdot \text{SrO}$  bzw.  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{BaS} \cdot \text{BaO}$  liegen bei wesentlich niedrigeren Drucken als die des entsprechenden  $\text{Ca}$ -Systems. Sie befinden sich an der Grenze der Meßbarkeit. Die Best. der Gleichgewichtskonstanten der Systeme  $\text{SrS} + 2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SrSO}_4 + \text{S}_2$  u.  $\text{BaS} + 2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{S}_2$  wurde mit Hilfe der Strömungsmethode (siehe vorst. Ref.) vorgenommen. Für die Partialdrücke des  $\text{S}_2$ -Dampfes in der Gleichgewichts-atmosphäre über dem Bodenphasenpaar  $\text{SrS}-\text{SrSO}_4$  ergeben sich dabei folgende Werte: bei 964°  $P_{\text{S}_2} = 0,4738$  Atm., 1037°  $P_{\text{S}_2} = 0,2986$  Atm., 1110°  $P_{\text{S}_2} = 0,1489$  Atm. bzw. für  $\text{BaS}-\text{BaSO}_4$ : 1082°,  $P_{\text{S}_2} = 0,5034$ ,  $t = 1126^\circ$ ,  $P_{\text{S}_2} = 0,4045$  Atm. Das Diagramm der  $\text{S}_2$ -Dampfpartialdrücke bei 1 Atm. in Abhängigkeit von der Temp. zeigt, daß die  $\text{S}_2$ -Partialdrücke am größten bei  $\text{Ba}$ , am kleinsten bei  $\text{Ca}$  sind. Dem  $\text{S}_2$ -Dampf gegenüber ist also das  $\text{BaSO}_4$  die widerstandsfähigste Substanz. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 313—15. 6/2. 1933. Münster i. W., Chem. Inst. d. Westfal. Wilhelms-Univ.) E. HOFFM.

**André Juliard**, *Die verzögernde Wirkung des Glases auf die Landoltreaktion*. Der von LIEBREICH (Z. physik. Chem. 5 [1890] 546) beobachtete „tote Raum“ bei der LANDOLT-Rk., d. h. das verspätete Eintreten der Rk. in der Nähe der Gefäßwand, kann dadurch erklärt werden, daß die  $\text{J}^-$ -Ionen, die die Rk. autokatalyt. beschleunigen (EGGERT, C. 1917. I. 720), durch die Glaswand adsorbiert werden. Diese Tatsache wird bewiesen durch folgende Vers.: Wird die Hälfte des Rk.-Gemisches durch Glaswolle filtriert, so tritt die Blaufärbung in dem filtrierten Teil später ein, als im unfiltrierten. Wird in den oberen Teil des Rk.-Gefäßes Glaswolle eingesenkt, so tritt gleichfalls die Jod-Stärkekr. im unteren Teil (bis zu 30') früher auf. Wurde die Glaswolle jedoch vorher in  $\text{KJ}$ -Lsg. gelegt, so hat sie keine verzögernde Wrkg. auf die Rk., wenn die  $\text{KJ}$ -Lsg. genügend konzentriert war. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 179—81. 16/1. 1933.) ROMAN.

**Hans Fromherz und Hermann Schneller**, *Über die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Chloroform*. Die Einw. von  $\text{H}$ -Atomen auf  $\text{Chlf.}$  in einer Apparatur, die im



Prinzip nach BONHOEFFER u. HARTECK (C. 1929. II. 152) gebaut ist, ergibt eine erhebliche Wärmetönung, Chemiluminescenz u. als Rk.-Prodd.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$  u. einen anfangs hauchdünnen Beschlag, der nach mehreren Stdn. kräftig braun wird. Das Luminescenzspektrum zeigt außer den H-Atomlinien die SWAN-Banden bei 555—567  $\text{m}\mu$ , 515—520  $\text{m}\mu$  u. 470—475  $\text{m}\mu$ , ferner eine bisher bei dieser Rk. noch nicht beobachtete Aufhellung bei 595—615 mit einem Maximum bei 600  $\text{m}\mu$ . Der Beschlag, der in allen Lösungsm. unl. ist, kann durch Suspension in Bzl. in zwei Anteile getrennt werden, die beide Cl- u. vielleicht durch Rk. mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf O-haltig sind. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 158—60. Febr. 1933. München, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) GOLDF.

**R. Stumper**, *Untersuchungen über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzerersetzung in wässriger Lösung*. VIII. Mitt. Die Zersetzung von Natriumbicarbonat. (VII. vgl. C. 1932. II. 3049.) Zur weiteren Klärung des allgemeinen Zerfallsmechanismus gel. Bicarbonate, besonders der katalyt. Wrkg. kolloider u. grobdisperser Zusätze auf die  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zers. wurde das Verh. von  $\text{NaHCO}_3$  untersucht. Der therm. Bicarbonatzerfall in sd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsgg. (0,005—0,05-n.) erweist sich, ohne u. unter Durchleiten eines  $\text{CO}_2$ -freien Luftstromes als monomolekularer Vorgang. Die Rolle der kolloiden u. grobdisperseren Zusätze bei der therm.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zers. beruht auf der Beeinflussung der eigentlichen Fällungsrk., für die Vf. folgende Formulierung aufzeichnet:  $\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  (gel.)  $\rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  (übersätt.)  $\rightarrow \text{CaCO}_3$  (Keime der festen Phase)  $\rightarrow \text{CaCO}_3$  (amorph-kolloidal)  $\rightarrow \text{CaCO}_3$  (krystallin.). Dabei wirken die grobdispersen Stoffe als Keime der festen Phase zerfallsbeschleunigend, die kolloiden Stoffe aber als Schutzkolloide zerfallshemmend. Die  $\text{NaHCO}_3$ -Zers. dagegen wird von den organ. Kolloiden Dextrin, Stärke u. Agar-Agar beschleunigt, ebenso von Eisen, während die grobdispersen Zusätze ohne Einfluß sind. Auf Calciumbicarbonat übt Fe eine doppelte Wrkg. aus: Es beschleunigt die eigentliche Bicarbonatzerf., wie auch die  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, übertragen auf die Rkk. der Wasserenthärtung (Kalk-Soda-, Na-Phosphat-, Bariumsulfid- u. Bariumsalzverf.) neue Wege zur Verbesserung u. Leistungssteigerung. (Z. anorg. allg. Chem. 210. 264—68. 6/2. 1933. Esch-Belval [Luxemburg], Chem.-metallograph. Versuchsanstalt der Hütte Rothe Erde.)

ERNA HOFFMANN.

**M. Bobtelsky und Rachel Cohn**, *Über Gesetzmäßigkeiten bei Säure- und Salzwirkungen in alkoholisch-wässrigen Lösungen*. II. (Nach Versuchen zur Äthylalkohol-oxydation mittels Chromsäure.) (I. vgl. C. 1931. II. 1814.) Die früher vorgenommene Zusammenfassung der A.-W.-Gemische von verschiedenem prozentualer Zus. in die 3 Gebiete von 0—30 Vol.-%, 30—60 Vol.-%, u. über 60 Vol.-% A. ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der meisten physikal.-chem. sowie der rein chem. Erscheinungen, bei denen A.-W.-Gemische entweder als Rk.-Partner oder als Milieu dienen. Vff. zeigen dies an der Rk. A.- $\text{CrO}_3$ , bei der A. Rk.-Partner ist. Oxydationsprod. ist immer Acetaldehyd. Die  $\text{CrO}_3$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Rk. verläuft in Abwesenheit von Säuren, sowie in Anwesenheit von schwachen Säuren nur im oberen A.-Gebiet (>60 Vol.-%) meßbar rasch. Bei festgelegter Säurekonz. verläuft die A.-Oxydation in den drei A.-W.-Gebieten verschieden. Für das ganze obere A.-Gebiet (>60 Vol.-%) bleibt das Verhältnis der beschleunigenden Effekte von Mono-, Di- u. -trichloressigsäure konstant 1:2:6. Nach einem Übergangsbereich ist das Verhältnis dieser Säuren unterhalb 40 Vol.-% A. zueinander wieder konstant. Bei festgelegter A.-Konz. besteht für das ganze obere Gebiet Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitskonstanten u. der in Lsg. vorhandenen Säuremenge. Im unteren A.-Gebiet verhalten sich die Säuren wie in wss. Lsg. In konz. alkoh. Lsg. wirkt  $\text{HNO}_3$  stärker beschleunigend als  $\text{HClO}_4$ , sonst gleich stark.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt im unteren A.-Gebiet nur halb so stark wie  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , im mittleren gleichstark, im höheren stärker beschleunigend. Die Wrkgg. von  $\text{HClO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind im oberen A.-Gebiet ebenfalls gleich. Die aufgezeichneten Diagramme beweisen, daß zwischen 30 u. 50 Vol.-% A. in Ggw. von H-Ionen ein Umklappen im Charakter der Rk. erfolgt, unabhängig von Art u. Menge der angewandten Säure, abhängig von dem Zustand der A.-W.-Gemische. Die Säurewrkg. verläuft im oberen A.-Gebiet nach der Formel  $ax = y$ , im mittleren u. unteren dagegen entsprechend der Formel  $a x^2 = y$  bzw. verallgemeinert  $a(x+n)^2 = y$ . Die Wrkgg. der Nitrate von Li,  $\text{NH}_4$ , Mg, Ca, Zn, Al, Cd wurden in Ggw., sowie in Abwesenheit von Säuren im oberen A.-Gebiet (81,1 Vol.-% A.) untersucht. Am stärksten katalysierend wirkt  $\text{Al}^{+++}$  in Abwesenheit von Säuren oder in Ggw. schwacher Säuren. Auch bei der Al-Katalyse besteht für das ganze obere Gebiet Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstanten u.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Konz. Die Ionen des  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$  u.  $\text{Br}^-$  üben dagegen spezif.

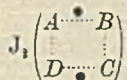


hemmende Wrkg. auf die  $\text{CrO}_3$ -Red. mit A. aus. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 225—40. 6/2. 1933. Jerusalem, Inst. f. anorgan. Chemie der Hebräischen Univ.) ERNA HOFFM.

**A. Rius Miró** und **N. Gálvez Morales**, *Katalytische Aktivität und Potential des Katalysators*. Es wird die Abhängigkeit der katalyt. Wrkg. von Pt-Blech bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zers. u. des damit in Parallele stehenden elektr. Potentials gegenüber  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektrode von verschiedenen Faktoren untersucht. Als Maß der katalyt. Wirksamkeit dient die Konstante ( $K$ ) der Zers.-Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - u.  $\text{NaHCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Pufferlsgg. bestimmte Abhängigkeit vom (elektrometr. bestimmten)  $\text{pH}$  ergibt ein Maximum zwischen  $\text{pH} = 10$  u.  $13$ . Die einem bestimmten  $\text{pH}$ -Wert entsprechenden Potentiale nehmen mit der Alterung des Katalysators zu, wodurch die Abnahme der katalyt. Wrkg. bedingt wird. Durch Zusatz von Katalysatorgiften [untersucht werden  $\text{J}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Nitrobenzol,  $\text{CS}_2$  u.  $\text{KCN}$ ] wird das Potential des Pt nach positiveren Werten hin verschoben, was sich durch höhere Konz. der Pt-Peroxyde infolge erschwerter Red. durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  erklären läßt. Die durch bloßes Waschen oder anod. Oxydation in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zu erreichende Regeneration des vergifteten Katalysators läßt sich — im Falle der Vergiftung mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  — durch längere Betätigung in öfters erneuerter alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. bewirken, in anderen Fällen nur durch Ausglühen u. anschließende Behandlung in alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Im Verlaufe der katalyt. Wrkg. in einer an  $\text{NaOH}$  4-n.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. wird Abnahme von  $K$  bei gleichbleibendem Potential beobachtet. Bei nicht katalyt. beeinflusster Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Pufferlsgg. wird ein Minimum von  $K$  bei  $\text{pH} = 9,2$ — $9,3$  mit nachfolgendem scharf ausgeprägtem Maximum bei  $\text{pH} = 9,7$  festgestellt. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**. 103—14. Febr. 1933. Madrid, Höh. Arbeitsschule, Lab. f. organ. Chem. u. chem. Anal.) R. K. MÜLLER.

**Robert C. Haring** und **James H. Walton**, *Die Autoxydation von Stannochlorid*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 3378.) Vf. untersuchen den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Autoxydation von  $\text{SnCl}_2$ . Temp.-Erhöhung beschleunigt die Rk., der Temp.-Koeff. konnte nicht bestimmt werden, da er durch erhöhte Löslichkeit von  $\text{O}_2$  verdeckt wird. Ultraviolettes Licht unter  $3070 \text{ \AA}$  beschleunigt die Rk. Zu Beginn der Oxydation gebildetes  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird mit Fortschreiten der Rk. aufgebraucht. Viele organ. Substanzen, insbesondere Nitroverbb. hemmen die Rk., Thioharnstoff wirkt als starker positiver Katalysator. Wss. Lsgg. von Allylalkohol u. Butyraldehyd absorbieren  $\text{O}_2$  in Ggw. von  $\text{SnCl}_2$ , ebenso verhalten sich nicht wss. Lsgg. von Estern, Säuren u. Ketonen. (J. physic. Chem. **37**. 133—45. Jan. 1933. Wisconsin, Univ.) P. L. GÜNTHER.

**A. A. Balandin**, *Ein Versuch zur natürlichen Klassifikation katalytischer Reaktionen in der organischen Chemie*. 1. Mitt. Ausgehend von der einfachen Überlegung, daß bei komplizierten Moll. nur diejenigen Atome miteinander reagieren, die sich bei der Rk. unmittelbar berühren, gelangt Vf. nach den Regeln der Kombinatorik zu einer Klassifikation der organ. katalyt. Rkk., wie sie sich zwanglos aus der Multi-plettheorie ergibt (vgl. C. 1929. II. 378, sowie POLANYI, C. 1929. II. 3206). Die stöchiometr. möglichen Fälle begrenzen die Zahl der Typen u. Klassen. Die Berücksichtigung der chem. Eigg. der reagierenden Atome, ihrer Substituenten u. der Art der sich lösenden u. neu knüpfenden Bindungen wird Voraussagen über die notwendigen Eigg. eines Katalysators für einen bestimmten Rk.-Typus machen lassen (vgl. z. B. C. 1929. II. 692). Ein durch folgende Einschränkungen begrenzter Teil des Gesamtsystems wird mitgeteilt: 1. nur 3 Elemente: C, H u. O, 2. nur einfache u. doppelte Bindungen, 3. Konstanz der Valenz (also Ausschluß von CO u. freien Radikalen), 4. berücksichtigt werden nur Dublettindexe  $\text{J}_2$ , d. h. nur solche Rkk., bei denen nur je 2 Bindungen gel. u. geknüpft werden (nebensteh.). Die dicken Punkte bezeichnen die akt. Stellen des Katalysators; bei einer derartigen Anordnung würden also die Bindungen  $AD$  u.  $BC$  zerrissen u. neue zwischen  $AB$  u.  $CD$  geknüpft werden. Dieser Art



werden 79 Typen gefunden, die sich auf 9 Klassen verteilen lassen (der nach oben gerückte Zahlenindex bezeichnet die Anzahl der reagierenden Atome): I.  $\text{C}^4$  u. II.  $\text{C}^3\text{H}^1$  umfassen die Spaltung der KW-stoffe, III.  $\text{C}^2\text{H}^2$  entspricht der Hydrierung u. Dehydrierung der KW-stoffe, IV.  $\text{C}^1\text{H}^2\text{O}^1$  derjenigen der Alkohole, V.  $\text{C}^2\text{H}^1\text{O}^1$  u. VI.  $\text{C}^1\text{H}^2\text{O}^2$  umfassen die W.-Abspaltung u. -Anlagerung, auf VII.  $\text{C}^3\text{O}^1$  entfallen die  $\text{CO}_2$ -Abspaltungen, u. auf VIII.  $\text{C}^2\text{O}^2$ , sowie IX.  $\text{C}^1\text{O}^3$  die Oxydationen. Die einzelnen tabellar. aufgeführten Typen werden auf Grund von bekanntem experimentellem Material besprochen; wo dieses fehlt, soll die Bearbeitung in Angriff genommen werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obchtschei Chimii] **2** (64). 166—82. 1932. Moskau.) BERSIN.



**A. A. Balandin, N. I. Schujkin, M. P. Neswishsky und T. K. Kosminkaja,** *Über neue Hydrolysenkatalysatoren: Hydrolyse des Diäthyläthers.* Die Hydrolyse von Ä. wird bei Temp. bis zu 300° u. Drucken von 100 at durch  $Al_2O_3$ , C oder  $Fe_2O_3$  nicht beschleunigt. Mischungen von  $Al_2O_3$  mit  $Fe_2O_3$ , NiO oder ZnO erweisen sich als wirksam, besonders die Mischung 95%  $Al_2O_3$  + 5% NiO, die bei einem Ä.: W.-Verhältnis von 1: 6 bei 300° während 4 Stdn. u. 120 at 46% Ä. hydrolysiert. 90%  $Al_2O_3$  + 10% ZnO hydrolysieren unter ähnlichen Bedingungen 39% Ä.;  $Al_2O_3$  +  $Fe_2O_3$  (50: 50) 35%;  $Al_2O_3$  +  $Fe_2O_3$  (63: 37) 28%;  $Al_2O_3$  +  $Fe_2O_3$  (90: 10) 4%. — Die Wirksamkeit dieser Mischkatalysatoren läßt sich nach der Theorie von TAYLOR nicht erwarten, vielmehr wäre nach dieser Theorie eine Dehydrierung zu erwarten, die aber bei den Vers. der Vf. nur in ganz geringem Umfang eintritt. Die Multiplettheorie (C. 1929. II. 378 u. vorst. Ref.) gibt die Möglichkeit, die Beobachtungen zu erklären. (Ber. dtseh. chem. Ges. 65. 1557—61. 12/10. 1932. Moskau, Chem. Forschungsinst. Lab. f. organ. Katalyse.)

LORENZ.

**Charles Rosenblum,** *Die Wirksamkeit von Kohlendioxyd als radiochemischer Katalysator.* Bei der radiochem. Polymerisation von Acetylen, wo die Bedingungen für eine katalyt. Wrkg. von zugesetztem  $CO_2$  besonders günstig sind, sind nur 30% der dem  $CO_2$  zukommenden Ionisation wirksam. Bei der W.-Synthese ist die Ausbeute ebenso groß wie bei der Oxydation von Kohlenoxyd (14,5%) (C. 1932. II. 1128). (J. physic. Chem. 37. 53—58. Jan. 1933. Minneapolis, Univ.) P. L. GÜNTHER.

**Paul M. Gross, John H. Saylor und Mary A. Gorman,** *Löslichkeitsstudien.* IV. *Die Löslichkeiten gewisser schwer löslicher organischer Verbindungen in Wasser.* (III. vgl. C. 1931. II. 528.) Die Löslichkeiten folgender organ. Substanzen in W. werden mittels eines Interferometers bei 30° bestimmt: Diäthylketon, 1-Chlor-2-bromäthan, 1,3-Dichlor- u. 1,3-Dibrompropan, Adipinsäureäthylester, Fluorbenzol, o- u. p-Nitroanisol, o- u. m-Nitroanilin, o-, m- u. p-Nitrotoluol, Zimtsäure, s-Tetrabromäthan u. Jodbenzol. (J. Amer. chem. Soc. 55. 650—52. Febr. 1933. Durham, North Carolina, Dep. of Chem. Duke Univ.)

GAEDE.

**I. L. Clifford und E. Hunter,** *Das System Ammoniak-Wasser bei Temperaturen bis 150° und Drucken bis 20 Atmosphären.* Für Drucke bis zu 1,5 at wird eine dynam. Methode verwendet, die Zus. des Dampfes im Gleichgewicht mit der Ammoniak-W.-Lsg. wird bei 60, 80, 90 u. 100° bestimmt. Für Temp. über 100° u. Drucke bis zu 20 at wird eine stat. Methode angewandt. (Einzelheiten der Vers.-Anordnung im Original.) Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt u. die Isothermen u. Isobaren des Systems für verschiedene Temp. u. Drucke gezeichnet. (J. physic. Chem. 37. 101—18. Jan. 1933. Winington, Laboratory of I. C. I.)

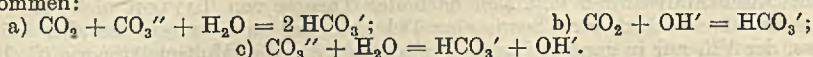
P. L. GÜNTHER.

**Sirözi Hatta,** *Über die Geschwindigkeit der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.* II. *Theoretische Betrachtungen über die Gasabsorption infolge chemischer Reaktion.* (I. vgl. C. 1929. I. 1886.) Die Absorptionsformel von LEWIS u. WHITMAN (C. 1925. II. 146) wird modifiziert zu:  $dW/A d\Theta = (H P_g - C_1)/(H/k_g + 1/k_1)$  (1) ( $dW$  Zahl der durch Fläche  $A$  in Zeit  $d\Theta$  absorbierten Mole Gas,  $H$  Löslichkeitskoeff. des Gases in Mole/at,  $P_g$  Partialdruck des Gases im Gasraum,  $C_1$  Konz. des gel. Gases in der Fl.,  $k_g = D_g/t_g$  u.  $k_1 = D_1/t_1 =$  Diffusionskoeff./Filmdicke bezogen auf Gas bzw. Fl.). — Diese Formel läßt sich mit dem OHMSchen Gesetz in der Form  $I = E/(1/k_1 + 1/k_2)$  vergleichen, daraus ergibt sich die Bezeichnung der Ausdrücke  $(H P_g - C_1)$  als „Absorptionspotential“, u.  $(H/k_g + 1/k_1)$  als „Absorptionswiderstand“ = Widerstand  $H/k_g$  des Gasfilms + Widerstand  $1/k_1$  des Fl.-Films. — Entsprechend der obigen Formel werden auch die in der I. Mitt. gegebenen Gleichungen für den Fall des Eintritts einer spontan verlaufenden Rk. im Fl.-Film umgeformt. Für die Absorptionsgeschwindigkeit infolge einer chem. Rk. von mäßiger Geschwindigkeit ergibt sich  $dW/A d\Theta = H(P_g - P_1)/(H/k_g + 1/\beta k_1)$  (Gleichung 2), worin  $\beta = \gamma/\tanh \gamma$ ;  $\gamma = t_1 \sqrt{k_c/D_1} = \sqrt{k_c D_1/k_1}$ . Der Koeff.  $k_c$  hängt ab von der Geschwindigkeitskonstanten u. dem Mechanismus der Rk., er kann daher durch keine allgemeine Formel wiedergegeben werden, u. muß für jeden einzelnen Fall bestimmt werden (vgl. folg. Ref.). Wird der Parameter  $\gamma < 0,2$ , also  $\beta \sim 1$ , dann ist der Einfluß der chem. Rk. auf die Absorptionsgeschwindigkeit zu vernachlässigen, d. h. es folgt rein physikal. Rk. nach der Gleichung 1. Wird  $\gamma > 3$ , dann wird  $\beta$  nahezu gleich  $\gamma$  u. der Nenner der Gleichung 2 erhält die Fassung  $(H/k_g + 1/\sqrt{k_c D_1})$ , die Absorptionsgeschwindigkeit wird unabhängig von der Dicke des Fl.-Films. — Die Gasmenge, die durch den Film hindurch die Fl. in freiem Zustande erreicht, wird gegeben durch  $\delta = 1/\cosh \gamma$ . Danach gehen



bei  $\gamma = 0,298\%$  des Gases ungel. durch den Film, während bei  $\gamma = 3$  etwa  $90\%$  innerhalb des Films reagieren. — Vf. beansprucht nicht Allgemeingültigkeit der mitgeteilten Gleichungen; Faktoren, wie Adsorption, Krystallisation usw., oder besondere Absorptionsmechanismen müssen event. besonders berücksichtigt werden. (Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 10. 613—29. 1932.) R. K. MÜLLER.

**Sirôzi Hatta**, *Über die Geschwindigkeit der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten*. III. *Absorption von Kohlensäure durch Kaliumcarbonatlösung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Für die Absorption von  $\text{CO}_2$  durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. werden folgende Rkk. angenommen:



Der Koeff.  $k_c$  der in der II. Mitt. entwickelten Gleichung 2 ergibt sich für diesen Fall zu  $k_c = k_1 [(1-X)/(2X-1)] + a k_2 (1-X)$ , wobei  $X = \text{Konz. CO}_2\text{gesamt}/K_{\text{gesamt}}$  in der Lsg.;  $k_1$  wird zu 1850,  $k_2$  zu 10 100 berechnet. Die hiernach berechneten Absorptionsgeschwindigkeiten stimmen mit der Beobachtung in neuen Vers. des Vf. befriedigend überein, außer bei  $X = 0,5$  u.  $\sim 1$ ; die erstere Abweichung wird auf einen Gradienten von  $X$  innerhalb des Films, die letztere auf die  $\text{CO}_2$ -Tension der Lsg. u. auf Verarmung an  $\text{OH}'$  u.  $\text{CO}_3''$  zurückgeführt. — Der Temp.-Koeff. der Absorptionsgeschwindigkeit wird zu ca.  $30\%$  für  $10^\circ$  Temp.-Erhöhung bestimmt. Erhöhung der Rührgeschwindigkeit in der Fl. bewirkt eine Erhöhung des Fl.-Filmkoeff.  $k_1$ , die Geschwindigkeit der Absorption durch KOH wird stark, die durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  weniger gesteigert. Die Rührgeschwindigkeit im Gasraum beeinflusst die Absorptionsgeschwindigkeit nicht merklich. Mit der Salzkonz. nimmt die Diffundierbarkeit der gel.  $\text{CO}_2$  ab. Die Unabhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von  $k_1$  im Falle  $\gamma > 3$  wird experimentell bestätigt. (Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 10. 630—62. 1932.) R. K. MÜ.

Karl Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5 Bde. Bd. 4. Stuttgart: Enke 1933. gr. 8°.

4. Die Lehre von d. Statik chem. Reaktionen in verdünnten Mischgn. (Schlußl.). Die Lehre von d. konzentrierten Mischgn. Die Phasenlehre. 1. u. 2. Aufl. (XIV, 890 S.) M. 92.—; Lw. M. 96.—; Subskr.-Pr. M. 82.—; Lw. M. 86.—.

R. Marchand et J. Marchand, La Chimie en tubes à essais (métaalloïdes). Paris: F. Nathan 1933. (82 S.) Br.: 4 fr.

R. Marchand et J. Marchand, La Chimie en tubes à essais (métaux). Paris: F. Nathan 1933. (59 S.) Br.: 3 fr. 50.

R. Marchand et J. Marchand, La Chimie en tube à essais (chimie organique). Paris: F. Nathan 1933. (66 S.) Br.: 3 fr. 25.

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

**O. Klein**, *Zur Frage der quasimechanischen Lösung der quantenmechanischen Wellengleichung*. (Z. Physik 80. 792—803. 23/2. 1933. Stockholm, Högskolans mekaniska institut.) L. ENGEL.

**E. J. Williams**, *Der Energieverlust schneller elektrisch geladener Teilchen*. Bemerkungen zu der Arbeit von CARLSON u. OPPENHEIMER (vgl. C. 1932. I. 3381). Vf. weist darauf hin, daß er den Relativitätseffekt bei dem Energieverlust schneller Partikeln bereits früher behandelt hat (vgl. C. 1931. I. 1567) u. bei leichten Stößen zu demselben Ergebnis, bei schweren Stößen zu anderen Ergebnissen kam als die genannten Autoren. Man hat beim Vergleich der Theorie mit der Erfahrung bisher den Fehler gemacht, einen vereinfachten Ausdruck der theorett. Formel zu verwenden, der nur bei großen Geschwindigkeiten Gültigkeit hat; dabei zeigten sich Diskrepanzen. Wenn die vollständige Formel zugrunde gelegt wird, besteht Übereinstimmung zwischen Theorie u. Messungen. Man ist nicht gezwungen, zur Deutung der gegenwärtigen Erfahrungen auf die Existenz einer noch unbekanntten Partikelart zurückzugreifen. (Physic. Rev. [2] 40. 881—83. 1/6. 1932. Manchester, Univ., The Physical Labor.) EITZ.

**Raymond T. Birge**, *Der Wert von  $e/m$* . (Vgl. C. 1933. I. 8.) Vf. vergleicht vier  $e/m$ -Werte, die nach 3 verschiedenen direkten Methoden ermittelt sind u. gibt nach Betrachtung der Fehlergrenzen als augenblicklich wahrscheinlichsten Wert

$$e/m = (1,759 \pm 0,001) \times 10^7.$$

Wird dieser Wert einer Berechnung der Konstanten  $h$ ,  $e$ ,  $1/\alpha$  zugrunde gelegt, so erhält man als augenblicklich wahrscheinlichste Werte dieser Konstanten

$$\begin{aligned} h &= (6,5420 \pm 0,0083) \times 10^{27} \text{ erg. sec.} & e &= (4,7668 \pm 0,0038) \times 10^{-10} \text{ est.} \\ 1/\alpha &= 137,374 \pm 0,048. & & \text{(Physic. Rev. [2] 42. 736. 1/12. 1932. California, Univ.) KOLL.} \end{aligned}$$



**Frank G. Dunnington**, *Bestimmung von  $e/m$  für das Elektron nach einer neuen Ablenkungsmethode*. Elektronen werden in einem transversalen Magnetfeld auf einer durch Blenden definierten Kreisbahn mit einer durch die Stärke des Magnetfeldes gegebenen Geschwindigkeit herumgeführt u. in einem FARADAY-Käfig aufgefangen. Glühdraht u. Auffangkäfig sind in ein Gehäuse eingeschlossen, das je eine Blende für die vom Glühdraht ausgehenden u. für die nach Durchlaufen der Kreisbahn in den Käfig hineingelangenenden Elektronen enthält; an dieses Gehäuse wird eine Wechselspannung gelegt. Wird die Halbperiode der Wechselfrequenz gerade gleich der Umlaufzeit der Elektronen auf der Kreisbahn gewählt, so werden die vom Glühdraht ausgehenden Elektronen wegen des inzwischen umgekehrten Vorzeichens der Gehäusespannung am Eintritt in den Käfig  $K$  verhindert. Die Bestimmung des Verhältnisses von Ladung zur  $M$ . der auf der Kreisbahn umlaufenden Elektronen läßt sich mit Hilfe dieser Anordnung auf die Messung des Magnetfeldes, des Kreisbahnwinkels u. der oben definierten Frequenz der Wechselspannung zurückführen. Der Vorteil gegenüber früheren Methoden liegt besonders in dem Fortfall der elektrost. Best. der Elektronengeschwindigkeit. Der so vorläufig bestimmte Wert für  $e/m$  von  $(1,7592 \pm 0,0006) \times 10^7$  erreicht bereits die Genauigkeit der nach anderen Methoden gewonnenen. Er steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von KIRCHNER, u. damit auch mit dem spektroskop. Wert. (Physic. Rev. [2] 42. 734—36. 1/12. 1932. California, Univ.) KOLLATH.

**Leo Nedelsky**, *Strahlung langsamer Elektronen*. VI. entwickelt Ausdrücke für die emittierte Strahlung eines Elektrons, das sich durch das Feld eines neutralen Atoms bewegt, wobei als Modell des Atoms eine punktförmige Ladung  $+Z \cdot e$  umgeben von einer Kugelschale im Abstand  $a$  mit der Ladung  $-Z \cdot e$  dient. Im 1. Teil werden die mathemat. Methoden zur Lsg. der auftretenden Integrale behandelt. Im 2. Teil wird die Intensität der emittierten Strahlung u. die Polarisation berechnet. Die Anwendbarkeit eines einfachen Kernmodells an Stelle des sonst benutzten Kern-Kugelschalenmodells wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Strahlung von Protonen statt Elektronen in dem Feld des benutzten Modells in einfache Beziehung zur Strahlung von Elektronen in einem unabgeschirmten Kernfeld gesetzt werden kann. Im 3. Teil wird diskutiert, wie  $Z$  u.  $a$  gewählt werden müssen, damit das hier benutzte Modell oder ein einfaches Kernmodell das wirkliche Atom genügend ersetzen. Es wird ferner ein Vergleich mit den vorliegenden experimentellen Daten gegeben, wobei größenordnungsmäßige Übereinstimmung gefunden wird. (Physic. Rev. [2] 42. 641—65. 1/12. 1932. California, Univ.) KOLLATH.

**Eugene Feenberg**, *Die Streuung langsamer Elektronen*. Teil II. (I. vgl. C. 1932. II. 1585.) Die früher gefundenen Streuformeln werden hier nach anderer Methode abgeleitet u. für den Fall der Edelgase in eine für numer. Auswertung brauchbare Form gebracht. Die für He errechneten Streukurven zeigen in der Nähe der Anregungsspannung gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen, bei abnehmender Elektronengeschwindigkeit bleibt die Übereinstimmung jedoch nicht mehr so gut; nach Ansicht des Vfs. deswegen, weil die Polarisation des Atoms durch das ankommende Elektron nicht berücksichtigt ist. (Physic. Rev. [2] 42. 17—32. 1932. Harvard Univ.) KOLLATH.

**E. Brüche und H. Johannson**, *Kinematographische Elektronenmikroskopie von Oxydkathoden*. (Vgl. C. 1932. II. 2144; 1933. I. 1735.) Filmaufnahmen emittierender Oxydkathoden durch das Elektronenmikroskop zeigen laufend die Emissionsänderungen auf der Oberfläche der in Gebrauch befindlichen Oxydkathoden: Während des Brennens der Kathode wandert die Emission von aktivierten Flächenteilen nach Stellen, an denen durch Anreißen mit einer Nadel die Oxydschicht entfernt wurde, mehrfach hin u. zurück. Bei starker Überheizung bleiben nur noch wenige stark emittierende Zentren in Tätigkeit, die ihre Lage so schnell ändern, daß ein Scintillieren auftritt. Bei höchster in den Verss. erreichter Temp. (1250°) bildet sich eine kontinuierliche Emission der ganzen Kathodenoberfläche aus. (Ann. Physik [5] 15. 145—66. 25/10. 1932. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) KOLLATH.

**Georges Fournier und Marcel Guillot**, *Beziehung zwischen der Absorption von  $\beta$ -Strahlen durch organische Verbindungen und deren molekularer Struktur*. Der Massenabsorptionskoeff. ( $\mu/g$ ) von gesätt. u. ungesätt. Paraffin- u. cycl. KW-stoffen für  $\beta$ -Strahlen wird bestimmt. Die beobachteten Werte sind stets größer als die unter Annahme der Additivität (vgl. C. 1932. I. 1489) berechneten Werte. Die Differenz zwischen beiden Werten ist um so größer, je länger die C-Kette ist. Die Einführung einer Doppelbindung in einen KW-stoff (oder einen Alkohol) vermindert die Differenz



um einen konstanten Betrag. Die Verminderung der Differenz bei Bzl. entspricht drei Doppelbindungen. Die Verminderung der Differenz bei Einführung einer Dreifachbindung ist doppelt so groß wie bei Einführung einer Doppelbindung. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 196. 412—14. 6/2. 1933.)

LORENZ.

**H. J. Woods**, *Die Energie des Grundzustandes von Methan*. Die Energie des Methan-Mol. im Grundzustande wird nach einer von SLATER (vgl. C. 1932. I. 1620) angegebenen Methode berechnet. Dabei werden die Wellenfunktionen der 4 Elektronen des C-Atoms nicht als die gewöhnlichen Atomfunktionen ( $2s$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{+1}$ ,  $2p_{-1}$ ), sondern als eine Linearkombination derselben angesetzt, derart, daß jeweils die Eigenfunktionen eines Paares sich bindender Elektronen einander möglichst weitgehend überschneiden. Für den vierten Teil der Bldg.-Energie aus den Atomen erhält Vf. eine obere u. eine untere Grenze:  $-4,9$  u.  $-5,3$  V. entsprechend Atomabständen von  $1,04$  bzw.  $1,01$  Å. Der COULOMBSche Anteil beträgt mehr als  $50\%$  der gesamten Energie. Aus dem angeregten  $^5S$ -Zustand des C-Atoms hatte man für die Energie der C—H-Bindung bisher  $-5,0$  V. abgeleitet; den Atomzustand hatte man aus dem Bandenspektrum zu  $1,08$  Å. bestimmt. Auch zwischen den berechneten u. experimentellen Grundfrequenzen der C—H-Bindung besteht hinreichende Übereinstimmung. (Trans. Faraday Soc. 28. 877—85. Dez. 1932. Leeds, Textile Physics Labor., Univ.)

EISENSCHITZ.

**J. Franck** und **H. Kuhn**, *Schlüsse auf Bindungsfestigkeit und Bindungsart aus kontinuierlichen Absorptionsspektren*. Die früheren Überlegungen zur Deutung der kontinuierlichen Absorptionsspektren (C. 1927. II. 1126. 1931. I. 2581) werden weiter ausgebaut. Die Tatsache, daß der Übergang zum ersten Anregungszustand in der Grenze zum Zerfall in n. Atome führt, kann im Lichte der neueren Forschung nur als notwendiges, aber nicht als hinreichendes Kriterium für das Vorliegen einer Ionenbindung gelten (vgl. BROWN, C. 1932. I. 350). Es wird gezeigt, daß eine wohldefinierte, langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption der Ionenmoleküle im allgemeinen wegen der Form der Potentialkurven nicht nachweisbar ist, u. daß man eine obere Grenze für die Dissoziationsarbeit nur aus dem Beginn des steilen Anstiegs des Absorptionskoeff. entnehmen kann. Die von ROLLEFSON u. BOOHER (C. 1931. II. 537) u. von DATTA (C. 1933. I. 1899) in Halogenwasserstoffen festgestellte schwache Absorption bis zu Wellenlängen, deren Energie kleiner ist als die zur Zerlegung der Halogenwasserstoffe in n. H u. angeregtes Halogen erforderliche, wird entgegen der Annahme dieser Vff. nicht als ein Beweis des Vorliegens einer Ionenbindung, sondern höchstens als Analogie zu den Atommolekülen der 2-atomigen Halogene (vgl. BROWN, l. c.) gedeutet. Es wird mit Hinweis auf die Arbeiten von DUTT (C. 1933. I. 901) besonders darauf hingewiesen, daß man aus den langwelligen Grenzen der kontinuierlichen Absorption bei mehratomigen Molekülen nicht ohne weiteres auf die Dissoziationsarbeit u. Bindungsart Schlüsse ziehen darf. Denn selbst bei einem extremen Ionenmolekül  $X^-Me^{++}X^-$  würde der Sprung eines Elektrons von  $X^-$  zum  $Me^{++}$  die COULOMBSche Anziehung zwischen dem zweiten  $X^-$  u.  $Me^{++}$  so stark verändern, daß  $X^-Me^{++}$  im stark schwingenden Zustand zurückbleiben müßte. (Naturwiss. 20. 923—25. 23/12. 1932.)

BORIS ROSEN.

**Carl Kenty**, *Linienverbreiterung und das „Einfangen“ der Resonanzstrahlung*. In Gasen (wie He, Hg, Na, K) von geringem Druck erzeugte Resonanzstrahlung bleibt darin längere Zeit „eingefangen“, weil sie sehr oft reabsorbiert wird, also nur langsam herausdiffundiert. Wird der Druck erhöht, so wächst die Anzahl der Reabsorptionen nicht proportional dem Druck an, sondern viel schwächer. Dies wird durch eine Verbreiterung der Linien infolge Kopplung der Atome oder Mol.-Bldg. gedeutet. In Ne bei  $15$  mm Druck ist die Reabsorption schon um Zehnerpotenzen herabgesetzt. Die Wrkg. von Stößen erster u. zweiter Art für die auftretenden metastabilen Atome wird abgeschätzt. (Physic. Rev. [2] 40. 633—34. 1932. Hoboken, N. J., General Electr. Co., Res. Lab.)

BEUTLER.

**Weldon G. Brown** und **G. E. Gibson**, *Prädissoziation im Spektrum des Jodchlorids*. Absorptionsaufnahmen des JCl (das etwas JCl<sub>3</sub> enthält, um die Dissoziation in J<sub>2</sub> zurückzudrängen) werden in  $50$  cm Schicht bis zu  $100^\circ$  Sättigungsdruck oder in  $150$  cm Schicht bei Zimmertemp. im Prismenspektrograph u. in 2. u. 3. Ordnung eines 6-m-Gitters ( $30$ — $48$  Stdn.) gewonnen. Die Banden  $3 \leftarrow 1$  ( $17446$  cm<sup>-1</sup>),  $3 \leftarrow 0$  ( $17828$  cm<sup>-1</sup>) u.  $2 \leftarrow 0$  ( $17665$  cm<sup>-1</sup>) zeigen keine Anomalien in der Hyperfeinstruktur; die Einzellinien (z. T. für Isotopen JCl<sup>35</sup> u. JCl<sup>37</sup>) werden in Tabellen aufgeführt, die sämtlich P- oder R-Zweigen angehören. Der obere Term sei  $^3I_0^+$ , die Konvergenz ergibt sich zu  $18720$  cm<sup>-1</sup>; der Zerfall erfolgt also in n. ( $^2P_{1/2}$ )-J-Atom



u. angeregtes ( ${}^2P_{3/2}$ )-Cl-Atom. Diese Banden werden als System II bezeichnet. [System I ist  ${}^1\Sigma^+ \leftarrow {}^3\Pi_1$ ;  ${}^3\Pi_1$  konvergiert zum Zerfall in ( ${}^2P_{3/2}$ )-J + ( ${}^2P_{3/2}$ )-Cl.]  ${}^3\Pi_0^+$  liegt  $3600 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  ${}^3\Pi_1$ . — Anschließend an diese Banden wird ein Bereich kontinuierlicher Absorption gefunden (ca.  $4700 \text{ \AA}$ ), auf dem einige Liniengruppen liegen. Diese sind nicht als höhere Bandenlinien des Systems II aufzufassen, etwa mit  $v' = 4$ ; sie erweisen sich als Rudimente eines Bandensystems III, das zu II in enger Beziehung steht. Der Zustand  $v' = 4$  prädissoziiert infolge Überschneidung eines Abstoßungsterms  $O^+$ , dessen Asymptote bei ( ${}^2P_{3/2}$ )-J + ( ${}^2P_{3/2}$ )-Cl liegt. Zwischen dem  ${}^3\Pi_0^+$ -Term, der in ( ${}^2P_{3/2}$ )-J + ( ${}^2P_{3/2}$ )-Cl zerfällt, u. diesem Abstoßungsterm entsteht eine neue Mulde, in der die Ausbildung gequantelter Moll. (infolge der gleichen Symmetrie der Elektronenterme) möglich ist. Wenn die Rotationsterme in dieser neuen Mulde mit solchen (prädissoziierender) Moll. in  ${}^3\Pi_0^+$  übereinstimmen, dann entstehen durch Absorption gequantelte Moll.; sonst findet Prädissoziation u. kontinuierliche Absorption statt. Die aufgefundenen Liniengruppen seien solche Bereiche ungefähr gleicher J-Zahlen für die beiden verschiedenen Potentialmulden. (Physic. Rev. [2] **40**. 529–43. 1932. Chicago, Ryerson Physic. Lab. u. Univ. of Calif., Chem. Lab.) BEUTLER.

**J. H. Van Vleck**, *Die Theorie der magnetischen Auslöschung der Jodfluorescenz und der A-Verdopplung in  ${}^3\Pi_0$ -Zuständen*. Die von TURNER (C. 1931. I. 571) untersuchte Auslöschung der Jodbandenfluorescenz durch ein Magnetfeld wird theoret. behandelt. Der obere Term der Jodabsorptionsbanden  ${}^3\Pi_0^+$  ist stabil; dagegen ist ein  ${}^3\Pi_0^-$ -Term instabil, der in 2 n. Jodatome zerfällt. Ein Magnetfeld bringt Störungsglieder in die Eigenfunktionen dieser Terme, die besonders entwickelt werden, u. die eine Vermischung der Eigg. dieser Terme ( $O^+$  u.  $O^-$ ) bewirken, welche durch Rotation oder elektr. Felder nicht eintritt. Dadurch kann im Magnetfeld ein Zerfall der  $O^+$ -Terme (über  $O^-$ ) auftreten, der unabhängig von der Rotationsquantenzahl ist. Derart finden die Vers. von TURNER eine Deutung. — Die Terme  ${}^3\Pi_1$  in  $J_2$  u.  $Br_2$  von BROWN werden durch theoret. Rechnungen bestätigt. Der  ${}^3\Pi_0^+$ -Term in ClJ ist von  ${}^2P_{3/2}$  (J) +  ${}^2P_{3/2}$  (Cl) abgeleitet, obgleich die einfache Regel des Nichtkreuzens die Terme  ${}^2P_{3/2} + {}^2P_{3/2}$  nahelegt. — Die Formeln für die Aufspaltung von A-Dubletts werden für  ${}^3\Pi_0$  entwickelt, die Störungen für  ${}^1\Sigma$ ,  ${}^3\Sigma$  u.  ${}^6\Sigma$ -Terme berechnet. (Physic. Rev. [2] **40**. 544–68. 1932. Univ. of Wisconsin.) BEUTLER.

**J. Genard**, *Über die Auslöschung der Fluorescenz des Joddampfes durch hohe magnetische Felder*. Die Resonanzserie des J erregt mit Hg-Linie 5461 in einem starken Magnetfeld, wurde mit einem 11-Prismenspektrographen (Dispersion ca.  $2 \text{ \AA/mm}$  im Grün) aufgenommen. Es konnte keine relative Intensitätsänderung der Dublett-komponenten bei Magnetfeldern bis zu 32000 Gauss festgestellt werden. Die Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von der Feldstärke wurde im Bereich 0–28 000 Gauss für jedes Glied der Resonanzserie gemessen u. graph. dargestellt. Die von VAN VLECK (vgl. vorst. Ref.) angegebene Formel für die Abschwächung der Fluorescenzintensität wurde nicht bestätigt. Die Intensität nähert sich einem konstanten Wert, der bei ca. 20 000 Gauss bereits nahezu erreicht ist (40% der ursprünglichen Intensität). Alle Glieder der Resonanzserie werden gleich stark abgeschwächt, so daß die in der Prädissoziationstheorie gemachte Annahme, daß das Magnetfeld nur auf den angeregten Zustand einwirkt, bestätigt wurde. (Z. Physik **77**. 791–94. 1932. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphys.) BORIS ROSEN.

**Georg Joos und Karl Schnetzler**, *Die linienhaften Absorptionsspektren von Chromkomplexsalzen*. Es wird die Lichtabsorption einer größeren Zahl von  $Cr^{+++}$ -Komplexsalzen im Intervall von 6200–7200  $\text{\AA}$ . bei der Temp. der fl. Luft untersucht. Es treten eine größere Zahl z. T. scharfer, z. T. diffuser Linien auf, die dem Übergang  $3 {}^4F - 3 {}^4G$  zugeschrieben werden. Eine exakte Einordnung in das Multiplett läßt sich aber nicht durchführen. Die in den Komplex eingelagerten Neutralteile üben einen sehr verschiedenen noch nicht deutbaren Effekt auf die Absorption des  $Cr^{+++}$  aus. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 1–10. Febr. 1933. Jena, Theoret. Physik. Seminar d. Univ.) HÖLEM.

**R. Suhrmann und F. Breyer**, *Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Änderung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz*. I. *Über den Einfluß gelöster Salze auf den Assoziationszustand des lösenden Wassers*. Es werden die Ultrarotabsorptionsbanden des W. bei 0,977, 1,200, 1,453 u. 1,957 in Lsgg. von Alkali- bzw. Erdalkalihydrogeniden, sowie von  $Ca(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  u.  $AgNO_3$  ausgemessen. Es wurde auch die schon von ELLIS (C. 1932. I. 491) beschriebene Bande bei  $1,79 \mu$  gefunden, die den assoziierten W.-Molekülen zugeschrieben wird. Die Wrkg. der Alkali- u. Erdalkalihydrogenide läßt sich durch Annahme zweier Effekte beschreiben:



Eines Depolymerisationseffektes, der außer einer geringen Violettverschiebung eine starke Erhöhung u. ein schärferes Hervortreten der Banden bedingt, u. eines Hydratationseffektes, durch den die Banden zu größerem  $\lambda$  verschoben werden. Der erste Effekt nimmt mit steigendem Ionenradius zu, während der zweite Effekt der Hydratation vollkommen parallel verläuft, d. h. mit fallendem Ionenradius u. steigender Wertigkeit zunimmt. Der Depolymerisationseffekt läßt sich mit der bei Erhöhung der Temp. von COLLINS (C. 1926. I. 2650) gefundenen Veränderung der Wasserbanden in Parallele setzen. Bei den übrigen gemessenen Salzen machen sich aber noch spezif. Effekte geltend, die darin bestehen, daß die Banden z. T. nur sehr wenig (bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) beeinflusst werden, oder im Gegensatz zu dem Effekt bei den Halogeniden u.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  stark verbreitert u. erniedrigt werden. Zum Schluß wird noch ein Vergleich des beobachteten Depolymerisationseffektes mit dem von TAMMANN in Lsgg. angenommenen Hydratationsdruck durchgeführt. Beide zeigen im allgemeinen (wenigstens bei den Halogeniden) einen ähnlichen Verlauf. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 17—53. Febr. 1933. Breslau, Physik.-chem. Inst. d. T. H.)

HÖLEMANN.

R. Titeica, *Schwingungsspektrum und Molekülstruktur von Methyl- und Äthylalkohol*. Vf. untersucht das Schwingungsspektrum von gasförmigem Methyl- u. Äthylalkohol bei niedrigem Druck im Ultraroten. Unter der Annahme von symm. Struktur ergeben sich für den Methylalkohol 8 Grundschwingungen, 4 einfache u. 4 doppelte, denen in einer Tabelle die vermessenen Banden zugeordnet werden. — Nimmt man den Abstand der C-H-Bindung zu 1,08 Å, wie im Methan an, so folgt: C-O = 1,46 Å, O-H = 0,96 Å u. für den Winkel zwischen zwei C-H-Bindungen  $106^\circ$  in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elektronenbeugung (WIERTL, C. 1932. II. 659). Die Molekülstruktur des A. ist komplizierter. Vf. legt in erster Näherung dem Mol. als Modell ein gleichschenkeliges Dreieck zugrunde. Daraus ergibt sich die C-O-Bindung gleich der C-C-Bindung zu 1,53 Å u. der Winkel zwischen diesen Bindungen zu  $108^\circ 16'$  übereinstimmend mit dem Wert für den Winkel eines Tetraeders. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 391—94. 6/2. 1933.)

PATAT.

F. W. Klingstedt, *Ultraviolett-Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 2224.) Es wird der Verlauf der Absorption im Ultraviolett von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  in Hexanlsg. untersucht. Der Verlauf bei den beiden ersteren ist dem von Bzl. u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  sehr ähnlich. Die bei 2668 Å liegende Elektronenschwingungsbande des Bzl. wird durch den Eintritt von Cl bzw. Br nach Rot verschoben u. zwar bei letzterem stärker als bei ersterem. Der Eintritt eines zweiten Br-Atoms in den Bzl.-Ring bedingt eine weitere Rotverschiebung. Beim Jodbzl. tritt statt der scharfen ersten Absorptionsbanden des Bzl. eine breite kontinuierliche Absorption auf. Die Rotverschiebungen, die durch den Eintritt verschiedener Gruppen in den Bzl.-Ring hervorgerufen werden, werden miteinander verglichen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 125—41. Febr. 1933. Zürich, Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

HÖLEMANN.

P. Le Roux, *Untersuchung über den Pleochroismus von isländischen Doppelspat im Ultraroten*. In Fortführung seiner Arbeiten über die Absorption u. den Pleochroismus von Krystallen (vgl. C. 1929. II. 2413) untersucht der Vf. die ordentliche Absorption von isländ. Doppelspat im Ultraroten zwischen 2,2 u. 4,4  $\mu$ . Der ordentliche Absorptionskoeff. für Licht, das sich senkrecht zur Krystallachse fortpflanzt,  $K'_0$ , ist größer als der Koeff. für solches Licht, das sich parallel zur Achse fortpflanzt,  $K_0$ . Die Differenzen betragen 0,1—4,8 u. sind der Größe der Absorption proportional. Sie sind wesentlich kleiner als die für Turmalin im Sichtbaren u. Ultravioletten gefundenen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 394—96. 6/2. 1933.)

PATAT.

C. Strachan, *Die Reflexion von Licht an einer mit einem monomolekularen Film bedeckten Oberfläche*. Der Einfluß eines monomolekularen Films auf die Reflexion von Licht an einer ebenen Oberfläche wird theoret. behandelt. Der Film wird dabei als eine zweidimensionale Ansammlung streuender, event. orientierter Teilchen angesehen. Durch Verss. könnte entschieden werden, ob die streuenden Eigg. von Moll. im zweidimensionalen Zustand abweichen von denen von Mol.-Haufen. (Proc. Cambridge philos. Soc. 29. 116—30. 31/1. 1933. Corpus Christi Coll.)

LORENZ.

Werner Kuhn, *Einfachste Grundlagen und Gesetze der optischen Drehung*. Zusammenfassender Vortrag. Physikal. entspricht der unsymm. Molekülstruktur, die die opt. Aktivität begründet, eine besondere Eig. der Absorptionsbanden. Die Drehungsanomalie, die im Gebiet der Absorptionsbanden opt. akt. Stoffe auftritt, geht parallel mit dem Zirkulardichroismus; man kann die Drehung berechnen, wenn der Zirkulardichroismus bekannt ist (vgl. den Fall des Chromtartrats; KUHN u. SZABO, C. 1932.

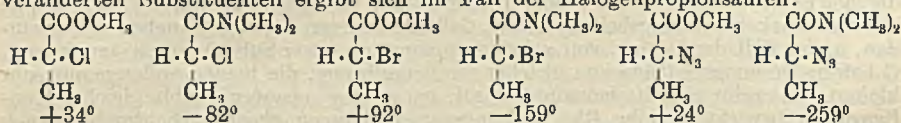


I. 1991). Sind mehrere Absorptionsbanden da, so ist die Drehung gleich der Summe der Beiträge der einzelnen Banden. Beim  $\beta$ -Octylnitrit (KUHN u. LEHMANN, C. 1932. II. 2598) hat sich gezeigt, daß in derselben Verb. Absorptionsbanden mit positivem u. negativem Dichroismus u. entsprechendem Vorzeichen des Drehungsbeitrages vorkommen. Diese Tatsache trifft allgemein zu: Die Drehung im Sichtbaren ist stets die Summe vieler positiver u. negativer Größen, die sich nicht ganz kompensieren. Die Frage, wie eine Absorptionsbande beschaffen sein muß, damit sie opt. akt. wird, z. B. einen Drehungsbeitrag gibt, der auf der langwelligen Seite der Bande nach links zeigt, läßt sich exakt beantworten. Damit hängt das Problem der absol. Konfigurationsbest. zusammen. Schwierig bleibt noch die Abschätzung der Koppelungskräfte; nur in Sonderfällen sind schon absol. Konfigurationsbest. möglich: bei Triäthylendiamin-kobaltisalen (isotrop am Zentralatom schwach gebundene Ladung u. drei ident., auf den Kanten eines Oktaeders stärker gebundene, linear schwingende Elektronen) u. bei Spiranen. Die der Bande zugehörige elektr. Schwingung darf nicht lokalisiert bleiben, sondern muß von einem vorgegebenen (chromophoren) Substituenten auf die übrigen (zunächst farblosen) übergreifen. — Bzgl. der Abhängigkeit des opt. akt. Verh. eines solchen chromophoren Liganden von der Konst. des Mol. u. ihren Änderungen gelten folgende drei Sätze: 1. Der Drehungsbeitrag einer Bande ist dann groß, wenn die die Bande erzeugende chromophore Gruppe nahe am Asymmetriezentrum steht (TSCHUGAJEW, Ber. dtsh. chem. Ges. 31 [1898]. 360). 2. Die chromophoren Gruppen, die Banden im Sichtbaren u. nahen Ultraviolett liefern, sind für die Drehung im Sichtbaren besonders wichtig. 3. Die durch eine Substitution bewirkte Änderung im opt. Verh. einer wirksamen Bande ist um so größer, je näher der Eingriff an der die Bande bewirkenden chromophoren Stelle vorgenommen wird, am größten, wenn er an der besagten Stelle selbst geschieht. Dieser dritte Satz („Vicinalregel“) gilt nur für kleine chem. Änderungen. Als Beispiele werden behandelt die Amide der aliph.  $\alpha$ -Oxysäuren, die bei ident. Konfiguration ident. Drehungssinn besitzen, weil die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe einen so starken Drehungsbeitrag liefert, daß alle anderen Beiträge daneben verschwinden, u. der Fall der Deriv. von  $\alpha$ -Azidopropionsäure (zwei Substituenten am asymm. C liefern Drehungsbeiträge von gleicher Größenordnung, die beiden anderen nur sehr kleine). Es ergibt sich die bekannte Regel: bei analog gebauten Verbb. gleicher Konfiguration bewirkt dieselbe Rk. Drehungsverschiebungen gleicher Richtung u. auch etwa gleicher Größe. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 166—76. 1/2. 1933.) BERGMANN.

**Karl Freudenberg**, *Regeln auf dem Gebiete der optischen Drehung und ihre Anwendung in der Konstitutions- und Konfigurationsforschung*. XVII. Mitt. über sterische Reihen. (XVI. vgl. C. 1932. I. 1658.) Vortrag. — Nach einem Überblick über die Verwendbarkeit der Drehung für Konst.-Aufklärungen bespricht Vf. die Regeln der opt. Drehung, die sich aus deren Theorie nach W. KUHN ergeben. 1. Eine Verb.  $Cmnop$  dreht schwach, wenn die Liganden keine Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett besitzen. 2. Besitzt ein Substituent doch eine solche, so wird die Drehung im Sichtbaren größer. 3. Dieser Effekt muß nicht eintreten; dem Carboxyl wird in den  $\alpha$ -Oxyfettsäuren von den anderen Liganden nur schwache Anisotropie auferlegt. 4. Der Effekt 2 bleibt aus, wenn die chromophore Gruppe nicht direkt am Asymmetriezentrum sitzt (Entfernungssatz). Beispiele: Die mol. Drehung von Phenylmethylcarbinol (+52°) u. Cyclohexylmethylcarbinol (—7°), von Mandelsäure (—240°) u. Hexahydromandelsäure (—40°), von Milchsäure (—3°), Mandelsäure u.  $\beta$ -Phenylmilchsäure (+38°) usw. Die Ausnahmen werden durch den Verschiebungssatz geklärt. — Das Drehungsvorzeichen von  $Cmnop$  hängt von der Reihenfolge der Substituenten ab. Umkehrung des Vorzeichens tritt ein bei gleichem Drehwert, wenn  $m$  u.  $n$  z. B. vertauscht werden, kann aber auch eintreten bei verändertem Drehwert, wenn  $m$  durch  $m'$  ersetzt wird. Methyläthylcarbinol der Anordnung I dreht nach rechts. Das Vorzeichen bleibt, wenn an Stelle von Äthyl Propyl oder Butyl tritt, da der Unterschied im chem. u. opt. Charakter des größeren Liganden gegenüber dem Methyl erhalten bleibt. Analog ist es beim Äthylpropylcarbinol, Äthylbutylcarbinol usw. Für Isopropyl u. Phenyl gelten die Regeln nicht, beim Isopropyl anscheinend aus räumlichen Gründen, beim Phenyl deswegen, weil es eine langwelligere Absorptionsbande hat als Hydroxyl, das bei den rein aliph. Carbinolen den Ausschlag gibt. Die HUDSONSche Regel (J. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 1141 u. früher) bzg. der Amide von  $\alpha$ -Oxyfettsäuren u. Aldonsäuren ist darin begründet, daß chem. u. opt. Charakter der Liganden des asymm. C-Atoms gleich bleibt u. daß die  $\text{CONH}_2$ -Gruppe den stärksten Drehungsbeitrag liefert. Wieder gilt die Regel nicht für Mandelsäure, weil auch  $\text{C}_6\text{H}_5$  so stark anisotrop ist wie die Säure-

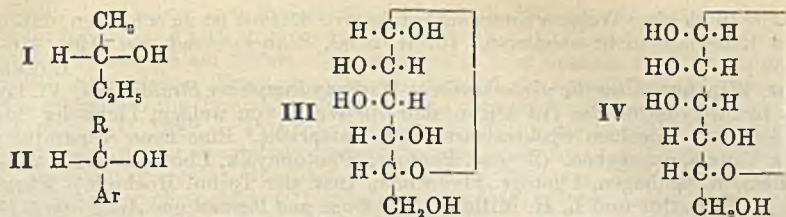


amidgruppe. Analoge Regeln gelten für die Phenylhydrazide der  $\alpha$ -Oxysäuren (LEVENE u. G. M. MEYER, J. biol. Chemistry 31 [1917]. 625; HUDSON, J. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 462), für die Benzylphenyl- u. Dibenzylhydrazone der Aldosen (vgl. z. B. VOTOČEK, C. 1932. I. 659). Weiter ist wohl das System II linksdrehend, wenn Ar ein Aryl ist (Phenyl bei Mandelsäure [FREUDENBERG u. Mitarbeiter, C. 1923. I. 827; 1925. II. 2269] u. Ephedrin [FREUDENBERG u. Mitarbeiter, C. 1932. I. 1658; LEITHE, C. 1932. I. 3055], Dioxyphenyl bei Adrenalin, Chinolin bei den Chinaalkaloiden [EMDE, C. 1932. II. 65]) u. R ein Carboxyl, ein Alkyl (Phenylmethylcarbinol), ein aliph. (Ephedrin, Adrenalin) oder hydroaromat. (Chinuclidin) System. — Es werden weiter die Möglichkeiten besprochen, die sich aus dem opt. Verschiebungssatz ergeben: Analoge, unter entsprechenden Bedingungen beobachtete Verbb. ändern gleichsinnig die Drehung, wenn entsprechende, möglichst im nahen Ultraviolett absorbierende Substituenten ohne tiefgreifende chem. Änderung so verwandelt werden, daß eine große Drehungsänderung eintritt. Dieser Satz macht auch einige scheinbare Anomalien verständlich: Der Entfernungssatz ist auf Mandelsäureamid (mol. Drehung  $-137^\circ$ ) u. Phenylmilchsäureamid ( $+134^\circ$ ) nicht anwendbar. Die Unklarheit ist aber nur scheinbar, weil die Rechtsverschiebung beim Übergang der Säuren ( $-240$  bzw.  $+38^\circ$ ) in die Amide stark ist. Die Regel, daß homologe Reihen einem Grenzwert zustreben, muß infolge einiger Anomalien so formuliert werden, daß bei übereinstimmender Konfiguration die Drehung homologer Reihen analoger Verbb. entsprechend mit asymptot. Ende verläuft. Wie wichtig die Forderung großer Drehungsunterschiede im Verschiebungssatz ist, zeigt folgender Fall: Bei der Gegenüberstellung des Isopropyl-, Cyclohexyl-, Phenylmethylcarbinols (ebenso der Äthylverbb.) mit ihren Phthalestern zeigt sich, daß stets, auch beim Phenylderiv., starke Linksverschiebung der Drehung eintritt — während sonst Phenylverbb. nur sehr mit Zurückhaltung mit ihren Hydrierungsprodd. verglichen werden dürfen. — Die Bedeutung des verschieden großen Eigenbetrages der veränderten Substituenten ergibt sich im Fall der Halogenpropionsäuren:



Die  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe gibt einen schwachen (teils positiven, teils negativen) Beitrag, die Dimethylamidgruppe einen sehr starken Linksbeitrag. Die Verschiebung vom Dimethylamid zum Ester ist groß u. stets gleichgerichtet, nicht aber gleich groß, wie die Vicinalregel bei exakter Gültigkeit verlangen würde. Beim Vergleich sehr ähnlicher Substituenten genügen für die Anwendung des Verschiebungssatzes auch einfache Veränderungen (Zusatz von komplex bildenden Salzen [LUTZ u. JIRGENSONS, C. 1932. I. 3410]; Änderung des Ionenzustands [LEVENE, J. biol. Chemistry 23 [1915]. 145; O. TH. SCHMIDT, C. 1931. I. 1900]). Die zu vergleichenden Substanzen sollen ähnlich beschaffen sein (Vergleich von OH-Verbb. mit Estern u. Äthern ist im allgemeinen unzulässig); Veränderung der Drehung in verschiedenen Lösungsm., Abhängigkeit von Neutralsalzen und von der Temp. zu untersuchen, hat häufig zu Trugschlüssen geführt. — Vf. behandelt schließlich die opt. Superposition, die in folgender Entfernungsu. Vicinalregel formuliert wird: Enthält in  $Cmnop$  z. B.  $o$  selbst ein Asymmetriezentrum, so wirkt eine Änderung des Vorzeichens von  $o$  auf den Rest  $Cmnp$  wie ein chem. Eingriff an der Stelle jenes Asymmetriezentrums, für den die Entfernungsu. Vicinalregel gilt. Addiert man die Drehung der ( $d$ -) u. ( $l$ -) Weinsäureester des akt. Gärungsamylalkohols u. subtrahiert das Doppelte der Drehung des entsprechenden meso-Esters, so soll 0 herauskommen; man findet 4. Für die sekundären Octylester beträgt besagte Differenz  $95^\circ$ , weil sich hier das asymm. Atom des Carbinols direkt am Carboxyl befindet (nicht durch ein  $\text{CH}_2$  getrennt ist). Höchstens qualitative Betrachtungen bzgl. des Vorzeichens lassen sich gewöhnlich anstellen. Diese Erkenntnis erst hat z. B. die exakte Konst.-Ermittelung der Mannose ermöglicht. Der Beitrag der Gruppe an  $C_1$  sollte bei allen Aldosen sich gleich ergeben bei exakter Gültigkeit der klass. Superpositionsregel. Das ist zwar bei Glucose u. Galaktose der Fall, nicht aber bei Mannose (ebenso bei den Methylglucosiden). Der Grund dafür ist der, daß die beim Übergang von Glucose zu Mannose erfolgende Umkehrung an  $C_2$  die Drehung an  $C_1$  stark beeinflußt, nicht aber eine Umkehrung an  $C_3$  oder  $C_4$ . — Ersatz von OH an  $C_1$  der  $\alpha$ -Glucose durch  $\text{OCH}_3$  erhöht die Drehung um  $105^\circ$ ; bei der  $\beta$ -Glucose ist die Differenz  $-100^\circ$ ; ähnliche Zahlen erhält man bei Galaktose u. Gelose sowie bei





Mannose, wenn man  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Mannose wie III u. V schreibt. — Wenn so in der  $\alpha$ -Mannose die OH an C<sub>1</sub> u. C<sub>2</sub> stehen, ist Vicinalregel u. Verschiebungssatz gut erfüllt. Man kommt so zu folgender Definition: In  $\alpha$ -Zuckern stimmt das Hydroxyl an C<sub>1</sub> konfiguratativ mit dem für die Zugehörigkeit zur d- oder l-Reihe maßgebenden überein. Es gilt die Regel, daß bei d-Zuckern die  $\alpha$ -Formen mehr nach rechts drehen als die  $\beta$ -Formen. — Auch auf die stereomeren Lactone der Aldonsäuren läßt sich der Verschiebungssatz anwenden: Nach HUDSON müßte man formulieren, daß mit Ausnahme des d-Allolactons alle Lactone dann nach rechts drehen, wenn an C<sub>4</sub> die Anordnung  $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$  vorliegt. Allgemein gültig ist die neue Fassung:  $\gamma$ -Lactone mit der Anordnung  $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$  an C<sub>4</sub> (d-Allolacton bzw. d-Ribolacton) drehen mehr nach rechts als die mit der umgekehrten Anordnung (d-Gulolacton oder l-Lyxolacton). — Mit aller Schärfe gilt die Superposition bei Oligo- u. Polysacchariden, u. zwar wegen des Entfernungssatzes. Die mol. Drehung  $[\bar{M}]_n$  pro Gliederzahl  $n$  liegt vom Di- bis zum Polysaccharid auf einer Geraden, wenn  $[\bar{M}]_n/n$  gegen  $(n-1)/n$  als Abszisse aufgetragen wird. Es ist nämlich bei Gültigkeit des Superpositionsprinzips u. nur dann

$$[\bar{M}]_n/n = a + e - m + [(2n-1)/n] \cdot [m - (a + e)/2]$$

wenn  $a$  die Drehung des aldehyd. Anfangsglieds,  $e$  die des Endglieds im Disaccharid,  $m$  die Drehung des Mittelstücks ist. Insbesondere ergibt sich aus der exakten Gültigkeit dieser Beziehung in der Reihe der Cellulose u. Stärke, daß in diesen Polysacchariden stets dieselbe Bindung wiederkehrt ( $\beta$ -Bindung in der Cellulose,  $\alpha$ -Bindung in der Stärke) u. nicht etwa ein Alternieren stattfindet. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 177—94. 1/2. 1933. Heidelberg, Univ.) BERGMANN.

**P. A. Levene und Alexandre Rothen**, *Rotationsdispersion von konfigurativen entsprechenden Carbinolen, Halogeniden und Säuren im Sichtbaren und Ultravioletten*. In den korrespondierend gebauten Verbb. (+)-2-Methylbutanol, 1-Brom-2-methylbutan, 1-Jod-2-methylnonan u.  $\beta$ -Methyl-n-valeriansäure liefert die funktionelle Gruppe stets einen positiven, der Rest des Mol. stets einen negativen Drehungsbeitrag. Die Dispersionskurven können in allen Fällen durch die zweigliedrige DRUDESCHESCHE Gleichung  $[\bar{M}] = a/(\lambda^2 - \lambda_0^2) - a'/(\lambda^2 - \lambda_0'^2)$  wiedergegeben werden. Der größere  $\lambda_0$ -Wert entspricht einer bekanntesten Absorptionsbande (2050 Å für Carboxyl, 2560 Å für Jod). Die Richtung des ersten auf die funktionelle Gruppe bzgl. Gliedes ist nach rechts, die des zweiten (Rest des Mol.) nach links. Bei den linksdrehenden Substanzen ist danach der Beitrag der ersten Bande entgegengesetzt dem im Sichtbaren beobachteten Drehwert. Im Gegensatz zu W. KUEN (C. 1930. I. 1099) ist also der Drehsinn der beiden Halogenide im Sichtbaren entgegengesetzt dem Sinn der Beiträge von Br u. J, während in sek. Halogeniden ebenso wie in 1-Brom-3-methylpentan u. 1-Jod-4-methylhexan die Richtung des Beitrags der Halogenide die Drehungsrichtung im Sichtbaren bestimmt. Bei  $\beta$ -Methyl-n-valeriansäure übt die erste Bande einen relativ kleinen Einfluß auf die Drehung im Sichtbaren aus. Die Drehung steigt zuerst mit abnehmendem  $\lambda$  bis zu einem Maximum bei 2850 Å, fällt bis 2450 Å auf Null, um dann in der entgegengesetzten Richtung wieder zuzunehmen. Die mol. Drehung in Heptan läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:  $[\bar{M}]^{25} = + 8,088/(\lambda^2 - 0,042) - 11,68/(\lambda^2 - 0,034)$ . (J. Amer. chem. Soc. 55. 429—30. Jan. 1933. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) BERG.

**G. Rumeau**, *Optische Antipoden und Krystallisationsgeschwindigkeit. Nichtexistenz von Racematen im flüssigen Zustand*. Vf. untersucht zunächst den Einfluß von Verunreinigungen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Weinsäuredimethylester (vgl. C. 1932. I. 804). Weiter wird der Einfluß der beiden opt. Antipoden u. des Racemats auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Citronensäuretrimethylesters bestimmt. Racemat, d- u. l-Form üben innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Einfluß aus. Auch l-Äpfelsäure beeinflusst die Krystallisationsgeschwindigkeit des Citronen-



saureesters in gleicher Weise wie racem. Äpfelsäure. Daraus ist zu schließen, daß im fl. Zustand Racemate nicht existieren. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 410—12. 6/2. 1933.)

LORENZ.

**Chr. Winther**, *Über die photochemische Wirkung komplexer Strahlungen*. Vf. konnte für die Lichtoxydation des HJ zeigen, daß die Wrkg. von weißem Licht der Summe der Wrkgg. der einzelnen Spektralausschnitte entspricht. Eine neue Apparatur wird für diese Unters. angegeben. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 31. 251—64. Febr. 1933. Kopenhagen, Photogr.-Photochem. Inst. der Techn. Hochsch.) FRIESER.

**C. M. Brewster** und **L. H. Millam**, *Phototrope und thermotrope Anile aus 5-Bromsalicylaldehyd*. Von ca. 300 bisher untersuchten Aldehydanilen haben sich die meisten als thermotrop, aber nur 22 als phototrop erwiesen. 15 davon sind Deriv. des Salicylaldehyds. Vff. konnten nun 3 weitere phototrope Anile ermitteln. Die Einführung des Br-Atoms behindert die Neigung zur Phototropie etwas; Dibromsalicylaldehyd gibt keine phototrope Anile mehr. — Die für die umkehrbaren Umwandlungen im Licht u. im Dunkeln nötige Zeit ist sehr verschieden. 5-Bromsalicyliden- $\alpha$ -naphthylamin ist im Sonnenlicht schon nach 5 Min. deutlich tieferfarbig u. nimmt im Dunkeln in 1 Stde. wieder die ursprüngliche hellgelbe Färbung an; Salicyliden- $\beta$ -naphthylamin wird erst nach 1 Stde. im Sonnenlicht rot, die gelbe Farbe kehrt im Dunkeln erst nach mehreren Wochen zurück. Längere Einw. von aktin. Licht bewirkt dauernde polymorphe Umwandlungen. Phosphoreszenz u. Tribolumineszenz wurden nicht beobachtet. — Von den 28 neuen Anilen sind 22 thermotrop (= th.), sie werden in der Nähe des F. tieferfarbig, u. beim Abkühlen, in manchen Fällen auch beim Umkrystallisieren oder beim Ansäuern der alkal. Lsg. wieder heller. — 5-Bromsalicylaldehyd,  $C_7H_5O_2Br$ , aus Salicylaldehyd u. Br in  $CCl_4$  auf dem Wasserbad. Krystalle aus Lg., F. 105° (korr.). Die Anile wurden meist aus A. krystallisiert. Die FF. sind korr. *o*-Tolylimid, in alkoh. Lsg. dargestellt, gelbe Nadeln aus A., F. 86,5°; th.; ohne Verdünnungsmittel erhält man gelbe Tafeln, F. 165°. *m*-Tolylimid, goldgelbe Tafeln, F. 103°. *p*-Tolylimid, gelbe Tafeln, F. 163,5°; th.  $\alpha$ -Naphthylamid, gelbliche Nadeln, F. 109,5°, phototrop u. th.  $\beta$ -Naphthylamid, gelbe Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 157°, th. *p*-Äthoxyanil, gelbgrüne Nadeln, F. 156°, th. *o*-Methoxyanil, orange Nadeln, F. 110°, th. *p*-Methoxyanil, gelbe Tafeln, F. 156°, th. *o*-Oxyanil, goldbraune Schuppen, F. 192,5°, th. *p*-Oxyanil, orange Tafeln, F. 239°, th. 2,5-Dimethylanil, gelbe Tafeln, F. 67°, th. 2,4-Dimethylanil, hellorange Nadeln, F. 131,5°, th. *m*-Nitroanil, orangefarbene Rosetten aus Bzl. + Lg., F. 169°. *p*-Nitroanil, hellorange Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 205°, th. Anil, orange Tafeln, F. 122,5°, th. *o*-Chloranil, hellorange Nadeln, F. 88°, th. *m*-Chloranil, gelbe Schuppen, F. 127,5°, th. *p*-Chloranil, gelbe Nadeln, F. 158°, th. *o*-Bromanil, dunkelorange Nadeln, F. 78°, th. *p*-Bromanil, gelbe Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 178°, phototrop u. th. 2,4-Dichloranil, orange Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 148°, th. 2,5-Dichloranil, gelbliche Nadeln, F. 139°, th. Phenylhydrazon, Schuppen, F. 151°, phototrop u. th. 5-Bromsalicylal-*p*-aminoazobenzol, gelbbraune Schuppen aus A., rote Krystalle aus Nitrobenzol, die beim Umkrystallisieren aus Aceton + A. wieder in die gelbbraune Form übergehen, F. 212°. 5-Bromsalicylal-2-aminoazo-5-toluol (4'-[5-Bromsalicylalamin]-2,3'-dimethylazobenzol), orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol + A., F. 212°, th. 5-Bromsalicylal-*p*-aminobenzoensäure, orange Nadeln aus A., F. 282°, th. Bis-5-bromsalicylal-*p*-phenylendiamin, gelbe Tafeln aus Nitrobenzol + A., F. 277°, th. Bis-5-bromsalicylal-*m*-toluylendiamin, cremefarbige Tafeln aus Nitrobenzol + A., F. 186°, th. Bis-5-bromsalicylalidiansidin, ziegelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 279°. Bis-5-bromsalicylal-*o*-tolidin, orange Nadeln aus Nitrobenzol, F. 242°, th. Bis-5-bromsalicylalbenzidin, gelbe Schuppen aus Nitrobenzol, F. 345°, th. — Salicylal-*p*-toluidin, gelbe Nadeln, F. 95°, th. u. phototrop. Salicylal-*p*-bromanilin, hellgelbe Nadeln, F. 110°, th. u. phototrop. (J. Amer. chem. Soc. 55. 763—66. Febr. 1933. Pullman (Wash.), State College of Washington.)

OSTERTAG.

**Leon B. Linford**, *Neue Entwicklungen im Studium des äußeren lichtelektrischen Effekts*. In der Einleitung wird nach einer Aufzählung der bekannten Photoeffekte ein Überblick über die histor. Entw. der Kenntnisse über den äußeren lichtelektr. Effekt gegeben; die Best. der charakterist. Eig.: Grenzfrequenz, spektrale Empfindlichkeitsverteilung, Geschwindigkeitsverteilung der ausgel. Elektronen, Temp. u. Feldstärkenabhängigkeit, Abhängigkeit von der Einfallsrichtung bei polarisiertem Licht u. ihre Ergebnisse werden kurz dargestellt. Der erste Hauptteil behandelt die allgemeinen Theorien des äußeren Photoeffekts; den klass. Ansatz von RICHARDSON, die Darst. nach der neuen Elektronentheorie, die Formulierung von WENTZEL (C. 1929.



II. 2537), die Theorie von FRÖHLICH (C. 1931. I. 27) für dünne Schichten u. ihre Fortführung durch TAMM u. SCHUBIN (C. 1931. II. 17). Diese letzte scheint die beobachteten Phänomene am besten wiederzugeben u. wird deshalb zur Diskussion einiger spezieller photoelektr. Erscheinungen im zweiten Hauptteil herangezogen. Dabei werden eingehend die Temp.-Abhängigkeit der lichtelektr. Emission nach der Theorie von FOWLER (C. 1932. I. 191), die theoret. Deutungen der komplizierten Sättigungserscheinungen u. der Raumladungserscheinungen diskutiert. Schließlich werden die Eigg. zusammengesetzter Oberflächen, selektiver Effekt u. Vektoreffekt, sowie die Herst. definierter photoelektr. Oberflächen besprochen. (Rev. mod. Physics 5. 34—61. Jan. 1933. Palmer Phys. Lab., Univ. Princeton.) ETZRODT.

**Q. Majorana**, Über ein neues photoelektrisches Phänomen an dünnen Metallschichten. (Vgl. C. 1933. I. 1902.) Der photoelektr. Charakter der beobachteten Widerstandserhöhung dünner Metallschichten bei Bestrahlung wird für Pt nach 4 Methoden, die eine Ausscheidung eines event. therm. Effekts ermöglichen, sichergestellt. Die Größenordnung der Widerstandsänderung wird zu  $\Delta R/R = 0,000\ 011$  bei Belichtung mit Hg-Lampe,  $\Delta R/R = 0,000\ 016$  bei Belichtung mit Glühlampe bestimmt. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 16. 548—52. 4/12. 1932.) R. K. MÜLLER.

Brillouin, La diffraction de la lumière par des ultra-sons. Vol. 2 des Exposés sur la théorie des Quanta. Paris: Hermann et Cie. 1933. Br.: 10 fr.

Fournier et Guillot, Sur l'absorption exceptionnelle des rayons  $\beta$  du radium E. Vol. 7 des Exposés de physique théorique. Paris: Hermann et Cie. 1933. Br.: 10 fr.

Pittsburgh University, An outline of atomic physics. By members of the physics staff. London: Chapman & Hall 1933. 8°. 21 s. 6 d. net.

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

**J. D. Kemp** und **G. H. Denison**, Die Dielektrizitätskonstante von festem Schwefelwasserstoff. Fester Schwefelwasserstoff besitzt drei Modifikationen (Übergangspunkte I 103,5° absol., II 126,3° absol.). Unterhalb I ist die DE. 2,9, oberhalb I 9 — Diskontinuität beim Übergangspunkt —; hingegen ist bei II kein Sprung zu bemerken. Noch beim F. (187,6°) ist die DE. 9,4. Unterhalb I ist offenbar keine merkliche Rotation des elektr. Moments des Mol. vorhanden. Beim ersten Übergangspunkt findet eine solche Änderung der Krystallform statt, daß das elektr. Moment völlige Rotationsfreiheit bekommt, weshalb sich weiterhin die DE. nicht mehr ändern kann. (J. Amer. chem. Soc. 55. 251. Jan. 1933. Berkeley, California, Univ.) BERGMANN.

**Ken'iti Higasi**, Die Polarität chemischer Verbindungen. 2. Mitt. Vf. hat in Ä. als Lösungsm. — unter der Annahme, daß die DEBYE'sche Gleichung für ideale Mischungen auch hier gilt — folgende Dipolmomente bestimmt: Bzl. 0, Toluol 0,3, Chlorbenzol 1,3, Aceton 2,2, Nitrobenzol 3,2, A. 1,8, Isobutylalkohol 1,8, Amylalkohol 1,8, Bornol 1,7,  $\alpha$ -Naphthol 1,8, W. 1,9, Jod 0,7, Äthylchlorid 1,5. Da die Zahlen mit den in dipolfreien Lösungsm. erhaltenen befriedigend übereinstimmen, schließt Vf., daß Ä. wie ein unpolares Lösungsm. sich verhält; er hat trotz seines permanenten Dipolmoments nur ein schwaches mol. Feld. Die Assoziation der Alkohole scheint — aus der Verfolgung der Gesamtpolarisation zu schließen — in Ä. nicht so kompliziert zu verlaufen wie in Bzl. oder Hexan. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 20. Nr. 402. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 12. 4. Jan. 1933.) BERGMANN.

**J. J. Nolan** und **J. G. O'Keefe**, Mehrfach geladene große Ionen. Während die Staubteilchen der Luft nur wenige Elektronenladungen tragen, erhalten sie mehrere tausend Elektronenladungen, wenn sich W.-Dampf auf ihnen kondensiert, was zu dem Schluß führt, daß der sich bildende Tropfen alle Staubteilchen bis auf  $\frac{1}{2}$  mm Entfernung aufnimmt. Die Beweglichkeit der so entstandenen, hochgeladenen Ionen scheint von ihrer Ladung nicht abzuhängen. Durch Zerstäubung von W. in Luft entstehen Ionen mit ca. 100 Elektronenladungen, die in Gruppen zerfallen, die sich voneinander durch die Beweglichkeit unterscheiden. (Proc. Roy. Irish Acad. Sect. A. 41. 26—40. Jan. 1933. Dublin, Univ. Coll.) L. ENGEL.

**Nils Fontell**, Eine Ergänzung zu meinen Untersuchungen über die Ionenbeweglichkeit einiger Gasgemische. Bei der Berechnung der früheren Meßergebnisse (vgl. C. 1933. I. 184) blieb die Influenzwrkg. der Ionen (vgl. STETTER, C. 1932. I. 3389) unberücksichtigt. Vf. bestimmt nun in einfacher Weise den Einfluß der Influenzwrkg. Wird diese berücksichtigt, so ergibt sich für die Ionenbeweglichkeit nur ein einziger Wert, der prakt. mit dem früher angegebenen Wert der unteren Beweglichkeitsgrenze zu-



sammenfällt. — Die Aussagen über die Abhängigkeit der unteren Beweglichkeitsgrenze von der Konz. der Gasgemische bleiben richtig. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 6. Nr. 17. 10 Seiten. Nov. 1932.) LORENZ.

**W. R. Harper**, *Einige Bemerkungen über die Beziehung zwischen Ionisation und Ionisationsstrom in Gasen bei hohen Drucken*. Die vereinfachte Theorie der bevorzugten Rekombination (vgl. C. 1933. I. 22) reicht zur quantitativen Erklärung der Begrenzung des Sättigungsstromes bei Ionisationen in Gasen von hohem Druck nicht aus. Vf. diskutiert die Umstände, die das Verhältnis der verschiedenen Arten von auftretenden Rekombinationen (bevorzugte, anfängliche u. gewöhnliche Rekombination) bestimmen. (Proc. Cambridge philos. Soc. 29. 149—55. 31/1. 1933. Bristol, Univ., WILLS Physical Lab.) LORENZ.

**H. D. Smyth und D. W. Mueller**, *Die Ionisation von Wasserdampf durch Elektronenstoß*. Ausführliche Darst. eines Teiles der C. 1933. I. 1904 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 43. 116—20. 15/1. 1933. Princeton, Univ., PALMER Physical Lab.) L. ENGEL.

**H. D. Smyth und D. W. Mueller**, *Die Ionisation von Schwefeldioxyd durch Elektronenstoß*. Ausführliche Darst. eines Teiles der C. 1933. I. 1904 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 43. 121—22. 15/1. 1933. Princeton, Univ., PALMER Physical Lab.) L. ENGEL.

**H. Falkenhagen und E. L. Vernon**, *Die innere Reibung der Lösungen starker Elektrolyte nach der elektrostatischen Theorie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 2817 ref. Arbeit. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 14. 537—65. Okt. 1932. Köln u. Madison, Wis.) EISENSCHITZ.

**H. D. Crockford und Henry C. Thomas**, *Der Debye-Hückelsche Ionengrößenparameter, ausgedrückt mit Hilfe individueller Ionenradien. Der Aktivitätskoeffizient von Bleichlorid in Lösungen von Cadminumnitrat*. Vf. machen einen Ansatz zur Berechnung des Ionengrößenparameters „a“ der DEBYE-HÜCKELschen Theorie für starke Elektrolyte mit Hilfe der individuellen Ionenradien. Als Potentialansatz der Wrkg. aufeinander nehmen sie den COULOMBSchen Ansatz an Stelle der POISSON-BOLTZMANNschen Gleichung. Sie finden in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß sich „a“ additiv aus den Einzelwerten der Ionen zusammensetzt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 568—74. Febr. 1933. Chapel Hill, North Carolina, Chem. Lab. d. Univ.) GAEDE.

**L. F. Audrieth und E. J. Birr**, *Anomale Elektrolyte. I. Die elektrische Leitfähigkeit von Jod und Jodycyanlösungen in Pyridin*. Es wird die Natur der Lsgg. von Jod u. Jodycyan auf Grund der elektr. Leitfähigkeit untersucht. Es wird die Reindarst. des Materials beschrieben. Zur Messung der Leitfähigkeit wird ein früher beschriebener App. benutzt. (WALDEN, ULICH, BIRR, C. 1928. I. 1137; WALDEN, AUDRIETH, BIRR, C. 1932. II. 2155.) Die Unters. der Leitfähigkeit von Jod in Pyridin ergibt eine rasche Änderung derselben mit der Zeit. In den ersten Stunden wächst sie schnell, dann langsam in einem Zeitraum von 100—150 Stdn. Dem entsprechen die Ergebnisse von GETMAN (C. 1929. I. 608), daß sich das Absorptionsspektrum einer frisch bereiteten von einer älteren Lsg. unterscheidet. Für  $\lambda_{\infty}$  wird 132 gefunden, ein Wert, der doppelt so groß ist als der bei einfacher Dissoziation des Jods zu erwartende. Es hat eine chem. Wechselwrkg. zwischen gel. Stoff u. Lösungsm. stattgefunden unter Bldg. eines ternären Elektrolyten. Folgende Gleichungen werden zur Erklärung gegeben:  $\text{Py} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{Py} \cdot \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{JPy}^+ + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{Py}^{++} + 2 \text{J}^-$  u.  $2 [\text{Py} \cdot \text{J}_2] \rightleftharpoons \text{JPy}^+ + \text{J} \cdot \text{PyJ}_2^-$ . Für Jodycyan (vgl. CLARK u. STREIGHT, C. 1929. II. 30) wird ein analoges Verh. gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 668—73. Febr. 1933. Rostock, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) GAR.

**Herbert S. Harned und Russell W. Ehlers**, *Die Dissoziationskonstante der Essigsäure von 0—60°*. (Vgl. C. 1932. II. 678.) Die Messungen der Dissoziationskonstanten der Essigsäure werden für das Temp.-Gebiet von 0—35° nachgeprüft u. von 35—60° neu durchgeführt. Der Wert  $1,754 \cdot 10^{-5}$  für 25° stimmt mit dem von MAC INNES u. SHEDLOVSKY (C. 1932. II. 678) zu  $1,753 \cdot 10^{-5}$  gefundenen überein. Die Berechnung der Dissoziationskonstanten erfolgt nach der Gleichung:

$$\log K = -1500,65/T - 6,50923 \log T - 0,0076792 T^2 + 18,67257.$$

Die Temp.-Abhängigkeit von  $K$  ist graph. dargestellt u. zeigt ein Maximum bei 23°. Die Dissoziationskonstante wird nach der Gleichung:

$$\Delta H = 6871,0 - 12,9436 T - 0,035161 T^2$$

berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 55. 652—56. Febr. 1933. New Haven, Connecticut, Dep. of Chem. of Yale Univ.) GAEDE.



**Grady Tarbutton und Warren C. Vosburgh**, *Blei-Mercuroacetat-Elemente mit Essigsäure als Lösungsmittel*. (Vgl. C. 1931. II. 1990. 1933. I. 1109.) Es wird die Reproduzierbarkeit galvan. Elemente mit Eg.-W.-Gemischen als Elektrolyt untersucht. Die Zus. des Elementes bei Anwendung reiner Essigsäure ist:  $\text{Pb(Hg)} | \text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5 \text{ HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 | \text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5 \text{ HC}_2\text{H}_3\text{O}_2, \text{Hg}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 | \text{Hg}$ . Für Elemente dieser Art wird eine Übereinstimmung untereinander von 0,1 mV gefunden. Es wird eine genaue Beschreibung der Darst. u. Reinigung des Materials wie der Herst. der Elemente gegeben. 3 verschiedene feste Phasen können im Gleichgewicht mit gesätt. Lsgg. von Bleiacetat sein. Es wird ein Element mit 2 festen Phasen im Gleichgewicht konstruiert. Die Bildungswärme von  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  wird bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 618—24. Febr. 1933. Durham, North-Carolina, Duke-Univ.) GAERDE.

**Hermann Fahlenbrach**, *Zur Interpretation des Weißschen Gesetzes*. Vf. wendet sich gegen die Einwände, die GORTER (C. 1932. II. 3209) gegen die Berechnung von Magnetonzahlen von paramagnet. Ionen in Lsg. macht. Wenn die Einwände von GORTER zu Recht bestehen, erscheint es unwahrscheinlich, daß die  $1/\chi-T$ -Kurve ( $\chi$  = magnet. Suszeptibilität,  $T$  = Temp.) gerade ist, wie es Vf. (C. 1933. I. 388 u. früher) an Lsgg. von  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  u.  $\text{Cr}^{+++}$  gefunden hat. Gegen die Einwände von GORTER spricht ferner die vom Vf. gefundene Übereinstimmung der Konz.-Abhängigkeit des magnet. Moments mit der Theorie von STONER (C. 1930. I. 2852) u. VLECK (C. 1932. II. 1897). Für die theoret. Deutung von VLECK, daß die Erscheinungen durch 2 Effekte, nämlich den Bahnkopplungseffekt u. den HEISENBERG'schen Spin-Austauscheffekt, bedingt seien, spricht nach Ansicht des Vfs. die vom Vf. bei Lsgg. von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  u.  $\text{Cr(NO}_3)_3$  gefundene Abhängigkeit des  $\Theta$  von  $C$  bei variierender Konz. ( $\Theta$  u.  $C$  sind die Konstanten des CURIE-WEISS'schen Gesetzes:  $\chi(T-\Theta) = C$ ). Der Bahnkopplungseffekt bedingt lineare Abhängigkeit des  $\Theta$  von  $C$ , dem durch den Spin-Austauscheffekt bedingte Konz.-Abhängigkeit von  $\Theta$  überlagert ist. Eine Schwierigkeit dieser Auffassung bildet die Tatsache, daß für unendliche Verdünnung  $\Theta = 0$  zu erwarten wäre, während stark negative Werte gefunden wurden. Vielleicht ist das durch die unvollständige Hydratation der Ionen bedingt, die auch eine Abweichung der Momente von den theoret. Werten von BOSE bewirkt. Die Werte von  $\Theta$  bei unendlicher Verdünnung sind auch tatsächlich in den untersuchten Fällen um so größer, je größer die Abweichungen der magnet. Momente von den Werten von BOSE sind. Die Abschnitte auf der  $\Theta$ -Achse des durch den Bahnkopplungseffekt bedingten linearen Teiles der Abhängigkeit des  $\Theta$  von  $C$  scheinen für verschiedene Ionen ( $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ) gleichgroß zu sein. (Physik. Z. 34. 204—07. 1/3. 1933. Marburg/Lahn, Physikal. Inst.) L. ENGEL.

**E. Vogt**, *Zusatz zu der vorstehenden Arbeit*: „Zur Interpretation des Weißschen Gesetzes“. (Vgl. vorst. Ref.) Von FAHLENBRACH (C. 1933. I. 388) wurde festgestellt, daß das magnet. Moment von Ionen in wss. Lsg. dem HUND'schen Wert für freie Ionen bei unendlicher Verdünnung zustrebt, obwohl in der Lsg. doch sicherlich Hydrate vorliegen. Nach der Theorie von VLECK (C. 1932. II. 1897) wird dieser Befund begründet, weil nach dieser Theorie die HUND'schen Werte der Ionenmomente nicht nur bei freien Ionen, sondern auch bei Ionen auftreten müssen, die von einer symm. W.-Hülle umgeben sind. (Physik. Z. 34. 207. 1/3. 1933.) L. ENGEL.

**R. Peierls**, *Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen*. Ausführliche Darst. der C. 1933. I. 576 referierten Arbeit. Der Diamagnetismus eines Elektronengases wird durch die Zusammenstoße der Elektronen nur dann merklich beeinflusst, wenn  $h/2\pi\tau > kT$  ist ( $1/\tau$  = Stoßfrequenz,  $h$  = PLANCK'sches Wirkungsquantum,  $k$  = BOTLZMANN'sche Konstante,  $T$  = absol. Temp.). (Z. Physik 80. 763—91. 23/2. 1933. Rom, Univ., Physikal. Inst. u. Zürich, Eidgenöss. T. H., Physikal. Inst.) L. ENG.

**Hermann Senftleben**, *Bemerkungen zur Frage der Einwirkung magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen und die innere Reibung von Gasen*. Gemeinsam mit J. PIETZNER ausgeführte Messungen des Einflusses eines Magnetfeldes auf die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{O}_2$  werden mit Messungen verglichen, die ENGELHARDT u. SACK über die Abhängigkeit der inneren Reibung von Magnetfeldern ausgeführt haben (vgl. C. 1933. I. 909). Bei ein u. demselben Drucke erweist sich die relative Änderung der inneren Reibung stets als kleiner als die relative Änderung des Wärmeleitvermögens. Das Verhältnis dieser beiden Effekte ist selbst wieder von der Feldstärke abhängig u. zwar sinkt es mit wachsenden Werten derselben. Wenn man aber diese beiden Effekte bei verschiedenen Drucken vergleicht, läßt sich immer ein Paar von Drucken angeben, derart, daß bei dem einen Drucke u. einer beliebigen Feldstärke die relative Änderung



des Wärmeleitvermögens denselben Wert hat wie die relative Änderung der inneren Reibung beim anderen Drucke u. derselben Feldstärke; diese Übereinstimmung gilt bei Feldstärken bis zu 2000 Gauss. Zwischen den Werten der zusammengehörenden Drucke scheint eine einfache Beziehung zu bestehen, nämlich Proportionalität des Druckes, bei welchem die Wärmeleitfähigkeit gemessen wird mit der Wurzel aus dem Druck, bei dem die innere Reibung gemessen wird. — Eine theoret. Deutung der bei gleichem Druck relativ geringeren Beeinflussung der inneren Reibung durch ein Magnetfeld kann vielleicht darauf gegründet werden, daß der Einfluß der Rotationsbewegung auf Wärmeleitfähigkeit u. innere Reibung verschieden ist. (Physik. Z. 84. 141—42. 1/2. 1933. Breslau, Phys. Inst. d. Univ.)

EISENSCHITZ.

**S. Valentiner** und **G. Becker**, *Susceptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Mangan-Legierungen*. Vf. untersuchen die magnet. Susceptibilität u. die elektr. Leitfähigkeit von Cu-Mn-Legierungen, die 15 Stdn. bei 750° im Vakuum geglüht u. 48 Stdn. bei 350° gealtert waren, zwischen —188° u. Raumtemp. Die magnet. Susceptibilität zeigt bei der Zus. MnCu<sub>3</sub> ein Maximum, das bei tiefen Temp. besonders ausgeprägt ist. Vf. vermuten, daß der Paramagnetismus der Legierungen auf das Vorhandensein von Mischkristallen dieser Zus. zurückzuführen ist. Ob bei der Zus. MnCu<sub>3</sub> eine regelmäßige Einordnung der Mn-Atome in das Cu-Gitter vorliegt, konnte durch röntgenograph. Unters. wegen des geringen Unterschiedes der At.-Gew. von Mn u. Cu nicht entschieden werden; jedenfalls gelang der Nachweis des Auftretens von Überstruktur nicht. Bei hohem Mn-Geh. ließ die Röntgenanalyse neben dem aufgeweiteten Cu-Gitter eingelagertes  $\beta$ -Mangan erkennen. Das Verhältnis der Susceptibilität bei —188° u. bei 20° hat bei 16 Atom-% Mn ein Maximum. Zwischen —60° u. 20° ist das CURIE-WEISSsche Gesetz bei allen Legierungen erfüllt. Wenn man zwischen Cu- u. Mn-Atomen nicht unterscheidet, ist bei einem Mn-Geh. von 16—82 Atom-% das magnet. Moment pro Atom  $\sim 1$  BOHRsches Magneton. Bei Temp. unter —60° treten Abweichungen vom CURIE-WEISSschen Gesetz auf, die bei Mn-Geh. über 30 Atom-% so stark sind, daß die Susceptibilität zwischen —100° u. —150° ein Maximum hat. Bei keiner Legierung konnte ein CURIE-Punkt erreicht werden. Da die Legierungen porös waren, wurde zur Berechnung des spezif. Widerstandes ein mittlerer wirksamer Querschnitt aus der röntgenograph. bestimmten Gitterkonstanten benutzt. Der spezif. Widerstand nimmt mit wachsendem Mn-Geh. zu. Bei den Legierungen, deren Mn-Geh. zwischen 10 u. 70 Atom-% liegt, ist das Verhältnis des Widerstandes bei —188° zu dem bei 20° ca. 0,92. Der spezif. Widerstand von Mn bei 20° wird zu  $0,28 \cdot 10^{-4}$  Ohm·cm mit einem Temp.-Koeff. von 0,0039 geschätzt. (Z. Physik 80. 735—54. 23/2. 1933. Clausthal, Bergakademie, Physikal. Inst.)

L. ENGEL.

**E. Wigner**, *Über die Quantenkorrektur für das thermodynamische Gleichgewicht*. In der klass. Statistik wird die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Element des Phasenraumes durch die GIBBS-BOLTZMANNsche Funktion der Koordinaten u. Impulse gegeben. In der Quantenstatistik gibt es keine entsprechende Funktion; Vf. zeigt aber, daß man aus der Wellenfunktion eines Systems eine Funktion der Koordinaten u. Impulse ableiten kann, deren Integral über den Teilraum der Impulse als Wahrscheinlichkeitsdichte im Teilraum der Koordinaten angesehen werden kann u. umgekehrt. Diese Interpretation ist deswegen möglich, weil die Funktion in die Berechnung statist. Mittelwerte beliebiger Funktionen der Koordinaten u. Impulse ebenso eingeht, wie die Wahrscheinlichkeitsdichte der klass. Theorie. Wenn das System annähernd der klass. Statistik gehorcht, kann man die Wahrscheinlichkeitsfunktion als Reihe nach  $h$  entwickeln. Dann ergeben sich einfache Ausdrücke für die Abweichungen der Mittelwerte von der klass. Theorie. Die angegebenen Überlegungen führen zur Berechnung des Virialkoeff. Verwendung finden. (Physic. Rev. [2] 40. 749—59. 1932. Princeton, Univ., Dep. of Phys.)

EISENSCHITZ.

**Evald L. Skau**, *Die Reinigung und physikalische Eigenschaften von organischen Verbindungen*. I. *Die Erläuterung von Zeit-Temperaturkurven bei Gefrierpunktsbestimmungen und als Kriterium für Reinheit*. Vf. unterscheidet zur Feststellung der Reinheit einer Substanz Kriterien, die auf einem Vergleich mit anderen Zahlen (z. B. aus der Literatur) beruhen, u. solchen, die keinen solchen Vergleich in sich schließen. Eine Diskussion des NEWTONschen Abkühlungsgesetzes zeigt, daß eine konstante Gefrier-temp. kein sicheres Zeichen von Reinheit ist. Besser ist die Aufnahme einer Zeit-Temp.-Kurve mit wenig, aber gut geschützter Substanz. Vf. beschreibt einen komplizierten App. (2 konzent. Weinholdbecher mit Kühl- u. elektr. Heizvorr.), in dem



0,5—0,7 g Substanz im Vakuum in ein Röhrchen eingeschlossen sind, das eine zentr. Capillare für ein Thermolement enthält. Das Röhrchen ist von einem geschlossenen Cu-Zylinder umgeben, dessen Temp. gleichzeitig bestimmt wird. Als Probekörper dienten reinstes *Chlorbenzol* (F. zwischen  $-45,20$  u.  $-45,26^{\circ}$ ) u. zwei unreine Proben. Abkühlungs- u. Erhitzungskurven werden aufgenommen, graph. wiedergegeben u. ganz eingehend diskutiert. Der F. ist aus Abkühlungskurven, der Grad der Reinheit aus Erhitzungskurven sicherer zu entnehmen, da jede Verunreinigung die Erhitzungskurven deutlicher ändert als die Abkühlungskurven. Umwandlungspunkte können in ganz analoger Weise bestimmt werden. In der Diskussion wird erörtert, ob man Fehlschlüssen ausgesetzt sein kann (z. B. ein Eutektikum statt einer reinen Verb. in der Hand hat). (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 67. 551—76. Jan. 1933. Hartford, Conn., Trinity Coll.)

W. A. ROTH.

V. R. Deitz, *Der Dampfdruck von kristallinem Benzol und Cyclohexen*. Die KNUDSEN-Methode wird etwas abgeändert. Der Gewichtsverlust eines kleinen Zylinders mit Substanz wird kontinuierlich nach der Schwingungsmethode festgestellt, wobei eine gewöhnliche, analyt. Waage unter einer hochevakuierten Glocke von außen bedient wird. Vf. arbeitet zwischen  $165$  u.  $200^{\circ}$  K., eicht sein Zylinderchen mit Benzophenon (VOLMER u. KIRCHHOFF, C. 1925. II. 1592) u. erhält für Bzl. (F.  $+5,48^{\circ}$ ) u. Cyclohexen (F.  $-104,1^{\circ}$ ) Werte, die auf  $4\%$  sicher sind. Die Werte für Bzl. gehen mit früheren von MUNDEL, YOUNG u. FORTEY gut zusammen. Bzl.  $200,2^{\circ}$  K.,  $10,40$  dyn.,  $195,0^{\circ}$  K.,  $7,12$ ,  $193,2^{\circ}$  K.,  $5,95$ ,  $184,3^{\circ}$  K.,  $1,93$ ; Cyclohexen  $176,2^{\circ}$  K.  $3,75$ ,  $165,0^{\circ}$  K.  $1,20$  dyn. (J. Amer. chem. Soc. 55. 472—75. Febr. 1933. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ., chem. Lab.)

W. A. ROTH.

Don M. Yost, Thomas F. Anderson und Folke Skoog, *Die freie Energie der Bildung von Jodmonobromid in Tetrachlorkohlenstofflösung*. (Vgl. C. 1931. II. 1258.) Die Dampfdrucke von Jod, Brom u. JBr über  $CCl_4$ -Lsgg. werden bei  $25^{\circ}$  bestimmt. Das Verhältnis von  $p_{mm}$  JBr u. dem Molenbruch in Lsg. ist in einem großen Konz.-Gebiet konstant 114. Der Dampf enthält stets einen Überschuß an  $Br_2$ . Die freie Energie für die Rk.:  $\frac{1}{2} J_2 + \frac{1}{2} Br_2 = JBr$  ergibt sich für eine  $CCl_4$ -Lsg. zu  $-1746$ , während man für die Dampfphase  $-1790$  cal gefunden hatte. Das JBr ist in  $CCl_4$ -Lsg. zu  $9,5\%$  dissoziiert. Der Standardwert für die Änderung der freien Energie bei der Bldg. von JBr in  $CCl_4$ -Lsg. aus  $\frac{1}{2} [J_2] + \frac{1}{2} Br_2$  ist  $-221$  cal (thermodynam. gerechnet). (J. Amer. chem. Soc. 55. 552—55. Febr. 1933. Pasadena, Calif., Calif. Inst. f. Technol. Gates chem. Lab.)

W. A. ROTH.

E. Calvet, *Direkte thermochemische Messungen in der organischen Chemie. Reaktionsgeschwindigkeiten und Wärmetönungen der Verseifung von Amidn*. (Vgl. C. 1932. I. 2279.) Die Berechnung der kleinen Wärmetönungen organ. Rkk. aus Verbrennungswärmen u. dgl. kann nicht zum Ziele führen, nur direkte Messungen mit adiabat. oder Kompensationscalorimetern (TIAN, BÉRENGER-CALVET). Vf. mißt die Verseifung von gel. Säureamidn durch NaOH bei  $17^{\circ}$ ; negative Wärmetönung wird durch JOULE-, positive durch PELTIER-Wärme kompensiert; ein Mikrocalorimeter ohne Rührung, in dem nur 7 ccn reagieren, wird benutzt; durch günstige Anordnung in einem Keller bleibt die Temp. so konstant, daß die Vers. 1—2 Tage dauern können; Wärmeentw. pro Stde. nur  $0,5$ — $1$  cal;  $95\%$  davon werden kompensiert, wobei registrierende Galvanometer die Berechnung leicht machen. Bei der kleinen, nicht-kompensierten Wärmemenge braucht der Wasserwert nur ungenau bekannt zu sein. Zwischen zwei Zeitpunkten wird der Betrag des verseiften Amids u. zugleich der Wärmeumsatz bestimmt; die beiden Zeitpunkte werden so gewählt, daß die calorimetr. Korrekturen möglichst klein sind. Da die Lsgg. konz. sein müssen, muß man Verdünnungswärmen berücksichtigen, die direkt bestimmbar sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten des Säureamids mit NaOH werden bei  $17^{\circ}$  gemessen, zum Teil auch bei  $0^{\circ}$ . Die Rkk. sind bimolekular. Die höher molaren Amide werden durch konz. NaOH gefällt. Vf. bestimmt die Löslichkeit der Amide in NaOH u. in Salzlsgg. Ist  $C_s$  die Konz. von Salz oder NaOH,  $C_a$  die des Amids in der Salzlsg.,  $C_w$  in W., so gilt:  $-\log C_a/C_w = K \cdot C_s \cdot C_a \cdot C_s$  hat ein Maximum.  $K$  ist für NaOH  $0,22$ — $0,34$ , u. ändert sich wenig mit dem Mol.-Gew. des Amids. Acetamid u. seine Chlorderiv. werden wegen zu schneller Verseifung durch NaOH nicht ausgefällt. NaOH fällt stets stärker als NaCl oder als  $KNO_3$ . Die Löslichkeiten werden ausführlich wiedergegeben. Die Verseifungsgeschwindigkeit geht bei diesen Löslichkeitsverhältnissen durch ein Maximum, das berechnet wird. (J. Chim. physique 30. 1—26. 25/1. 1933. Paris.)

W. A. ROTH.



**William A. Bone, D. M. Newitt und D. T. A. Townend, Verbrennung von Gasen bei hohen Drucken.** Teil XIV. *Explosionen von Wasserstoff-Luft- und Kohlenmonoxyd-Luftgemischen bei Anfangsdrucken bis zu 1000 Atmosphären.* (XIII. vgl. C. 1929. II. 2421.) Bei CO-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Explosionen unter hohen Anfangsdrucken absorbiert N<sub>2</sub> die Strahlung des brennenden CO u. wird aktiviert (Gaseous Combinations at High Pressures [1929] 120—208). Dies macht sich bei Explosionen des theoret. CO-Luftgemisches bemerkbar 1. in einer kontinuierlichen wachsenden Verzögerung der Erreichung des Maximaldruckes bei Anfangsdrucken, steigend von 10 auf 175 at, u. 2. in einem stark exothermen Prozeß während der Abkühlungsperiode (ohne entsprechenden Verlust an kinet. Energie während der Explosion selbst), also durch den Rückgang der aktivierten N<sub>2</sub>-Moll. in den Normalzustand. In Explosionen von CO-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen mit überschüssigem O<sub>2</sub> reagiert der aktivierte N<sub>2</sub> mit dem überschüssigen O<sub>2</sub> unter Bldg. von NO. Zur Sicherung der aus den früheren Unterss. gezogenen Schlüsse (l. c.) werden nun Explosionen bei sehr hohen Anfangsdrucken untersucht. Die Bombe, die zu diesen Verss. dient, u. die Explosionsdrucken bis zu 10 000 at widersteht, wird beschrieben. Untersucht werden die Gemische: 2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 3,76 N<sub>2</sub>, 2 CO + O<sub>2</sub> + 3,76 N<sub>2</sub> u. 2 CO + O<sub>2</sub> + 3,76 CO, die ersten beiden bei Anfangsdrucken bis zu 500 at, das dritte Gemisch bei Anfangsdrucken bis zu 1000 at. Die größere Kühlwrkg. der neuen zylindr. Bombe bewirkt, daß die beobachteten maximalen Explosionsdrucke u. -temp. nur 86% der in der früheren kugelförmigen Bombe erhalten sind. Bei der H<sub>2</sub>-Luftmischung wächst die Explosionszeit mit der D. bei Anfangsdrucken über 250 at; oberhalb 500 at Anfangsdruck aber werden die augenblicklich einsetzenden Detonationen so heftig, daß höhere Drucke nicht untersucht wurden. Bei der CO-Luftmischung erreichen die Verzögerung der Explosionszeit u. die exothermen Effekte bei der Abkühlung maximale Werte bei Anfangsdrucken zwischen 350—500 at, u. bleiben dann konstant. Die CO<sub>2</sub>-Dissoziation bei der Maximaltemp. (~3000° absol.) ist etwa 5% bei Anfangsdrucken zwischen 500—1000 at. Bei der 2 CO + O<sub>2</sub> + 3,76 CO-Mischung wachsen die Explosionszeiten bei Drucken über 250 at, gleichzeitig setzt C-Abscheidung ein. Die Abkühlung nach der Explosion erfolgt in der ersten Sek. viel rascher als bei der CO-Luftmischung. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 139. 57—74. 2/1. 1933.) LORENZ.

**Donald T. A. Townend und Lionel E. Outridge, Verbrennung von Gasen bei hohen Drucken.** Teil XV. *Die Bildung von Stickoxyd bei Kohlenmonoxyd-Sauerstoff Stickstoffexplosionen.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen, wie weit die Ausbeute an NO<sub>2</sub> in CO-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Explosionen bei hohen Anfangsdrucken durch rasche Abkühlung gesteigert werden kann, u. in welcher Periode der Explosion die Geschwindigkeit der NO-Bindung am größten ist. Die Verss. werden in einer Explosionskammer angestellt, die durch eine Stahlscheibe von einer großen Expansionskammer getrennt ist. Die Stahlscheibe ist mit Einschnitten versehen, so daß sie während der Explosion bei bestimmten Drucken zerbricht. Die Verbrennungsgase werden dadurch entspannt u. plötzlich abgekühlt. Der Geh. der Gase an NO<sub>2</sub> wird nach der Phenoldisulfosäuremethode ermittelt. Nach einigen Vorverss. werden Explosionen eines 2 CO + 3 O<sub>2</sub> + 2 N<sub>2</sub>-Gemisches bei 40,70 u. 88 at Anfangsdruck untersucht; die Stärke der Stahlscheibe wird so abgestuft, daß ihr Bruch zu verschiedenen Zeiten vor u. nach Erreichung des maximalen Explosionsdruckes erfolgt. Die NO<sub>2</sub>-Ausbeute steigt mit steigendem Anfangsdruck; die NO-Bldg. beginnt während der „Verbrennungsperiode“ u. erstreckt sich bis in die Abkühlungsperiode. Die größte NO<sub>2</sub>-Ausbeute wird erzielt, wenn die Expansion nach Erreichung des Maximaldruckes erfolgt; so steigt die NO<sub>2</sub>-Ausbeute bei 70 at Anfangsdruck von 3,3 auf 5,4 Vol.-% bei Expansion 0,01 bzw. 0,06 Sek. nach Erreichung des Maximaldruckes. Bei 88 at Anfangsdruck gelang es nicht, die Expansion auch nach Erreichung des Maximaldruckes zu erzielen; die Ausbeute an NO<sub>2</sub> ist hier 5,1% bei Expansion im Augenblick des Maximaldruckes. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 139. 74—83. 2/1. 1933.) LORENZ.

**Dudley M. Newitt und Frank G. Lamont, Verbrennung von Gasen bei hohen Drucken.** Teil XVI. *Stickoxydbildung in kontinuierlichen Hochdruckflammen von Kohlenmonoxyd in Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. von HABER u. COATES (Z. physik. Chem. 69 [1909]. 337) über Druckflammen von CO in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Gemischen (1:1) ergaben, daß die NO-Bldg. mit dem Druck steigt, bei 9 at ein Maximum erreicht u. dann mit steigendem Druck abnimmt. Vff. untersuchen CO-Flammen in Gemischen von 70 O<sub>2</sub>-30 N<sub>2</sub>, 50 N<sub>2</sub>-50 O<sub>2</sub>, 33,3 O<sub>2</sub>-66,7 N<sub>2</sub>, u. in Luft bei 10,30 u. 100 at Druck. Die NO-Bldg. steigt stetig mit dem Druck, sie ist stärker vom N<sub>2</sub>/CO-Verhältnis abhängig als von der erreichten Flammentemp. Die Ausbeute an



$\text{NO}_2$  ist wesentlich geringer als bei den Explosionen; die größte Ausbeute (etwa 2 Vol.-%) wird bei 100 at in einer 50  $\text{O}_2$ -50  $\text{N}_2$ -Mischung erzielt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 139. 83—93. 2/1. 1933.) LORENZ.

H. Muraou und G. Aunis, *Über die Verbrennungsgesetze kolloider Pulver.* (Vgl. C. 1933. I. 5, 2496.) Vff. weisen nach, daß die Annahme, die Geschwindigkeit der Verbrennung kolloider Pulver sei nicht dem Druck, sondern der D. der in der Verbrennungsbombe enthaltenen Gase proportional, falsch ist. Die Verss. werden durchgeführt in einer Verbrennungsbombe mit einem Verhältnis von Kühlfläche: Vol. von 1,41 u. in einer zweiten mit einem Verhältnis der Kühlfläche: Vol. von 5,15. Wenn die Geschwindigkeit der Verbrennung der D. der Gase proportional wäre, dann müßte die Dauer der Verbrennung bei gleicher Ladungsdichte in beiden Fällen gleich sein; das ist nicht der Fall. Unabhängig von der Gasdichte entspricht ein bestimmter Wert der Verbrennungsdauer einem bestimmten Wert von  $f p d t$ . In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen ergibt sich wieder, daß sich der Energieübertragung durch Mol.-Stöße (Geschwindigkeit der Verbrennung proportional dem Druck) überlagert eine Energieübertragung proportional der Zeit u. unabhängig vom Druck (Effekt der Pseudostrahlung). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 404—06. 6/2. 1933.) LORENZ.

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

F.-V. von Hahn, *Ist Hydrotropie eine besondere Eigenschaft von organischen Salzen?* Als hydrotrop werden nach NEUBERG Substanzen bezeichnet, die in wss. Lsg. die Auflösung schwerer l. Substanzen begünstigen. Der Vf. prüft u. erweitert die Angaben NEUBERGS für 14 solcher Salze in gesätt. wie in weniger konz. Lsgg. hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die Auflösung von Anilin, Paraldehyd, Essigester u. Amylalkohol. Die Form der Löslichkeitskurven (Konz. des hydrotropen Salzes gegen die gel. Menge) zeigt keine charakterist. Unterschiede gegenüber denen einfacher Lösungsmittel, was zu dem Schluß führt, daß die Hydrotropie nicht eine besondere Eig. organ. Salze ist. (Kolloid-Z. 62. 202—07. Febr. 1933. Hamburg.) ROGOWSKI.

O. von Deines, *Untersuchungen über die Natur des kolloiden Schwefels.* Bei den Rkk., die schließlich zur Bldg. von Schwefelsolen führen, entsteht primär ein Wasserstoffpersulfid,  $\text{H}_2\text{S}_x$ , das die Eig. hat, kolloiddispers unter Aufnahme großer Mengen von Schwefel in Lsg. zu gehen, sich bei seiner leicht eintretenden Zers. in  $\text{H}_2\text{S}$  u. S zu spalten u. so erst die Schwefelsole zu liefern. In geeignet gewählten  $[\text{H}^+]$ - u. Ionenkonz. können die Persulfidemulsionen lange beständig bleiben u. gegebenenfalls als solche mit den sonst anwesenden Ionen reagieren, so daß viele Rkk., die früher dem kolloiden Schwefel zugeschrieben wurden, als Rkk. des  $\text{H}_2\text{S}_x$  anzusprechen sind. (Kolloid-Z. 62. 145—51. Febr. 1933. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) ROGOWSKI.

Wilhelm Bachmann und Paul Pinnow, *Über hochkonzentrierte Fluoridsole.* Hochkonz. Sole des  $\text{CaF}_2$  u. ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ) werden aus hochkonz. Lsgg. der Chloride durch Fällung mit KF-Lsgg. erhalten. Das resultierende Gemenge wird der Dialyse unterworfen u. ergibt dann eine zunächst dünnfl., milchig weiße Fl. Wird die Dialyse weiter fortgesetzt, so nimmt die Viscosität, parallel der fortschreitenden Verarmung des Systems an  $\text{H}^+$ -Ionen, zu, während andere noch anwesende Ionen keinen so Ausschlag gebenden Einfluß darauf zeigen. Schließlich entstehen thixotrope Gallerten; ein Zusatz von  $\text{OH}^-$ -Ionen bewirkt dabei eine Verlängerung der Erstarrungszeit, nach gewisser Zeit Koagulation. Andere einwertige Ionen haben dagegen nur eine sehr geringe koagulierende Wrkg. Diese nimmt mit der Wertigkeit der Ionen zu, macht sich aber nicht so sehr als Funktion der Ladung wie der Adsorbierbarkeit geltend. — Die Teilchen der Sole sind elektropositiv geladen, ihre Beweglichkeiten stimmen größenordnungsmaßig mit denen in anderen kolloiden Systemen überein. — Höherwertige, unl. Fluoride bildende Ionen verleihen unter besonderen Umständen den  $\text{CaF}_2$ -Solen einen besonders hohen Dispersitätsgrad. — Zum Zwecke der Ermittlung der Teilchengröße wird die STOKESSche Formel unter Benutzung der Sedimentationsgeschwindigkeit herangezogen: bei nicht zu konz. Solen wird für die kleinsten Teilchen ein Durchmesser von mindestens 120  $\mu\mu$  erhalten. Die ultramikroskop. Methode ergibt für das gleiche Sol  $\sim 160 \mu\mu$ . Schwieriger ist die Best. der Teilchengröße bei den ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ )-Solen, weil wohl nur submikroskop. Teilchen vorliegen. Filtrationen durch Membranen u. Ultrafilter führen wegen der meist eintretenden Entladungen daran nicht zum Ziel. Auch der durch nephelometr. Vergleichsmessungen mit einem bekannten  $\text{CaF}_2$ -Sol erhaltene Wert von 77  $\mu\mu$  ist unwahrscheinlich, da ein zu seiner Berechnung benutztes



Gesetz unter den vorliegenden Bedingungen nicht mehr streng gilt. (Kolloid-Z. 62. 131—45. Febr. 1933. Seelze-Hannover.)  
ROGOWSKI.

**W. Coltof** (unter Mitarbeit von **Hoogerheide, Nijhof u. Deelen**), *Gelatinierung von Saccharose mit Metallhydroxyden*. Fällt man aus den Salzen der Metalle *Ca, Sr, Ba, Pb, Al u. Sn* durch Zugabe von Alkali in saccharosehaltiger Lsg. die Hydroxyde aus, so entsteht ein *Gel*. Die Bedingungen für die Gelatinierung, die bei den Erdalkalien näher untersucht wurden, sind z. B. für *Ca*-Salze folgende: 1. Der *W.-Geh.* der Mischung muß niedrig sein, das Verhältnis feste Bestandteile : *W.* muß mindestens 0,5 betragen. 2. Wenigstens 2,5 Gewichts-% *CaO* müssen als freie Base vorliegen. 3. Das molekulare Verhältnis Gesamtalkali : Saccharose muß über 1,5 liegen. 4. Das niedrigste Molverhältnis *Ca* : Saccharose, bei dem noch eine Gelatinierung eintritt, ist 0,5. 5. Ist das Verhältnis Gesamt-*Ca* : Saccharose bedeutend größer als 1, so ist zur Gelatinierung mehr als 1,5 Mol Gesamtalkali erforderlich. — Unter Einhaltung dieser Bedingungen erhält man Gele, deren Härte weder mit dem Gesamtgeh. an festen Stoffen, noch mit dem Trübungsgrad, der auch von der zugesetzten *KOH*-Menge abhängig ist, parallel geht. Verschlössen aufbewahrt sind die Gele beständig, bei Luftzutritt verändern sie sich, teils unter Krystallisation von Hydroxyd an der Oberfläche, teils unter Schleimigwerden. Die Ursachen hierfür sind noch nicht zu sagen. — *Mkr.* u. ultramkr. Unters. der Gele ließ keine *krystalline Struktur* erkennen (7 Mikrophotos im Original), auch über die Zus. der anzunehmenden Kalk-Zuckerkomplexverb. können auf Grund des vorliegenden Vers.-Materials noch keine Aussagen gemacht werden. Es gelang nicht, aus den Gelen die anorgan. Bestandteile durch *Dialyse* zu entfernen u. den Zuckerkomplex rein darzustellen. Er löst sich vielmehr bei dieser Behandlung auf, erleidet teilweise hydrolyt. Spaltung u. diffundiert ebenfalls durch die Dialysator-membran. Das Gelatinieren faßt *Vf.* auf als eine Übersättigung der Lsgg. an Kalk-Zuckerkomplex, die ein amkr. Auskrystallisieren zur Folge hat. (Vgl. hierzu **KLINCKENBERG**, Dissertation Delft 1929.) — Verschieden von den bisher beschriebenen, in der Kälte erfolgenden Gelbildg. ist die Gelatinierung in der Hitze. Sie ist reversibel u. wird im Gegensatz zu den ersteren durch Verdünnung begünstigt. Sie erfolgt leicht in zuckerreichen Lsgg., beim Abkühlen löst sich der ausgeschiedene *Nd.* restlos wieder. Ein Überschuß von *KOH* erleichtert ebenfalls die Gelatinierung in der Wärme. Vermutlich liegt in den Hitzegelen ein anderer Kalk-Zuckerkomplex vor als in den k. gelatinierenden Gemischen. — Wenn in den Gelen auch keine individuellen *Ca*-Saccharate nachgewiesen werden konnten, ist doch wohl die Annahme **VAN AKENS** (Dissertation Delft 1930), daß der Zucker nur durch *Adsorption* an *CaO*- oder *Ca(OH)<sub>2</sub>*-Molekeln gebunden ist, abzulehnen. Man kann nämlich errechnen, daß bei einem Verhältnis *Kalk* : *Zucker* = 3 (sehr oft ist das Verhältnis kleiner!) in den größeren Teilchen (nach **VAN AKEN** sind solche bis 3  $\mu$  vorhanden) die Adsorptionsschicht eine Dicke von 150- bzw. 270-mal der Länge der Saccharosemolekel hätte. Dann ist es aber zweifelhaft, ob die Zuckermolekeln der äußersten Schicht sich überhaupt noch im Wirkungskreis des Kalkes befinden können. Die größeren Teilchen dürften also wohl entweder Assoziationskomplexe kleinerer Submikronen sein, oder ganz aus *Ca*-Saccharat bestehen. — Bzgl. der theoret. Einzelheiten, die in Kürze nicht wiedergegeben werden können, u. der experimentellen Methodik — 11 Tabellen u. 13 Figuren — muß auf das Original verwiesen werden. (Kolloid-Z. 61. 54—68. 347—65. Okt./Dez. 1932. Delft, Techn. Hochsch., Lab. für chem. Technol.)  
ERLBACH.

**A. Sarluy**, *Änderung des Solvatationsmittels in Gelatinesolen*. Ersetzt man in einer 10/100 wss. Gelatinelsg. Teile des *W.* durch Phenol (alle Messungen bei 70°), so nimmt die Viscosität der Lsg. mit steigendem Phenolgeh. zunächst ab, durchläuft von 10—20% Phenol ein breites Minimum, um sich dann steil zu erheben u. in der reinen phenol. Lsg. einen Wert zu erreichen, der weit über dem der reinen wss. Lsg. liegt. Diese sehr hohe Viscosität der reinen phenol. Lsg. erklärt sich dadurch, daß sich um die Gelatinemizelle eine Solvathülle aus Phenol — analog der Hydrathülle in der wss. Lsg. — gelegt hat, auf die nun *W.* desolvatisierend wirkt, was schließlich bei genügend hohem *W.-Geh.* zu einer Koazervation führt, die durch das Minimum in der Viscositätskurve gekennzeichnet ist. Die koazervierende Wrkg. des Phenols auf die wss. Lsg. macht sich schon in geringen Konz. geltend, während die des *W.* auf die phenol. Lsg. erst bei höheren Konz. hervortritt. (Kolloid-Z. 62. 176—80. Febr. 1933. Amsterdam, Univ., Anorg. chem. Inst.)  
ROGOWSKI.

**Wolfgang Pauli und Emmy Ripper**, *Elektrochemische Untersuchungen am Gummiarabicumsol*. In einem Gummiarabicum-(*G. a.*)-Sol wird als ionogener Komplex, der



dem Sol die negative Ladung erteilt, eine höhere Glykuronsäure angenommen, während der ungeladene Neutralteil aus Kohlehydraten besteht. In einem derartigen hochgereinigten, azoiden Sol ist die aus potentiometr. gemessenen  $[H^+]$ -Aktivitäten berechnete Leitfähigkeit höher als die direkt gefundene. Wie sich aus Verss. unter Zusatz von Neutralsalzen ergibt, kann es sich hier nicht um eine Behinderung der Leitfähigkeit im Sol handeln. Andererseits hat ein Neutralsalzzusatz eine beträchtliche Erhöhung der  $[H^+]$ -Aktivität zur Folge, was mehr für eine Änderung im Verhältnis der Abweichungskoeff. spricht. — Starke Säuren bewirken bei einem azoiden Sol eine Zurückdrängung der Gegenionen. — Es werden die bei Zusatz von  $AgNO_3$ ,  $Ag_2O$ ,  $Ag$ -Acetat zu G. a.-Solen entstehenden Solverbb. mit  $Ag$  u. die während dieser Vorgänge auftretenden Aktivitäten betrachtet. Diese, sowie auch die Best. der Aktivitätskoeff. des G. a. in bezug auf das Gegenion  $Ag$  mittels des DONNAN-Gleichgewichtes zeigen, daß die Aktivität des  $Ag$  beim G. a.-Sol weit über der eines 1%ig. Serumalbumins gelegen ist. — Die Leitfähigkeit eines azoiden Sols nimmt mit steigender Temp. zu, erreicht ein Maximum, um dann wieder abzusinken, wobei der Anstieg mit wachsender Konz. steiler wird u. sich dementsprechend das Maximum zu höheren Werten der Leitfähigkeit verschiebt. Dieser Effekt besteht nicht bei genau neutralisierten Solen. — Alle angeführten Tatsachen gelten auch für die Sole des Traganthgummis. (Kolloid-Z. 62. 162—75. Febr. 1933. Wien, Univ.-Inst. f. mediz. Kolloidchem.) ROGOWSKI.

**H. Bennhold**, *Über eine Methode zur Trennung verschiedener disperser Systeme durch Kataphorese*. Biolog. Fl. stellen meist ein Gemisch von Kolloiden verschiedener Art dar. Dies gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß die Komponenten im elektr. Felde mit verschiedenen Geschwindigkeiten wandern. Durch geeignete Veränderung des MICHAELISSchen Kataphoreseapp. läßt es sich nun erreichen, daß die Abstände der einzelnen Schichten voneinander verhältnismäßig groß werden u. diese durch vorsichtiges Pippettieren voneinander getrennt werden können. (Kolloid-Z. 62. 129—31. Febr. 1933. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg.) ROGOWSKI.

**E. Tyler** und **F. Watkin**, *Versuche mit Capillarstrahlen*. (Vgl. C. 1926. I. 35.) Die Messungen an Flüssigkeitsstrahlen werden weitergeführt. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Länge des Strahls u. Strömungsvolumen erweist sich in dem Bereich zwischen 2 krit. Geschwindigkeiten als stetig. Die Verss. werden mit *W.*, *Hg*, *Terpentin*, *Paraffinöl*, *Anilin*, *Sirup* ausgeführt. In weiteren Verss. werden Fl.-Strahlen anstatt in Luft in einer anderen (mit der ersten nicht mischbaren) Fl. hergestellt u. untersucht: *Hg* in *W.*, *Glucose*-Lsgg., *Terpentin*, wss. Lsgg. von Elektrolyten; *W.* in *Bzl.*, *Paraffinöl*, *Maschinenöl*, *Terpentin*; *Terpentin* in *W.*; *Anilin* in *W.*; *Bzl.* in *W.* (Philos. Mag. J. Sci. [7] 14. 849—81. Nov. 1932. Leicester, College of Technology, Phys. Dept.) EISENSCHITZ.

**J. Velišek** und **A. Vašiček**, *Elektroosmose an einem keramischen Diaphragma in wässrigen Lösungen einiger Alkalihalogenide*. (Vgl. C. 1931. II. 2430.) Vff. messen an der Verschiebung einer Gasblase in einer Capillare die Elektroosmose durch ein keram. Diaphragma  $P_{26b}$  der Berliner Porzellanmanufaktur in 0,000 05—1-n. wss. Lsgg. von  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $KBr$  u.  $KJ$  bei 25°. Bei mittleren Konz. ist die elektroosmot. Überführung in allen Fällen etwa gleich. Das elektrokinet. Potential weist in Abhängigkeit von  $\log(1/Konz.)$  ein Maximum auf bei den Lsgg. von  $KCl$  (42,3 mV),  $NaCl$  (39,6 mV) u. (bei höherer Konz.)  $LiCl$  (36,3 mV); dieses Maximum wird in der umgekehrten Reihenfolge flacher. In  $KBr$ - u.  $KJ$ -Lsg. nimmt das elektrokinet. Potential kontinuierlich zu, bei  $KBr$  langsamer als bei  $KJ$ ; in 0,000 05-n.  $KJ$ -Lsg. wird der höchste Wert mit 48,5 mV beobachtet. — Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen von BABOROVSKÝ u. BÜRGL (C. 1932. I. 2438) werden damit erklärt, daß in Lsgg. höherer Konz. die elektrolyt. Überführung gegenüber der elektroosmot. überwiegt. — Die größere elektroosmot. Durchlässigkeit des verwendeten Diaphragmas im Vergleich mit dem in den früheren Verss. (s. o.) verwendeten Kaolindiaphragma läßt nach MANEGOLD u. SOLF (C. 1931. II. 2976) auf größere Porenweite schließen. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 4. 428 bis 443. Sept./Okt. 1932. Brünn, Tschech. Techn. Hochsch., Chem.-techn. Abt., Physikal. Lab.) R. K. MÜLLER.

**B. N. Desai**, *Über den Zusammenhang zwischen Ladung und Viscosität kolloider Lösungen*. Es wird über Messungen an *Thoriumhydroxydsolen* berichtet, durch welche sowohl die Ladung der Teilchen als auch die innere Reibung des Sols während der Dialyse verfolgt wurden. Zahlenmäßige Belege werden nicht mitgeteilt. Es ergibt sich, daß im Verlaufe der Dialyse die Ladung zuerst zu-, dann abnimmt, die Viscosität dagegen fortwährend zunimmt. Demnach scheint kein unmittelbarer Zusammenhang



zwischen diesen beiden Eigg. der Sole zu bestehen. Von Einfluß auf die innere Reibung scheint die W.-Aufnahme der Kolloidteilchen zu sein, die bei längerer Dauer der Dialyse zunimmt. (Current Sci. 1. 37—39. Aug. 1932. Bombay, Phys. Chem. Labor., Wilson College.)

EISENSCHITZ.

**August L. Bernoulli und Emmanuel A. Veillon, Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoffsysteme mittels der Gradienten der Reibung und der Dichte.** Vff. versuchen, aus den Differentialquotienten der D. bzw. des Reibungskoeff. nach der Konz., in 2-Stoffsystemen Schlüsse auf das Auftreten von Verb. zu ziehen. Man hatte häufig bei dystekt. Gemischen zugleich ein Maximum der D. u. der inneren Reibung gefunden, doch sind auch Ausnahmen von dieser Gesetzmäßigkeit bekannt. An einer solchen Ausnahme (*Naphthalin-m-Dinitrobenzol*, *Naphthalin-1,3,5-Trinitrobenzol*) zeigen Vff., daß bei dem Dystektikum die beiden angegebenen Differentialquotienten Maxima aufweisen. Auch fand man am System *Naphthalin-Mononitrobenzol* in Übereinstimmung mit der Schmelzkurve kein Maximum. Vff. erwarten deshalb, daß die Maxima dieser beiden „Gradientenkurven“ ein Kriterium für das Auftreten von Verb. bedeuten u. wenden diese Annahme auf neues Vers.-Material an. Es werden in einigen arom. Zweistoffsystemen die D. u. die innere Reibung bei verschiedenen Temp. u. einer Reihe von Konz. gemessen u. zwar bei: *Nitrosodimethylanilin-Phenol*, *Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin*, *Naphthalin- $\alpha$ -Nitronaphthalin*, *Diphenylamin- $\alpha$ -Nitronaphthalin*, *Naphthalin-Thymol*, *Naphthalin-Phenol*. Von den untersuchten Systemen zeigen die beiden ersten nach der Schmelzkurve Verb. Weder die D.- noch die Viscositätskurve zeigt Extrema; dagegen findet man in den Gradientenkurven die bekannten Verb. als Maxima. Ferner findet man einige weitere Maxima bei ganzzahligen Molverhältnissen, die nach Ansicht der Vff. zu neuen Verb. gehören, während die dazwischenliegenden Minima nach Ansicht der Vff. sich an der Stelle der Eutektika befinden. Die beiden  $\alpha$ -Nitronaphthalin enthaltenden Systeme zeigen keine Verb. u. keine Extrema der Gradientenkurven. Im System *Naphthalin-Thymol* ergeben sich einige Maxima der Gradientenkurve im Gegensatz zu dem Fehlen von Verb. in der Schmelzkurve. Das System *Naphthalin-Phenol* zeigt einige Maxima der Viscositätsgradientenkurve, denen keine Verb. in der Schmelzkurve entsprechen. Vff. halten die angegebene Methode für ein brauchbares Mittel, um in Schmelzen Verb. nachzuweisen. (Helv. chim. Acta 15. 810—39. 1/7. 1932. Basel, Phys.-chem. Anstalt.)

EISENSCHITZ.

**Owen Rhys Howell, Untersuchung des Systems Wasser-Phenol.** II. Teil. *Viscositäten.* (I. vgl. C. 1932. II. 2299.) Die innere Reibung einer Reihe von W.-Phenol-Gemischen verschiedener Konz., die über das Gebiet der Mischbarkeit passend verteilt sind, werden bei 20, 30, 40, 50, 60° gemessen. Die Viscositäts-Konz.-Kurve bei konstanter Temp. verläuft nicht nach der Mischungsregel; auch gehen die Kurvenstücke zu beiden Seiten der Mischungslücke nicht durch gegenseitige Verlängerung ineinander über. Eine Isotherme im Gebiete vollständiger Mischbarkeit (70°) zeigt ebenfalls einen komplizierten Verlauf; die Differenz der gemessenen u. der nach der Mischungsregel berechneten Viscosität zeigt nahe bei 80% Phenol ein Maximum; die D. hat bei dieser Zusammensetzung gleichfalls ein Maximum. Das Maximum läßt sich auch bei tieferen Temp. im Gebiete beschränkter Mischbarkeit nachweisen; seine Lage ist temperaturabhängig u. konvergiert bei abnehmender Temp. gegen äquimolekulares Verhältnis. Vff. ist der Ansicht, daß in den Gemischen eine Verb. auftritt, die teilweise in Ionen dissoziiert ist u. daß die Dissoziation mit steigender Temp. zunimmt. Bei konstanter Konz. ist das Viscositäts-Temp.-Diagramm eine glatte Kurve; sie läßt sich durch eine 3-konstantige Formel (mit gebrochenem Exponenten) wiedergeben, in welcher alle 3 Konstanten konzentrationsabhängig sind. In der Konzentrationsabhängigkeit dieser Konstanten nimmt ebenfalls das äquimolekulare Mengenverhältnis eine ausgezeichnete Stelle ein. Ferner läßt sich für diejenigen Gemische, die Phenol im Überschuß enthalten, eine einfache Beziehung nachweisen: Wenn man bei einem Paar von Gemischen diejenigen Paare absol. Temp. aufsucht, bei welchen sie jeweils die gleiche Viscosität haben, zeigt es sich, daß die Quotienten der zusammengehörenden Temp. durchweg denselben Wert haben. Das Verhältnis der inneren Reibung der Gemische zur inneren Reibung des W. nimmt mit steigender Temp. ab u. zwar um so stärker, je mehr Phenol das Gemisch enthält. Das Verhältnis der inneren Reibung des 90%ig. Gemisches zur inneren Reibung des Phenols nimmt mit steigender Temp. zu. Die Erfahrung, daß meist das Verhältnis der Viscositäten von Lsg. u. Lösungsm. bei Elektrolyten mit steigender Temp. ansteigt, bei Nichtelektrolyten abnimmt, läßt sich im Falle der Phenol-W.-Gemische nicht bestätigen. — Ferner werden einige in der



Literatur angegebene Beziehungen zwischen innerer Reibung u. D. sowie anderen Eig. der Fl. zur Diskussion der Messungsergebnisse verwendet. Die Messungen in der Nähe des krit. Mischungspunktes führen zur Best. der Mittelwerte zwischen den Viscositäten zu beiden Seiten der Mischungslücke u. zur formelmäßigen Darst. dieser Mittellinie. (Trans. Faraday Soc. 28. 912—28. Dez. 1932. Manchester, The College of Technology.)

EISENSCHITZ.

F. Höppler, *Über Zähigkeitsmessung flüssiger Stoffe und ein neues Universalviscosimeter*. Bei den Kugelfallviscosimetern besteht die Schwierigkeit, das zentr. Fallen der Kugel sicherzustellen. Abweichungen der Bahn der Kugel von der Rohrachse hat komplizierte Schwingungsbewegungen der Kugel zur Folge, durch welche das Messungsergebnis gefälscht wird. Die dadurch verursachten Fehler fallen um so mehr ins Gewicht, je kleiner die Viscosität der zu untersuchenden Fl. ist. Das Viscosimeter des Vf. ist dagegen ein Kugelfallviscosimeter, in welchem die Kugel an der Wand eines schräggestellten Zylinders exzentri. abrollt. Dadurch, daß die Kugel in ständiger Berührung mit der Zylinderwand steht, wird sie geführt u. beharrt in gleichförmiger Bewegung. Das Viscosimeter des Vf. kann für Fl. verwendet werden, deren innere Reibung zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  u.  $10^3$  c.g.s. liegt. Je nach der Größenordnung der Viscosität gelangen Kugeln verschiedener Größe zur Anwendung. Die Fallzeiten liegen zwischen 50 u. 300 sec. Die Best. der Viscosität erfolgt mittels Eich Tabellen, für deren Anwendung auch die D. der Fl. bekannt sein muß. (Chemiker-Ztg. 57. 62—63. 25/1. 1933.)

EISENSCHITZ.

R. W. Ditchburn, *Oberflächenbewegung zerstäubter Teilchen*. Die Oberflächenbewegung von verdampftem Cd ist von ESTERMANN (C. 1925. II. 2044) u. von COCKCROFT (C. 1928. II. 1424) nachgewiesen worden. Vf. untersucht, ob sie auch bei kathod. zerstäubtem Cd auftritt. Cd wird in einem Niederspannungsbogen bei geringen Drucken in Ar zerstäubt; vor der Auffangplatte aus Glas befindet sich ein keilförmiger Spalt. Unter dem weiten Teil des Spaltes wird der Cd-Verlust durch Oberflächenbewegung ausgeglichen durch die Nachfuhr; unter dem engen Teil des Spaltes kann bei Oberflächenbewegung des Cd die Nachfuhr den Verlust nicht ersetzen. Daher kann unter dem weiten Teil des Spaltes ein Film aufgebaut werden, unter dem engen Teil dagegen nicht, selbst wenn der Atomstrom die gleiche D. besitzt. Die photometr. D.-Best. des Nd. zeigt, daß für Spaltweiten größer als  $7 \cdot 10^{-2}$  mm die D. des Nd. konstant ist, dann rasch abfällt u. unterhalb einer Spaltweite von  $5 \cdot 10^{-2}$  mm nahezu Null wird. Vf. zeigt nun, daß der Atomstrahl nicht durch die Zusammenstöße mit Gasmoll. unscharf wird, u. daß das Ausbleiben des Films unter dem engen Teil des Spaltes nicht auf ungenügender Zerstäubung beruht; ferner wird wahrscheinlich gemacht, daß nicht eine elektr. Aufladung des Spaltes das Ausbleiben des Nd. verursacht. — Eine Abschätzung ergibt, daß die freie Weglänge größer als  $10^{-3}$  cm u. die Lebensdauer eines zerstäubten Cd-Teilchens an der Oberfläche größer als  $10^{-8}$  Sek. (wahrscheinlich zumindest  $10^{-7}$  Sek.) ist. (Proc. Cambridge philos. Soc. 29. 131—35. 31/1. 1933. Dublin, Trinity Coll.) LOR.

A. Rabinerson, *Adsorption und Adsorbensmenge*. I. Verfolgt wird die adsorbierte Kationen-(Ba, Ca)-Menge  $x$  an der Adsorbensmenge  $m$  (Na- oder H-Kaolin, Na-Permutit oder Solonetzbodenprobe) aus einer Kationenlsg. mit bestimmtem Anfangsgch. In einem hinreichend großen, etwa dem Anwendungsbereich der allgemeinen Adsorptionsgleichung entsprechenden Intervall gilt die Gleichung  $x = k \cdot m^{1/n}$ , worin  $k$  u.  $1/n$  graph. berechenbare Konstanten darstellen. Für zu kleine u. zu große  $m$ -Werte gilt die Gleichung nicht. Über eine Division durch  $m$  gelangt man zu Werten der spezif. Adsorption. — In dem System Na-Kaolin-BaCl<sub>2</sub> zeigt sich im Gebiet der kleinen  $m$ -Werte bei  $m = 0,42$  g ein Maximum der spezif. Adsorption, wonach das gesetzmäßige Sinken erfolgt. Diese Anomalie, die nur in diesem System erkennbar wird, hat ihren Grund offenbar darin, daß infolge der Verdrängung des Na durch das Ba die Hydratation des Kaolin vermindert wird u. dieser durch einen Ba-Überschuß in der intermizellaren Fl. koaguliert wird. (Kolloid-Z. 62. 157—62. Febr. 1933. Leningrad, Inst. f. Düngemittel u. Bodenkunde; Lab. f. Kolloidchem.)

ROGOWSKI.

F. E. Bartell, F. L. Miller und E. G. Almy, *Die Anwendung des Gibbsschen Adsorptionstheorems auf Grenzflächen fest-flüssig*. (Vgl. C. 1933. I. 749.) Vff. leiten für die Konz.-Erhöhung  $u$  eines gel. Stoffes in der Grenzfläche fl.-fest  $u = c/R T \cdot d A/d c a b$ , wobei  $A$  die Adhäsionsspannung, die nach BARTELL u. OSTERHOF (C. 1928. I. 1374) bestimmt werden kann, u.  $c$  die Konz. der Lsg. ist. Vff. bestimmen  $A$  von Lsgg. von Äthylcarbonat in Bzl.,  $\alpha$ -Bromnaphthalin u. Dimethylanilin an Kieselerde bei 25°. In den 3 untersuchten Fällen zeigte sich, daß  $u$  mit steigender Konz. bei Ad-



sorption an Kieselerde bei derselben Konz. konstant wird wie bei der nach BARTELL u. MACK (C. 1932. I. 2442) untersuchten Adsorption an W. Der Flächenbedarf von adsorbiertem Äthylcarbonat wurde in 6 verschiedenen Systemen bestimmt. Die Werte liegen zwischen 17,3 u.  $24,5 \cdot 10^{-16}$  qcm. (J. Amer. chem. Soc. 55. 466—71. 9/2. 1933. Ann Arbor, Michigan, Univ., Chem. Lab.) L. ENGEL.

J. H. de Boer, *Nitrophenol- und Jodadsorption an  $\text{CaF}_2$ -Schichten*. Mitbearbeitet von L. A. H. Wolters. Die Adsorption von Jod an  $\text{CaF}_2$  wird mit der von o-Nitrophenol verglichen, da an  $\text{CaF}_2$  die bei  $\text{BaCl}_2$  angewandte (C. 1932. II. 1899) Alizarinmethode nicht durchführbar ist. Die Versuchsmethode wurde früher (C. 1931. II. 691) eingehend beschrieben. So wie bei  $\text{BaCl}_2$  werden auch bei  $\text{CaF}_2$  gleich viel Moleküle o-Nitrophenol wie Atome J adsorbiert. Abweichende Oberflächen, bei größeren Mengen  $\text{CaF}_2$ , die bei höheren Drucken zu wenig Jod adsorbieren, adsorbieren ebenfalls zu wenig o-Nitrophenol. Durch die Verss. kann eine mehrmolekulare Adsorption von Jod ausgeschlossen werden, Aussagen über die maximale Bedeckung der Oberfläche können jedoch nicht gemacht werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 11—16. Febr. 1933. Eindhoven, Holland, Natuurkundig Labor. der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) GOLDFINGER.

E. P. Barrett und A. W. Gauger, *Notiz über die Sorption von Wasserdampf durch Glas*. Vff. bestimmen die Sorptionsisothermen des Systems W.-Dampf-Glas bei 302 u. 298° absol. im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-2}$  relative Feuchtigkeit. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Messungen von FRANCK (C. 1929. II. 2546) überein. (J. physic. Chem. 37. 47—51. Jan. 1933. Pennsylvania, State College.) P. L. GÜNTHER.

H. Remy, *Adsorptionsmessungen mit strömenden Gasen*. Nach Verss. in Gemeinschaft mit W. Hene. (Vgl. C. 1933. I. 1421.) Leitet man über Adsorptionskohle  $\text{SO}_2$ - oder  $\text{CO}_2$ -Gas u. bestimmt die adsorbierte Menge, so ist diese gegenüber gleichen Verss. mit ruhenden Gasen verringert, u. zwar bei der Adsorption an entfeuchteter Kohle um 10—20%, an nicht entfeuchteter um 35—50%. Diese Ergebnisse lassen sich damit erklären, daß die Adsorbentien während der Verss. nicht ständig im Vakuum bleiben, sondern während des Umfüllens Gelegenheit hatten, mit Luft u. Feuchtigkeit in Berührung zu treten, daß aber dann die verschiedenen Löslichkeiten der Gase in dem so adsorbierten W. eine Rolle spielen. (Kolloid-Z. 62. 154—57. Febr. 1933. Hamburg, Univ., Abt. f. anorg. Chem. d. chem. Staatsinst.) ROGOWSKI.

L. J. Burrage, *Eine verbesserte Methode für die Bestimmung von Isothermen durch die Retentionstechnik*. Die in C. 1931. I. 39 referierte Retentionstechnik wird verbessert. Vf. findet, daß die nach dieser Methode abgeleiteten Desorptionsisothermen für  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CCl}_4$  adsorbiert an Kohle u. Silicagel keine zusammenhängende Kurve ergeben, sondern aus einzelnen rechtwinkligen Stufen bestehen. (J. physic. Chem. 37. 33—39. Jan. 1933. London, King's College.) P. L. GÜNTHER.

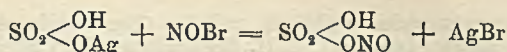
L. J. Burrage, *Diskontinuitäten beim Sorptionsprozeß*. Die Adsorptionsisothermen bestehen ebenso wie die Desorptionsisothermen (vgl. vorst. Ref.) aus rechtwinkligen Stufen. Ein Einfluß des Komplexes  $\text{C}_x\text{O}_y$  auf die Adsorption wird festgestellt. (J. physic. Chem. 37. 41—45. Jan. 1933. London, King's College.) P. L. GÜNTHER.

Aladár Buzágh, *A kolloidok terméztudományi jelentősége*. Budapest 1931. (VII, 212 S.) 8°. H.-R. Kruyt, *Les colloïdes*. Manuel de chimie colloïdale. Paris: F. Alcan 1933. (329 S.) Cart.: 60 fr.

## B. Anorganische Chemie.

E. Berl, F. Becker und W. Begerow, *Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses*. III. (?) *Synthese der Nitrosylschwefelsäure aus saurem Silbersulfat und Nitrosylbromid*. (III. vgl. C. 1932. II. 3453.) Die früher (Z. angew. Chem. 23 [1910]. 2252) beschriebene Darst. von Nitrosylschwefelsäure aus  $\text{AgHSO}_4$  u.  $\text{NOCl}$  wird unter Anwendung von  $\text{NOBr}$  statt  $\text{NOCl}$  verbessert: Das aus  $\text{KBr}$  u.  $\text{HNO}_3$  hergestellte, frisch dest. u. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete  $\text{NOBr}$  wird zu dem mit  $\text{CCl}_4$  überschichteten  $\text{AgHSO}_4$  gegeben u. das Gemisch im zugeschmolzenen Bombenrohr mehrere Stdn. intensiv geschüttelt. Der von  $\text{NOBr}$  filtrierte Nd. wird, nach Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , zur Analyse mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre 1 Stde. geschüttelt, u. seine Zus. aus dem entstandenen  $\text{AgBr}$  u. der  $\text{SO}_4^{--}$ -Best. (mit  $\text{BaCl}_2$ ) u.  $\text{N}_2$ -Best. (nach ARND in  $\text{MgCl}_2$ -haltiger Lsg.) nach Verdünnen im Meßkolben auf 500 ccm ermittelt. Es ergibt sich, daß der Umsatz nach:





stattgefunden u. nahezu 100% der Rk.-Teilnehmer erfaßt hat. Damit ist in Übereinstimmung mit den spektrograph. Unterss. von HANTZSCH u. BERGER (C. 1930. II. 2112) die Nitrosoform für die Nitrosylschwefelsäure erwiesen. (Z. anorg. allg. Chem. 209. 264—66. 13/12. 1932. Darmstadt, Techn. Hochsch., Chem.-Techn. u. Elektrochem. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**Paul Harteck**, *Die Darstellung von HNO bzw. [HNO]<sub>n</sub>*. Analog der Anlagerung von H-Atomen an O<sub>2</sub> (C. 1932. II. 3211) bei der Temp. der fl. Luft verläuft auch die Anlagerung an NO u. liefert als faßbares Rk.-Prod. [HNO]<sub>n</sub>. Als Zwischenprod. wird HNO angenommen, das auch schon in der Kinetik der NH<sub>3</sub>-Oxydation (C. 1927. I. 1545; 1930. II. 2736) u. neuerdings beim Bleikammerprozeß angenommen wurde. — Es bleibt offen, ob die Rk. im freien Gasraum im Dreierstoß oder an der Wand verläuft, während bei der Einw. von O-Atomen auf NH<sub>3</sub> dieselbe Substanz sicher im freien Gasraum entsteht (C. 1930. II. 3235). Bei der Temp. der fl. Luft bildet sie einen hellgelben Überzug an der Wand des Ausfriergefäßes, der sich mit heftiger Explosion zersetzt. Bei Verwendung eines Ausfriergefäßes von 70 mm Durchmesser mit nicht mehr als 200 ccm NO bildet sich nur eine bei der Temp. der fl. Luft beständige, dünne Schicht des Rk.-Prod. Beim Auftauen von —95° bis Zimmertemp. zersetzt sich die Substanz unter Abgabe von 20 Gew.-% N<sub>2</sub>O u. 0,3% vielleicht okkludierten NO u. H<sub>2</sub>. Sie wandelt sich dabei in einen weißen, bei Zimmertemp. sublimierbaren hygroskop. Beschlag um. Gelegentlich auftretende Explosionen geben H<sub>2</sub> u. NO. Die Elementaranalyse ergab unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit u. der Zers. H: N: O etwa 1: 1: 1. Die Analyse ergab 50—70% untersalpetrige Säure u. Nitramid. — Vgl. befürwortet für untersalpetrige Säure u. Nitramid die Formulierung von HANTZSCH (C. 1897. II. 282) als syn.-u. anti-Diazoform, da beim Auftauen von —95 bis —20° eine Umwandlung von [HNO]<sub>n</sub> in NH<sub>2</sub>·NO<sub>2</sub> unwahrscheinlich erscheint. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 423—26. 1/3. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

GOLDFINGER.

**G. P. Baxter** und **J. S. Thomas**, *Das Atomgewicht des Caesiums*. BAXTER hatte 1915 4 kg CsNO<sub>3</sub> aus Pollucit fraktioniert kristallisiert, ohne eine Spur des noch fehlenden Alkalielements zu finden. Ein Teil der unlöslichsten Fraktionen wird über das Perchlorat weiter gereinigt u. in Chlorid umgewandelt; es war spektroskop. frei von Rb u. K. Beim Schmelzen in H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. in H<sub>2</sub> mit etwas HCl ergibt sich dasselbe At.-Gew.: aus CsCl: Ag 132,91, also höher, als man früher gefunden hat, aber in Übereinstimmung mit massenspektrograph. Messungen (132,917 u. 132,904). (J. Amer. chem. Soc. 55. 858—59. Febr. 1933. Cambridge, Mass., Harvard Univ., COOLIDGE Mem. Lab.)

W. A. ROTH.

**Hans Trapp**, *Beitrag zur Kenntnis der Doppelverbindungen des Zirkonsulfates*. 99,8%ig. bas. Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit dem Molverhältnis ZrO<sub>2</sub>: SO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O = 1: 0,71: 3,83 liefert in 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade gel. u. mit dem errechneten Überschuß an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. der äquivalenten Menge FeSO<sub>4</sub> bzw. ZnSO<sub>4</sub> versetzt, beim Eindampfen Krystalle, die die molare Zus. ZrO<sub>2</sub>: FeO: SO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O = 1: 1,05: 3,23: 6,32 bzw. ZrO<sub>2</sub>: ZnO: SO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O = 1: 1,02: 3,39: 6,59 aufweisen, also Doppelverbb. der Formel ZrO<sub>2</sub>·FeO(ZnO)·(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O mit einem geringen Geh. an Mutterlauge darstellen. Diese Verbb. sind in W. unter teilweiser Zers. l., auch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> höherer Konz. wirkt zers. ein. Die wss. Lsgg. des Fe-Zr-Sulfats haben eine gegenüber FeSO<sub>4</sub>-Lsgg. mehr nach Olivgrün hinneigende Farbe. (Z. anorg. allg. Chem. 209. 335—36. 13/12. 1932. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch., Metallhüttenmänn. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**W. F. Jakób** und **B. Jezowska**, *Über die Elektroreduktion der Perrhenatsäure*. (Vorl. Mitt.) Kaliumperrhenatlg. in 6- bis 8-n. HCl wurde an Pt-, platinierter Pt- u. glatten Pd-Kathoden bei konstanter Stromstärke reduziert. Die Stromausbeute ist schlecht, verhältnismäßig am besten noch an Pd-Elektroden. Nach längerer Elektrolysendauer zeigt sich an einer Indicatorelektrode (gegen 1/1-n. Kalomel gemessen) eine sprunghafte Potentialänderung. Die Lsg. verbraucht dann 2 Äquivalente KMnO<sub>4</sub> pro Äquivalent Re. In Ggw. von KJ erfolgt der Potentialsprung bei Verbrauch von 2 Stromäquivalenten. Aus beiden Tatsachen folgt für den Vorgang die Gleichung  $\text{Re}^{\text{VI}} + 2 \ominus = \text{Re}^{\text{V}}$ . Die Red. ist auch mit KJ in HCl in der Kälte durchführbar. Aus der Lsg. werden gelblichgrüne Krystalle K<sub>2</sub>[Re(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] ausgeschieden. Dieses Salz verbraucht zur Oxydation 2 Äquivalente KMnO<sub>4</sub> u. 1 Äquivalent KJ zur Red. in h. HCl-Lsg. zu Re<sup>IV</sup>; Rhodanide des Re<sup>V</sup> sind grün u. in Ä. l., Alkalien fällen schwarzes,



an der Luft sich oxydierendes  $\text{ReO}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 461 bis 462. 1/3. 1933. Lwów [Lemberg], T. H., Inst. f. anorgan. Chem.) GOLDFINGER.

**B. Bogitch**, *Über die Reduktion und Oxydation von Mangansilicaten*. Beim Schmelzen eines Gemisches von  $\text{SiO}_2$  oder von Natriumsilicat mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zers. sich dieses im Augenblick des Schmelzens unter Entw. von  $\text{O}_2$ . Während der Abkühlung verbindet sich der Sauerstoff in der Glasmasse wieder mit Mn. Die  $\text{O}_2$ -Menge ist abhängig von der Höhe der Temp. u. der Dauer des Erhitzens. Bei großem Mn-Geh. wird in Na-Silicaten das Mn bei Temp. oberhalb  $200^\circ$  an der Luft leicht oxydiert; ein Na-Silicat mit 49,5% MnO z. B. nimmt feingepulvert bei  $300^\circ$  in 15 Min. etwa 1%  $\text{O}_2$  auf; in Na-freien Silicaten erfolgt die Oxydation erst bei Temp. über  $900^\circ$ . — Na-Silicate werden mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei  $1250$ — $1300^\circ$  in  $\text{N}_2$ - $\text{O}_2$ -Gemischen verschiedenen  $\text{O}_2$ -Geh. bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes geschmolzen. Der  $\text{O}_2$ -Geh. wird durch Red. mit  $\text{H}_2$  oder mit C ermittelt. Das  $\text{O}_2$ -reichste Silicat — in reinem  $\text{O}_2$  geschmolzen — enthält nur 1,6%  $\text{O}_2$ , bezogen auf MnO ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  enthält 7,5%  $\text{O}_2$ , bezogen auf MnO); in Luft geschmolzene Gemische enthalten rund 1%  $\text{O}_2$ . Der  $\text{O}_2$ -Geh. ist um so geringer, je niedriger der Mn-Geh. ist. Betragt der  $\text{O}_2$ -Geh. über 0,1% des Silicats, dann sind die Schmelzen schwarz, bei  $\text{O}_2$ -Gehh. zwischen 0,1 u. 0,01% violett. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 414—16. 6/2. 1933.)

LORENZ.

**F. Rosenblatt** und **A. Schleede**, *Über den planen Bau der Platin-(2)-komplexe*. Es wird das von DREW, PINKLAW, WARDLAW, COX (C. 1932. II. 1407. 1408) beschriebene dritte isomere Dichlorodiamminplatin,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  durch gleichzeitiges Auskrystallisieren der cis- u. trans-Verb. dargestellt, wobei die leichter l. cis-Verb. zum größten Teil in der Mutterlauge gelöst bleibt. Das Krystallgitter ist nach DEBYE-Aufnahmen verschieden sowohl von dem der trans- wie der cis-Form, nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man jedoch die trans-Verb., wie DEBYE-Diagramm u. chem. Rkk. ergeben. Vff. nehmen an, daß in dem neuen Isomeren kein wirkliches Isomeres sondern nur eine besondere Krystallstruktur aus trans- mit geringen Mengen cis-Verb. vorliegt. (Naturwiss. 21. 178. 24/2. 1933. Leipzig, Chem. Labor. d. Univ.)

LEYSER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

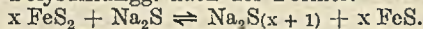
**Helmut Stützel**, *Über graphische Darstellung von Krystalltrachten*. Die Krystalltrachten können durch die Werte ihrer relativen Zentraldistanz für 2, 3 oder 4 Flächen in einfachen, Dreiecks- u. Quadrat- oder rechtwinkligen Achsendiagrammen aufgetragen werden. Es lassen sich so, wie am Beispiel des Orthoklas u. Titanit gezeigt wird, die Trachten in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen auf einfache Art u. Weise miteinander vergleichen. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 52—58. Bonn, Mineralog. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

**J. Garrido**, *Beitrag zur Kenntnis des Systems Bi-Te-S. Der Oruetit*. Vff. untersucht röntgenograph. Proben von Oruetit, dem nach PIÑA DE RUBIES (An. Soc. españ. Fisica Quim. 19 [1921]. 347) etwa die Formel  $\text{Bi}_2\text{TeS}_3$  zukommt im Gegensatz zu den sonst bekannten Verbb.  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X = S, Te). Nach den Diagrammen stellt Oruetit ein eutekt. Gemisch verschiedener Verbb. mit freiem Bi dar. Im BRAGG-Diagramm wird eine regelmäßige Anordnung mit einem Netzabstand von 13,24 Å gefunden. Vff. vermutet, daß hier Epitaxie vorliegt, ähnlich wie im Falle Staurolith-Disthen. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 31. 99—102. Febr. 1933. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**R. E. Stevens**, *Die Verwitterung des Pyrits zu Pyrrhotit durch Alkalisulfidlösungen*. Bei der Behandlung des Pyrits mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. oder Schmelzen bei erhöhter Temp. entsteht Pyrrhotit neben Polysulfidlgg. nach der Formel:



Das bei dieser Rk. gebildete FeS löst sich zum kleinen Teil in der Polysulfidlgg. als Koll. unter tiefer dunkelgrüner Färbung. Die Löslichkeit des FeS in Sulfidlgg. beträgt 0,055 g FeS/l. u. in der Polysulfidlgg. 0,11 g FeS/l. Die kolloidale Lsg. kann durch Zugabe von  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  geflockt werden. Der bei den Umsetzungen entstandene Pyrrhotit hat hexagonale Krystallform. NaSH reagiert weder mit Pyrit noch mit Pyrrhotit. Letzterer ist in der Natur bei hohen Temp. u. Drucken entstanden. Die hydrothermale Bldg. dieser beiden Sulfide wird durch die Gleichung





ausgedrückt, woraus hervorgeht, daß für die Bldg. von Pyrit ein Überschuß von Polysulfid erforderlich ist. (Econ. Geol. 28. 1—19. Jan.-Febr. 1933. Washington, U. S., Geol. Survey.)

ENSZLIN.

**N. Sundius**, *Über die Mischungslücken zwischen Anthophyllit-Gedrit, Cummingtonit-Grünerit und Tremolit-Aktinolith*. Die Ca-armen monoklinen u. rhomb. sesquioxyd-armen Amphibole bilden ein System  $\text{Fe}(\text{Mn})\text{SiO}_3\text{-MgSiO}_3$  mit begrenzter Mischbarkeit der Komponenten. Die Mischungslücke ist jedoch sehr klein. Sie beträgt 2 höchstens 3 Mol-%  $\text{MgSiO}_3$ . Die sesquioxydreicheren rhomb. Amphibole (Gedrite) gehen weiter nach der  $\text{FeSiO}_3$ -Seite hin, aber auch hier zeigt sich zwischen den rhomb. u. monoklinen Gliedern eine Mischungslücke von 6—9 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei einem Geh. über 6—9 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  gehen die monoklinen Amphibole in die rhomb. Modifikation über. Die Mischungslücke zwischen den Ca-armen Amphibolen u. den Strahlsteinen ist sehr weit. Die obere Grenze des CaO-Geh. der Anthophyllite ist etwa 2 Mol-%, während die untere Grenze der Tremolite bis 23,2 Mol-% beträgt. Ob der CaO-Geh. der Mn-reichen Anthophyllite höher als 2 Mol-% ist, konnte nicht einwandfrei entschieden werden. (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr.] 43. 422—40. 1933. Stockholm, Geol. Landesanstalt.)

ENSZLIN.

**Robert Herzenberg**, *Gumucionit, eine neue arsenhaltige Varietät der Schalenblende*. Auf dem Verwerfungsgang Reggis von Llallagua wurde ein nierenförmiges, himbeerfarbendes Mineral gefunden, welches dem Finder zu Ehren *Gumucionit* benannt wurde. Das Mineral ist eine durch Arsensulfid gefärbte Schalenblende. D. 3,76, Härte über 4. Es ist als Spalten u. Hohlräume füllendes Mineral die jüngste Ausscheidung. Zus. 64,73% Zn, 32,75% S, 0,64% As, 0,27% Fe, Spur Cd, 1,28% W. u. 0,52% Unl. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 77—78. Oruro, Bolivien.)

ENSZLIN.

**Caillère**, *Über einen faserigen Sepiolith aus Madagaskar*. Ein braungefärbtes, faseriges Mineral aus den Glimmerlagern von Ampandrandava (Madagaskar) ist nach der Analyse ein Sepiolith der Formel  $\text{H}_3\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . D. 2,08,  $n = 1,4997$ . Nach Erhitzen auf 1100° ist D. 2,78 u.  $n = 1,59$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 416—18. 6/2. 1933.)

LORENZ.

**Franz Angel**, *Spodumen und Beryll aus den Pegmatiten von St. Radegund bei Graz*. (Sammelmitteil.) Der Spodumen hat die Härte 6—7. D.<sub>11</sub> 3,216. Lichtbrechung  $\alpha$  1,663,  $\beta$  1,668 u.  $\gamma = 1,679$ . Zus. 63,21  $\text{SiO}_2$ , 26,92  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,58  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Spuren MgO, CaO, MnO, 1,16  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,52  $\text{K}_2\text{O}$ , 5,83  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0,77  $\text{H}_2\text{O}^+$ . (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr.] 43. 441—46. 1933. Graz, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

**Leo Koch**, *Zur Charakteristik der tertiären Eruptivgesteinsvorkommen der Hoheifel*. Die tertiären Basaltgesteine der Hoheifel, deren Unters. gegenüber den diluvialen Ergußgesteinen vernachlässigt wurde, werden neu makroskop. u. mkr. untersucht, wobei die Unters. von VOGELSANG (Z. dtsh. geol. Ges. 42. 1—57) bestätigt werden. Hornblende u. Biotit haben wesentlichen Anteil am Mineralbestand der basalt. Gesteine. Hauyn wird häufig ebenfalls in ihnen festgestellt. Weiter konnte ein lamprophyr. Ganggestein festgestellt werden. Die vulkan. Gesteine sind meist als Schlotte ausgebildet. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1933. 59—73. Köln, Geol. Mineralog. Inst. d. Univ.)

ENSZLIN.

**Julius Holzner**, *Beiträge zur Kenntnis der varistischen Gesteins- und Mineralprovinz im Lahn-Dillgebiet. 2. Über den Stilpnomelan von Grube Theodor (Lahngebiet) und einen beim Trennen mit Clericilösung auftretenden Basenaustausch*. Auf der Grube Theodor kommt Stilpnomelan als Gangfüllung im Grüneisenstein u. als Bestandteil des letzteren vor. Bei der Trennung des Stilpnomelan von den anderen Mineralien mit CLERICI-Lsg. wurden die vorhandenen Alkalien bis auf einen kleinen, aber gleichbleibenden Anteil durch Tl ersetzt, wodurch die D. des Minerals beträchtlich erhöht wird. Da das Tl beim Aufschluß mit Soda flüchtig ist, wird es im Analysengang nicht gefunden. Da der durch Tl nicht ersetzte Anteil der Alkalien zu einer stöchiometr. Formel führt, wird vermutet, daß die ersetzbaren Alkalien adsorptiv gebunden sind. Wasserbest. durch Feststellung des Glühverlustes im O- u. N-Strom ergaben keine eindeutigen Ergebnisse. Durch Aufnahme von Tl in den Stilpnomelan wird Lichtbrechung u. Doppelbrechung erhöht. Aus dem Keratophyrnschalstein der Grube Königszug wird ein radialstrahliges rotes Mineral von glimmerähnlichem opt. Verh. u. Chemismus beschrieben, welches mit CLERICI-Lsg. ebenfalls Alkalien, wenn auch in geringerem Maße austauscht. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. Beilage Bd. 66. 213—25. 27/1. 1933. Gießen, Inst. f. Mineralogie u. Petrographie.)

ENSZLIN.



**Alfred L. Anderson**, *Ursprung der Glimmerpegmatitlagerstätten von Latah County, Idaho*. Die Glimmerpegmatite wurden durch wiederholtes Eindringen von Magmenbestandteilen in einen Schiffringit aus Quarz u. Mikroklin gebildet. Der Mikroklin geht in Orthoklas über. In diesen Pegmatit drängen h. Magmenbestandteile aus größeren Tiefen ein u. reagierten mit dem festen Gestein unter Verdrängung der Mineralien durch neue Mineralien, insbesondere der selteneren u. gut kristallisierten. Dann wurde der Mikroklin, sowie ein Teil des Quarzes durch Albit verdrängt. Als nächstes Stadium tritt eine Muskovitisierung in großen Krystallplatten unter Verdrängung aller älteren Mineralien ein. Als letztes werden die Mineralien Turmalin, Beryll u. Granat abgeschieden. (Econ. Geol. **28**. 41—58. Jan.-Febr. 1933. Moscow, Idaho, Univ.) ENSZLN.

**F. Wienert**, *Die Bildung des Martits und anderer Eisenoxyde in sideritischen Erzen aus Marquettedistrikt, Michigan*. Zur besseren Best. der Erzkomponenten werden die Anschliffe kurze Zeit auf Rotglut erhitzt, wobei der Eisenspat abbröckelt u. dadurch opak wird. So kann er sicherer von den Gangarten unterschieden werden. Bei diesem Rösten überzieht sich der Magnetit oberflächlich mit einer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Haut, während Hämatit u. Martit nicht angegriffen werden. Magnetit ist das älteste Eisenoxyd, wobei ein Teil gleichzeitig mit Siderit u. Quarz abgeschieden wurde. Die Verdrängung des Magnetits durch Martit rund um die Krystallkörner wurde durch absteigende Lsgg. von oben nach unten hervorgerufen. In der nachfolgenden Periode wurde Siderit zu kristallisiertem Magnetit-Martit zers. unter Bldg. von schwarzbraunem Erz. Die letzte Verwitterungsphase zers. Siderit zu Eisenoxydhydraten, wie Goethit unter Bldg. rotbrauner Erze. (Econ. Geol. **28**. 68—74. Jan.-Febr. 1933.) ENSZLN.

**Katharine Fowler-Lunn**, *Hämatiteisenerze von Sierra Leone, Westafrika*. In dem Centralschiefergürtel von Sierra Leone wurden Hämatiterze gefunden, welche einen Vorrat von vielen Millionen Tonnen aufweisen. Der Zus. nach handelt es sich um hochwertige Erze mit 89,73%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,44%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,02%  $\text{MnO}$ , 0,08%  $\text{TiO}_2$ , 2,50%  $\text{SiO}_2$ , 0,04%  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. 0,02% S. Der Abbau dürfte nicht schwierig sein, aber die Lager sind bis jetzt vollkommen unentwickelt. (Econ. Geol. **28**. 59—67. Jan.-Febr. 1933.) ENSZ.

**C. B. E. Douglas**, *Gediegen Haarsilber: Bemerkungen über seine Bildung und mögliche Bedeutung*. Durch synthet. Verss. wurde festgestellt, daß das Haarsilber aus Silberglanz therm. unter Wegfuhr des S entstehen kann u. daß diese Rk. bereits bei mäßigen Temp. (125—135°) erhebliche Geschwindigkeit hat. Mkr. konnte bei diesen Temp. bereits nach 2 Tagen Haarsilber nachgewiesen werden. In der Natur können alle die Rkk. zu Haarsilber führen, welche dem  $\text{Ag}_2\text{S}$  einen Teil oder den ganzen S wegnehmen, ohne das Ag zu lösen. (Bull. Instn. Min. Metallurgy 1933. Nr. 341. 1—5. Febr. Sep.) ENSZLN.

## D. Organische Chemie.

**Hans Meerwein**, *Über Borfluoridverbindungen und die Verwendung des Borfluorids für Synthesen*. (Vorl. Mitt.) (8. Mitt. über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung; 7. vgl. C. 1932. II. 694.) Im Hinblick auf anderweitige Veröffentlichungen über Molekülverb. des  $\text{BF}_3$  wird das schon früher (C. 1927. II. 896. 1930. II. 1963) in Angriff genommene Gebiet abgegrenzt. Es gelang (mit **W. Pannwitz**) die Darst. des *Borfluoridhydrats*,  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Kp., 46°, E. 4,6—5°,  $D_{19,6}^{19,6}$  1,6319,  $n_D^{19,6} = 1,31768$ , durch Einleiten von 1 Mol  $\text{BF}_3$  in 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Verb. ist stark sauer, löst Metalle, Oxyde u. Carbonate, zers. Diazoessigester explosionsartig, addiert sich an Olefine u. gibt Salze mit *Dioxan*,  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , F. 142°, u. *Cineol*,  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2$ , F. 59,5—61°. In der Kälte läßt sich ein nicht unzers. destillierbares *Monohydrat*,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , E. 5,4—6°, darstellen. — Ähnliche Eigg. besitzen die analog darstellbaren *Dialkoholate* (die Zahlen hinter den Kpp. bezeichnen  $D_{20}^{20}$  u.  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ):  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ , Kp., 58—59°, 1,3115, 1,30702 (19°);  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Kp., 51—52°, 1,1638, 1,33444 (19,7°);  $\text{BF}_3 \cdot 2 n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , Kp., 56°, 1,1059, 1,36150 (20°);  $\text{BF}_3 \cdot 2 n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , Kp., 64—65°, 1,0442, 1,37317 (20,2°);  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Kp., 59°, 1,4009, 1,40841 (17°);  $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , F. 40—42°, zers. sich bei der Dest. Die Lsgg. in Nitrobenzol leiten den elektr. Strom. Die  $\text{BF}_3$ -Verb. der *sek. Alkohole* zerfallen bei der Dest. in  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  u. Olefine, die zum Teil polymerisiert werden. Die *Monoalkoholate*,  $\text{BF}_3 \cdot \text{ROH}$ , sind nicht unzers. destillierbar. Salze von der Formel  $\text{BF}_3 \cdot \text{ROMe}^1$  können aus  $\text{BF}_3$  u. Alkalialkoholaten dargestellt werden. — Von *organ. Säuren* gibt es 2 Verbindungsreihen:  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{RCOOH}$  u.  $\text{BF}_3 \cdot \text{RCOOH}$  (die Angaben des D. R. P. 551513; C. 1932. II. 1834 sind größtenteils unrichtig). Die ersteren sind fl., die zweiten fest. Die Beständigkeit nimmt mit zunehmender Stärke der Säure ab:



die Mol.-Verb. der *Monochloressigsäure* gibt schon bei  $80^\circ$   $\text{BF}_3$  ab, *Dichloressigsäure* vereinigt sich erst bei  $-15^\circ$  mit  $\text{BF}_3$ , *Trichloressigsäure* gibt keine Verb. — *Acetanhydrid* vereinigt sich in der Kälte mit  $\text{BF}_3$  zu der kristallin. *Borfluoridverb.* des *Diacetessigsäureanhydrids*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{B}_3\text{F}_9$ , F. 192—193° (nicht, wie BOWLUS u. NIEUWLAND, C. 1931. II. 3096, meinen, zur Verb. des Acetanhydrids). Mit **H. Maier-Hüser** wurde folgende Rk.-Folge gefunden:  $5(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 7\text{BF}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2 \cdot 3\text{BF}_3 + 4\text{CH}_3\cdot\text{COOH}\cdot\text{BF}_3$ . Die Verb. zerfällt beim Erwärmen mit **W. glatt** in  $\text{CO}_2$  u. *Acetylaceton*. Mit **D. Vossen** konnte gezeigt werden, daß beim *Propion-*, *Butter-* u. *Isobuttersäureanhydrid* die Bldg. von *Monooxyfettsäureanhydriden*,  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{COR} \cdot 3\text{BF}_3$  überwiegt, so daß die Spaltung vorwiegend *Monoketone*, neben wenig  $\beta$ -Diketonen liefert. — Die mit  $\text{BF}_3$  eintretenden Rkk. ähneln den  $\text{AlCl}_3$ -Synthesen der Ketone, nur daß, infolge der Anwendung von Säuren, Estern oder Anhydriden, an Stelle von  $\text{HCl}$  die  $\text{BF}_3$ -Verbb. des **W.**, der Alkohole u. der organ. Säuren abgespalten werden. So gibt *Toluol*, *Anisol* u. *Phenol* mit *Acetanhydrid* recht glatt die entsprechend substituierten Acetophenone, *Äthylidendiacetol* liefert mit *Anisol*  $\alpha,\alpha$ -*Dianisyläthan*, während aus *Phenol* u.  $\text{Eg.}$  bzw. Essigester *p-Oxyacetophenon* in sehr guter Ausbeute entsteht. Auch solche, nur schlecht oder gar nicht mit  $\text{AlCl}_3$  zu bewerkstellenden Kondensationen, wie die von *Acetanhydrid* mit *Acetophenon* zu *Benzoylacetol* ( $85\%$ ), mit *Cyclohexanon* zu *2-Acetylcyclohexanon* ( $56\%$ ) u. mit *Benzalacetol* zu *Benzalacetylacetol* verlaufen mit  $\text{BF}_3$  ohne Schwierigkeit. — Schließlich wird auf die Vorteile der Anwendung von  $\text{BF}_3$  zum Studium gewisser Isomerisationen (Benzidinumlagerung, Umlagerung von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol, von Phenylacetat in *p-Oxyacetophenon* u. **BECKMANN**sche Umlagerung der Oxime) hingewiesen, die mit **D. Kästner** bearbeitet werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 411 bis 414. 1/3. 1933. Marburg, Chem. Inst.)

BERSIN.

**P. Petrenko-Kritschenko**, *Über das Gesetz der Periodizität*. VII. Mitt. nach Verss. von **M. Gorocholinskaja** und **A. Trozenko**: *Über die Aktivität der Verbindungen mit gleichartigen und verschiedenartigen Substituenten*. (VI. vgl. C. 1931. II. 560.) Im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen des Vf. bildet die Aktivitätsveränderung in der Reihe  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  bei der Rk. mit Natriumdampf nach **HARTEL** u. **POLANYI** (C. 1931. I. 1876) keine period. Kurve, sondern eine aufsteigende Gerade, was vom Vf. auf die von diesen Autoren gewählten abnormen Bedingungen zurückgeführt wird. Daß auch das Dipolmoment der chlorierten Methane kontinuierlich mit der Cl-Zahl abnimmt, begründet Vf. mit dem Fehlen von Beziehungen zwischen Dipolmoment u. Aktivität homöopolarer Verbb. — Vf. untersucht die Aktivität der Methanhalogenide, die an den Knickpunkten der Aktivitätskurven stehen, im Vergleich mit Derivv. mit verschiedenen Substituenten, aber gleichem Substitutionsgrad. Die früher (C. 1930. II. 3257) gegebenen Aktivitätskurven für starke u. schwache Alkalien fallen beim Übergang von Mono- zu Diderivv. zusammen. Die Knickpunkte der beiden Kurven für  $\text{CHX}_3$  u.  $\text{CX}_4$  sind spiegelbildlich zueinander. Die Verbb. mit ungleichartigen Substituenten sind reaktiver als die mit gleichartigen, im Maximum der Kurve (Rk. von  $\text{CH}_3$  mit starken Alkalien) kehren sich die Verhältnisse um. Wenn eine Rk. an einem Minimum der Kurve liegt, so erhöht sich die Konstante beim Übergang von  $\text{CHCl}_3$  zu  $\text{CHCl}_2\text{J}$  (mit Benzylamin) u. von  $\text{CCl}_4$  in  $\text{CCl}_3\text{J}$  (mit  $\text{NaOH}$ ). Umgekehrt ist es bei Rkk., die an Kurvenmaxima liegen. Bei der Einw. verschiedener Reagenzien auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u. einige Brom- u. Jodderivv. des Methans zeigten die Konstanten ununterbrochenes Fallen. Vf. nimmt an, daß infolge der geringen Zahl der Chloratome im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u. der geringen Haffestigkeit von Brom u. Jod alle Halogenatome zugleich abgespalten werden. — Periodizität zeigte sich auch bei der Reihe: Benzylamin + Chloromethyl (Rk. unterhalb  $90^\circ$ ), Methylenchlorid ( $150^\circ$ ),  $\text{Chf.}$  ( $200^\circ$ ), Tetrachlorkohlenstoff ( $150^\circ$ ). Auch mit Natronlauge sind die Temp.  $< 90^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $< 70^\circ$ ,  $90^\circ$ , auf die erhitzt werden mußte, um geeignete Geschwindigkeiten zu erhalten. Analog zeigt sich der Harnstoff weniger reakt. bei der Hydrolyse als Acetamid u. Formamid; die Hydrolysenkonstante des Harnstoffs steigt ununterbrochen an (alkal. u. sauer). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 194—97. 1/2. 1933.)

BERGMANN.

**Donald D. Coffman**, **Charles M. Blair** und **Henry R. Henze**, *Die Zahl der strukturisomeren Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe*. Die Acetylenhomologen werden in zwei Klassen geteilt:  $\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{H}$  u.  $\text{R}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{R}'$ . Die Zahl der Angehörigen der ersten Klasse mit  $N$  Kohlenstoffatomen ist natürlich gleich der Zahl  $T_{N-2}$  aller Alkylradikale mit  $N-2$  C-Atomen, die von **HENZE** u. **BLAIR** (C. 1931. II. 1997) angegeben worden ist. Die Zahl der Angehörigen der zweiten Klasse mit  $N$  C-Atomen ist gleich



der Zahl aller Möglichkeiten der gleichzeitigen Kombination von R u. R' mit dem Acetylen skelett, wobei die C-Zahl der Reste R u. R' zusammen N sein muß. Dabei können R u. R' (a) ungleiche C-Zahl haben oder (b) gleiche, wobei letzterenfalls R u. R' strukturverschieden u. strukturgleich sein können. Typ b ist unmöglich, wenn N ungerade ist. Die Gesamtzahl dieser zweiten Klasse ist bei ungerader C-Zahl:

$$T_1 T_{(N-3)} + T_2 T_{(N-4)} + \dots + T_{(N-3)/2} T_{(N-1)/2},$$

bei gerader C-Zahl

$$T_1 T_{(N-3)} + T_2 T_{(N-4)} + \dots + T_{(N-4)/2} T_{N/2} + T_{(N-2)/2} [1 + T_{(N-2)/2}] / 2$$

Beide Rekursionsformeln sind endlich, die Zahl der Terme ist  $(N-3)/2$  bzw.  $(N-2)/2$ .

Es wird die Gesamtzahl der Strukturisomeren mit 2–30 C-Atomen angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 55. 252–53. Jan. 1933. Wilmington, Delaware, Austin, Texas.) BERG.

Frank C. Whitmore und H. Milton Woodburn, *Tertiäre aliphatische Alkohole und Chloride mit n-Butylgruppen. Dimethylbutylcarbinol*,  $C_7H_{16}O$ . Aus Aceton u. Butyl-MgBr. Kp.<sub>732</sub> 139,4–140,4°, Kp.<sub>15</sub> 53–53,5°,  $d_4^{20} = 0,8119$ ,  $d_4^{25} = 0,8094$ ,  $n_D^{20} = 1,4175$ . — *Methyläthylbutylcarbinol*,  $C_8H_{18}O$ . Aus Methyläthylketon u. Butyl-MgBr. Kp.<sub>732</sub> 160°, Kp.<sub>15</sub> 65,5°,  $d_4^{20} = 0,8282$ ,  $d_4^{25} = 0,8249$ ,  $n_D^{20} = 1,4279$ . — *Methylpropylbutylcarbinol*,  $C_9H_{20}O$ . Aus Methylpropylketon. Kp.<sub>15</sub> 78,5–79,5°, Kp.<sub>732</sub> 178–179°,  $d_4^{20} = 0,8267$ ,  $d_4^{25} = 0,8237$ ,  $n_D^{20} = 1,4327$ . — *Methyläthylbutylcarbinol*,  $C_{10}H_{22}O$ . Aus Essigester u. Butyl-MgBr. Kp.<sub>15</sub> 91,4–92,4°,  $d_4^{20} = 0,8290$ ,  $d_4^{25} = 0,8253$ ,  $n_D^{20} = 1,4341$ . — *Diäthylbutylcarbinol*,  $C_8H_{18}O$ . Aus Valeriansäureester u. Äthyl-MgBr. Kp.<sub>733</sub> 180–180,5°, Kp.<sub>15</sub> 76,5–77,5°,  $d_4^{20} = 0,8399$ ,  $d_4^{25} = 0,8365$ ,  $n_D^{20} = 1,4362$ . — *Äthylpropylbutylcarbinol*,  $C_{10}H_{22}O$ . Aus Äthylpropylketon u. Butyl-MgBr. Kp.<sub>15</sub> 88,8 bis 89,6°,  $d_4^{20} = 0,8369$ ,  $d_4^{25} = 0,8337$ ,  $n_D^{20} = 1,4378$ . — *Äthyläthylbutylcarbinol*,  $C_{11}H_{24}O$ . Aus Propionsäureester u. Butyl-MgBr. Kp.<sub>15,5</sub> 102,6–103,6°,  $d_4^{20} = 0,8376$ ,  $d_4^{25} = 0,8345$ ,  $n_D^{20} = 1,4440$ . — *Dipropylbutylcarbinol*,  $C_{11}H_{24}O$ . Aus Valeriansäureester u. Propyl-MgBr. Kp.<sub>15</sub> 101,4–102,4°,  $d_4^{20} = 0,8351$ ,  $d_4^{25} = 0,8319$ ,  $n_D^{20} = 1,4390$ . — *Propyläthylbutylcarbinol*,  $C_{12}H_{26}O$ . Aus Buttersäureester u. Butyl-MgBr. Kp.<sub>15</sub> 113,6 bis 114,2°,  $d_4^{20} = 0,8370$ ,  $d_4^{25} = 0,8340$ ,  $n_D^{20} = 1,4419$ . — *Tributylcarbinol*,  $C_{13}H_{28}O$ . Aus Kohlsäureäthylester u. Butyl-MgBr bei 30°. Kp.<sub>15</sub> 125,0°,  $d_4^{20} = 0,8408$ ,  $d_4^{25} = 0,8368$ ,  $n_D^{20} = 1,4434$ . — Aus diesen Alkoholen wurden nach der Methode von HALSE (J. prakt. Chem. [2] 89 [1913]. 451) die Chloride mit HCl-Gas bei 0° hergestellt. Gut destillierbar sind die Chloride nur bei gutem Vakuum; Spuren HCl katalysieren die Zers. Bei der Darst. treten oft tiefe Färbungen auf. Die Chloride sind in reinem Zustand sehr haltbar. *Dimethylbutylchlormethan*,  $C_7H_{15}Cl$ . Kp.<sub>15,5</sub> 35,0–35,5°,  $d_4^{20} = 0,8698$ ,  $d_4^{25} = 0,8661$ ,  $n_D^{20} = 1,4205$ . — *Methyläthylbutylchlormethan*,  $C_8H_{17}Cl$ . Kp.<sub>15</sub> 55°,  $d_4^{20} = 0,8764$ ,  $d_4^{25} = 0,8729$ ,  $n_D^{20} = 1,4315$ . — *Methylpropylbutylchlormethan*,  $C_9H_{19}Cl$ . Kp.<sub>14,5</sub> 70,8–71,4°,  $d_4^{20} = 0,8723$ ,  $d_4^{25} = 0,8690$ ,  $n_D^{20} = 1,4349$ . — *Diäthylbutylchlormethan*,  $C_9H_{19}Cl$ . Kp.<sub>3</sub> 46,0°,  $d_4^{20} = 0,8856$ ,  $d_4^{25} = 0,8822$ ,  $n_D^{20} = 1,4400$ . — *Methyläthylbutylchlormethan*,  $C_{10}H_{21}Cl$ . Kp.<sub>35</sub> 60,5°,  $d_4^{20} = 0,8707$ ,  $d_4^{25} = 0,8676$ ,  $n_D^{20} = 1,4382$ . — *Äthylpropylbutylchlormethan*,  $C_{10}H_{21}Cl$ . Kp.<sub>2</sub> 53–54°,  $d_4^{20} = 0,8804$ ,  $d_4^{25} = 0,8773$ ,  $n_D^{20} = 1,4421$ . — *Dipropylbutylchlormethan*,  $C_{11}H_{23}Cl$ . Kp.<sub>2,5</sub> 66,5–67,5°,  $d_4^{20} = 0,8743$ ,  $d_4^{25} = 0,8715$ ,  $n_D^{20} = 1,4430$ . — *Äthyläthylbutylchlormethan*,  $C_{11}H_{23}Cl$ . Kp.<sub>2,75</sub> 69,5–70,0°,  $d_4^{20} = 0,8784$ ,  $d_4^{25} = 0,8756$ ,  $n_D^{20} = 1,4442$ . — *Propyläthylbutylchlormethan*,  $C_{12}H_{25}Cl$ . Kp.<sub>3</sub> 78,8–79,2°,  $d_4^{20} = 0,8736$ ,  $d_4^{25} = 0,8715$ ,  $n_D^{20} = 1,4461$ . — *Tributylchlormethan*,  $C_{13}H_{27}Cl$ . Kp.<sub>2,5</sub> 91,5–92,5°,  $d_4^{20} = 0,8701$ ,  $d_4^{25} = 0,8673$ ,  $n_D^{20} = 1,4480$ . — Bei der Dest. von Methyläthylbutylcarbinol wurde z. T. Octen erhalten, u. zwar eine Fraktion vom Kp.<sub>734</sub> 105–108°, u. eine zweite vom Kp.<sub>734</sub> 119–121°. Ebenso entstand aus Methyläthylbutylcarbinol ein Decen vom Kp.<sub>739</sub> 162–164°, aus Tributylcarbinolchlorid 5-Butylnonen-(4), Kp.<sub>1,2</sub> 60°, Kp.<sub>735</sub> 212,5–213°,  $d_4^{20} = 0,7724$ ,  $n_D^{20} = 1,4392$  (IWANOW, C. 1925. I. 2072.). (J. Amer. chem. Soc. 55. 361–65. Jan. 1933. Pennsylvania, State Coll.)

BERGMANN.

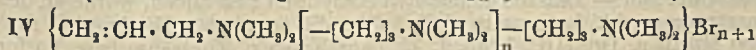
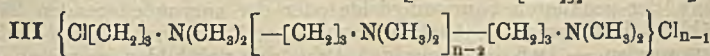
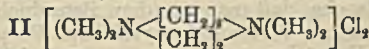
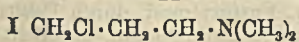
Frank C. Whitmore und W. L. Evers, *Tertiäre aliphatische Alkohole, die ein benachbartes tertiäres Wasserstoffatom enthalten, die entsprechenden Chloride und Wasserabspaltungsprodukte.* (Vgl. C. 1933. I. 1757.) Unters. über Umlagerungsrrk. machten eine Verbesserung der Kenntnisse über tert. Alkohole notwendig. Vff. beschreiben eine Anzahl Alkohole  $R \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (I) ( $R = C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$  u.  $n-C_5H_{11}$ ), in denen zwei benachbarte C-Atome tert. OH u. tert. H enthalten. Die Abspaltung von  $H_2O$  nach der Jodmethode von HIBBERT liefert überwiegend Tetraalkyläthylene u. Olefine, die unter Beteiligung der Gruppe R entstanden sind, im ungefähren Verhältnis 2 : 1; Anzeichen für eine Beteiligung des  $CH_3$  konnten nicht gefunden werden. Die den Alkoholen I entsprechenden Chloride sind ungefähr ebenso beständig wie die



früher untersuchten Verb. mit  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , statt  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; das tert. H-Atom hat also nur wenig Einfluß auf die Beständigkeit. — Darst. der Carbinole I durch Einw. von R·MgX auf *Methylisopropylketon* (aus Trimethyläthylendibromid durch Hydrolyse u. Umlagerung; Kp.<sub>733</sub> 91,5—92,3°,  $n_D^{20} = 1,3880$ ). Chloride durch Einw. von HCl-Gas bei 0°,  $n$  ist  $n_D^{20}$ , Dist D.<sup>20</sup>. *Methyläthylisopropylcarbinol*, Kp.<sub>7</sub> 38—39°, Kp.<sub>14</sub> 44—45°, Kp.<sub>740</sub> 136—137°,  $n = 1,4287$ , D. 0,833 (auch aus Isopropyl-MgBr u.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ). Gibt beim Kochen mit etwas J 2,3-Dimethylpenten-(2 u. 3), die bei der Ozonspaltung Acetaldehyd, Aceton u.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$  liefern. *Chlorid*, Kp. 133—138°. *Methylpropylisopropylcarbinol*, Kp.<sub>6</sub> 42—43°,  $n = 1,4300$ . *Chlorid* 2,3-Dimethylhexen-(2 u. 3) (mit Ozon Propionaldehyd, Aceton, Methylisopropylketon u. Methylpropylketon). *Chlorid*, Kp.<sub>12</sub> 41—42°,  $n = 1,4350$ , D. 0,8869. *Methylisopropylbutylcarbinol*, Kp.<sub>5</sub> 56 bis 57°, Kp.<sub>2</sub> 42°,  $n = 1,4365$ , D. 0,8395. *Chlorid*, Kp.<sub>5</sub> 54°,  $n = 1,4391$ , D.<sup>23</sup> 0,8809. *Methylisopropyl-n-amylcarbinol*, Kp.<sub>5</sub> 69—70°,  $n = 1,4380$ , D. 0,8401. *Chlorid*, Kp.<sub>3</sub> 53 bis 55°,  $n = 1,4420$ , D. 0,8818. — *n-Amylbromid*, Kp.<sub>740</sub> 126,5—128°. *n-Butylbromid*, Kp.<sub>740</sub> 99—100°. — *Methyläthylketon*, aus sek.-Butylalkohol durch Dehydrierung mit Messingkatalysator, Kp.<sub>739</sub> 79—79,5°. — *2,3-Dimethylhepten-(2)*, aus Methylisopropylbutylcarbinol, Kp.<sub>743</sub> 136,2—136,8°,  $n = 1,4233$ , D. 0,742. Daneben *2,3-Dimethylhepten-(3)*, Kp.<sub>740,5</sub> 138,4—138,8°,  $n = 1,4250$ , D. 0,747. Das Gemisch der Olefine gibt mit Ozon Aceton, Methylisopropylketon u. *Methylbutylketon* (*Semicarbazon*, F. 117,5 bis 118°). — *2,3-Dimethylocten-(2)* (Kp.<sub>733</sub> 158,4—158,8°,  $n = 1,4280$ ) u. *2,3-Dimethylocten-(3)* (Kp.<sub>739</sub> 161,2—161,4°,  $n = 1,4290$ ); Ozonspaltung des Gemisches gibt Aceton, Methylisopropylketon, *Valeraldehyd* (*Oxim*, F. 50,7—51,5°) u. *Methyl-n-amylketon* (*Semicarbazon*, F. 121—122,5°). — *Methylisopropylketonsemicarbazon*, F. 113—114,5°. *Methylpropylketonsemicarbazon*, F. 105—106°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 812—16. Febr. 1933. Pennsylvania State College.) OSTERTAG.

**A. J. Kretow und N. N. Melnikow**, *Über die oxydierenden Eigenschaften der halogenierten Nitromethane*. (Vgl. C. 1929. II. 2439.) Vf. untersucht die Einw. von *Chlor* (I) u. *Brompikrin* (II) auf *Alkalisulfide*, *-hydrosulfide* u. *-jodide*. II wurde auch mit *Thiophenol* u. *Thiokresol* umgesetzt, wobei im wesentlichen dieselben Prodd. wie bei I entstanden (l. c.). KJ reagiert unter  $\text{N}_2$  nach: 1.  $\text{CBr}_3\text{NO}_2 + 4 \text{KJ} \rightarrow \text{CJ}_4 + \text{KNO}_2 + 3 \text{KBr}$ ; 2.  $2 \text{CBr}_2\text{NO}_2 + 6 \text{KJ} \rightarrow 3 \text{J}_2 + 2 \text{CO} + \text{N}_2 + 6 \text{KBr}$ ; 3.  $2 \text{CBr}_2\text{NO}_2 + 6 \text{KJ} \rightarrow 3 \text{J}_2 + 6 \text{KBr} + 2 \text{CO} + 2 \text{NO}$ , während *SSYTSCHEW* (C. 1931. I. 2188) nur die Umsetzung nach 1. gefunden hatte. — K- u. Na-Sulfid reagieren nach: 4.  $2 \text{CX}_3\text{NO}_2 + 3 \text{Me}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{S} + \text{N}_2 + 2 \text{CO} + 6 \text{MeX}$ ; 5.  $\text{CX}_3\text{NO}_2 + 2 \text{Me}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2 + 3 \text{MeX} + \text{MeNO}_2$ ; 6.  $2 \text{CX}_2\text{NO}_2 + 3 \text{Me}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{CO} + 2 \text{NO} + 6 \text{MeX}$ ; 7.  $2 \text{CX}_2\text{NO}_2 + 3 \text{Me}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{COS} + 6 \text{MeX} + 2 \text{NO} + \text{S}$ . Mit Hydrosulfid gibt I, wohl über  $(\text{HS})_2\text{CNO}_2$ , außer den Prodd. der Rkk. 4—7 auch noch  $\text{NH}_3$  u. Spuren  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Die Rk. von RAY u. Mitarbeitern (C. 1920. I. 682. 1922. III. 1226) wird von den Vf. als seltener Ausnahmefall betrachtet. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 202—07. 1932.) BERS.

**C. F. Gibbs, E. R. Littmann und C. S. Marvel**, *Quaternäre Ammoniumsalze aus halogenierten Alkyldimethylaminen*. II. Die Polymerisation von  $\gamma$ -Halogenpropyldimethylaminen. (I. vgl. LITTMANN u. MARVEL, C. 1930. I. 1308.) Amine vom Typ  $\text{Br}[\text{CH}_2]_n \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  reagieren intramolekular unter Bldg. von cycl. quaternären Salzen, wenn  $n = 4, 5$  u. 6 (l. c.). KNORR u. ROTH (Ber. dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 1425) haben dem bei der Polymerisation von  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamin (I) in wss. Lsg. entstehenden Prod. die Konst. II zugeschrieben. Vf. haben nun gefunden, daß diese Verb. deutlich bas. ist u. einen Teil des Cl in nichtionogener Form enthält, was mit Formel II nicht vereinbar ist. Vf. schlagen im Hinblick auf neuere Arbeiten von CAROTHERS (vgl. C. 1931. II. 1670) eine Formel III vor, die sowohl die neueren Beobachtungen über die Eigg. der Verb., als auch die Bldg. der von KNORR u. ROTH beob-

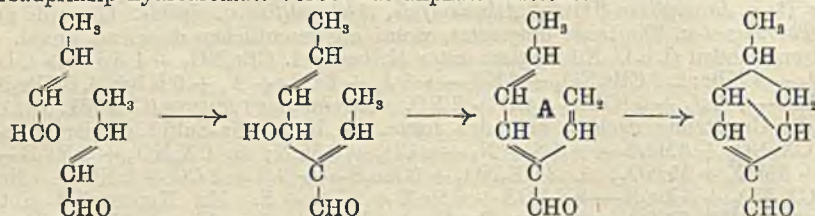


achteten Zers.-Prodd. (Allyldimethylamin, Tetramethyltrimethylen-triamin u. Diisopropenyläther) erklärt. Aus dem Verhältnis von nichtionogenem zu ionogenem Cl ergibt sich  $n = 12$ —13, Mol.-Gew. ca. 1500. Beim Vers., das Mol.-Gew. durch Titration



der Amingruppen zu ermitteln, wurde ca. 4000 gefunden. —  $\gamma$ -Brompropyldimethylamin neigt ebenfalls zur Kettenpolymerisation; das Polymere enthält weniger Br als das Ausgangsmaterial, u. entfärbt  $\text{KMnO}_4$  u. Br; man muß also annehmen, daß außer der Polymerisation HBr-Abspaltung erfolgt; das Polymere ist wahrscheinlich ein Gemisch aus dem Br-Analogen von III u. dem ungesätt. Polymeren IV. —  $\gamma$ -Phenoxypropyldimethylamin, aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3\text{Cl}$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , Kp.<sub>20</sub> 130—132°.  $2\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , F. 147° (aus verd. A.).  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamin, Kp. 124—126°, Pikrat, F. 105°.  $\gamma$ -Brompropyldimethylamin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NBr}$ . Man dest.  $\gamma$ -Phenoxypropyldimethylamin wiederholt mit HBr, bis die Dampftemp. 123—125° beträgt. Kp.<sub>15</sub> 51°, Kp.<sub>6</sub> 34 bis 35°,  $D_4^{20}$  1,2312,  $n_D^{20} = 1,4602$ .  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NBr} + \text{HBr}$ . Krystalle aus absol. A.  $2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NBr} + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , zers. sich langsam bei 125—130°. — Polymeres  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamin  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl})_x$ , durch 36-std. Erhitzen des Amins auf dem Dampfbad. Amorph (aus Methanol mit Äthylacetat gefällt). F. 242—243° (Zers.). Chloraurat, F. 247—250°, Chloroplatinat, F. 275—280° (beides MAQUENNE-Block). Die wss. Lsg. ist gegen Methylorange alkal. — Polymeres  $\gamma$ -Brompropyldimethylamin. Das Amin wurde für sich u. in Lsg. bei Temp. zwischen  $-10^\circ$  u.  $+100^\circ$  polymerisiert; die Prodd. sind amorph, sehr hygroskop. u. schm. bei ca. 225—240° (teilweise Zers.). Die wss. Lsgg. sind alkal., entfärben Br u.  $\text{KMnO}_4$ . Das durch Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  erhaltene Nitrat enthält Br u. nimmt bei Behandlung mit Bromwasser noch etwas Br auf. (J. Amer. chem. Soc. 55. 753—57. Febr. 1933. Urbana [Ill.], Univ.) OSTERTAG.

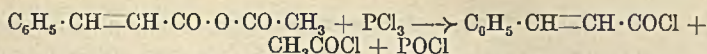
**Konrad Bernhauer und Karl Irrgang**, Beiträge zur Synthese und Kenntnis von *Polenverbindungen*. III. Mitt. Weitere Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds. (II. vgl. C. 1932. II. 2624.) Zwischen dem früher beschriebenen Dihydro-o-tolylaldehyd u. dem ungeklärten Aldehyd vom Kp.<sub>12</sub> 97—99° kommt in der Zwischenfraktion der Kondensationsprodd. des Crotonaldehyds noch ein Aldehyd vor, dessen Behandlung mit Silberoxyd p-Toluylsäure gab. Vff. geben folgendes Schema an, das ein neues Aufbauprinzip hydroaromat. Verbb. aus aliphat. darstellt:



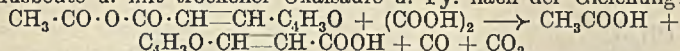
Vom 2-Vinylhexadienal-(1) sind eine Reihe geometr. Formen möglich, von denen aber nur **A** zum Ringschluß befähigt ist. Vielleicht bewirken die als Kondensationsmittel für Crotonaldehyd dienenden Basen eine Umwandlung in die „günstige“ Form, was bei dem Paar Maleinester  $\rightarrow$  Fumarester bekannt ist (CLEMO u. GRAHAM, C. 1930. I. 3025) u. vielleicht auch bei natürlichen Polyenen möglich ist. (Biochem. Z. 254. 434—37. 24/10. 1932. Prag, Deutsche Univ., Biochem. Abt. d. Chem. Lab.) BERG.

**Charles D. Hurd und Charles L. Thomas**, Die Reaktion von Keten mit aromatischen Aldehyden und ihre Bedeutung für die Perkinse Reaktion. Nicht nur Diphenylketen kann mit Carbonylverbb. reagieren, sondern auch Keten setzt sich mit Benzaldehyd, Furfurol u. m-Nitrobenzaldehyd um, wenn man etwas wasserfreies K-Acetat zusetzt; es bilden sich dunkle, viscose Fll.  $\beta$ -Lactone nach dem STAUDINGERSchen Schema (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 1355) bilden sich nur nebenher; vor allem entstehen die gemischten Anhydride von Essigsäure mit Zimtsäure, Furfuracrylsäure u. m-Nitrozimtsäure; es tritt also PERKINSE Rk. ein. Daß  $\beta$ -Lacton entsteht, ergibt sich aus der Tatsache, daß man aus dem Benzaldehyd- bzw. Furfurolprod. durch Erhitzen für sich oder mit W.-Dampf Styrol bzw. Furylathylen herausdest. kann, die nicht durch therm. Zers. der genannten Säureanhydride oder der zugrundeliegenden Säuren bei den gewählten Bedingungen entstehen können. m-Nitrostyrol konnte nicht sicher identifiziert werden. — Daß die gemischten Anhydride sich bilden, wurde an den Rkk. der Umsetzungsprodd. festgestellt. Vff. haben die erwähnten Mischverbb. nach dem Verf. von HURD u. DULL (C. 1933. I. 757) aus Keten u. Zimtsäure bzw. Furfuracrylsäure in Ä. dargestellt; sie disproportionieren sich beim Dest. in symm. Anhydride, reagieren mit  $\text{PCl}_3$  nach dem BESSONschen Schema (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 125 [1897]. 771):

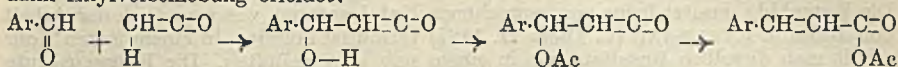




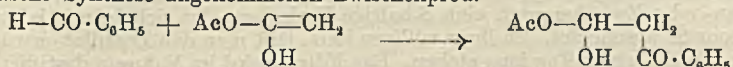
in 85% Ausbeute u. mit trockener Oxalsäure u. Py. nach der Gleichung:



allerdings nicht immer glatt (das Zimtsäureanhydrid gab 90% des berechneten Gasvol., das m-Nitrozimtsäureanhydrid reagierte überhaupt nicht). Die Umsetzungsprodd. von Keten u. den Aldehyden zeigten diese Rkk. Nach der  $\text{PCl}_3$ -Methode sind 50% des gemischten Zimtsäure-Essigsäureanhydrids vorhanden, nach der Oxalsäuremethode 30 u. 59% des Furfuracrylsäurederiv. — Die gemischten Säureanhydride entstehen wahrscheinlich über ein Oxyketen, das mit Keten nochmals unter Veresterung reagiert u. dann Allylverschiebung erleidet:



Das erste Kondensationsprod. kann auch das Vorprod. des  $\beta$ -Lactons sein. Letzteres kann nicht etwa die Vorstufe der gemischten Anhydride sein, da die  $\beta$ -Lactone sonst — was sie nicht können — in ungesätt. Säuren sich umlagern u. in dieser Form neuerdings mit Keten reagieren müßten. An sich wäre als Primärprod. auch Benzoylacetalddehyd möglich, aber aus ihm könnten sich weder die Anhydride noch die Arylathylene bilden. Benzoylacetalddehyd würde nun dem von KALNIN (C. 1929. II. 562) für die PERKINSsche Synthese angenommenen Zwischenprod.



entsprechen; sein Nichtauftreten spricht gegen diese Formulierung. Weiter läßt letztere nicht verstehen, warum Phthalsäureanhydrid oder Benzoylcyanid, die kein H-Atom wie der Benzaldehyd enthalten, sich glatt mit Acetanhydrid u. K-Acetat umsetzen (GABRIEL u. MICHAEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 10 [1877]. 391; 11 [1878]. 1007; MÜLLER, C. 1932. I. 815) u. warum Benzoylameisensäureester sich unter dem Einfluß von Basen mit Cyanessigester kondensiert (KÖHLER u. CORSON, C. 1923. III. 1461). Vff. nehmen im Anschluß an MICHAEL (Ber. dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 918) vielmehr an, daß die katalyt. wirkenden Basen nur die CH-Bindung in  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$  lockern u. so die Umsetzung mit aromat. Aldehyden zu  $\text{Ar} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{COX}$  ermöglichen. Die Bldg. des Oxyketens (vgl. oben) erscheint dann als ganz analoger Vorgang, ebenso die Polymerisation von Keten (vgl. nachst. Ref.), die nicht zu Cyclobutandion, sondern viel wahrscheinlicher zu Acetylketen führt u. dann in einer Addition eines Ketenmol. an ein anderes nach dem Schema:



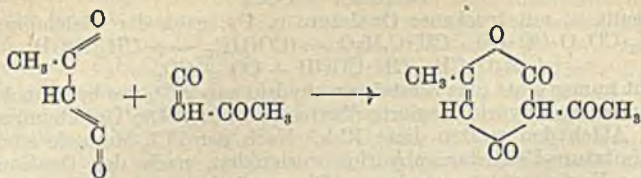
besteht.

**Versuche.** Gemischtes Anhydrid der Furfuracryl- und Essigsäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ . Aus Keten u. Furfuracrylsäure in Ä. Scharf riechendes, veränderliches Öl. — Gemischtes Anhydrid der Zimt- u. Essigsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Darst. u. Eigg. analog. — m-Nitrozimtsäureanhydrid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus dem Rk.-Prod. von m-Nitrobenzaldehyd u. Keten durch Erhitzen oder aus m-Nitrozimtsäure u. sd. Acetanhydrid; F. 206°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 275—83. Jan. 1933. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.) BERG.

**Charles D. Hurd, Amos D. Sweet und Charles L. Thomas, Flüssiges Keten und Ketenpolymere.** An fl. Keten wurden folgende Beobachtungen gemacht: Die Polymerisation, die auch bei  $-80^\circ$  noch eintritt, kann durch Zusatz geringer Hydrochinonmengen (1 mg auf 1 ccm) verzögert werden. Fl. Keten reagiert nicht mit Na oder K—Na-Legierung, mit Na-Amid in Toluol oder mit Isopren. Hingegen wirken GRIGNARDSche Reagenzien heftig ein, sogar noch bei  $-78^\circ$ ; jedoch wurde nichts Definiertes isoliert. Tertiäre Alkohole gaben mit fl. Keten glatt die entsprechenden Acetylderiv.: tert. Butylalkoholesigsäureester, Kp.  $96^\circ$ ,  $n_D^{18,5} = 1,386$ ; tert. Amylalkoholesigsäureester, Kp.  $74,5^\circ$ ,  $123^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,392$ . Bei der Ketendarst. aus Aceton bilden sich nebenher das Dimere u. Dehydracetsäure, für deren Isolierung eine geeignete Vorr. angegeben wird: aus 100 l Aceton wurden 200 g rohes Dimeres (Identifikation als Acetessigsäureanilid, F.  $84^\circ$ ) u. 100 g höher sd. Prodd. erhalten, die zu 2 Fünfteln aus Dehydracetsäure bestanden. Deren Bldg. aus dem Dimeren (CHICK u. WILSMORE, J. chem. Soc. London



97 [1910]. 1987) erklärt sich am besten, wenn man das Dimere als Acetylketen formuliert:



Diese Annahme erklärt auch die Bldg. von  $\gamma$ -Bromacetessigsäurebromid aus dem Dimeren u. Brom, die in bekannter Weise über  $\alpha$ -Bromacetessigsäurebromid verläuft. — Die Ketensbldg. besitzt keine ausgesprochenen Katalysatoren, wie man nach der Arbeit von BERL u. KULLMANN (C. 1932. II. 1427) vermuten könnte. In einem leeren Rohr erhält man dieselben Resultate wie in einem mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  gefüllten. Die Ketenausbeute hängt nur ab von der Temp. (optimal  $680^\circ$ ) u. dem Verhältnis von verdampftem zu zers. Aceton (optimal 22:1). Unter den optimalen Bedingungen erhält man 77% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 55. 335—37. Jan. 1933. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.)

BERGMANN.

**M. Henze und R. Müller**, Zur Darstellung des Ketols ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ ) und Methylglyoxals. Nach RILEY, MORLEY u. FRIEND (C. 1932. II. 1156) entstehen beim Kochen von 2 l Aceton mit 450 g  $\text{SeO}_2$  90—100 g  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ . Wahrscheinlich entsteht dabei als Neben- oder Zwischenprod. eine S-haltige Verb., aus der sich beim Abdestillieren des Acetons Se abscheidet. Zu ihrer völligen Zers. läßt man den Destillationsrückstand mit Ä. u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einen Tag lang stehen. Das Filtrat wird im Vakuum destilliert, Kp.<sub>13</sub>  $52^\circ$ . Zur Darst. des Oxyacetonylacetons,  $\text{CH}_3\text{COCHOHCH}_2\text{COCH}_3$ , fügt man 90 g  $\text{CH}_3\text{COCHO}$  zu der Lsg. der entsprechenden Menge von  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$ , neutralisiert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur schwach lackmussauren Rk., läßt 50 Std. bei Zimmertemp. stehen, säuert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, erwärmt auf  $50^\circ$  bis zur völligen Abspaltung des  $\text{CO}_2$ , alkalisiert mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , entfernt überschüssiges Ba mit  $\text{CO}_2$  u. konz. im Vakuum auf 500 ccm. Der Lsg. wird der größte Teil des Ketols mit Ä. entzogen. In der extrahierten Lsg. findet sich neben weiteren Ketolmengen ein hygroskop. Ba-Salz, zu dessen Abtrennung zum Sirup konzentriert, mit etwas Ä. aufgenommen u. mit Ä. gefällt wird. Das Ketol verbleibt in der äth.-alkoh. Lsg. Kp.<sub>11</sub>  $107,5^\circ$ . Ausbeute 65 g. Bei mehrmonatigem Stehen erfolgt Umwandlung in eine krystalline Form vom F.  $95^\circ$ . (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 214. 281—84. 6/2. 1933. Innsbruck, Med.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**H. C. Ramsperger und G. Waddington**, Die Kinetik der thermischen Zersetzung von Chlorameisensäuretrichlormethylester. Therm. zerfällt  $\text{ClCOOCCl}_3$  bei  $300^\circ$  in 2 Moll. Phosgen, bei Zimmertemp. unter der Einw. von  $\text{AlCl}_3$  nach  $\text{ClCOOCCl}_3 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ . Vff. studieren die therm. Zers. zwischen  $260$  u.  $310^\circ$  u. zwischen  $4$  u.  $17$  mm Druck. Nach beiden Gleichungen muß der Druck genau doppelt so groß am Ende wie am Anfang sein, was tatsächlich der Fall ist. Es wurde festgestellt, daß ausschließlich Phosgen gebildet wird (kein  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ). Das Phosgen kann nicht sekundär aus  $\text{CO}$  u. Chlor gebildet sein, da sonst das Phosgengleichgewicht beobachtbar sein müßte. Die Rk. ist erster Ordnung u. — bis auf einen kleinen Wandeffekt — homogen. Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Gleichung  $k = 1,4 \cdot 10^{13} e^{-41500/RT}$ ; die Aktivierungswärme ist  $41500$  cal pro Mol. Es wird nach der bekannten Methode von KASSEL berechnet, daß das Mol. einen Durchmesser von  $8 \cdot 10^{-8}$  cm hat u. 14 klass. Oscillatoren enthält. (J. Amer. chem. Soc. 55. 214—20. Jan. 1933. California Inst. of Technol., Gates Chem. Lab.)

BERGMANN.

**Donald T. Jackson und C. G. King**, Synthetische Glyceride. IV. Ester von aromatischen und aliphatischen Säuren. (III. vgl. C. 1932. I. 2013.) Glycerinester sind noch in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren nach Verff. dargestellt worden, bei denen man nicht Verbb. von der erwarteten Struktur erhält (z. B. HEIDUSCHKA u. SCHUSTER, C. 1929. I. 224; WHITBY, C. 1926. II. 1843). Vff. stellten das  $\beta$ -p-Nitrobenzoat u. das  $\alpha, \beta$ -Dibenzoat nach der Methode von HELFERICH u. SIEBER (C. 1928. I. 2717) dar. Die Verbb. wurden durch Überführung in das  $\beta$ -Nitrobenzoat- $\alpha, \alpha'$ -dibenzoat (F.  $87^\circ$ ) u. in das  $\alpha$ -Nitrobenzoat- $\alpha', \beta$ -dibenzoat (F.  $113^\circ$ ) charakterisiert, die sich mit den nach FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 1621) aus Acetonglycerin dargestellten Derivv. identifizieren ließen. Anscheinend erfolgt bei den Glycerinestern



aromat. Säuren keine Acylwanderung. Führt man dagegen dieselben Rkk. zur Darst. von  $\beta$ -Monopalmitin,  $\beta$ -Monostearin,  $\alpha,\beta$ -Dipalmitin u.  $\alpha,\beta$ -Distearin aus, so erhält man nur  $\alpha$ -Monoglyceride bzw.  $\alpha,\alpha'$ -Diglyceride. — Das  $\beta$ -*p*-Nitrobenzoat schm. im Gegensatz zu den aliph.  $\beta$ -Monoglyceriden höher als die  $\alpha$ -Verb. —  $\beta$ -*Monopalmitin- $\alpha,\alpha'$ -ditrityläther*, aus Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -ditrityläther (F. 176°), Palmitylchlorid u. Chinolin. Krystalle aus Aceton-A., F. 71,5°. Gibt mit HBr in Chlf.  $\alpha$ -*Monopalmitin*. — *Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -ditrityläther- $\beta$ -*p*-nitrobenzoat*, F. 187,5°.  $\beta$ -*Monolaurin- $\alpha,\alpha'$ -ditrityläther*, F. 47°. —  $\alpha,\beta$ -*Dipalmitin- $\alpha'$ -monotrityläther*, aus Glycerin- $\alpha$ -monotrityläther (F. 108—110°), Palmitylchlorid u. Chinolin in Bzl. Krystalle aus A., F. 40,5—41,5°. Analog  $\alpha,\beta$ -*Distearin- $\alpha'$ -monotrityläther*, F. 46—48°, u.  $\alpha,\beta$ -*Dibenzoyl- $\alpha'$ -monotrityläther*, F. 92—94°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 678—80. Febr. 1933. Pittsburgh [Penns.], Univ.) OSTERTAG.

P. A. Levene und A. L. Raymond, Über die 1,2-Monoaceton-3,5-benzal- und die 1,2-Monoaceton-5,6-benzalglucose. Die von LEVENE u. MEYER (C. 1922. III. 959. 1924. I. 896) hergestellte 1,2-Monoaceton-5,6-benzalglucose ist nicht, wie BRIGL u. GRÜNER (C. 1932. II. 2632) annahmen, ident. mit ihrer Monoaceton-3,5-benzalglucose. Der Misch-F. liegt um 15° tiefer, die Benzoyl- u. Toluolsulfonylverb. sind verschiedene Körper. Die BRIGLsche Verb. ist wahrscheinlich die instabile Form, die sich bei energischeren Rk.-Bedingungen in die stabile 5,6-Benzalverb. umlagert.

Versuche. *Benzalmonoacetonglucose* wurde nach 4 verschiedenen Methode dargestellt. A. Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in der Hitze  $\frac{1}{2}$  Stde. Es entsteht die 3,5-Benzalverb. B. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in der Hitze 5 Stdn. Es entsteht 5,6-Benzalverb. C. (Zinkchlorid bei Raumtemp. nach BRIGL u. GRÜNER) u. D. (Zinkchlorid in der Hitze, 3 Stdn. auf dem Dampfbad) lieferten wieder die 3,5-Benzalverb. Bei D. war die Ausbeute sehr gering. — 6-*p*-Toluolsulfonyl-3,5-benzal-1,2-monoacetonglucose,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$ . Krystalle aus A., F. 121 bis 121,5°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13,5^\circ$  (Chlf.,  $c = 2$ ). — 3-Benzoyl-5,6-benzal-1,2-monoaceton-glucose,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_7$ . F. 111,5—112° aus A.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -43,6^\circ$  (Chlf.,  $c = 2$ ). — 3-Toluolsulfonyl-5,6-benzal-1,2-monoacetonglucose. Sirup, der nicht kristallisiert beim Animpfen mit 6-Toluolsulfo-3,5-benzalmonoacetonglucose.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16,5^\circ$  (Chlf.,  $c = 2$ ). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 384—86. 1/3. 1933. New York, Rockefeller-Inst. f. medicin. Forschg.) ERLBACH.

Paul Schorigin und N. N. Makarowa-Semljanskaja, Über Isosaccharinose. Durch Red. mit Natriumamalgam wird aus Isosaccharin (vgl. KILIANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18 [1885]. 631. 2514) eine reduzierende Aldose, *Isosaccharinose* (nebenst.) erhalten. Sie gibt ein *p*-Nitrophenylhydrazon, aber kein Osazon, u. nimmt bei der Acetylierung 3-Acetylgruppen auf. Das Triacetat ist in der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form erhältlich.

Versuche. *Isosaccharinose*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Isosaccharin wird in saurer Lsg. bei 0° mit Na-Amalgam red. Sirup, der nach WILLSTÄTTER-SCHUEDEL 70,4% reduzierende Hexose enthält.  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -20,66^\circ$  (W.). Ll. in W., l. in verd. A., unl. in Ä. *p*-Nitrophenylhydr-azon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ . F. 168—169° aus A. —  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Triacetat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Durch Acetylierung mit Na-Acetat-Acetanhydrid.  $\alpha$ -Form farblose Prismen, F. 98°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46,88^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\beta$ -Form, lange Nadeln, F. 85—86°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49,95^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Nach ZEREWITINOFF analysiert, enthalten beide Substanzen noch eine OH-Gruppe, doch wird bei der Acetylbest. nach OST erheblich zuviel Essigsäure gefunden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 387—89. 1/3. 1933. Moskau, Promakademie.) ERLBACH.

Percy Brigl und Richard Schinle, Kohlenhydrate. XV. Mitt. Über Benzoyl- und Benzalderivate der Fructose. (XIV. vgl. C. 1933. I. 408.) Die Benzoylierung von Fructose mit Benzoylchlorid u. Pyridin führt zu zwei Tetrabenzoaten, von denen das eine, leicht erhaltliche, 1,3,4,5- $\beta$ -Tetrabenzoylfructose (I) ist. Es gibt nämlich nach Methylierung u. Abspaltung der Benzoylgruppen  $\beta$ -Methylfructopyranosid. Das zweite Tetrabenzoat ist noch ungeklärt, ist aber wahrscheinlich nicht die I entsprechende  $\alpha$ -Form. Bei Anwendung von mehr Benzoylchlorid erhält man ein Pentabenzoat, das aber nicht durch weitere Veresterung von I entsteht. Es ist vielmehr ein Deriv. der Ketoform, mit Mercaptan-HCl reagiert es unter Bldg. des Pentabenzoylfructosemercaptals. Die Neigung der Fructose, in der offenen Form zu reagieren, scheint größer zu sein, als bei der Glucose, denn auch die  $\alpha$ -Pentaacetylfructose von HUDSON (vgl. PACSU, C. 1932. II. 3080) u. die Tetraacetylfructose von HELFERICH u. BREDERECK (C. 1928. II. 1549) sind Derivv. der Ketoform. — Mit Benzaldehyd u. Chlorzink entsteht aus Fructose eine Dibenzalfructose, die eine acylierbare Hydroxylgruppe enthält.

Versuche. 1,3,4,5- $\beta$ -Tetrabenzoylfructose,  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$  (I). Fructose wird mit



Benzoylchlorid (4 Moll.) u. Pyridin in Ggw. von Chlf. bei  $-10^{\circ}$  (1 Std.) u.  $20^{\circ}$  (30 Stdn.) behandelt. Derbe Prismen aus A. vom F.  $174-175^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -164,9^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 4,154$ ). Ll. in Aceton, Chlf., Ä., Essigester, h. A., h. Bzl., h.  $CCl_4$ . Red. FEHLINGSche Lsg. Acetylverb.,  $C_{39}H_{50}O_{11}$ . Durch Erhitzen des Tetraabenzoats mit Na-Acetat + Acetanhydrid auf dem W.-Bad. Harte Prismen aus A., F.  $112-113^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -160,7^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 3,28$ ). —  $\beta$ -Methylfructosid-1,3,4,5-tetraabenzoat,  $C_{35}H_{30}O_{10}$ . I wird mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  bei gewöhnlicher Temp. behandelt. Sandige M. aus A., F.  $113^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -171,3^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 4,89$ ). Ll. in Aceton, Chlf., Bzl., A., l. in h. A. Red. FEHLINGSche Lsg. nicht. Verseifung mit methylalkoh. Ammoniak führt zu  $\beta$ -Methylfructosid. — Tetraabenzoat II. Fructose wird ohne Chlf. mit Benzoylchlorid u. Pyridin bei  $-10^{\circ}$  geschüttelt, der Sirup in HBr-Eg. gel., das gebundene Brom durch  $Ag_2CO_3$  entfernt. Aus  $CH_3OH$  kristallisieren feine Nadelchen vom F.  $123-124^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -6,10^{\circ}$  (nach  $1/2$  Stde.)  $\rightarrow -13,7^{\circ}$  (nach 20 Stdn.) (Chlf.,  $c = 2,377$ ). Red. FEHLINGSche Lsg. — 1,3,4,5,6-Pentabenzoylketofructose,  $C_{41}H_{32}O_{11}$ . Analog I mit 7 Moll. Benzoylchlorid. Das Tetraabenzoat wird durch Kristallisieren aus  $CCl_4$  entfernt. Harte Prismen, aus Ä., dann A. vom F.  $124-125^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +40,9^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 3,182$ ). Ll. in Aceton, Chlf., Essigester,  $CCl_4$ , l. in h. Ä., h. Bzl., h. A. FEHLINGSche Lsg. wird erst nach längerem Kochen red. — Pentabenzoylfructosemercaptol,  $C_{45}H_{42}O_{10}S_2$ . Aus Pentabenzoylfructose mit Mercaptan u. HCl. Stark glänzende Plättchen aus A., F.  $128-129^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +51,5^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 2,601$ ). Ll. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl., h. A. — Dibenzylfructose,  $C_{20}H_{20}O_6$ . Fructose wird mit Benzaldehyd u. Chlorzink geschüttelt, dann stehen gelassen (4 Tage). Mit W. u. PAe. anrühren, aus  $CCl_4$  umkristallisieren. Seideglänzende Nadelchen vom F.  $160^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -22,9^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 2,815$ ). Acetylverb. Nadelchen vom F.  $145-146^{\circ}$  aus A.,  $[\alpha]_D^{20} = -37,5^{\circ}$  (Chlf.). Benzoylverb.,  $C_{37}H_{24}O_7$ . Glänzende Plättchen aus A., F.  $147^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -18,05^{\circ}$  (Chlf.,  $c = 4,155$ ). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 325—30. 1/3. 1933. Hohenheim, Landw. Hochsch.)

ERLBACH.

Jacques Parrod und Yvonne Garreau, *Produkte der Oxydation von Lävulose durch ammoniakalisches Kupfercarbonat und Luftsauerstoff in verdünnter Lösung, bei  $pH = 7,7$  und gewöhnlicher Temperatur.* (Vgl. C. 1932. II. 3863; C. 1933. I. 1931.) Auch unter diesen milden Bedingungen, die biolog. Vorgängen angeglichen sind, konnte aus Fructose Oxymethylimidazol in geringer Menge neben Oxalsäure erhalten werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 195. 1110—11. 1932.)

ERLBACH.

Eugene Pacsu, *Darstellung von Octaacetyl- und Halogenacetylderivaten der Turanose.* Inhaltlich ident. mit C. 1932. II. 3550. (Math. Nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 48. 485 bis 493. 1932.)

DZIENGEL.

Kurt Brass und Eduard Kurz, *Versuche zur Herstellung von Estern der Zucker mit Monochloressigsäure.* Die Herst. von Monochloressigsäureestern der Zucker, die auf direktem Wege wegen gleichzeitiger Kondensationsrkk. nicht möglich ist, gelingt durch Umesterung der peracetylierten Deriv. In der Pentaacetylglucose lassen sich 1—2 Acetylgruppen austauschen, man erhält die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form der 1-Monochloracetyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose u. eine Verb., die einen zweiten Chloressigsäurerest wahrscheinlich in Stellung 6 trägt. Die Verb. werden sehr leicht schon beim Kochen mit A. oder W. verseift, die  $\beta$ -Form des Monochloressigsäureesters läßt sich teilweise in die  $\alpha$ -Form umlagern. — Cellobioseoctaacetat tauscht nur ein Acetyl gegen Chloressigsäure aus u. zwar das am C-Atom 1 befindliche.

Versuche.  $\alpha$ -Aceto-(monochloraceto)-glucopyranose,  $C_{16}H_{21}O_{11}Cl$ .  $\beta$ -Pentaacetylglucose wird mit der vierfachen Menge Monochloressigsäure u. der  $1/2$ -fachen Menge des Säureanhydrids 20 Min. auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Mit Chlf. aufnehmen, waschen, einengen, mit PAe. fällen. Farblose, harte, glänzende Nadeln, F.  $129-130^{\circ}$  aus  $C_2H_2Cl_4 + PAe.$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +100,74^{\circ}$  (Tetrachloräthan,  $c = 6,83$ ). Bei der Behandlung mit HBr-Eg. wird Acetobromglucose erhalten. —  $\beta$ -Aceto-(monochloraceto)-glucopyranose. Analog dem vorigen bei  $120^{\circ}$ . Kurze Nadeln aus Chlf.-PAe. vom F.  $134-134,5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -1,39^{\circ}$  (Tetrachloräthan,  $c = 10,61$ ). Ster. Umlagerung durch Erhitzen mit Monochloressigsäure u. ihrem Anhydrid. Man erhält feine Nadelchen aus Chlf. + PAe., F.  $107-111^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +55,16^{\circ}$  (Tetrachloräthan,  $c = 3,004$ ). —  $\alpha$ -Acetodi-(monochloraceto)-glucopyranose,  $C_{16}H_{20}O_{11}Cl_2$ . Pentaacetylglucose wird in ein Gemisch von Chloressigsäureanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$  eingetragen u. bei  $65^{\circ}$  gehalten. Stark glänzende, flache Nadeln, die zu Sternchen vereinigt sind, aus Chlf. + PAe., F.  $93,5-94^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +95,46^{\circ}$  (Tetrachloräthan,  $c = 3,36$ ). —  $\alpha$ -Aceto-(monochloraceto)-cellobiose,  $C_{28}H_{37}O_{19}Cl$ . Aus Octaacetylcellobiose mit Monochloressigsäure u. -anhydrid bei  $120^{\circ}$ . Zarte, farblose Nadelchen aus Chlf. + PAe., F.  $218-219^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +46,55^{\circ}$  (Tetrachloräthan,



$c = 5,777$ ). Behandlung mit HBr-Eg. liefert *Acetobromcellulose*. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 442—46. 1/3. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. organ.-chem. Technol.) ERLBACH.

**L. Zechmeister**, *Beiträge zur Kenntnis der partiellen Hydrolyse von Polysacchariden*. Vortrag deckt sich mit C. 1931. I. 3108 u. C. 1932. I. 1907. (Math. Nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 48. 443—58. 1932.) DZIENGEL.

**Shigero Komatsu und Gonichi Nomura**, *Über die Hydrolyse von Polysacchariden*. I. *Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Säureinversion der Saccharose*. Die Inversion von Rohrzucker wird in n.  $H_2SO_4$  ohne u. mit Zusatz von Salzen bei verschiedenen Temp. (25, 30, 35°) untersucht. *Ferrisulfat* beschleunigt die Inversion ( $K'/K$  bei 35° 1,083), *Ferrosulfat* hemmt sie ( $K'/K = 0,677$  bei 35°), *Kalium-* u. *Kupfersalze* sind ohne Einfluß. Die Temperaturkoeff.  $K_{25}/K_{35}$  sind für n.  $H_2SO_4$  4,4, n.  $H_2SO_4 + FeSO_4$  3,9, n.  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$  4,2. — Die Änderungen sind nicht durch Verschiebung der  $[H^+]$  zu erklären. — Im Original 19 Tabellen. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 14. 267—72. Kyoto, Univ., Lab. f. org. u. biolog. Chemie.) ERLBACH.

**D. Talmud und P. Pochil**, *Adsorptions- und Komplexverbindungen von Saccharose mit oberflächenaktiven Substanzen, ihre Zerstörung und Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Mikroflotation*. Oberflächenakt. Stoffe (untersucht sind *Amylalkohol*, *Saponin*, *Anilimblau*, *Gelatine*, *Lecithin*) bilden mit Saccharose in wss. Lsgg. *Komplexverb.*, wenn sie molekulardispers gel. sind, *Adsorptionsverb.*, wenn sie kolloiddispers gel. sind. Hierdurch wird die Krystallisationsfähigkeit u. die Dialysengeschwindigkeit der Saccharose herabgesetzt, wie quantitative Bestst. zeigen. Durch Säuren u. Alkalien werden die Adsorptions- u. Komplexverb. zerstört. Darauf gründet sich die Methode der *Mikroflotation*, die die Bldg. eines Schaumes in Ggw. von z. B.  $Ca(OH)_2$  aus den verunreinigenden oberflächenakt. Stoffen beim Durchblasen von Luft bezweckt. An verschiedenen Mclassen u. Zuckersäften wird die Brauchbarkeit des Verf. gezeigt, Zuckerausbeute u. -reinheit werden erheblich verbessert. Die Mikroflotation erscheint geeignet, nicht nur in der Zuckerindustrie, sondern auch auf anderen Gebieten, die Entfernung oberflächenakt. Verunreinigungen leicht zu erreichen, event. unter Zusatz gewisser schaubildender Stoffe, wie Seifen usw., insbesondere da bisher kein einfaches Verf. zur Entfernung reversibler Kolloide zur Verfügung stand. — Die Versuchsergebnisse sind in 10 Tabellen u. 8 Figuren zusammengefaßt. (Kolloid-Z. 61. 101—11. 1932. Leningrad, Lab. f. Oberflächenerscheinungen.) ERLBACH.

**W. N. Haworth und E. L. Hirst**, *Die Molekularstruktur von Polysacchariden*. Zusammenfassung früherer Arbeiten über die Molekularstruktur von *Cellulose*, *Stärke*, *Glykogen* u. *Inulin* (vgl. C. 1933. I. 1607). (Trans. Faraday Soc. 29. 14—17. Jan. 1933. Edgbaston, Univ. Birmingham.) ERLBACH.

**Endre Berner**, *Über Inulin*. III. Mitt. *Zur Frage der Depolymerisation des Inulins*. (II. vgl. C. 1931. I. 3227. II. 549.) Vf. widerlegt die Kritik von PRINGSHEIM u. WEISZ (C. 1933. I. 411) an seinen Verss. u. gibt Einzelheiten seiner Methodik — Aschebest., Alkoholbest., kryoskop. Messungen an wss. A.-Lsgg. — an. — Neue Zahlen über die Adsorption von A. an Inulin, die bei der amorphen Form besonders stark ist, werden mitgeteilt.

Versuche. *Inulin* enthielt nach 10-maligem Ausfrieren aus W. 0,005% Asche, hatte  $[\alpha]_D^{20} = -40,2^\circ$  (W.,  $c = 1,5$ ), Mol.-Gew. 4900 in W. — *Amorphes Inulin*, durch Ausfällen einer h. 40%/ig. wss. Lsg. mit der 80-fachen Menge A. erhalten, hielt nach 1½ std. Trocknen (111°, 0,01 mm) noch 18,8% A. fest, von dem in weiteren 2 Stdn. nur 1% abgegeben wurde. Nach 4-tägigem Stehen im Exsiccator waren 10,1% A. nachzuweisen. — *Schwerlösliches Inulin* adsorbierte 1,19% A., der beim Aufbewahren an feuchter Luft nach 11 Tagen nicht mehr nachzuweisen war. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 397—400. 1/3. 1933. Trondheim, Norw., Techn. Hochsch.) ERLBACH.

—, *Stand unserer Kenntnisse über Cellulose*. Über die geschichtliche Entw. der Cellulosechemie u. über die Argumente, die zur Aufstellung der Hauptvalenzketten-theorie führten. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 37. 41—47. Febr. 1933.) DZIENGEL.

**Frederiek Charles Wood**, *Methylenäther der Cellulose*. Vf. stellt seine Ergebnisse über *Methylenäther der Cellulose* (vgl. C. 1932. I. 516) denen von SCHENK (vgl. C. 1932. II. 3863) gegenüber. Die Unterschiede beruhen auf den Darst.-Bedingungen, insbesondere auf dem W.-Geh. des Rk.-Mediums. SCHENK veräthert Cellulose in saurem Medium, Vf. in alkal. Da Methylencellulose gegen Säure empfindlich ist, kommt SCHENK maximal auf 7,5%  $OCH_2$ , Vf. auf 17,2%  $OCH_2$ . Während die Methylencellulose von



SCHENK weder in W. noch Cu-Amminlsg. Quellungsvermögen zeigt, quillt eine alkal. dargestellte Methylcellulose mit 7,7%  $\text{OCH}_3$ , beträchtlich in W. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Transact. 33—34. 3/2. 1933. Univ. of Manchester.) DZIENGEL.

Eugen Lorand, *Über höhere Fettsäureester der Cellulose und Stärke*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1932. II. 1433.) Vf. führt Palmityl- u. Stearylgruppen in bekannte u. techn. wichtige Celluloseester, wie Cellulosenitrat u. Celluloseacetat, mit Hilfe der entsprechenden Chloride oder Anhydride ein u. untersucht die günstigsten Rk.-Bedingungen u. die Löslichkeit, Zugfestigkeit etc. der entstandenen Prodd. Gemischte Celluloseester werden auch direkt in einer einzigen Operation dargestellt. Stärke wird von höheren Säurechloriden in Ggw. von tertiären Aminen oder von gemischten Anhydriden, die eine höhere u. eine niedrigere Fettsäuregruppe enthalten, verestert. (Cellulosechem. 13. 185—91. 1932.)

WILL-RUBENSOHN.

Ed. Berner, *Experimentelle Untersuchungen über die Depolymerisation der Polysaccharide*. Beim Erhitzen von Lichenin in Glycerin nach den Angaben von PRINGSHEIM u. Mitarbeitern (C. 1931. I. 1599) erhält Vf. neben unverändertem Lichenin ein Prod., das sich als Depolymerisationsprod. des Lichenins verhält, das aber nicht der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  entspricht, sondern noch Glycerin enthält. Dieses Glycerin kann nicht adsorptiv gebunden sein, sondern muß in chem. Bindung vorliegen, da es nach dem Acetylieren des Reaktionsprod., Reinigen durch mehrfaches Umfällen u. vorsichtiger Wiederabspaltung der Acetylreste in unveränderter Menge vorhanden ist. Die Glycerinmenge steht weiter in einem bestimmten Verhältnis zum mittleren Molekulargewicht der Abbauprod. Wenn dieses etwa 2500 beträgt, ist der Glyceringeh. etwa 3,5%. Die elementare Zus. stimmt mit der für ein Prod. ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 +$  gefundene Glycerinmenge) berechneten überein. Das Glycerin ist also nicht unter W.-Abspaltung gebunden worden. Vf. nimmt an, daß beim Abbau zunächst glucosid. Bindungen zwischen Hexoseresten gelöst werden, dann geht ein H von einem alkoh. Hydroxyl des Glycerins an eine freie Sauerstoffvalenz, während der Rest des Glycerinmoleküls an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden wird. Es entstehen also Glycerin-glucoside der Abbauprod. Vf. erscheint diese Auffassung zur Erklärung der starken abbauenden Wrkg. des Glycerins u. anderer hydroxylhaltiger Stoffe auf Polysaccharide sehr geeignet. (Tidskr. Kemi Bergvaes. 13. 6—10. Jan. 1933.)

WILLSTÄEDT.

Tenney L. Davis und Robert C. Elderfield, *Alkylnitroguanidine. Spaltung und Darstellung durch Nitrierung*. (Vgl. C. 1932. I. 3415.) *N-Methyl-N'-nitroguanidin*,  $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$  (I) zers. sich beim Kochen mit W. langsam unter Bldg. gasförmiger Prodd.; im Kühler setzt sich Methylamincarbonat ab, nach 100 std. Kochen gibt die Lsg. beim Eindampfen keinen Rückstand mehr. Die Lsg. enthält keine Cyansäure, das bei der Polymerisation von event. gebildetem Methylcyanamid zu erwartende Trimethylisomelanin tritt nicht auf. Vff. schließen daraus, daß I nicht in Methylamin u. Nitrocyanamid (a), sondern in Methylcyanamid u. Nitramid (b) zerfällt. Im Falle (a) müßte Nitrocyanamid in  $\text{N}_2\text{O}$  u. Cyansäure übergehen, die mit  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  unter Bldg. von Methylharnstoff reagiert. Im Falle (b) ist zu erwarten, daß  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$  in  $\text{N}_2\text{O}$  u. W. zerfällt, während das in neutraler Lsg. gegen Polymerisation sehr beständige Methylcyanamid sich nicht polymerisiert, sondern langsam zu  $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CO}_2$  hydrolysiert wird. Bei anderen Verss. konnte die Bldg. von Alkylcyanamiden nachgewiesen werden. — Erwärmt man die Verbb. I mit W. u. einem großen Überschuß an  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , so wird  $\text{N}_2\text{O}$  entwickelt u. man erhält hauptsächlich unsubstituiertes Guanidincarbonat. In diesem Falle verläuft die Spaltung nach (a), indem das entstandene Cyanamid sich mit  $\text{NH}_3$  zu Guanidin vereinigt. Bei  $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$  erhält man auch geringe Mengen Butylguanidin, demnach erfolgt in geringem Umfang auch Spaltung nach (b). Kocht man die Verbb. I in W. mit dem entsprechenden Alkylamin, so erhält man meist ca. 70% Monoalkylharnstoff u. nur geringe Mengen des erwarteten Dialkylguanidins. Nach Verss. mit *N,N*-Dimethyl-*N'*-nitroguanidin, das nicht nach (a) zerfallen kann, muß man annehmen, daß die Verbb. I nach (b) gespalten werden, worauf die Alkylcyanamide durch die Einw. der anwesenden Basen zu Monoalkylharnstoffen hydrolysiert werden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß man durch Herabsetzung der Alkalinität (z. B. durch Zusatz von Essigsäure) die Ausbeute an Dialkylguanidinen erhöhen u. die Bldg. von Alkylharnstoffen zurückdrängen kann. Die besten Resultate erhält man, wenn die  $\text{pH}$  zu Beginn des im Rohr bei 175° ausgeführten Verss. ca. 6,13 beträgt. Bei dieser  $\text{pH}$  entsteht am wenigsten Alkylharnstoff. Bei größerer Acidität wird die Addition des Amins an das Alkylcyanamid gehemmt, das infolgedessen in größerem Umfang hydrolysiert werden kann;



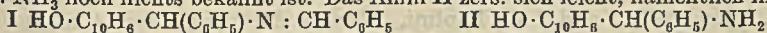
bei geringerer Acidität verläuft die Hydrolyse ebenfalls in verstärktem Maße. — Läßt man die Verb. I unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  in unter ca. 5 m Hg-Druck sd., wss. Lsg. mit Aminem reagieren, so erhält man ca. 40%  $\text{N,N}$ -Dialkylguanidin u. ca. 40% Trialkylisomelamin.  $\text{CO}_2$  setzt die Alkalinität genügend herab, um die Hydrolyse von Alkylcyanamid zu verhindern; die Polymerisation wird durch die niedrigere Temp. begünstigt. — Aus den Verss. geht hervor, daß die Hydrolyse der Verb. I in Wirklichkeit als Hydrolyse der Spaltungsprodd. aufzufassen ist. Die Rk. eignet sich nicht zur Darst. von substituierten Guanidinen. — Die Nitrate von *Methyl-, Butyl-, n-Heptyl- u. N,N-Dimethylguanidin* gehen bei Behandlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Verb. I über. *Benzylguanidinnitrat* verkohlt bei Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Piperidylguanidinnitrat*, *N,N'-Dimethyl- u. N,N',N''-Trimethylguanidinnitrat* geben ebenfalls keine Nitroguanidine. Dagegen erhält man Verb. I auch aus *Methyl-, Butyl- u. N,N-Dimethylguanidinsulfat* u.  $\text{KNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Demnach können nur Alkylguanidine mit unsubstituiertem  $\text{NH}_2$  direkt nitriert werden. Die Nitrierung ist wohl kaum als Abspaltung von W. aus dem Nitrat aufzufassen. Dafür spricht auch, daß *Guanidinnitrat* durch Behandlung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$  nur sehr langsam in Nitroguanidin übergeführt wird. Die Basizität des Guanidins u. seiner Derivv. ist eine Eig. des gesamten Moleküls, nicht eines bestimmten N-Atoms. — *Methylharnstoff*, aus Methylnitroguanidin u.  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  in W. auf dem Wasserbad. F. 101°. Nitrat, F. 127—128°. *Äthylharnstoff*, aus Äthylnitroguanidin u. Äthylamin, F. 92°. — *Dibutylguanidin*, aus Butylnitroguanidin u. Butylamin in W. *Pikrat*, F. 122,5°. — *Diamylharnstoff* (F. 92,8°) u. *Diamylguanidin* (*Pikrat*, F. 108°), aus n-Amylamin u. n-Amylnitroguanidin in verd. Essigsäure bei 175°. Analog *Di-n-heptylharnstoff* (F. 91° aus verd. A.; auch aus Nitroharnstoff u. Heptylamin) u. *Di-n-heptylguanidin* (*Pikrat*, F. 278° [Zers.]). *Dibenzylharnstoff*, aus Benzylamin u. Benzylnitroguanidin. — Bei den unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  vorgenommenen Rkk. zwischen  $\text{R}\cdot\text{NH}_2$  u. I wurden neben Dialkylguanidinen erhalten: *Trimethylisomelamin*, zeigt doppelten F., 123—124° u. 179°. *Tributylisomelamin*, ölig. *Tribenzylisomelamin*, Krystalle aus Butylalkohol, F. 146—147°, wird wieder fest u. schm. nochmals bei 157—158° (Zers.). — Durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die Nitrate oder durch Nitrierung der Sulfate der Alkylguanidine wurden erhalten *N-Methyl-N'-nitroguanidin*, *N-Äthyl-N'-nitroguanidin* (F. 160—161°), *N-Butyl-N'-nitroguanidin* (F. 84,5°), *N-n-Heptyl-N'-nitroguanidin* (auch aus Nitroguanidin u. Heptylamin in W.; F. 115° aus A.) u. *N,N-Dimethyl-N'-nitroguanidin*. — *n-Heptylguanidin*, neben Heptylnitroguanidin aus Heptylamin u. Nitroguanidin. Nitrat, Nadeln aus W., F. 86°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 731—40. Febr. 1933. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.)

OSTERTAG.

**E. Yamamoto**, Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen in Wasser. 9. Mitt. (8. vgl. C. 1933. I. 220.) Vf. mißt in bekannter Weise die Zers.-Geschwindigkeit von diazotiertem *o-Anisidin* (bei 0, 50, 60, 70°;  $K_0 = 0,00000288$ ; der Wert scheint etwas von unkontrollierbaren Verunreinigungen abhängig zu sein), diazotiertem *o-Nitranilin* (bei 0, 60, 70, 80, 90°;  $K_0 = 0,000000000794$ ) u. diazotiertem *1-Methoxy-4-nitroanilin* (bei 40, 50 u. 60°,  $K_0 = 0,00000234$ ). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 564 B—67 B. Dez. 1932.)

BERGMANN.

**Francis Earl Ray** und **William A. Moomaw**, Die Betti-Kondensation. Einfluß von Substituenten auf Beständigkeit und optische Drehung der entstehenden Amine. BETTI (Gazz. chim. ital. 30 II [1900]. 310) kondensierte Benzaldehyd,  $\text{NH}_3$  u.  $\beta$ -Naphthol zu einer SCHIFFSchen Base I, die bei der Hydrolyse das in opt. Antipoden spaltbare Amin II liefert. Die Rk. ist auch schon unter Anwendung von primären u. sekundären Aminen statt  $\text{NH}_3$  untersucht worden; ferner wurde das Amin II mit substituierten Aldehyden kondensiert, während über das Verh. substituiert. Aldehyde gegen  $\beta$ -Naphthol u.  $\text{NH}_3$  noch nichts bekannt ist. Das Amin II zers. sich leicht, namentlich in alkali.



Lsg., unter Bldg. von Benzaldehyd,  $\beta$ -Naphthol u. I. Vff. hofften, durch Anwendung substituierter Aldehyde beständigere Amine zu bekommen; die untersuchten Cl-Derivv. zers. sich aber noch leichter als I; außerdem sind sie schwerer opt. spaltbar als das unsubstituierte Amin. Während dieses sich durch Weinsäure leicht spalten läßt, bilden die Chlorderivv. unl. racem. Salze. Die o- u. m-Verb. wurden mit l-Äpfelsäure gespalten, während die Spaltung der p-Verb. bisher nicht gelang. Dies ist wahrscheinlich auf die leichte Zers. der Substanz zurückzuführen. — Die Nitrobenzaldehyde reagieren mit  $\beta$ -Naphthol +  $\text{NH}_3$  fast ausschließlich unter Bldg. der Nitrohydrobenzamide; der m-Aldehyd gibt daneben geringe Mengen einer Verb. vom F. 198°. Anscheinend geht



die Rk.-Fähigkeit gegenüber  $\beta$ -Naphthol mit zunehmender Negativität der Substituenten zurück. — *m*-Chlorbenzol-*m*-chlorphenyl- $\beta$ -naphtholaminomethan,  $C_{24}H_{17}ONCl_2$  (wie I), aus  $\beta$ -Naphthol, *m*-Chlorbenzaldehyd u.  $NH_3$  in A. Krystalle, F. 109°. Gibt beim Kochen mit verd. HCl (Wasserdampfdest.) *m*-Chlorphenyl- $\beta$ -naphtholaminomethan,  $C_{17}H_{14}ONCl$ , F. 124—125°;  $C_{17}H_{14}ONCl + HCl$ , zers. sich bei 220—230°. Spaltung mit l-Äpfelsäure in A. liefert das *d*-Amin, F. ca. 123°,  $[\alpha]_D^{25} = +79,5^\circ$ ; das *l*-Amin (F. 122°) wurde nicht opt. rein erhalten ( $[\alpha]_D^{25} = -55,5^\circ$ ). — *o*-Chlorbenzal-*o*-chlorphenyl- $\beta$ -naphtholaminomethan,  $C_{22}H_{15}ONCl_2$ , F. 173° (aus Bzl.). *o*-Chlorphenyl- $\beta$ -naphtholaminomethan,  $C_{17}H_{14}ONCl$ , F. 133—134°.  $C_{17}H_{14}ONCl + HCl$ , Zers. bei 185—190°. *d*-Amin,  $[\alpha]_D^{25} = +89,8^\circ$ . *l*-Amin,  $[\alpha]_D^{25} = -83,7^\circ$ . — *p*-Chlorbenzal-*p*-chlorphenyl- $\beta$ -naphtholaminomethan,  $C_{24}H_{17}ONCl_2$ , F. 150°. *p*-Chlorphenyl- $\beta$ -naphtholaminomethan,  $C_{17}H_{14}ONCl$ , Krystalle, F. 120°.  $C_{17}H_{14}ONCl + HCl$ , Zers. bei 190—195°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 749—52. Febr. 1933. Cincinnati [Ohio], Univ.) OSTERTAG.

**I. de Paolini und G. Ribet**, Über das Verhalten von Benzoylperoxyd gegen Aminoverbindungen. (Vgl. C. 1931. I. 490.) Die benzoyleierende Wrkg. des Benzoylperoxyds ist nicht auf Amine  $Ar \cdot CH_2 \cdot NH_2$  beschränkt, sondern erfolgt allgemein bei primären aliph. Aminen  $RNH_2$  nach dem Schema:  $(C_6H_5CO)_2O_2 + RNH_2 \rightarrow C_6H_5CO \cdot O \cdot OH + RNHCOC_6H_5$ . Die tert. aliph. Amine werden durch Benzoylperoxyd in 95%/ig. A. in die entsprechenden sek. Amine übergeführt unter gleichzeitiger Bldg. von Benzoesäure u. dem Aldehyd *R*-CHO. Gegen die sek. aliph. Amine verhält sich Benzoylperoxyd ganz anders, wie die Unters. von GAMBARJAN (C. 1925. II. 2274) ergeben haben. Die Rk. verläuft nach dem Schema:  $(C_6H_5CO)_2O_2 + (R_1)(R_2) \cdot NH \rightarrow C_6H_5COOH + (R_1)(R_2) \cdot N \cdot O \cdot COC_6H_5$ . Vf. empfiehlt wegen dieses verschiedenen Verh. den Gebrauch von Benzoylperoxyd zur Unterscheidung der beiden Klassen von Aminen. — Benzoylperoxyd kann als Oxydationsmittel für organ. Amine dienen, indem es in wasserfreien Lösungsm. als Acceptor für den Wasserstoff wirkt. Die Farbenrk. des Peroxyds mit aromat. Aminen ist besonders empfindlich bei den gemischten Aminen vom Typus des Dimethylanilins. — Bei der Einw. von Benzoylperoxyd auf Isoindocyclamin entsteht das schon bekannte *N*-Benzoylderiv. des Isoindocyclamins, F. 83—84°. Aus Benzoylperoxyd u. Äthylendiamin wird das ebenfalls bekannte Dibenzoylderiv. des Äthylendiamins erhalten, F. 249°. Das Benzoylderiv. des Semicarbazids,  $H_2N \cdot CONHNH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , F. 225°, wird gewonnen, wenn Benzoylperoxyd auf Semicarbazid einwirkt. Tribenzylamin liefert bei mehrstd. Erhitzen auf dem W.-Bad mit Benzoylperoxyd neben Benzaldehyd Dibenzylamin, das als saures Benzoat,  $(C_6H_5CH_2)_2NH \cdot 2 C_6H_5CO_2H$ , F. 111°, erhalten wird. — Tripropylamin wird durch Einw. von Benzoylperoxyd in Dipropylamin übergeführt; nebenbei entsteht Propionaldehyd. (Gazz. chim. ital. 62. 1041—48. Nov. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**I. de Paolini**, Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Hydroxamsäuren und Brom. (Vgl. C. 1931. II. 2596.) Durch Einw. von Brom auf Hydroxamsäuren:  $R \cdot CO \cdot NHOH \rightleftharpoons R \cdot C(OH) \cdot OH$  bilden sich zunächst nach der allgemeinen Rk.:  $R \cdot CO \cdot NHOH + Br_2 \rightarrow R \cdot CONBr(OH) + HBr$  *N*-Bromoxyamide, die dann durch Einw. von W. zu labilen Formen von Carbonsäuren führen können, die befähigt sind, Additionsverb. zu bilden; sie lagern sich spontan in die gewöhnlichen Formen um. Durch Einw. von Alkoholen entstehen die Ester u. durch Einw. der Hydroxamsäure selbst Diacylhydroxylamine,  $R \cdot CO \cdot NH \cdot OCOR$ . — In eine alkoh. Lsg. von Benzhydroxamsäure wird unter Eiskühlung Brom eingetropf. Beim Verdünnen mit W. fällt ein Gemisch von Benzoesäureäthylester u. dem Benzoylderiv. der Benzhydroxamsäure,  $C_{14}H_{11}O_3N$ , F. 165°, aus. Analog entsteht aus Phenylacetylhydroxamsäure mit Brom ein Gemisch von Phenyl-essigsäureäthylester u. dem Phenylacetylderiv. der Phenylacetylhydroxamsäure,  $C_{16}H_{15}O_3N$ , F. 159° unter schwacher Zers. (Gazz. chim. ital. 62. 1053—58. Nov. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**F. S. de Paolini und I. de Paolini**, Über die Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Hydroxylamin und seine Acylderivate. Mittels der GRIGNARDSchen Rk. zeigen Vff., daß Hydroxylamin zwei durch Metalle ersetzbare H-Atome hat u. Salze

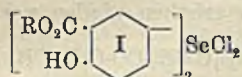
der Formel  $HgMg \cdot \overset{H}{\underset{|}{N}} \cdot O \cdot MgHg$  bilden kann. Diese Substitution erfolgt auch bei den *N*-Acylderiv. des Hydroxylamins, den Hydroxamsäuren  $R \cdot CO \cdot NHOH$  u. Sulfhydroxamsäuren  $RSO_2 \cdot NHOH$ . Erstere reagieren wohl in der tautomereren Hydroximsäureform, letztere als Hydroxamsäuren. Die Arylsulfhydroxamsäuren werden durch das GRIGNARDSche Reagens in die entsprechenden Sulfonsäureamide übergeführt durch eine Rk., die in der Elimination eines O-Atoms der Gruppe  $>SO_2$  u. der Wande-



rung eines O-Atoms vom Stickstoff zum Schwefel besteht. — Wenn in eine Lsg. von *Hydroxylamin* in wasserfreiem Ä. eine äth. Lsg. von *Äthylmagnesiumbromid* getropft

wird, so bildet sich ein amorphes Pulver, das *Mg-Deriv. des Hydroxylamins*  $\text{BrMg-N-O-MgBr}$ . Zum Konst.-Beweis wird die Verb. durch Benzoylchlorid in *Dibenzhydroxamsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , F. 165°, übergeführt. In eine äth. Lsg. von *Äthylmagnesiumbromid* wird langsam unter Rühren u. unter Eiskühlung eine Lsg. von *Benzolsulphhydroxamsäure* in wasserfreiem Ä. getropft. Nach Zufügen des Reagens wird einige Stdn. auf dem W.-Bad erwärmt u. dann die gelatinöse M. mit Eis u. verd. HCl behandelt. Das *Benzolsulfonsäureamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$ , schm. bei 150°. Wenn die gelatinöse M. mit Benzoylchlorid behandelt wird, so entsteht das *N-Benzoylderiv. des Benzolsulfonsäureamids*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ , F. 145—146°. Bei der Einw. von *Äthylmagnesiumbromid* auf *p-Toluolsulphhydroxamsäure* entsteht *p-Toluolsulfonsäureamid*, F. 135—136°. (Gazz. chim. ital. 62. 1059—65. Nov. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

R. E. Nelson, R. A. Schroeder und W. R. Bunting, *Organische Verbindungen des Selens*. III. Die Einwirkung von Selenoxychlorid auf Ester der Salicylsäure. (II. vgl. C. 1932. I. 216.)  $\text{SeOCl}_2$  liefert mit Salicylsäureestern Verb. I, die durch Red.



mit Zn in die entsprechenden Selenide, durch Behandlung mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. in die zugehörigen Dihydroxyde übergeführt wurden. Die Selenide geben mit Br u. J in Chlf. die I entsprechenden Dibromide u. Dijodide. Die Selenide,

Dichloride u. Dibromide sind gelb, die Dijodide orangerot, die Dihydroxyde farblos. — *5,5'-Selenodisalicylsäuredimethylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Se}$ , F. 158°. *Dichlorid*  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Se}$  (I), F. 176°. *Dibromid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Se}$ , F. 143°. *Dijodid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{J}_2\text{Se}$ , F. 150°. *Dihydroxyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Se}$ , F. 137°. *5,5'-Selenodisalicylsäurediäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Se}$ , F. 88°. *Dichlorid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Se}$ , F. 165°. *Dibromid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Se}$ , F. 147°. *Dijodid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{J}_2\text{Se}$ , F. 140°. *Dihydroxyd*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Se}$ , F. 107°. *5,5'-Selenodisalicylsäuredipropylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Se}$ , gelbe, unbeständige, zähe Fl. *Dichlorid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Se}$ , F. 130°. *Dibromid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Se}$ , F. 110°. *Dijodid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{J}_2\text{Se}$ , F. 78°. *Dihydroxyd*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Se}$ , F. 63°. *5,5'-Selenodisalicylsäurediisopropylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Se}$ , F. 81°. *Dichlorid*, F. 173°. *Dibromid*, F. 159°. *Dijodid*, F. 96°. *Dihydroxyd*, F. 83°. *5,5'-Selenodisalicylsäuredibutylester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Se}$ , gelbe, unbeständige Fl. *Dichlorid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Se}$ , F. 133°. *Dibromid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Se}$ , F. 95°. *Dijodid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{J}_2\text{Se}$ , F. 65°. *Dihydroxyd*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Se}$ , F. 57°. *5,5'-Selenodisalicylsäurediamylester*, gelbe, unbeständige Fl. *Dichlorid*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Se}$ , F. 138°. *Dibromid*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Se}$ , F. 121°. *Dijodid*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{J}_2\text{Se}$ , dunkelbraun, zahlf. *Dihydroxyd*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Se}$ , F. 97°. *5,5'-Selenodisalicylsäurediphenylester*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Se}$ , F. 138°. *Dichlorid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Se}$ , F. 185°. *Dibromid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Se}$ , F. 160°. *Dijodid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{J}_2\text{Se}$ , F. 120°. *Dihydroxyd*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Se}$ , F. 122°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 801—03. Febr. 1933. Lafayette [Indiana], Purdue Univ.) OSTERTAG.

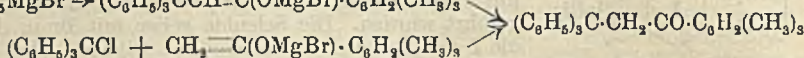
C. Mannich und Fu Tsong Chang, *Über eine Synthese von organischen Basen mit dreifacher Bindung*. Phenylacetylen, sowie seine Deriv. lassen sich mit Formaldehyd u. sek. Aminen (*Dimethyl-* u. *Diäthylamin*, *Piperidin*) durch 5—8-std. Erhitzen in Dioxan auf 100° kondensieren:  $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HNR}'_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}'_2 + \text{H}_2\text{O}$  (R = H, *p-CH}\_3\text{O}, *o-NO}\_2, *p-NO}\_2, *o-NH}\_2*). Die fl., meist destillierbaren Propinbasen geben häufig kristallin. Salze. *1-Phenyl-3-dimethylaminopropin-(I)* gibt ein *Dibromid* (kein Tetrabromid), lagert unter der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  W. zu *o-Dimethylaminopropiophenon* an, u. läßt sich in 2 Stufen katalyt. hydrieren.***

Versuche. *1-Phenyl-3-diäthylaminopropin-(I)*, Kp.<sub>18</sub> 137°. *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NCl}$ , F. 136—137°. Die Hydrierung in Ggw. von Pd liefert *1-Phenyl-3-diäthylaminopropin*; *Hydrochlorid*, F. 119—120°. — *1-Phenyl-3-dimethylaminopropin-(I)*, Kp.<sub>18</sub> 128°. *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NCl}$ , F. 156°. *Jodmethylat*, Zers.-Punkt 240°. Das ölige *Dibromid* gibt ein kristallin. *Sulfat*, F. 126°. Die vollständige Hydrierung liefert *1-Phenyl-3-dimethylaminopropin*. Durch Hydrierung mit 1 Mol  $\text{H}_2$  wird *1-Phenyl-3-dimethylaminopropen-(I)* erhalten; *Hydrochlorid*, F. 147°; das *Hydrobromid*, F. 148°, addiert Brom zum *1-Phenyl-1,2-dibrom-3-dimethylaminopropanhydrobromid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBr}_3$ , F. 137°. — *1-p-Nitrophenyl-3-diäthylaminopropin-(I)-chlorhydrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , F. 215°. Die katalyt. Hydrierung der Base gibt *1-p-Aminophenyl-3-diäthylaminopropin*, *p-Nitrobenzoylverb.*, F. 129°, während die Red. mit  $\text{SnCl}_2$  *1-p-Aminophenyl-3-diäthylaminopropin-(I)* liefert; *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , F. 108°. — *1-Phenyl-3-piperidinopropin-(I)*, Kp.<sub>18</sub> 175—180°; *Hydrochlorid*, F. 216°. — *1-p-Methoxyphenyl-3-diäthylaminopropin-(I)*,

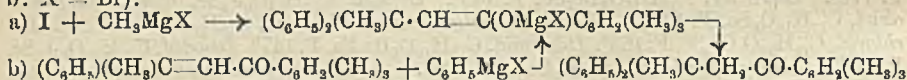


Kp.<sub>15</sub> 169—172°; Hydrochlorid, F. 168°. — 1-*p*-Methoxyphenyl-3-piperidinopropin-(1); Nitrat, F. 180°. — 1-*o*-Nitrophenyl-3-diäthylaminopropin-(1); Hydrochlorid, F. 196°. — 1-*o*-Aminophenyl-3-dimethylaminopropin-(1), Kp.<sub>1</sub> ca. 166°; *p*-Nitrobenzoylverb., F. 102° (Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 418—20, 1/3, 1933, Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) BERS.

E. P. Kohler und Carl E. Barnes, Die Umsetzung zwischen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und Organomagnesiumverbindungen. Ungesättigte Mesitylenketone. Im Hinblick auf die anormale Umsetzung des Tetraphenylpropions (vgl. KOHLER u. NYGAARD, C. 1930. II. 3759):  $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_2C=C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$  (o), wurde die Unters. auf das  $\beta$ -Phenylbenzalacetomesitylen,  $(C_6H_5)_2C=CH \cdot CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3$  (I), ausgedehnt. Trotz früherer Mißerfolge (vgl. KOHLER, C. 1908. I. 225) konnte nunmehr  $C_6H_5MgBr$ ,  $C_2H_5MgBr$ , u. — bei höherer Temp. — auch  $CH_3MgJ$  an I unter Bldg. von Enolaten gesätt. Ketone addiert werden. Die Ketone selbst sind zu reaktionsträge, um ihre Konst. durch Abbau zu beweisen. Mehrere Wege zur Konst.-Aufklärung schlugen fehl; so reagierte z. B.  $(C_6H_5)_2CNa$  mit  $\alpha$ -Chloracetomesitylen in fl.  $NH_3$  nach:  $(C_6H_5)_2CNa + ClCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3 \rightarrow (C_6H_5)_2CH \cdot CH \cdot C(ONa)C_6H_5(CH_3)_3$ . Erst die Einw. von  $(C_6H_5)_2CCl$  auf das aus Acetomesitylen u. GRIGNARD-Verb. entstehende Halomagnesiumenolat lieferte dasselbe  $\beta,\beta,\beta$ -Triphenylpropionmesitylen, das aus I u.  $C_6H_5MgBr$  erhalten worden war:  $I + C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_3CCH=C(OMgBr) \cdot C_6H_5(CH_3)_3$



Die Konst. des aus I u.  $CH_3MgJ$  dargestellten  $\beta,\beta$ -Diphenylbutyrylmesitylens wurde durch Synthese aus  $C_6H_5MgBr$  u.  $\beta$ -Methylbenzalacetomesitylen erhärtet (a: X = J, b: X = Br):



Somit geht der KW-stoffrest bei den Additionsrkk. der GRIGNARD-Verbb. mit I u. ähnlichen Verbb. wie üblich in  $\beta$ -Stellung. Die verschiedene Rk.-Geschwindigkeit bei a u. b — im ersteren Fall ist die Umsetzung erst nach 3-std. Kochen in Bzl., im letzteren fast augenblicklich zu Ende — wird auf Eigg. der verschiedenen konjugierten Systeme zurückgeführt, da ein Ersatz von  $C_6H_5MgBr$  durch  $CH_3MgJ$  [Bldg. von  $(CH_3)_2C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ ] ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist.

Versuche. Verbesserte Darst. von  $\beta$ -Phenylbenzalacetomesitylen (I): Das durch Kondensation von Acetomesitylen mit Benzaldehyd in Ggw. von alkoh. NaOH erhaltene Benzalacetomesitylen wird vorsichtig bromiert u. das Dibromid, F. 126—127°, durch Kochen mit  $NaOCH_3$ -Lsg., Verdünnen mit W., Ansäuern mit HCl u. abermaliges Kochen in das Benzoylacetomesitylen,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3$  (II), F. 79°, übergeführt. Die Verb. ist 100%/ig enolisiert (Br-Titration nach K. MEYER) u. reagiert mit 2 Mol  $CH_3MgJ$  unter Entw. von 1 Mol Gas. Durch 5—6-std. Kochen mit  $C_6H_5MgBr$  — bis zum Verschwinden der Rotfärbung — u. vorsichtiges Zersetzen mit Eis + HCl wird das  $\beta$ -Oxyketon,  $(C_6H_5)_2COH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ , F. 75°, erhalten, aus dem durch Kochen mit HCl I entsteht. —  $\beta$ -Methylbenzalacetomesitylen,  $C_{19}H_{20}O$  (III), F. 84°. Aus II u.  $CH_3MgJ$  wie oben. Die Ozonisierung gab Acetophenon u. Mesitylencarbonensäure. —  $\beta,\beta,\beta$ -Triphenylpropionmesitylen,  $C_{30}H_{28}O$ , F. 194—195°. Da I mit  $C_6H_5MgBr$  eine swl. Additionsverb. bildet, die beim Ansäuern I zurückliefert, muß die Zugabe von I zur verd. GRIGNARD-Lsg. langsam erfolgen, u. die Lsg. anschließend bis zum Verschwinden der Rotfärbung gekocht werden. —  $\beta,\beta$ -Diphenylbutyrylmesitylen,  $C_{25}H_{26}O$ , F. 87°. —  $\beta,\beta$ -Diphenylvalerylmesitylen,  $C_9H_5 \cdot C(C_6H_5)_2CH_2CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ , F. 106°. Aus I u.  $C_2H_5MgBr$ . —  $\beta$ -Phenyl- $\beta,\beta$ -dimethylpropionmesitylen,  $(C_6H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(CH_3)_3$ , F. 184—185°. Aus III u.  $CH_3MgJ$ . (J. Amer. chem. Soc. 55, 690—95, Febr. 1933, Harvard Univ.) BERSIN.

N. Kissljanskaja, Benzylidenacetone, Zimtsäure und Bromstyrol. An Stelle des von SCHORYGIN (C. 1932. I. 2948) bei der Best. von Benzylidenacetone angewandten  $CH_3OH$  wird Eg. als Lösungsm. empfohlen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2, (64), 103, 1932.) BERS.

Arthur Schwalbe und Ossian Aschan, Untersuchungen über eine Darstellungsweise für saure Schwefelsäureester von Terpen- und anderen ähnlichen Alkoholen. Bei der Einw. von 60—65%/ig.  $H_2SO_4$  auf ein Gemisch von 90% Camphen u. 10% Bzl. bei 0—8° (neben Isoborneol, Camphenhydrat u. dimerem Camphen) ein saurer Schwefelsäureester  $C_{10}H_{17}O \cdot SO_3H$ , der sich aus der äth. Lsg. des Reaktionsgemisches durch



Schütteln mit Sodalglyc. entziehen u. sich als *Na-Salz*,  $C_{10}H_{17}O \cdot SO_3Na$  (Nadeln) isolieren läßt. Bei der Hydrolyse des Esters entsteht ein Prod., das — wie die Acetylierung ergab — nur 10,2% *Borneol* oder *Isoborneol* enthält. — Bei der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Ä. unter Kühlung erhält man *Diäthyloxoniumsulfat* (ASCHAN, Medd. från Sv. Vet. Akad. Nobelinstitut 5 [1919], Nr. 8) das sich mit Alkoholen u. KW-stoffen zu sauren Estern umsetzt. Es wurden die Reaktionsprodd. mit *Borneol*, *Isoborneol* u. *Camphenhydrat* isoliert, ebenso mit  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*Santenol* u. mit *Menthol*.

**Versuche.** *Borneol + Diäthyloxoniumsulfat.* 15,4 g Borneol in 3 Portionen in ein bei  $-5^\circ$  bereitetes Gemisch von 7,4 g Ä. u. 9,8 g  $H_2SO_4$  eintragen. Nach 2 Stdn. in einen Überschuß von Sodalglyc. eintropfen, Ungelöstes ausäthern, alkal. Lsg. mit Kochsalz versetzen, worauf das Na-Salz des sauren Esters auskristallisiert. Aus A. 2 mal umkristallisieren.  $C_{10}H_{17}O \cdot SO_2 \cdot ONa$ . Schuppen. Daraus das *Ba-Salz* (Schuppen) u. das *Ca-Salz* (Nadeln). Aus *Isoborneol + Diäthyloxoniumsulfat* wird analog ein saurer Ester als *Na-Salz* erhalten. Dieses zersetzt sich aber leicht, schon beim Stehen im Exsiccator. Die Darst. der Ester aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Santenol* und *Diäthyloxoniumsulfat* erfolgt analog. Bei der Hydrolyse des Esters aus  $\alpha$ -*Santenol* mit Alkali wird  $\beta$ -*Santenol* erhalten. — *Menthol + Diäthyloxoniumsulfat.* 31,1 g Menthol, 59 g  $H_2SO_4$  u. 45 g Ä. bei  $-8^\circ$  reagieren lassen. Nach einiger Zeit in 300 ccm Eis-W. gießen, ausgefallenes Öl mit  $BaCO_3$  im Überschuß behandeln, aufkochen, filtrieren.  $(C_{10}H_{19}O \cdot SO_2 \cdot O)_2Ba$ . Nadeln. (Finska Kemistsamfund. Medd. 40. 133—41.) WILLSTAEDT.

**Ossian Aschan und Arthur Schwalbe, Untersuchungen über die Darstellung von sauren Schwefelsäureestern von Terpen- und anderen Alkoholen. Zur Kenntnis der Oxoniummethode.** II. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. haben festgestellt, daß aus Ä. u. konz.  $H_2SO_4$  bei vorsichtigem Zusammenbringen die Verb.  $(C_2H_5)_2O^{IV} < (OSO_2OH)$  entsteht, die mit Alkoholen unter Bldg. von sauren Sulfaten,  $RO \cdot SO_2OH$  reagiert, die durch Einw. von  $BaCO_3$  auf das Reaktionsprod. in Gestalt ihrer Ba-Salze in fl., quantitativer Ausbeute erhalten werden. Mit Äthylen-KW-stoffen erfolgt Rk. nach der Gleichung  $CHR = CHR' + (C_2H_5)_2O < (OSO_2OH) \rightarrow CH_2R - CHR' \cdot OSO_2OH + (C_2H_5)_2O$ . Bei dieser Rk. ist aber die Ausbeute nicht durchweg so gut wie bei der ersten. Vff. haben diese Diäthyloxoniummethode auf eine Reihe anderer Alkohole, als die früher untersuchten, angewandt. Sie ist allgemein anwendbar, auch auf mehrwertige Alkohole u. ungesätt. KW-stoffe, soweit sie nicht leicht kondensierbar sind. Es bilden nur die aliphat., nicht die aromat. Äther Oxoniumsalze mit Schwefelsäure; bei der letzteren erfolgt vielmehr Sulfurierung. *Dibenzyläther* verharzt unter den Versuchsbedingungen. *Benzyläthyläther* wird von  $H_2SO_4$  gespalten (dabei entsteht u. a. *Benzaldehyd*). — In einem besonderen Vers. an Camphen zeigen Vff., daß die Bldg. der sauren  $H_2SO_4$ -Ester aus Alkoholen u. KW-stoffen tatsächlich durch die Einw. des Diäthyloxoniumsulfats u. nicht der freien  $H_2SO_4$  erfolgt.

**Versuche.** *n-Butylschwefelsaures Ba*,  $C_8H_{18}O_8S_2Ba$ . 3,8 g *n-Butanol* portionsweise unter Kühlung mit Eis-NaCl in gekühltes Gemisch von 7,5 g Ä. u. 10 g  $H_2SO_4$  (Monohydrat) eintragen. Nach 16-std. Stehen in Suspension einer zur Neutralisation der Säure hinreichenden Menge  $BaCO_3$  in Eis-W. einrühren, filtrieren, Filtrat zur Trockne eindampfen. Aus 95%ig. A. feine Nadeln (dieses Salz ist wasserfrei). Das Salz ist entgegen der Angabe von LIEBEN u. ROSSI (Liebigs Ann. Chem. 165 [1873], 116) bei Wasserbadtemp. beständig. — *sec-Butylschwefelsaures Ba*. Darst. analog. Das Salz enthält 2 Mol Krystallwasser. — *tert. Butylschwefelsaures Ba*. Darst. analog. Das Einengen der wss. Lsg. erfolgte aber durch langsames Eindunsten bei ca.  $40^\circ$ . Prismen. — *Isoamylschwefelsaures Ba*,  $C_{10}H_{22}O_8S_2Ba + 2H_2O$ . Aus 20 g  $H_2SO_4$ -Monohydrat, 15 g Ä. u. 9 g Isoamylalkohol. Dieses Salz wurde auch durch Einw. von Diäthyloxoniumsulfat auf *Isoamylen* dargestellt: 7,4 g Ä. u. 9,8 g Monohydrat. Dazu 7 g Isoamylen. Ungelöstes nach 30 Min. abtrennen (Diämylen, Kp. 150—160°). Wss. Schicht wie beschrieben aufarbeiten. — Bei der Einw. von Diäthyloxoniumsulfat auf *sec.* u. *tert. Amylalkohol* werden nur Ausbeuten von 0,4—0,8% erhalten. — *Glykolmonoschwefelsaures Ba*,  $C_4H_6O_{10}S_2Ba$ . Aus 3,2 g Glykol, 10 g  $H_2SO_4$  u. 7,4 g Ä. Das Salz kann aus W. mit A. gefällt werden (Blättchen u. Nadeln). Vers., die freien Hydroxyle ohne Zers. des Salzes mit Essigsäure zu verestern, verliefen negativ. — *Glycerinmonoschwefelsaures Ba*,  $C_6H_{14}O_{12}S_2Ba$ . Aus 4,6 g Glycerin, 14,2 g  $H_2SO_4$ , 7,4 g Ä. Die Stellung des Schwefelsäurerestes ist nicht gesichert, doch erscheint  $\alpha$ -Stellung wahrscheinlich. — Bei der Einw. von Diäthyloxoniumsulfat auf *Glucose* erfolgt Rk. im selben Sinne, wie bei mehrwertigen Alkoholen, doch konnten noch keine einheitlichen Prodd. isoliert werden. — *Diisoamylloxoniumsulfat*. Durch vorsichtige







F. 50,5—51°. — (—)- $\alpha$ -*p*-Tolyläthylamin-(—)- $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfonat,  $C_{19}H_{28}O_4NSBr \cdot H_2O$ . Prismen, wasserfrei F. 165°; Löslichkeit 2,10 g in 100 g W. von 25°.  $[\alpha]_D^{25} = -62,7^\circ$  (in W.). — (—)- $\alpha$ -*p*-Tolyläthylamin-(+)- $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfonat,  $C_{19}H_{28}O_4N \cdot SBr \cdot H_2O$ . Nadeln, wasserfrei F. 232°; Löslichkeit 2,96 g in 100 g W. von 25°.  $[\alpha]_D^{25} = +59,4^\circ$  (in W.). (J. Amer. chem. Soc. 55. 341—45. Jan. 1933. Nashville, Tennessee, Vanderbilt Univ.) BERGMANN.

A. W. Ingersoll; S. H. Babcock und Frank B. Burns, *Löslichkeitsbeziehungen bei optisch-isomeren Salzen*. 3. Mitt. *Die mandelsauren und  $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfosauren Salze von  $\alpha$ -Phenyläthylamin und  $\alpha$ -*p*-Tolyläthylamin*. (2. vgl. C. 1933. I. 1287.) Die Löslichkeitsbeziehungen in den von Vff. bisher untersuchten Kombinationen von Basen u. Säuren asym. Struktur entsprechen den in der 1. Mitt. (C. 1932. I. 1518) als Fall 4, 7 u. 8 beschriebenen Typen. In der vorliegenden Arbeit wird je ein Beispiel für Typ 1, 6, 8 u. 4 (oder 7) beschrieben. Von Mandelsäure u.  $\alpha$ -Phenyläthylamin wurden vier stabile Salze erhalten, deren Löslichkeiten in folgender Reihe zunehmen: (d B l A oder l B d A) < (d, l B d A oder d, l B l A) < d, l B d, l A < (d B d A oder l B l A). Hierbei trat Fall 4 ein (l B d A < d, l B d, l A < l B l A), wenn die partiell akt. Base mit der rac. Säure kombiniert wurde, Fall 7 (d, l B d A < d, l B d, l A), wenn umgekehrt partiell akt. Säure mit rac. Base zusammentrat. Beide Methoden erlauben also die Reinigung der akt. Säure u. der akt. Base. In dem System Mandelsäure- $\alpha$ -*p*-Tolyläthylamin war die Löslichkeitsreihe d, l B d, l A < (d B l A oder l B d A) < (d B d A oder l B l A) (Typ 6). Aus den partiell akt. Komponenten können daher nur die inakt. Formen rein erhalten werden. Ein ähnlicher Fall liegt möglicherweise im System d-Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure-Narcotin vor (PERKIN u. ROBINSON, J. chem. Soc. London 99 [1911]. 788). — Bei den  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonaten des  $\alpha$ -Phenyläthylamins ist die Löslichkeitsreihe d, l B d, l A < (d B d, l A oder l B d, l A) < (d B l A oder l B d A) < (d B d A oder l B l A) (Typ 8). Danach kann die rac. Base durch die akt. Formen der Säure gespalten werden, aber die rac. Säure bildet stabile partielle Racemate mit den akt. Formen der Base. — So wie rac.  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure durch akt.  $\alpha$ -*p*-Tolyläthylamin zerlegt werden kann, ist auch das Umgekehrte möglich. Die Löslichkeitsreihe der stabilen Salze in diesem System ist: (d B d A oder l B l A) < (d B l A oder l B d A) < d, l B d, l A (Typ 1). — Fall 4 u. 7 kommen nach den bisherigen Erfahrungen relativ häufig vor, doch läßt sich eine sichere Voraussage bisher nicht machen.

Versuche. Es wird die Zerlegung rac. Mandelsäure mit (+)- $\alpha$ -Phenyläthylamin beschrieben, die reine (—)-Säure liefert ( $\alpha_D^{25} = -154,8^\circ$  in W.). — (+)- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der (—)-Mandelsäure. Hexagonale Tafeln, F. 177°.  $[\alpha]_D^{25} = -60,4^\circ$  (in W.). Löslichkeit 4,91 g in 100 g W. von 30°. — rac. Phenyläthylaminsalz der (+)-Mandelsäure. Aus partiell zerlegter Mandelsäure u. rac. Phenyläthylamin als schwerstlösliches Salz. Aus W. durchsichtige Tafeln, F. 176°.  $[\alpha]_D^{25} = +63,5^\circ$ . Löslichkeit: 5,81 g in 100 g W. von 30°. — rac.  $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der rac. Mandelsäure. Aus den Komponenten. Tafeln, F. 138°. Löslichkeit: 12,29 g in 100 g W. von 30°. — (—)- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der (+)-Mandelsäure. Aus partiell rac. Amin u. (+)-Mandelsäure.  $[\alpha]_D^{25} = +58,9^\circ$ . — rac.  $\alpha$ -*p*-Tolyläthylaminsalz der rac. Mandelsäure. Aus rac. Mandelsäure u. partiell akt. Base; sechsmalige Krystalle aus W. Prismen oder rhomb. Tafeln, F. 136°. Löslichkeit: 4,89 g in 100 g W. von 25°. — (+)- $\alpha$ -*p*-Tolyläthylaminsalz der (—)-Mandelsäure. Aus den Komponenten. Prismen, F. 146°;  $[\alpha]_D^{25} = -57,5^\circ$ . Löslichkeit: 5,18 g in 100 g W. von 25°. — (+)- $\alpha$ -*p*-Tolyläthylaminsalz der (+)-Mandelsäure. Aus den Komponenten. Nadeln, F. 140°;  $[\alpha]_D^{25} = +65,3^\circ$ . Löslichkeit: 7,12 g in 100 g W. von 25°. Analog wurde der opt. Antipode dieses Salzes erhalten. — (—)- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der (+)- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure. Prismen, F. 205°;  $[\alpha]_D^{25} = +62,6^\circ$ . Löslichkeit: 5,40 g in 100 g W. von 25°. — (+)- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der (+)- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure. Sehr l. Nadeln, F. 183—186°;  $[\alpha]_D^{25} = +63,3^\circ$ . — rac.  $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der rac.  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure. Aus den Komponenten. Nadeln, F. 155°. Enthält 1 Mol.  $H_2O$ . Löslichkeit des Monohydrats: 2,05 g in 100 g W. von 25°. — (+)- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der rac.  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure. Monohydrat. Derbe Prismen vom F. 170° (wasserfrei). Löslichkeit: 3,11 g in 100 g W. von 25°. Drehung des wasserfreien Salzes  $[\alpha]_D^{25} = +1,20$ . — (+)- $\alpha$ -*p*-Tolyläthylaminsalz der (+)- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure. Monohydrat mit  $[\alpha]_D^{25} = +62,5^\circ$ . Prismen vom F. 165° (wasserfrei). Löslichkeit: 2,12 g in 100 g W. von 25°. — rac.  $\alpha$ -*p*-Tolyläthylaminsalz der rac.  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosaure. Aus den Komponenten. Aus W. Nadeln, F. 161°. Löslichkeit: 3,38 g in 100 g W. von 25°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 411—16. Jan. 1933. Nashville, Tennessee, Vanderbilt Univ.) BERGMANN.



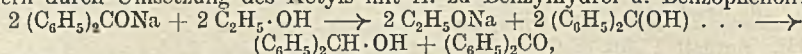
**H. Howard Lee** und **J. C. Warner**, *Die Systeme a) Biphenyl-Diphenylamin; b) Biphenyl-Benzophenon; c) Benzophenon-Diphenylamin*. Biphenyl-Diphenylamin geben ein Eutektikum mit 41,7 Mol.-% Biphenyl; es wird bei 29,6° fest. Unter der Annahme idealen Lösungsverh. u. konstanter Schmelzwärmen wären die beiden Zahlen 43,8 Mol.-% u. 26,5°. Die gegenseitige Löslichkeit ist also kleiner als die ideale — offenbar, weil die eine Komponente polar, die andere nicht polar ist. Im festen Zustand lösen sich die beiden Stoffe nicht ineinander. — Biphenyl-Benzophenon zeigt auch ein einfaches Eutektikum: 39% Biphenyl; eutekt. Temp. 25,2°. Auch hier weichen die berechneten Zahlen (41,3%; 23,5%) von den gefundenen erwartungsgemäß ab; im festen Zustand gibt es keine gegenseitige Löslichkeit. — Im System Benzophenon-Diphenylamin gibt es eine Verb. 1:1 u. zwei Eutektica (30 Mol.-% Benzophenon bei 34,1°; 74,5 Mol.-% Benzophenon bei 31,9°). Die Werte von GIUA u. CHERCHI (Gazz. chim. ital. 49. II [1919]. 264) sind ungenau. Die Löslichkeiten sind höher als die idealen. Die Verb. 1:1 der Komponenten existiert in 2 Modifikationen: Die eine, F. 30,8°, erhält man bei starkem Abkühlen der Schmelze, die andere F. 40,2°, beim Rühren. Die Umwandlungstemp. liegt sicher unter Zimmertemp. (J. Amer. chem. Soc. 55. 209—14. Jan. 1933. Pittsburgh, Pennsylvania, Schenley Park, Carnegie Institute of Technology.)

BERGMANN.

**W. E. Bachmann**, *Die photochemische Reduktion von Ketonen zu Hydrolen*. Wie kürzlich gezeigt wurde (C. 1933. I. 1941), kann eine kleine Menge Na-Alkoholat eine große Menge Benzpinakon in Benzhydrol u. Benzophenon spalten. Bei Ggw. von etwas Alkoholat sollte also auch die photochem. Red. von Ketonen zu Pinakonen (mit primären oder sekundären Alkoholen; CIAMICIAN u. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2911; COHEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 39 [1920]. 242) nicht bei den Pinakonen stehen bleiben: letztere müssen in Keton u. Hydrol zerlegt werden, das Keton kann wieder Pinakon bilden usw., bis alles in Hydrol umgewandelt ist. Das ist in der Tat der Fall, wie in isopropylalkohol. Lsg. gezeigt wird. Daß wie in der C. 1933. I. 1941 referierten Arbeit angenommen, wirklich Ketylen zwischendurch entstehen, ergibt sich aus dem Auftreten der blaugrünen Ketylfarbe beim Belichten von Benzophenonlsgg. der geschilderten Art. Die Entfärbung tritt im Dunkeln ein; beim Belichten kehrt die Färbung wieder usw. Da die Zers. des Pinakons durch Alkoholat ja sehr rasch geht, ist es verständlich, daß die Geschwindigkeit der Pinakonldg. (ohne Alkali) prakt. gleich der der Hydrolldg. (mit Alkali) ist. Die Ketone, die nach COHEN in A. keine Pinakone geben (MICHLERsches Keton, Phenyl- $\alpha$ -naphthylketon, Fluorenol, Phenyltriphenylketon), lassen sich auch nicht photochem. zu Hydrolen reduzieren. Nur Phenylbiphenylketon gibt in *Isopropylalkohol* sowohl Pinakon (aus Aceton-Chlf. Nadeln, F. 198°), wie — mit Äthylat — Hydrol. Positiv verlief die Red. bei Benzophenon, 4-Methyl-, 4,4'-Dimethyl-, 4-Methoxy-, 4-Chlor-4'-methyl-, 4-Phenyl- (s. o.) u. 4-Chlorbenzophenon. (J. Amer. chem. Soc. 55. 391—95. Jan. 1933. Ann Arbor, Michigan, Univ.)

BERGMANN.

**W. E. Bachmann**, *Der Mechanismus der Reduktion durch Natriumamalgam und Alkohol*. I. *Die Reduktion von aromatischen Ketonen zu Hydrolen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Red. von Benzophenon mit Na-Hg u. absol. A. wurde beobachtet, daß Na-Hg auf den A. fast gar nicht einwirkt; erst auf Zusatz von Benzophenon unter Schütteln setzt eine heftige Rk. ein, das Keton ist in wenigen Min. unter starker Wärmenentw. zum Hydrol reduziert. Während der Red. wird die Lsg. infolge Bldg. von Na-Ketyl blau; die Farbe verschwindet rasch, wenn man das Schütteln unterbricht. Wenn das Keton vollständig reduziert ist, tritt die blaue Farbe nicht mehr auf. Da das Ketyl auch bei Abwesenheit von A. aus Benzophenon u. Na-Hg entsteht, ist anzunehmen, daß die Red. nicht durch den aus Na-Hg u. A. entwickelten H erfolgt, sondern durch Umsetzung des Ketyls mit A. zu Benzylhydrol u. Benzophenon:



worauf das so zurückgebildete Benzophenon sich erneut mit Na umsetzt. Das Ketyl kann sich auch zu Benzpinakol-Na polymerisieren; diese Rk. ist umkehrbar u. das Benzpinakon kann ebenfalls in Benzhydrol u. Benzophenon umgewandelt werden. Daß die Annahme des Ketyls als Zwischenprod. richtig ist, geht daraus hervor, daß man die Red. in Ä. + Bzl. mit der theoret. Menge A. ausführen kann; hierbei sind die Farberscheinungen noch mehr ausgeprägt. Da das entstandene Benzhydrol die Rolle des Ä. übernehmen kann, genügt sogar die Hälfte des nach der obigen Gleichung erforderlichen A. Ferner kann man Benzhydrol auch aus fertigem Ketyl durch Einw.



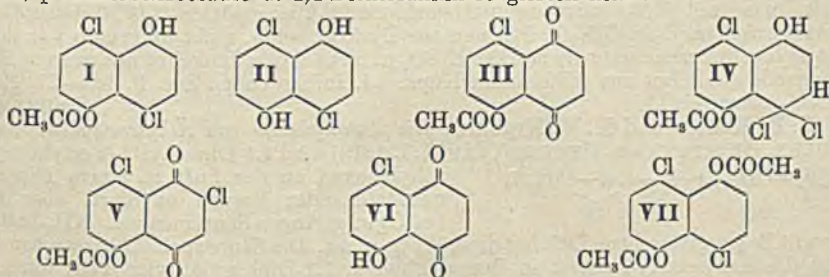
von A. erhalten. — Außer Benzhydrol lassen sich auch 4-Methylbenzhydrol, 4,4'-Dimethylbenzhydrol, 4-Phenylbenzhydrol, 4,4'-Diphenylbenzhydrol u. 9-Oxyfluorene durch Red. der entsprechenden Ketone mit Na-Hg u. wenig A. in Ä. + Bzl. gewinnen; auch hierbei treten blaue oder grüne Färbungen auf. Phenyl- $\alpha$ -naphthylketon gibt eine größere Anzahl von Prodd. In analoger Weise verläuft die Red. von  $(C_6H_5)_2CO$  mit Li-Amalgam oder K-Amalgam u. A.; die Rk.-Lsgg. sind blau, bis alles Keton reduziert ist; man erhält quantitativ  $(C_6H_5)_2CH.OH$ . — Aliphat. Ketone u. Aldehyde werden durch Na-Hg u. A. unter intermediärer Bldg. von Na-Additionsprodd. reduziert. — 4,4'-Diphenylbenzophenon, aus Oxalylechlorid, Diphenyl u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Blättchen aus Aceton + Bzl., F. 233°; entgegen Literaturangaben swl. in h. A. u. Bzl. 4,4'-Diphenylbenzhydrol, Nadeln aus Aceton, F. 151—152°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 770—74. Febr. 1933. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

OSTERTAG.

**Sanford S. Jenkins**, Die Grignardsche Reaktion bei der Synthese von Ketonen. I. Eine neue Methode zur Darstellung von Desoxybenzoinen. In Anlehnung an BÉIS (C. 1903. II. 1110) wurde vom Vf. eine allgemeine Darst.-Methode von Desoxybenzoinen ausgearbeitet. Durch längeres Erhitzen von 3—4 Äquivalenten Benzylmagnesiumhalogenid mit prim. Benzamiden unter  $H_2$  wurden Benzylphenyl- (I) (F. 57°), Benzyl-m-chlorphenyl-,  $C_{14}H_{11}ClO$  (II), F. 62°, Benzyl-p-methoxyphenyl- (III) (F. 77°), o-Chlorbenzyl-p-methoxyphenyl-,  $C_{15}H_{13}ClO_2$  (IV), F. 97,5°, u. p-Chlorbenzyl-p-methoxyphenylketon,  $C_{15}H_{13}ClO_2$  (V), F. 137,5°, dargestellt. Die Konst. der Verb. wurde durch Vergleich mit den aus den entsprechenden Benzoinen gewonnenen Ketonen oder an Hand der durch BECKMANNsche Umlagerung der Oxime (anti-Benzyltypus) erhaltenen Anilide bewiesen. — Oxim: von I, F. 98°; von II,  $C_{14}H_{12}NClO$ , F. 120°; von III, F. 118,5°; von IV,  $C_{15}H_{14}NClO_2$ , F. 99°; von V,  $C_{15}H_{14}NClO_2$ , F. 138,5°. — Phenylacet-m-chloranilid,  $C_{14}H_{12}NClO$ , F. 95°. o-Chlorphenylacet-p-methoxyanilid,  $C_{15}H_{14}NClO_2$ , F. 166°. p-Chlorphenylacet-p-methoxyanilid,  $C_{15}H_{14}NClO_2$ , F. 184°. Sämtliche FF. sind korrigiert. (J. Amer. chem. Soc. 55. 703—06. Febr. 1933. Baltimore, The JOHNS HOPKINS Univ.)

BERSIN.

**Alvin S. Wheeler** und **W. J. Mattox**, Naphtholstudien. II. Die Chlorierung von 1,5-Dioxy-naphthalin. (I. vgl. C. 1931. I. 934.) Es wurden Di- u. Trichloriderv. des 1,5-Dioxy-naphthalins durch Chlorierung einer  $CCl_4$ -Lsg. des Acetals im Sonnenlicht oder mit Jod als Katalysator dargestellt. Die Oxydation dieser Verb. mit  $CrO_3$  lieferte Chinone, die verschiedenen Umsetzungen unterworfen wurden. Die Eigg. der Verb. II u. VII stimmten nicht mit denen der von WILLSTÄTTER u. SCHULER (C. 1928. I. 1412) dargestellten Verb. überein. Die zum Nachweis der o-Stellung von O u. OH in VI ausgeführte Rk. von DIMROTH mit Pyroboracetat lieferte nur eine Rotfärbung. Das Chinon III gab charakterist. Rkk. mit aromat. Aminen, nur die Nitroaniline, Sulfanilsäure, p-Aminobenzoesäure u. 2,4-Dichloranilin reagierten nicht.



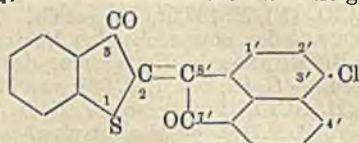
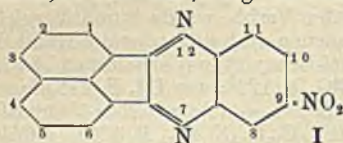
Versuche. 4,8-Dichlor-1-oxy-5-acetoxynaphthalin,  $C_{12}H_8O_3Cl_2$  (I). Durch Chlorierung von 1,5-Diacetoxynaphthalin bei Zimmertemp. Zers.-Punkt 158—160°. Daraus: 4,8-Dichlor-1,5-dibenzoxy-naphthalin,  $C_{18}H_{12}O_4Cl_2$ , F. 179°; 4,8-Dichlor-1,5-diacetoxynaphthalin,  $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$  (VII), F. 143°; 4,8-Dichlor-1,5-dioxy-naphthalin,  $C_{10}H_6O_2Cl_2$  (II), F. 194°. — 8-Chlor-5-acetoxy-1,4-naphthochinon,  $C_{12}H_8O_4Cl$  (III), F. 143°. Durch Oxydation von I oder IV. Daraus: 8-Chlor-5-oxy-1,4-naphthochinon (VI), F. 112°; 8-Chlor-1,4-dioxy-5-acetoxynaphthalin,  $C_{12}H_8O_4Cl$ , Zers.-Punkt 173°; 8-Chlor-1,4-dibenzoxy-5-acetoxynaphthalin,  $C_{26}H_{17}O_6Cl$ , F. 216°; 8-Chlor-1,4,5-triacetoxynaphthalin,  $C_{16}H_{12}O_6Cl$ , F. 147°; 8-Chlor-5-acetoxy-1,4-naphthochinon-o-aminoanilid,  $C_{18}H_{13}O_4N_2Cl$ , Zers.-Punkt 271°; 8-Chlor-5-acetoxy-1,4-naphthochinon-p-oxyanilid,  $C_{18}H_{13}O_5NCl$ , Zers.-Punkt 226°; 8-Chlor-5-acetoxy-1,4-naphthochinonanilid,  $C_{18}H_{12}O_4NCl$ , F. 172°; 8-Chlor-5-acet-



oxy-1,4-naphthochinon-*p*-methylanilid,  $C_{19}H_{14}O_4NCl$ , F. 169°. — 4,4,8-Trichlor-1-oxy-5-acetoxynaphthalin,  $C_{17}H_6O_3Cl_3$  (IV), F. 174°. Durch Chlorierung von 1,5-Diacetoxynaphthalin in Eg. bei 50° oder von I bei 80°. — 2,8-Dichlor-5-acetoxy-1,4-naphthochinon,  $C_{12}H_6O_4Cl_2$  (V), F. 158—159°. Durch Chlorierung von III. — 4,8-Dichlor-1-benzoxy-5-oxynaphthalin,  $C_{17}H_{10}O_2Cl_2$ , F. 157—158°. Aus I über das 4,8-Dichlor-1-benzoxy-5-acetoxynaphthalin mit alkoh. HCl. — 8-Chlor-1,4,5-trioxynaphthalin,  $C_{16}H_7O_3Cl$ , F. 115—120° (Zers.). Aus VI mit  $SnCl_2$ . Daraus mit  $C_6H_5COCl$  8-Chlor-1,4,5-tribenzoxy-naphthalin,  $C_{31}H_{19}O_6Cl$ , F. 210°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 686—90. Febr. 1933. Univ. of North Carolina.)

BERSIN.

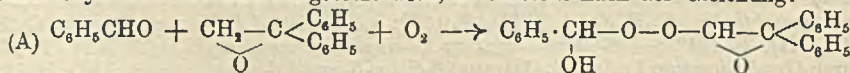
**Sisir Kumar Guha**, *Vom Acenaphthenchinon abgeleitete Farbstoffe*. Teil 3. *Azine und indigide Küpenfarbstoffe*. (2. vgl. C. 1931. II. 53.) 9-Nitroacenaphthophenazin,  $C_{18}H_9O_2N_3$  (I), aus Acenaphthenchinon u. 4-Nitro-*o*-phenylendiamin in sd. Eg. Citronengelbe Prismen aus Pyridin oder Platten aus Anilin, schm. über 310°. Ist rötlichbraun l. in konz.  $H_2SO_4$ . Färbt Wolle aus saurem Bad citronengelb, wie auch die beiden folgenden Verb. — 3-Chlor-9-nitroacenaphthophenazin,  $C_{18}H_8O_2N_3Cl$ , entsprechend aus 3-Chloracenaphthenchinon, citronengelbe Nadeln, F. 287°. Tief rötlichbraun in konz.  $H_2SO_4$ . — 3-Brom-9-nitroacenaphthophenazin,  $C_{18}H_8O_2N_3Br$ , citronengelbe Nadeln, F. 295°. — 3,4,9-Trinitroacenaphthophenazin,  $C_{18}H_7O_6N_6$ , mit 3,4-Dinitroacenaphthenchinon, F. 300—301°, hellgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ ; färbt Wolle aus saurem Bad tiefgelb. —



9-Aminoacenaphthophenazin,  $C_{18}H_{11}N_3$ , durch Red. von 9-Nitroacenaphthophenazin in A. mit  $SnCl_2$  u. HCl, oder aus mit Zn-Staub u. Eg. reduziertem Chrysoidin u. Acenaphthenchinon in sd. Eg. Prismen aus Xylol oder besser aus Anilin, schm. nicht unterhalb 310°. Orangerot l. in konz.  $H_2SO_4$ , färbt Wolle hellgelb. — Ferner wurden 3 Derivv. von *Cibascharlach G* (2-Thionaphthenacenaphthylenindigo) dargestellt, von denen das Cl- u. das Br-Deriv. aus bläulichvioletter Küpe Baumwolle scharlachrot anfärben, welche Farbe zwar röter ist als die des *Cibascharlach G*, letzterer aber in bezug auf Glanz u. angenehmes Aussehen nachsteht. 2-Thionaphthen-8'-(3'-chlor)-acenaphthylenindigo,  $C_{26}H_9O_2ClS$  (II), durch Erhitzen von 3-Chloracenaphthenchinon u. konz. HCl mit 3-Oxythionaphthen in Eg., scharlachrote Nadeln aus Essigsäure, Pyridin oder Amylalkohol. F. 280°. Tiefgrün l. in starker  $H_2SO_4$ , wie auch der entsprechend dargestellte 2-Thionaphthen-8'-(3'-brom)-acenaphthylenindigo,  $C_{26}H_9O_2BrS$ , F. 287°. Analog erhält man mit 3,4-Dinitroacenaphthenchinon 2-Thionaphthen-8'-(3',4'-dinitro)-acenaphthylenindigo,  $C_{26}H_8O_6N_2S$ . Prismen aus Pyridin, schm. nicht unterhalb von 300°. Löst sich schwarzlichbraun in starker  $H_2SO_4$  u. färbt Wolle dunkelrot aus saurem Bad, Baumwolle dunkelrot aus gelbbrauner Küpe. (J. Indian chem. Soc. 9. 423—27. 1932. Patna, Science Coll.)

BEHRLE.

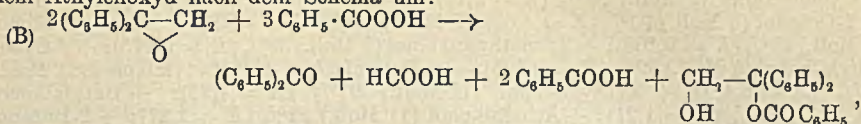
**E. P. Kohler** und **E. M. Nygaard**, *Die Autoxydation von Äthylenoxyden*. Nach KOHLER, RICHTMYER u. HESTER (C. 1931. I. 1919) wird 1,1-Diphenyl-2-( $\alpha$ -oxybenzyl)-äthylenoxyd an der Luft zu einem Peroxyd nebenstehender Formel oxydiert, aber nur bei Ggw. geringer Säuremengen.  $NH_3$ -haltige oder mit Basen gewaschene Luft hat diese Wrkg. nicht. Die Säure spaltet überraschenderweise das Äthylenoxyd zuerst in Benzaldehyd u. 1,1-Diphenyläthylenoxyd; letzteres kann sich in Lsgg., die die notwendigen Säurespuren enthalten, weiter zu Diphenylacetaldehyd isomerisieren, u. zwar irreversibel. Wenn eine Lsg. des Äthylenoxyds in Benzaldehyd aber der Luft ausgesetzt wird, so entsteht nach der Gleichung:



in 50% Ausbeute das obige Peroxyd (neben Diphenyläthylenglykolmonobenzoat, Benzoesäure, Ameisensäure u. Benzophenon). Aus welchen Oxydationsprodd. dabei das Peroxyd gebildet wird, ist noch nicht ganz klar. 1,1-Diphenyläthylenoxyd wird von  $O_2$  unter keinen Bedingungen angegriffen, u. die bekannten Autoxydationsprodd. des Benzaldehyds, Benzopersäure u. Benzoesäure reagieren zwar mit dem substituierten



Äthlenoxyd, liefern aber nicht das fragliche Peroxyd. (Benzopersäure setzt sich mit dem Äthlenoxyd nach dem Schema um:



was die oben erwähnten Nebenprodd. erklärt.) Vff. schließen, daß das Primärprod. der Benzaldehydautoxydation der Träger der Peroxydbldg. ist, daß es aber nicht mit Benzopersäure ident. ist. Das Primärprod.  $\{C_6H_5CHO \cdot O_2\}$  kann nach Gleichung A oder nach Umlagerung in Benzopersäure nach Schema B reagieren.

Versuche. *Diphenyläthylenglykolmonoacetat*,  $C_{21}H_{18}O_3$ . Bldg. s. oben. Aus Aceton u. Ä. Nadeln, F. 156°. — *1,1-Diphenyl-2-( $\alpha$ -oxy-*o*-chlorbenzyl)-äthlenoxyd*,  $C_{21}H_{17}O_4Cl$ . Aus 1,1-Diphenyläthlenoxyd in *o*-Chlorbenzaldehyd bei achttagigem Stehen an der Luft. Aus Aceton Nadeln, F. 140—141° (Zers.). — *Diphenyläthylenglykolmonoacetat*,  $C_{16}H_{16}O_3$ . Aus Diphenyläthlenoxyd in Acetaldehyd an der Luft. Aus Ä. u. PAe. Prismen, F. 91°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 310—14. Jan. 1933. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) BERGMANN.

J. S. Salkind und W. K. Teterin, *Die Einwirkung von Brom auf Äthylenglykole*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 23—41. 1932. — C. 1932. II. 1174.) BERSIN.

M. G. Van Campen jr. und John R. Johnson, *Eine exakte Methode zur Konstitutionsbestimmung in der Furanreihe*. Die einfachen Substitutionsprodd. des Furans sind schwer zu identifizieren. Eine exakte Konstitutionsermittlung ist durch die Rk. mit *Maleinsäureanhydrid* möglich. Krystallisierte Umsetzungsprodd. lieferten 2-Bromfuran (F. 116°), 3-Bromfuran (F. 131,5—132°), *Furfurylmethyläther* (F. 97°), *Furfuroldiacetat* (F. 126,5—127°), *Furfurylaceton* (F. 86—87°) u. a. Verbb. mit COOR, CN, NO<sub>2</sub> oder Äthylengruppen direkt am Ring lieferten keine Derivv. Die so erhaltenen substituierten 3,6-Endoxo- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalsäureanhydride können durch hydrolysierende Agentien in Phthalsäuren oder ihre Anhydride verwandelt werden, in denen die Stellung der Substituenten bekannt ist. Die Kondensationsprodd. aus 2-Methylfuran, 2-Bromfuran u. 3-Bromfuran gaben so mit HBr in E<sub>g</sub>. 3-Methylphthalsäureanhydrid (F. 111—113°), 3-Brom- u. 4-Bromphthalsäureanhydrid (F. 134—135° bzw. 108—110°). (J. Amer. chem. Soc. 55. 430—31. Jan. 1933. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) BERGMANN.

Nels Minné und Homer Adkins, *Struktur der Komponenten und Ausbeute bei der Acetalbildung*. Vff. setzen die Verss. über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit u. Gleichgewichtslage der Acetalbildg. von der Struktur des Aldehyds u. des Alkohols fort. Das gesamte bisher vorliegende Material wird tabellar. zusammengestellt (letzte Mitt. ADKINS, SEMB u. BOLANDER, C. 1931. II. 1002). Neue Messungen: *Acetaldehyd* + Phenylpropylalkohol (11 Moll. Alkohol auf 1 Moll. Aldehyd) 99% Umsetzung (Gleichgewichtskonstante 13,30). *Tetrahydrofurfur* + Phenylpropylalkohol (5 Moll.) 95% ( $K = 9,48$ ); + *n*-Octylalkohol (5 Moll.) 95% ( $K = 9,48$ ); + *n*-Hexylalkohol (5 Moll.) 95% ( $K = 9,48$ ); + Laurylalkohol (5 Moll.) 90% ( $K = 4,03$ ); + *n*-Amylalkohol (5 Moll.) 89% ( $K = 3,55$ ); +  $\beta$ -Phenyläthylalkohol (5 Moll.) 89% ( $K = 3,55$ ). *Acetaldehyd* + Isoamylalkohol (11 Moll.) 99% ( $K = 13,30$ ); + *n*-Amylalkohol (11 Moll.) 98% ( $K = 6,48$ ); +  $\beta$ -Phenyläthylalkohol (11 Moll.) 98% ( $K = 6,48$ ), (5 Moll.) 92% ( $K = 5,38$ ); + *n*-Heptylalkohol (5 Moll.) 92% ( $K = 5,38$ ); + *n*-Butylalkohol (11 Moll.) 96% ( $K = 3,08$ ); + Isobutylalkohol (11 Moll.) 96% ( $K = 3,08$ ); + Äthylalkohol (11 Moll.) 91% ( $K = 1,21$ ); +  $\beta$ -Chloräthylalkohol (11 Moll.) 90% ( $K = 1,06$ ), (5 Moll.) 76% ( $K = 1,04$ ), (3 Moll.) 62% ( $K = 1,10$ ); + Benzylalkohol (11 Moll.) 89% ( $K = 0,94$ ); + Cyclohexylcarbinol (5 Moll.) 56% ( $K = 0,26$ ); + Cyclohexanol (5 Moll.) 56% ( $K = 0,26$ ); + 2-Pentanol (11 Moll.) 72% ( $K = 0,23$ ); + 2-Butanol (11 Moll.) 63% ( $K = 0,128$ ); + 2-Octanol (5 Moll.) 46% ( $K = 0,130$ ); + Trimethylcarbinol (5 Moll.) 23% ( $K = 0,019$ ); + tert. Amylalkohol (11 Moll.) 21% ( $K = 0,006$ ). *Tetrahydrofurfur* + *n*-Heptanol (5 Moll.) 95% ( $K = 9,481$ ), (3 Moll.) 87% ( $K = 11,40$ ); + *n*-Butylalkohol (5 Moll.) 80% ( $K = 1,44$ ); + Tetrahydrofurfurylalkohol (5 Moll.) 80% ( $K = 1,44$ ); + Isobutylalkohol (5 Moll.) 78% ( $K = 1,22$ ); + Methylalkohol (5 Moll.) 86% ( $K = 2,34$ ); + Äthylalkohol (5 Moll.) 79% ( $K = 1,26$ ); + Propylalkohol (5 Moll.) 80% ( $K = 1,44$ ); +  $\beta$ -Chloräthylalkohol (5 Moll.) 76% ( $K = 1,04$ ); +  $\beta$ -Athoxyäthylalkohol (5 Moll.) 79% ( $K = 1,26$ ); +  $\beta$ -Methoxyäthylalkohol (5 Moll.) 72% ( $K = 0,77$ );



+ Benzylalkohol (5 Moll.) 79% ( $K = 1,26$ ); + Allylalkohol (5 Moll.) 72% ( $K = 0,77$ ); + Cyclohexanol (5 Moll.) 88% ( $K = 3,15$ ); + 2-Butanol (5 Moll.) 65% ( $K = 0,47$ ); + 2-Octanol (5 Moll.) 90% ( $K = 4,03$ ), (3 Moll.) 86% ( $K = 4,30$ ); + Isopropylalkohol (5 Moll.) 49% ( $K = 0,166$ ); + Trimethylcarbinol (5 Moll.) 38% ( $K = 0,073$ ); +  $\beta$ -Cyanäthylalkohol (5 Moll.) 32% ( $K = 0,045$ ). — *n*-Butyraldehyd + Isobutylalkohol (11 Moll.) 98% ( $K = 6,48$ ); + Methylalkohol (11 Moll.) 97% ( $K = 4,22$ ); + Butylalkohol (11 Moll.) 91% ( $K = 1,21$ ); + Äthylalkohol (11 Moll.) 91% ( $K = 1,21$ ); + 2-Butanol (11 Moll.) 74% ( $K = 0,26$ ); + 2-Octanol (5 Moll.) 49% ( $K = 0,160$ ); + Isopropylalkohol (11 Moll.) 53% ( $K = 0,069$ ); + Trimethylcarbinol (11 Moll.) 38% ( $K = 0,026$ ). *Isobutyraldehyd* + Äthylalkohol (11 Moll.) 86% ( $K = 0,68$ ); + Cyclohexylcarbinol (5 Moll.) 42% ( $K = 0,100$ ); + Isopropylalkohol (11 Moll.) 33% ( $K = 0,018$ ); + Trimethylcarbinol (11 Moll.) 18% ( $K = 0,004$ ). *Furfurol* + Heptylalkohol (5 Moll.) 68% ( $K = 0,58$ ); + Äthylalkohol (11 Moll.) 45% ( $K = 0,041$ ); + 2-Octanol (5 Moll.) 11% ( $K = 0,003$ ); + Trimethylcarbinol (6 Moll.) 0% ( $K = 0$ ). *Benzaldehyd* + 2-Octanol (5 Moll.) 49% ( $K = 0,160$ ). — Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich die Frage beantworten, ob, wenn ein Alkohol mit zwei Aldehyden beim Gleichgewicht dieselbe prozentuale Ausbeute gibt, ein anderer Alkohol mit diesen beiden Aldehyden dasselbe tut. In 15 von 19 untersuchten Fällen (Acetaldehyd u. Tetrahydrofurfurol) ist das tatsächlich so, in vier Fällen jedoch nicht (bei den Alkoholen Cyclohexanol, 2-Butanol, 2-Octanol, Trimethylcarbinol). Bzgl. des Einflusses der Kettenlänge der Alkohole läßt sich an den mit Tetrahydrofurfurol erhaltenen Ergebnissen ablesen, daß die Affinität zur Acetalbildung mit steigender Kettenlänge zuerst abnimmt, dann aber wieder deutlich ansteigt. Verzweigung der Kette hat keinen großen Einfluß auf die Acetal- ausbeute; nur die Verzweigung, die die Cyclohexylgruppe kennzeichnet, verringert deutlich die Affinität zur Acetalbildung. Dasselbe tun Doppelbindungen, besonders in der Aldehydkomponente, wie der Vergleich von Furfurol, Acrolein, Crotonaldehyd mit Tetrahydrofurfurol, Propionaldehyd, Butyraldehyd zeigt. Benzaldehyd verhält sich wie Acrolein, Zimtaldehyd wie Crotonaldehyd. Mit Acetaldehyd (1 Mol.) reagieren primäre Alkohole (5 Moll.) zu ca. 90%, sekundäre halb so viel, tertiäre nochmals halb so viel. Das gilt jedoch nicht für komplizierter gebaute Stoffe: Cyclohexylcarbinol verhält sich gegen Acetaldehyd u. Isobutyraldehyd wie ein sekundärer Alkohol, Octanol-(2) hat mit Tetrahydrofurfurol eine ganz abnorm hohe Gleichgewichtskonstante, ähnlich auch mit Benzaldehyd, hingegen mit Furfurol eine ganz abnorm geringe. Substituiert man Phenyl im Methylalkohol, so sinkt die Reaktionsfähigkeit gegen Acetaldehyd oder Tetrahydrofurfurol; im Äthyl- oder Propylalkohol steigert es dagegen die Ausbeute. In der Aldehydkomponente wirkt Phenyl nur (senkend), wenn es direkt an der Aldehydgruppe gebunden ist. — Auch mit den drei Methylcyclohexanolen wurden Verss. ausgeführt; doch hängen die Ergebnisse von dem Präparat ab, das stets ein — je nach den Herstellungsbedingungen verschieden zusammengesetztes — Gemisch von Isomeren war. Mit 1 Mol. Tetrahydrofurfurol u. 5 Moll. Alkohol waren beim Gleichgewicht umgesetzt im Fall des 2-Methylcyclohexanols bei zwei Verss. 85 u. 87%, im Fall der 3-Verb. bei zwei Verss. 50 u. 68%, im Fall der 4-Verb. bei zwei Verss. 60 u. 82%.

**Versuche.** Es wird die Darst. von Tetrahydrofurfurol beschrieben durch Hydrierung von Furfurolacetal (ADKINS, SEMB u. BOLANDER, C. 1931. II. 1002; COVERT, CONNER u. ADKINS, C. 1932. II. 1770) u. anschließende Hydrolyse mit Salzsäure. Farblose Fl.,  $Kp_{740}$  144—145°;  $d_{25}^{25}$  = 1,10947;  $n_D$  = 1,4700—1,4708. An neuen Acetalen werden beschrieben: *Acetaldehyddiheptylacetal*,  $C_{16}H_{34}O_2$ ,  $Kp_{12}$  153°.  $d_{25}^{25}$  = 0,8372.  $n_D$  = 1,4288. — *Acetaldehyddiphenylpropylacetal*,  $C_{20}H_{24}O_2$ ,  $Kp_{12}$  182 bis 185°.  $d_{25}^{25}$  = 1,0049.  $n_D$  = 1,5229. — *Furfurol-di- $\beta$ -äthoxyäthylacetal*,  $C_{13}H_{22}O_5$ ,  $Kp_{2}$  131—132°.  $d_{25}^{25}$  = 1,0374.  $n_D$  = 1,4534. — *Tetrahydrofurfurol-diamylacetal*,  $C_{15}H_{30}O_3$ ,  $Kp_{9,5}$  145°. — *Tetrahydrofurfurol-dibutylacetal*,  $C_{13}H_{26}O_3$ ,  $Kp_{9,5}$  114°. — *Tetrahydrofurfurol-di- $\beta$ -äthoxyäthylacetal*,  $C_{13}H_{26}O_5$ ,  $Kp_{4}$  135°.  $d_{25}^{25}$  = 1,0095.  $n_D$  = 1,4403. — *Tetrahydrofurfurol-dihexylacetal*,  $C_{17}H_{34}O_3$ ,  $Kp_{15}$  167—173°.  $n_D$  = 1,4433. — *Tetrahydrofurfurol-di- $\beta$ -phenyläthylacetal*,  $C_{21}H_{26}O_3$ ,  $Kp_{3}$  195—198°.  $n_D$  = 1,5342. — *Tetrahydrofurfurol-di- $\gamma$ -phenylpropylacetal*,  $C_{23}H_{30}O_3$ ,  $Kp_{9,5}$  226°. — *Tetrahydrofurfurol-ditetrahydrofurfurylacetal*,  $C_{15}H_{26}O_5$ ,  $Kp_{9,5}$  163°. — *Tetrahydrofurfuryl- $\alpha$ -( $\beta$ -äthoxyäthyl)-äther*,  $C_9H_{12}O_3$ ,  $Kp_{9}$  76°.  $d_{25}^{25}$  = 0,9802.  $n_D$  = 1,4360. (J. Amer. chem. Soc. 55. 299—309. Jan. 1933. Madison, Wisconsin, Univ.) BERGMANN.

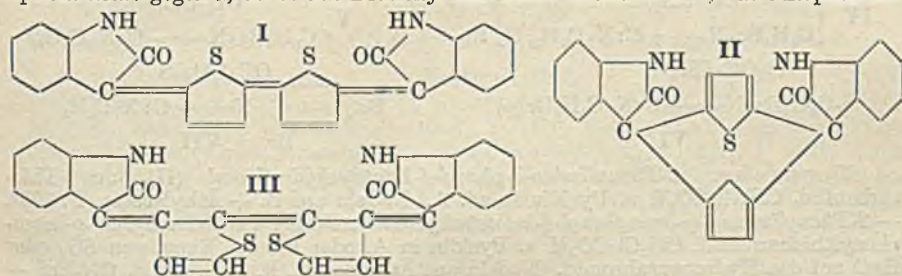
**Francis Lions und Mary Joan Spruson, Untersuchungen über Indole.** II. Darstellung einiger Derivate des 5,6-Dimethoxyindols. (I. vgl. C. 1933. I. 1779.) Für die



FISCHERSCHE Indolsynthese ist die Darst. der die Zwischenprod. bildenden Mono-phenylhydrazone von  $\alpha$ -Diketonen u.  $\alpha$ -Ketoestern aus diazotierbaren arom. Aminen von besonderer Bedeutung, während die entsprechenden Arylhydrazine zum Teil nur sehr schwer zugänglich sind. Derivv. des 5,6-Dimethoxyindols sind für die Brucin-forschung von Wichtigkeit, u. es wird die Synthese einiger derselben nach der obigen Methode beschrieben. — Aus  $\alpha$ -Acetylpropionsäureäthylester wird mit 3,4-Dimethoxybenzoldiazoniumchlorid (I) in wss. KOH unter Abspaltung der Acetylgruppe das ölige *Hydrazon* hergestellt, das im Rohzustand in h., W.-freiem, mit trockenem HCl gesätt. A. unter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Abscheidung zu 5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäureäthylester kondensiert wird. Aus A. orangegelbe Nadeln vom F. 174°. Verseifung gibt die *freie Säure*, Nadeln vom F. 203°. — 3-Methyl-5,6-dimethoxyindol-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ . In gleicher Weise aus dem aus  $\alpha$ -Acetylbuttersäureäthylester u. I erhaltenen 3,4-Dimethoxyphenylhydrazon des  $\alpha$ -Ketobuttersäureesters, orange Nadeln vom F. 182°. Durch Verseifung 3-Methyl-5,6-dimethoxyindol-2-carbonsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , blaßrosafarbige Nadeln vom F. 208°, Zers. — 3-Phenyl-5,6-dimethoxyindol-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ . Aus dem 3,4-Dimethoxyphenylhydrazon des  $\beta$ -Phenylbrenztraubensäureesters (aus  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester u. I), blaßorange Plättchen vom F. 167°. Durch Verseifung daraus 3-Phenyl-5,6-dimethoxyindol-2-carbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , F. 203° (Zers.). — (2-Carbäthoxy-5,6-dimethoxy-3-indolyl)-buttersäureäthylester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$ . Aus dem aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester u. I erhaltenen 3,4-Dimethoxyphenylhydrazon des Halbesters der  $\alpha$ -Ketopimelinsäure; Kp.<sub>0,7</sub> 272 bis 274°, flaumige, cremefarbige Aggregate vom F. 163° aus Ä. Gab bei Hydrolyse keine kristallisierbare Substanz. — *Monoveratrylhydrazon des 2,3-Diketo-4-phenylbutans*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester u. I, golden glänzende Platten vom F. 173°. Gibt beim Ringschluß 2-Acetyl-3-phenyl-5,6-dimethoxyindol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , hellbraune Nadeln vom F. 181°. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 66. 171—80. 1932. Sydney, Univ.)

HELLRIEGEL.

G. Heller, *Über Indophenin*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 1758.) Vf. kritisiert die neuerdings (C. 1932. II. 375) von STEINKOPF u. HEMPEL gegen die SCHLENK-HELLERsche Indopheninformel I u. zugunsten der Formel II (STEINKOPF u. ROCH, C. 1930. II. 3559) vorgebrachten Argumente. Daß aus Dithienyl u. Isatin kein Indophenin entsteht, spricht nicht gegen I, da es aus Dithienyl nur durch anormale Rk., aus Thiophen da-

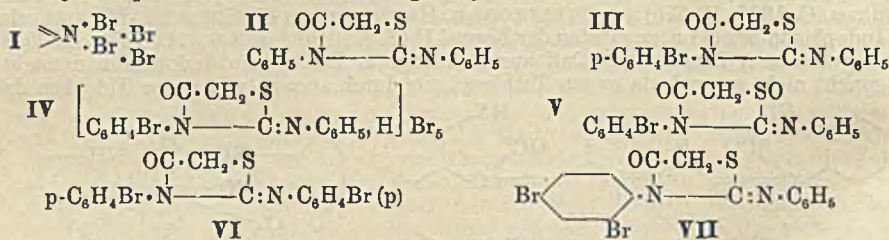


gegen durch einfache W.-Abspaltung sich bilden kann. Aus der Tatsache, daß Thiophene mit besetzter  $\alpha$ -Stellung — wenn auch erst in der Hitze — mit Isatin Farbstoffe geben (2-Thiotole, 3-Thiotole, 2,3- u. 3,4-Thioxen, nicht dagegen 2,5- u. 2,4-Thioxen, 2-Äthyl- u. 2-Propylthiophen) schließt Vf., daß es zwei Arten von Farbstoffen gibt, die verschiedenfarbige Küpen liefern: Indophenin braun, das Indophenin aus N-Methylisatin oder 3,4-Thioxen gelb — hingegen das aus 2-Thiotole u. 2,3-Thioxen carminrot (allerdings sollen 2-Acethiolen u. Homologe gelbbraune Küpen geben). Die letztere Gruppe dürfte sich von der Muttersubstanz III ableiten. Die Annahme von STEINKOPF u. HEMPEL, daß die verschiedenen Farben auf verschiedenen Reduktionsstufen beruhen, ist nicht haltbar. Erstens ist Red. von CO zu CHOH bei Isatinderivv. bisher nicht bekannt, zweitens gelang es nicht, von der braunen Stufe durch Weiterred. zur roten zu kommen. (Chemiker-Ztg. 57. 74—75. 28/1. 1933. Leipzig.) BERGMANN.

Mohammad Omar Farooq und Robert Fergus Hunter, *Die Bildung und Beständigkeit von Polybromidderivaten heterocyclischer Verbindungen*. I. Die Bromierung von Diphenylpseudothiohydantoin und seinem o-Tolylhomologen. Benzthiazol gibt mit Br in  $\text{CHCl}_3$  ein Dibromid, in dem die Br-Atome mit Hilfe semipolarer einfacher Bindungen an N gebunden sind (HUNTER, C. 1930. I. 2094); ähnliche Verbb. wurden aus



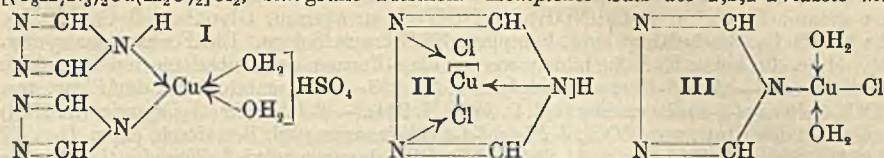
5-Chlor-3-brom-1-alkylaminobenzthiazolen erhalten (DYSON, HUNTER, JONES u. STYLES, C. 1931. II. 2012); mit überschüssigem Br erhält man aus Benzthiazol ein sehr unbeständiges Tetrabromid (HUNTER, l. c.), in dem man wohl einen Komplex I annehmen muß. Wenn diese Auffassung des Benzthiazoldi- .tetrabromids richtig ist, müssen sich solche Verb. aus allen heterocycl. Verb. herstellen lassen, deren Heteroatome einzelne ungebundene (unshared) Elektronen enthalten. Da aus valenztheoret. Gründen das Verh. von Verb., die zugleich N u. S enthalten, besonders interessant ist, untersuchen Vff. die Rk.-Fähigkeit von Pseudothiohydantoinen gegen Br. Die Verb. II gibt mit Br in k. Chlf. eine zinnoberrote Verb. von der Zus. eines Hexabromids. Diese enthält aber nur 4 durch KJ oder SO<sub>2</sub> entfernbare Br-Atome u. liefert bei der Red. III. Demnach ist eine Addition von Br an die C : N-Bindung ausgeschlossen; da bei der Behandlung mit HgO III u. nicht das Sulfoxyd V entsteht, ist das Hexabromid entsprechend IV als Hydroptabromid von III aufzufassen. Es geht beim Aufbewahren über KOH oder bei der Zers. unter vermindertem Druck ca. 25° unterhalb des F. in ein beständiges gelbes Hydrodibromid über. III gibt mit Br in k. Chlf. ein unbeständiges Oktabromid, das bei der Red. mit SO<sub>2</sub> wieder in III übergeht, aber der jodometr. Titration nach nur 6 labile Br-Atome enthält. Dies ist auf eine unter den gewählten Rk.-Bedingungen erfolgende Kernsubstitution zurückzuführen; das entstehende Dibromderiv. ist wahrscheinlich VII, da es von der Verb. VI (DANS, IRVIN u. HARREL, J. Amer. chem. Soc. 43 [1921]. 613) verschieden ist. Der Unterschied in der Rk.-Fähigkeit der labilen Br-Atome gegen SO<sub>2</sub> u. gegen HJ ist schon früher beobachtet worden (HUNTER, l. c.); er ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei der Rk. mit HJ intermediär HOBr auftritt. Das Oktabromid liefert auch bei Einw. von HgO III zurück, der Perbromidkomplex ist demnach auch hier an N u. nicht an S gebunden. — Das o-Tolylanaloge von II gibt mit Br das unbeständige Hydroheptabromid eines Monobromsubstitutionsprod., das höchstwahrscheinlich analog III zu formulieren ist. Die Synthese des Monobromderiv. ist bisher nicht gelungen. An der Luft geht das Hydroheptabromid in ein beständiges Hydrotribromid über.



Versuche. 2-Phenylimino-3-phenyl-4-ketotetrahydrothiazol (II), aus Thio-carbanilid, CH<sub>2</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H u. Pyridin in sd. A. Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 175°. — 2-Phenylimino-3-p-bromphenyl-4-ketotetrahydrothiazol (III), aus N-Phenyl-N'-p-bromphenylthioharnstoff, CH<sub>2</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H u. Pyridin in A. oder bei der Einw. von SO<sub>2</sub> oder HgO auf das Hydroptabromid. Nadeln aus Äthylacetat, F. 175°. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>BrS + HBr<sub>5</sub>, aus II u. Br in k. Chlf. oder aus III, HBr u. Br in Eg. Zinnoberrote Tafeln, F. 161—163° (Zers.); geht an der Luft oder bei 135—137° u. 24 mm in C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>·BrS + HBr<sub>3</sub> über, gelb, F. 145—146° (Zers.). Oktabromid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>BrS + Br<sub>8</sub>, aus III u. Br in k. Chlf. Rote Tafeln, F. 161—162°. Liefert bei direkter Red. mit SO<sub>2</sub> oder bei Behandlung mit HgO in Chlf. III zurück, während beim Behandeln der Chlf.-Lsg. mit KJ-Lsg. oder beim Schütteln der Chlf.-Lsg. mit W. u. nachfolgender Red. mit SO<sub>2</sub> 2-Phenylimino-3-[2,4-dibromphenyl]-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S (VII) (Nadeln aus A., F. 121°), entsteht. — 2-o-Tolylimino-3-[4(?) -brom-o-tolyl]-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>BrS, aus dem Hydroheptabromid bei der Red. mit SO<sub>2</sub>. F. 129° (aus A. + Äthylacetat). C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>BrS + HBr<sub>7</sub>, aus Di-ortho-pseudothiohydantoin (analog II) u. Br in Chlf. Rote Nadeln, F. 120—121° (Zers.). Gibt an der Luft das gelbe Salz C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>BrS + HBr. Eine bei früheren Vers. erhaltene u. als C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>BrS + HBr<sub>5</sub> gesehene Verb. (F. 109—110°) ist wohl ein eutekt. Gemisch dieser beiden Salze. — N-o-Tolyl-N'-[4-brom-o-tolyl]-thioharnstoff, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>BrS, aus o-Tolylsenfö u. p-Brom-o-toluidin. Krystalle aus A. + Äthylacetat, F. 152°. Vers., durch Einw. von Chloressigsäure u. Pyridin in A. zu der vorigen Verb. zu gelangen, lieferten nur amorphe Prodd. (J. Indian chem. Soc. 9. 545—52. 1932. Alghar, Muslim Univ.) OSTERTAG.

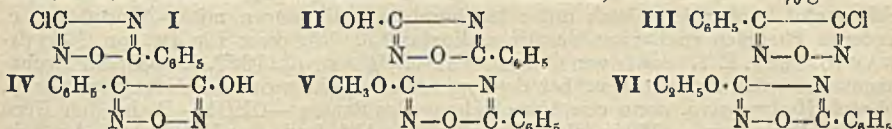


I. de Paolini und C. Gorla, *Über komplexe Salze des 1,2,4-Triazols*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1931. II. 2610.) *Komplexes Salz des 1-Phenyl-1,2,4-triazols mit  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* , blaugrüne Prismen. *Komplexes Salz des 1,2,4-Triazols mit*



*Kupfersulfat (I)* (vgl. C. 1931. II. 2610). *Komplexes Salz des 1,2,4-Triazols mit  $\text{CuCl}_2$* ,  $\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$  (II), smaragdgrüne Prismen. *Komplexes Salz des 1,2,4-Triazols mit Kupfersulfat*,  $[\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$  (III), blaue Mikrokristalle. *Komplexes Cu-Salz des 1,2,4-Triazols*,  $\text{Cu}_4\text{H}_8\text{N}_6$ , blauviolett Mikropulver, wandelt sich durch HCl in das grüne Salz II um. — Vff. geben die Strukturformeln der Salze an u. zeigen, wie sich auch alle drei Stickstoffatome des Triazols mit dem zentralen Cu-Atom binden können. (Gazz. chim. ital. 62. 1048—53. Nov. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime*. 97. Mitt. (96. vgl. C. 1933. I. 944.) *Phenylchlorglyoxim*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{Cl}$  wird durch  $\text{PCl}_5$  in *3-Chlor-5-phenylazoxim (I)* vom F.  $5^\circ$  übergeführt (vgl. C. 1927. II. 55); durch Einw. von alkoh. KOH entsteht aus dieser Verb. *5-Phenyl-3-äthoxyazoxim*, F.  $62^\circ$ . Durch starke Alkalien ist letzteres nicht hydrolysierbar, doch erhält man durch Erhitzen im Einschlußrohr mit HJ auf  $130\text{—}140^\circ$  *5-Phenyl-3-oxiazoxim (II)*, F.  $175\text{—}176^\circ$  (vgl. C. 1927. II. 55). — *Phenylchlorglyoxim* liefert mit  $\text{POCl}_3$  neben *Oxanilhydroxamsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , F.  $155^\circ$  (Zers.), *Phenylchlorfurazan*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$  (III), das mit W.-Dampf übergeht; F.  $37\text{—}38^\circ$ . Ist bei gewöhnlicher Temp. geruchlos, nimmt aber beim Erhitzen einen wiederlich süßen, erstickenden Geruch an; ist in der Kälte gegen starke Alkalien beständig, beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht neben *Ammoniak*, *Benzonitril*, einer Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$  vom F.  $141\text{—}142^\circ$  u. einer Verb. vom F.  $160\text{—}161^\circ$  *Phenylloxifurazan*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$  (IV), F.  $201\text{—}202^\circ$ . Letztere Verb. entsteht fast ausschließlich, wenn III mit  $5\%$ ig.  $\text{NaOH}$



erhitzt wird. In der Wärme wird IV sowohl durch Essigsäure, als auch durch verd. HCl zers. unter Bldg. von *Benzoylharnstoff*, F.  $215^\circ$ . Bei kurzem Erhitzen von IV mit *Anilin* bis zum Sieden entsteht *Phenylbenzoylharnstoff*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , F.  $204^\circ$ . Analog entsteht mit *o-Toluidin* *o-Tolylbenzoylharnstoff*, F.  $210^\circ$ . *Benzoylharnstoff* entsteht auch aus IV, wenn dieses 2 Stdn. auf dem W.-Bad mit Eg. u. Zn-Pulver zum Sieden erhitzt wird. Wenn IV mit wenig  $20\%$ ig. HCl erhitzt wird, entstehen *Hydroxylamin*, *Benzoesäure* u. *Ammoniak*. — *Ammoniumsalz des Phenylloxifurazans*,  $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ , Blätter. — *Na-Salz*,  $\text{NaC}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Blätter, wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. — *Ca-Salz*,  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Blätter, die bei  $100^\circ$  verwittern. — *Ag-Salz*,  $\text{AgC}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ , mikrokristallin. *Saures Ag-Salz*,  $\text{AgC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , Prismen. Außerdem werden noch andere Salze beschrieben. — *Methyläther des Phenylloxifurazans*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ , aus der Oxyverb. mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. oder durch Erhitzen des Chlorderiv. vom F.  $37\text{—}38^\circ$  auf dem W.-Bad mit einer Lsg. von Na in absol. Methanol. Blätter, F.  $58$  bis  $59^\circ$ . *Äthyläther*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , durch Erhitzen des Na-Salzes mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  oder besser durch Erhitzen des Chlorderiv. vom F.  $37\text{—}38^\circ$  mit Na-Äthylat. Blätter, F.  $47\text{—}48^\circ$ . YANG u. JOHNSON (vgl. C. 1932. II. 379) schreiben dem *Methyläther* vom F.  $58\text{—}59^\circ$  u. dem *Äthyläther* vom F.  $47\text{—}48^\circ$  die Konst. V u. VI zu; als Beweis führen sie an, daß beide bei der Red. mit Zn u. Essigsäure *Benzoylharnstoff* liefern. VI. stellt fest, daß diese Beweisführung nicht überzeugend ist; vielmehr liefert gerade IV, aus der Vf. seine Methyl- (F.  $58\text{—}59^\circ$ ) u. Äthyläther (F.  $47\text{—}48^\circ$ ) erhielt, bei einfachem Erhitzen mit verd. Essigsäure *Benzoylharnstoff* neben *Hydroxylamin* u. der oben erwähnten *Hydroxamsäure*. Während die Methyl- u. Äthyläther von IV nicht mit sd. Anilin reagieren, liefert IV selbst bei kurzem Erhitzen mit *Anilin* *Phenylbenzoylharnstoff* u. mit *o-Toluidin* *o-Tolylbenzoylharnstoff*, während diese Amine mit II *Diphenyl-* u. *Di-o-tolylharnstoff* ergeben. (Gazz. chim. ital. 62. 1025—34. 1932. Turin, Univ.) FIEDL.



**E. Durio und A. Sburlati**, *Untersuchungen über Dioxime*. 98. Mitt. (97. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Einw. von  $\text{POCl}_3$  auf symm. u. asymm. Glyoxime. Durch  $\text{POCl}_3$  werden Azoxime glatt u. in sehr guter Ausbeute erhalten aus den Formen der symm. Glyoxime  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{R}$  u. asymm. Glyoxime  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{R}_1$ , die befähigt sind, komplexe Ni-Salze zu liefern. Die Formen der symm. Glyoxime, die keine Ni-Salze bilden, werden als  $\alpha$ -Formen zu disubstituierten Oxamiden isomerisiert. — Aus  $\beta$ -Phenylaminoglyoxim (F. 193—194°), entsteht bei der Einw. von  $\text{POCl}_3$  3-Phenyl-5-aminoazoxim (vgl. C. 1933. I. 944). —  $\beta$ -Phenylmethylglyoxim (F. 238°) liefert bei der Einw. von  $\text{POCl}_3$  3-Phenyl-5-methylazoxim (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 1696), F. 41°, Kp. 243—244°. Mit  $\text{PCl}_5$  dagegen wird  $\beta$ -Phenylmethylglyoxim vollständig zers. unter Bldg. von Benzonitril, Benzoylchlorid neben anderen Prodd. —  $\alpha$ -Phenylmethylglyoxim (F. 140°) wird durch  $\text{POCl}_3$  in 3-Phenyl-5-methylazoxim übergeführt. —  $\beta$ -Benzylmethylglyoxim liefert bei der Einw. von  $\text{POCl}_3$  3-Benzyl-5-methylazoxim. —  $\alpha$ -Benzildioxim (F. 247—248°) wird durch  $\text{POCl}_3$  in 3,5-Diphenylazoxim,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , F. 108°, übergeführt. Dieselbe Verb. entsteht bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  bei gewöhnlicher Temp. In der Siedehitze dagegen wird die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (GÜNTHER, Liebigs Ann. Chem. 252 [1889]. 63) erhalten.  $\beta$ -Benzildioxim (F. 211—212°) wird durch  $\text{POCl}_3$  zu Oxalsäurediamid,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , F. 245°, isomerisiert. Dieselbe Isomerisation findet statt durch  $\text{PCl}_5$  u. durch  $\text{PCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$ .  $\gamma$ -Benzildioxim (F. 166°), wird durch  $\text{POCl}_3$  in 3,5-Diphenylazoxim umgewandelt; mit  $\text{PCl}_5$  erhält man in der Kälte das Azoxim u. Phenylbenzoylharnstoff, in der Wärme nur letztere Verb. —  $\alpha$ -Anisildioxim,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$  (F. 222°) liefert mit  $\text{POCl}_3$  3,5-Di-p-methoxyphenylazoxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 132°. (Von PONZIO u. BUSTI, Gazz. chim. ital. 36 [1906]. II. 342 wurde der F. [anscheinend durch einen Druckfehler] mit 175° angegeben.)  $\beta$ -Dianisildioxim, F. 195°, liefert mit  $\text{POCl}_3$  eine geringe Menge 3,5-Di-p-methoxyphenylazoxim u. in der Hauptsache Oxalsäure-bis-p-methoxyphenylamid, F. 254°. (Gazz. chim. ital. 62. 1035—40. 1932. Turin, Univ.) FIEDLER.

**Fernando Calvet und Ma. Natividad Mejuto**, *Die 1,3-Dioxime*. III. Mitt. Die Kondensation des p-Nitroanisols mit dem Formaldehyd und der Mechanismus der Bildung des 6-Nitrobenzo-1,3-dioxins. (II. C. 1932. II. 2462.) Formaldehyd, Chloral u. Dichloroacetal kondensieren sich unter bestimmten Bedingungen mit p-Nitrophenol u. anderen Phenolen zu Derivv. des Benzodioxins-1,3. Für diese Rk. ist von CHATTAWAY (C. 1927. I. 77) sowie von CHATTAWAY u. CALVET (C. 1927. I. 2985) ein Mechanismus angenommen worden, bei dem zuerst eine Rk. zwischen Aldehydgruppe u. phenol. Hydroxyd u. dann eine Verschiebung des Restes —CHOH—R in den Kern (in o-Stellung zum —OH) erfolgt. Da aber, wie Vff. finden, p-Nitroanisol, das kein freies phenol. Hydroxyl enthält, sich mit Formaldehyd zu einem Gemisch von 5-Nitro-2-methoxybenzylalkohol (I) u. 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxydiphenylmethan (II) umsetzt, so dürfte auch bei der obenwähnten Rk. ein direktes Eintreten des Restes —CHOH—R in den Kern erfolgen. Es gelang nicht, I zum Nitrosaligenin (III) zu demethylieren (man erhält z. B. bei Einw. von HBr im Rohr bei 180° 5-Nitro-2-methoxybenzylbromid,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{NBr}$ , Nadeln, F. 84°), doch konnte diese Verb. aus 5-Nitro-2-oxylbenzylamin durch Einw. von  $\text{HNO}_2$  gewonnen werden (Plättchen [aus W.], F. 123 bis 126°). III kondensiert sich leicht mit Formaldehyd zu 6-Nitrobenzodioxin-1,3 (F. 150°), was ebenfalls für den von den Vff. diskutierten Reaktionsmechanismus spricht. — I gibt bei der Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$  in Acetonlsg. 5-Nitro-2-methoxybenzoesäure. II wird durch Chromsäure in essigsaurer Lsg. in energ. Rk. zum entsprechenden Keton, dem 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxybenzophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  (Prismen, F. 184°, Hydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ , gelbe Nadelchen, F. 286°) oxidiert. Bei der Red. liefert II 5,5'-Diamino-2,2'-dimethoxydiphenylmethan, bei der Demethylierung mit HBr eine amorphe Substanz, die noch nicht mit völliger Sicherheit identifiziert wurde, aber wahrscheinlich 5,5'-Dinitro-2,2'-dioxydiphenylmethan ist.

**Versuche.** 5-Nitro-2-methoxybenzylalkohol,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$  (I). Lsg. von 10 g p-Nitroanisol in 20 cm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tropfenweise bei —10 bis —5° in eine Mischung von 80 cm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 Teile  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Teil W.) u. 40 cm Formol gießen. 5 Tage in der Kälte stehen lassen. Gebildeten Nd. absaugen (Nd. besteht aus II), Filtrat auf Eis gießen, Nd. absaugen, trocknen, in Chlf. lösen, mit Pae. fällen. Nadeln. F. 122°. — Acetylderivat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Mit Essigsäureanhydrid u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nadeln. F. 72°. — 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxydiphenylmethan (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . Zu einem Gemisch von 10 g p-Nitroanisol u. 20 cm Formol 40 cm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben, 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzen, über Nacht k. stehen lassen, Nd. mit W. säurefrei waschen, ein-



mal mit 50 ccm A. auskochen u. wiederholt aus A. oder Eg. umkristallisieren. F. 180 bis 182°. II läßt sich auch durch Kondensation von I mit p-Nitroanisol darstellen. — 5,5'-Diamino-2,2'-dimethoxydiphenylmethan,  $C_{15}H_{18}O_2N_2$ . Zu einem am Wasserbad erwärmten Gemisch von 6 g II, 30 ccm W., 60 ccm A. u. 30 ccm HCl allmählich 20 g Zn-Späne geben, wobei allmählich völlige Lsg. erfolgt. A. abdampfen, Rückstand alkalisieren u. mit Bzl. extrahieren, Bzl.-Lsg. abdampfen, Rückstand in wenig A. aufnehmen, mit Tierkohle entfärben, einengen u. mit HCl versetzen. Dichlorhydrat aus A. umkristallisieren (Nadeln, F. 315°). Daraus mit NaOH die freie Base, Nadeln (aus verd. A.), F. 124—126°. Diacetylderiv.,  $C_{19}H_{22}O_4N_2$ . Nadeln (aus A.), F. 200°. (An. Soc. españ. Física Quim. 80. 767—77. 1932. Santiago, Facultad de Ciencias.) WILLST.

Clemens Schöpf und Roland Herrmann, *Zur Kenntnis des Solanidins*. Das Solanidin, durch Hydrolyse eines aus Solanum tuberosum gewonnenen Solaninpräparats dargestellt (nach ODDO, C. 1929. I. 906, also „Solanidin t“) hat die Zus.  $C_{27}H_{43}ON$ , auf die die Analysen besser stimmen als auf  $C_{26}H_{41}ON$  (ZEMPLEN u. GERES, C. 1929. I. 78; DIETERLE u. SCHAFFNIT, C. 1933. I. 1135). Es ist eine gesätt. tertiäre Base, die am N kein Methyl enthält. Das Sauerstoffatom gehört zu einem alkoh. Hydroxyl, das im Solanin mit der Rhamnosidogalaktosidoglucose veräthert ist; es ließ sich mit Ameisensäure, Eisessig, Palmitinsäure verestern u. wird beim Erhitzen von Solanidinchlorhydrat oder beim Vakuumdestillieren von Palmitylsolanidin oder seinem Chlorhydrat als W. abgespalten. Es entsteht Solaniden,  $C_{27}H_{41}N$ , das sich zum gesätt. Solanidin,  $C_{27}H_{43}N$ , hydrieren läßt. Welche Beziehung das Solanidin zum Solanthren oder Dihydrosolanthren von DIETERLE u. SCHAFFNIT hat, läßt sich noch nicht sicher beantworten. Bei der Chromsauroxydation werden 10 Atome Sauerstoff mit etwa gleichbleibender Geschwindigkeit verbraucht — es entsteht wohl eine Aminosäure. Die Dehydrierung zu Solanidon gelang mit Kupfer wie in der Sterinreihe. Da mit Amylnitrit u. Na-Äthylat aus Solanidon eine Diisonitrosoverb. erhalten wird, hat Solanidon die Gruppe  $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$ , Solanidin  $-CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ . Mit Amylnitrit u. HCl in Eg. wird wahrscheinlich noch ein H-Atom des Solanidons durch  $-O \cdot COCH_3$  ersetzt. Kondensationsprodd. mit aromat. Aldehyden wurden nur amorph erhalten. Mit  $PCl_5$  wird nicht nur das OH durch Chlor ersetzt, sondern außerdem noch zwei an C gebundene, reaktionsfähige H-Atome: es entsteht ein Trichlorsolanidan. Beim Vers. des HOFMANNschen Abbaues von Solanidinjodmethylat wurde Solanidin zurückgewonnen. Die Einw. von Bromcyan auf Acetylsolanidin u. Solanidin bei 130° gab zwar kristallin. Neutralkörper, die aber mehr Brom enthalten als die einfachen BrCN-Einlagerungsprodd. — Wenn Solanidin keinen aromat. Ring enthält, muß es sieben Ringe besitzen. Ferner müssen Seitenketten da sein, u. zwar mindestens 3 Methylgruppen, da die Best. der Methylgruppen nach KUHN u. L'ORSA (C. 1931. II. 3127) 2,2 Moll. flüchtige Säure liefert. Danach muß das Ringgefüge des Solanidins sehr kondensiert sein. Vff. weisen noch darauf hin, daß die Violettfärbung, die Solanidin in konz. HCl an der Luft zeigt, der des Samandarins gleicht; möglicherweise ist dieses Alkaloid des Feuersalamanders,  $C_{19}H_{31}O_2N$ , dem Solanidin ähnlich.

Versuche. Solanidinchlorhydrat,  $C_{27}H_{43}ONCl$ . Aus A.-W. (1:2) F. 335°. — Solanidin,  $C_{27}H_{43}ON$ . Aus A. F. 218—219°.  $H_2SO_4$  löst citronengelb bis orangerot. Jodmethylat,  $C_{28}H_{45}ONJ$ , in Xylol bei 130—140° dargestellt, aus 50%ig. A. F. 285 bis 286°. Formylderiv.,  $C_{28}H_{43}O_2N$ , mit 85%ig. HCOOH dargestellt, aus Aceton F. 168 bis 169°. Acetylsolanidin,  $C_{29}H_{45}O_2N$ , mit Py. u. Acetanhydrid gewonnen, aus A. F. 206 bis 208°. — Palmitylsolanidinchlorhydrat,  $C_{43}H_{71}O_2NCl$ , aus Solanidin u. Palmitinsäurechlorid bei 150°, aus Aceton F. 225—226°. Palmitylsolanidin,  $C_{45}H_{73}O_2N$ . Aus A. F. 83°. — Solaniden,  $C_{27}H_{41}N$ . Darst. wie oben angegeben. Kp.<sub>0,02</sub> 250—260°. Aus Aceton F. 166—167°. Permanganat wird sofort entfärbt, konz.  $H_2SO_4$  löst rötlichgelb. Chlorhydrat,  $C_{27}H_{42}NCl$ , aus Aceton, F. 300°. Jodmethylat,  $C_{28}H_{44}NJ$ , aus den Komponenten in Bzl., aus Chlf.-Essigester F. 270°. — Solanidon,  $C_{27}H_{43}N$ . Aus Solaniden durch katalyt. Hydrierung. Aus Aceton F. 161—162°. — Solanidon,  $C_{27}H_{41}ON$ . Aus Solanidin mit Naturkupfer C bei 160—170° bis 290—300°. Kp.<sub>0,1</sub> 206—210°. Aus A. Prismen, F. 218°. Oxim,  $C_{27}H_{42}ON_2$ , aus Aceton F. 228°. Semicarbazon,  $C_{28}H_{44}ON_3$ , aus A. F. 237°. Mit Amylnitrit in Eg.-HCl gibt Solanidon ein Chlorhydrat, aus Methanol beim Einengen F. 330—335°, das die Formel  $C_{28}H_{42}O_2N_3Cl$  (s. oben) besitzt. — Diisonitrosolanidon,  $C_{27}H_{39}O_2N_3$ . Aus Solanidon mit Na-Äthylat u. Amylnitrit. Aus absol. A., dann durch Extrahieren mit Ä. gereinigt, F. 242° (Zers.). Alkali löst citronengelb. — Trichlorsolanidan,  $C_{27}H_{40}NCl_3$ . Aus Solanidin mit  $PCl_5$  in  $POCl_3$ , Aus Aceton F. 188 bis 190°; wird bei 200° wieder fest u. schm. erst bei 270° endgültig. (Ber. dtsh.



chem. Ges. 66. 298—305. 1/2. 1933. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. organ. Chem.)

BERGMANN.

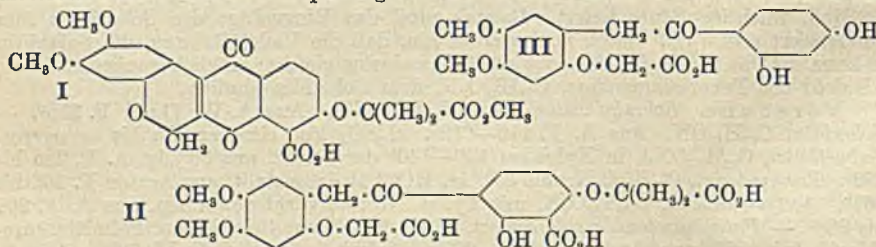
**S. Krishna und T. P. Ghose, Actinodaphnin.** Ein Alkaloid aus *Actinodaphne Hookeri*, Meissn. Durch Extraktion der mit Na-Carbonat u. etwas W. versetzten gepulverten Rinde des zur Gattung Laurineae gehörenden ind. Baumes *Actinodaphne Hookeri* mit 90%ig. A. u. übliche Aufarbeitung wurde ca. 0,7% eines neuen Alkaloids erhalten. Dieses erhält die Bezeichnung *Actinodaphnin*,  $C_{18}H_{19}O_4N$ , Mol.-Gew. ist nach RAST bestimmt. Es liefert erst aus Bzl., dann aus absol. A. umkrystallisiert Nadeln, F. 210—211°,  $[\alpha]_D^{20} = +32,77^\circ$  (in absol. A.), ist fast unl. in W., wl. in Ä., l. in A., Aceton, Bzl. u. Chlf., in welchen Lösungsmm. es meist schwach blaue Fluoreszenz zeigt. Rosafarben l. in konz.  $H_2SO_4$ , welche Farbe beim Stehen purpurn u. beim Erwärmen rötlichbraun oder schwarz wird. Enthält eine OH-Gruppe u. nach den Ergebnissen der Methoxylbest. eine Methoxyl- u. eine N-Methylgruppe. — Hydrochlorid,  $C_{18}H_{19}O_4N \cdot HCl$ , Nadeln aus A. u. Ä., F. 280—281° (Zers.), wl. in k. W.,  $[\alpha]_D^{20} = +8^\circ 45'$  (in W.). Hydrojodid,  $C_{18}H_{19}O_4N \cdot HJ$ , Nadeln aus A., F. 264—265° (Zers.). Sulfat, Nadeln aus verd. A., enthält 3 Moll. Krystallwasser; das getrocknete Salz,  $(C_{18}H_{19}O_4N)_2H_2SO_4$ , schm. bei 249—250° (Zers.). Pikrat, Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus verd. A.; Zers. (getrocknet) bei 220—222°. Methojodid,  $C_{18}H_{19}O_4N \cdot CH_3J$ , Krystalle aus A.-Ä., F. 243—244°. Acetylverb.,  $C_{18}H_{18}O_3N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 70 bis 75°, hellbraune Prismen aus Essigester, F. 229—230°. Die mit Benzoylchlorid erhaltene Benzoylverb. schm. bei 232—233°. (J. Indian chem. Soc. 9. 429—33. Sept./Okt. 1932. Dehra Dun, Forest Res. Inst.)

BEHRLE.

**Hans Lederer, Rotenon.** Zusammenfassender Bericht über die in den letzten Jahren durchgeführten zahlreichen Unterss. von TAKEI, BUTENANDT, LA FORGE, CLARK, ROBERTSON u. Mitarbeitern über das *Rotenon*, den wirksamen Bestandteil der Wurzeln von *Derris elliptica* Benth., durch welche schließlich die Konst. dieses Insekten- u. Fischgiftes ermittelt worden ist. (Metallbörse 23. 33—34. 65—66. 97—98. 130. 1/2. 1933. Korneuburg bei Wien.)

LINDENBAUM.

**E. P. Clark, Tephrosin.** III. *Einige Säurederivate des Tephrosins.* (II. vgl. C. 1933. I. 948.) Bei der Oxydation von Tephrosin mit  $KMnO_4$  entsteht neben „Tephrosindicarbonsäure“ (C. 1931. I. 2487) eine isomere Dicarbonsäure, die mit 3  $H_2O$  kristallisiert u. bei 127—128°, nach mehrtägigem Aufbewahren bei 140—142°, nach Trocknen im Vakuum oder bei 90° bei 175—177° schm. Während diese Eig. von denen der „Tephrosindicarbonsäure“ (kristallisiert wasserfrei, F. 220°) völlig abweichen, erhält man beim Kochen mit Diphenyläther u. beim Verestern aus beiden Säuren dieselben Prodd. Bei der Abspaltung von W. an den C-Atomen 7 u. 8 entstehen also



ident. Dehydroderiv. — Isotephrosin liefert bei der Oxydation ebenfalls ein Isomeres der „Tephrosindicarbonsäure“; diese 3 Isomeren unterscheiden sich offenbar durch die Orientierung der H-Atome u. OH-Gruppen an den C-Atomen 7 u. 8 (vgl. C. 1933. I. 948). — Veresterung der beiden Tephrosindicarbonsäuren mit methylalkoh. HCl führt zu einem Ester, der als I formuliert werden kann. Er liefert bei der alk. Hydrolyse eine Tricarbonsäure, die aus Analogiegründen als II angesehen wird. — „Tephrosinsäure“ (C. 1932. II. 3414) entsteht auch bei der Verseifung von „Tephrosinmonocarbonsäure“ mit alkoh. Alkali u. ist wahrscheinlich als III aufzufassen. — „Tephrosindicarbonsäure“ vom F. 127—128° wird aus dem bei der Oxydation von Tephrosin entstehenden Manganschlamm durch Auskochen mit absol. A. isoliert. Krystalle mit 3  $H_2O$ , F. 127—128°, nach mehrtägigem Aufbewahren 140—142°, wird bei 90° im Vakuum wasserfrei (F. 175—177°, Zers.) u. färbt sich dabei grünlich. Opt.-inakt. Gibt beim Erhitzen mit Diphenyläther „Tephrosinmonocarbonsäure“ (vgl. C. 1932.



II. 3414). — *Verb.*  $C_{24}H_{22}O_{10}$  (I), aus „Tephrosindicarbonsäure“ vom F. 220° oder vom F. 127—128° u. sd. methylalkoh. HCl. Gelbe Nadeln aus verd. Methanol, wird bei 150° dunkelgelb, F. 220—221°. Daraus beim Kochen mit alkoh. KOH *Tricarbonsäure*  $C_{23}H_{21}O_{12}$  (II), Stäbchen, schm. lufttrocken bei 90—95°, wasserfrei bei 178—179°. Gibt bräunlichrote  $FeCl_3$ -Rk. (J. Amer. chem. Soc. 55. 759—62. Febr. 1933. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.)

OSTERTAG.

**Richard Kuhn, Paul György und Theodor Wagner-Jauregg**, *Über eine neue Klasse von Naturfarbstoffen*. Vorl. Mitt. Der Hautfaktor (Vitamin H von GYÖRGY, Z. ärztl. Fortbildg. 28 [1931]. 377) ist sicher von dem gleichfalls zu Hauterkrankungen in Beziehung stehenden Vitamin  $B_2$  verschieden. Während nämlich Vitamin H farblos ist, besitzen Lsgg. von  $B_2$  gelbe Farbe u. grüne Fluorescenz. Nach Adsorption an Fullererde u. Elution mit verd. Py. oder  $NH_3$  — am besten mit A.-Zusatz — kann man mit A. oder Aceton Ballaststoffe ausfällen. Farbstärke u.  $B_2$ -Wirksamkeit gehen parallel: reichliches Vorhandensein in Herz, Leber u. Niere, weniger in der Skelettmuskulatur, noch weniger in der glatten Muskulatur des Uterus. Der  $B_2$ -Geh. von Frauen- u. Kuhmilch verhält sich wie 1 : 2, ebenso der Farbstoffgeh. der aus den Milcharten erhältlichen Molken bzw. der aus ihnen durch Adsorption u. Elution gewonnenen Konzentrate. Im frischen Eierklar u. im Eialbumin sind gleichfalls wasserlösliche, gelbe, grün fluoreszierende Farbstoffe vorhanden — einer wurde kristallisiert erhalten (Ovoflavin; die ganze Gruppe wird als Flavine bezeichnet). Spinat u. Hefe, die als  $B_2$ -Quelle bekannt sind, enthalten gleichfalls solche Farbstoffe. Daß  $B_2$  selbst Farbstoff ist, erscheint deshalb sehr wahrscheinlich, weil es lichtempfindlich ist. Gereinigte Lsgg. werden schon durch sichtbares Licht zerstört, u. zwar unter Entfärbung. Nicht alle Farbstofffraktionen sind allerdings wirksam; vielleicht kommt eine ganze Gruppe ähnlicher Farbstoffe vor, von denen nur einer oder einige wirksam sind. Die Flavine sind N-haltig u. in W. l. Man kann sie mit Butylalkohol, Amylalkohol oder Cyclohexanol aus W. extrahieren; in solchen Lsgg. ist die Fluorescenz sehr stark. Sie sind amphoter, wie die Tatsache zeigt, daß die Fluorescenz mit Alkalien u. Mineralsäuren verschwindet; die Silbersalze sind oft wl. — Opt. steht den Flavinen das Xanthopterin des Citronenfalters (WIELAND u. SCHÖPF, C. 1926. I. 1431) am nächsten; seine blaugrüne Fluorescenz verschwindet schon mit Eg., u. es ist in W. sehr wenig l. Auch hat Xanthopterin in Mengen von 400  $\gamma$  pro Tag u. Ratte keine  $B_2$ -Wirkg., ebenso nicht ganze Flügel von Citronenfaltern. Den Absorptionsmaxima des Xanthopterins (im Ultravioletten 243 u. 267  $m\mu$ , an der Grenze des Sichtbaren 360 u. 391  $m\mu$ ) entsprechen bei einem Flavinpräparat aus Rinderherz (N-Geh. 30,0%) die Banden 242, 267, 445  $m\mu$ , bei einer Lsg. aus Leber ein langwelliges Maximum bei 437  $m\mu$ . An Ovoflavin wurden (N = 15,9%) zwei langwellige Maxima bei 360 u. 440  $m\mu$  beobachtet. — Die Flavinlsgg. verlieren mit 2-n. Soda die Fluorescenz, aber nicht die Farbe, letztere bei Zusatz von  $Na_2S_2O_4$ -Lsg. Ansäuern mit  $H_2SO_4$  u. Zusatz von Bromwasser regeneriert die Farbe, Abstumpfen mit Na-Acetat auch die Fluorescenz. Auch Methylenblau dehydriert die Leukostufen. Xanthopterin wird durch Hydrosulfit nicht entfärbt. Vff. führen die Flavinfarbe auf konjugierte C—N-Doppelbindungen zurück. — Das Cytosflav von BANGA u. SZENT-GYÖRGYI (C. 1932. I. 2477), das Lactochrom der Molke (C. 1925. I. 783. 2596) u. die Farbstoffkomponente des Oxydationsferments von WARBURG u. CHRISTIAN (C. 1933. I. 1456), die ein Absorptionsmaximum bei 445  $m\mu$  zeigt u. nach Belichtung in Alkali u. Ansäuern Farbstoff an Chlf. abgibt wie  $B_2$ -Lsgg., gehören zu den Flavinen. — Die  $B_2$ -Aktivität wurde mit der Grundkost nach BOURQUIN u. SHERMAN (C. 1932. I. 93) bestimmt: die Einheit der Vitaminmenge bewirkt in 30 (14) Tagen eine Gewichtszunahme von 40 (20) g. Ein Präparat aus Eialbumin hatte in 100  $\gamma$  eine Einheit. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 317—20. 1/2. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.)

BERGMANN.

**Richard Kuhn und Alfred Winterstein**, *Über einen lichtempfindlichen Carotinfarbstoff aus Safran*. Bei der Einw. verd. NaOH auf einen methylalkoh. Safranextrakt erhielten Vff. einen isomeren Crocetindimethylester,  $C_{22}H_{23}O_4$ , vom F. 141° (rechteckige Tafeln; in der Farbe ähnlich dem Azafrin, zwischen Diphenyldodekahexaen u. Diphenyltetradekahexaen; u. Mk. gelbe Krystalle, 1 Teil in 5900 Teilen Methanol bei 20° l., Banden in Bzn. 445, 422  $m\mu$ , in Chlf. 458, 432,5  $m\mu$ ) neben dem bekannten Crocetindimethylester vom F. 222° (sechsheitige Blättchen, dem Heptaen am ähnlichsten, u. Mk. orangefot; 1 Teil in 100 000 Teilen Methanol bei 20° l.; Banden in Bzn. 450,5, 424,5, in Chlf. 463, 434,5  $m\mu$ ). Das neue Isomere lagert sich sehr leicht in das hochschmelzende um: durch längeres Erhitzen auf den F., durch Erwärmen mit einer Spur



Jod in Bzn.-Lsg., durch Licht (schon bei der Unters. am Gittermeßspektroskop). Endlich kann es auch so umgewandelt werden, daß es mit Zinkstaub in Py. bei Ggw. von etwas Eg. dihydriert — die schwefelgelbe Dihydroverb. ist ident. mit der bei 95° schmelzenden aus dem stabilen Ester (KUHNS u. WINTERSTEIN, C. 1932. I. 3049; KARRER u. HELFENSTEIN, C. 1930. II. 409) — u. dann bei Ggw. von Lauge mit Luft geschüttelt wird (vgl. KUHNS u. Mitarbeiter, C. 1932. II. 3896). Vff. untersuchen die photochem. Umlagerung in Bzn., Chlf., Py., CS<sub>2</sub>, bei der vor allem blaues u. violettes Licht wirksam ist. Rotes Licht ist ohne Wrkg. Ultraviolett ist nicht maßgebend, da die Umlagerung auch nach Zwischenschaltung des von 415 m $\mu$  an absorbierenden Diphenylhexatriens (in Xylollsg.) noch erfolgt. Offenbar muß man nur die langwelligste Bande anregen. Unter den von Vff. verwendeten Bedingungen war die Halbwertszeit der Umlagerung  $6 \pm 2$  Min. Das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite der stabilen Verb. — Bei den geringeren Intensitäten der lichtelektr. Photometrie tritt keine erhebliche Umlagerung ein. Für die vier langwelligsten Absorptionsbanden ergeben sich folgende Lagen (mol. Extinktionskoeff.) der Maxima: Ester vom F. 141°: 442 ( $216 \times 10^3$ ), 416 ( $236 \times 10^3$ ), 393 ( $144 \times 10^3$ ), 372 ( $66 \times 10^3$ ). Ester vom F. 222°: 445,5 ( $258 \times 10^3$ ), 420 ( $240 \times 10^3$ ), 400 ( $158 \times 10^3$ ), 376 ( $82 \times 10^3$ ). — Es liegen hier dieselben Verhältnisse vor wie bei Bixin u.  $\beta$ -Bixin, nur gelingt dort die Umlagerung viel schwerer. Es liegt hier zweifellos auch cis-trans-Isomerie vor, wobei Zahl u. Lage der cis-konfigurierten Doppelbindungen unbestimmt bleibt. Das bekannte Azafrin dürfte eine reine trans-Verb. sein, da sein Methylester (F. 192—193°) sich photochem. nicht verändert u. aus dem Jodadditionsprod. regeneriert werden kann. Aus 1 kg Safran wurden 17,5 g hochschmelzender u. 0,3 g isomerer Crocetinmethylester erhalten. Möglicherweise würde man unter Vermeidung von Licht, Hitze u. Katalysatoren bei der Verarbeitung der Safrannarben mehr cis-Formen bekommen. — Vff. schlagen vor, die Bezeichnung der Carotinoide der Bixin- u. Crocetinreihe mit griech. Buchstaben aufzugeben u. entweder durch „labil“ u. „stabil“, oder durch I u. II die Formen zu unterscheiden. — Die Aufarbeitung des Safrans wird eingehend beschrieben. Bei der Verseifung des cis-Esters mit alkoh. Lauge wurde eine Säure erhalten, die nach Löslichkeit u. Spektrum cis-Crocetin war, aber wie trans-Crocetin bei 285° schmolz. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 209—14. 1/2. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.)

BERGMANN.

**L. Zechmeister, L. von Cholnoky und V. Vrabely,** *Zur Bestimmung der Doppelbindungen im Carotinmolekül.* Nach SMITH (C. 1932. II. 2058) soll Carotin nur 10 Moll. H<sub>2</sub> bei der Hydrierung aufnehmen u. die von den Vff. früher (C. 1928. I. 1970) gefundene Wasserstoffzahl 11 durch die Tension des angewandten Cyclohexans vertauscht worden sein. Jedoch können Vff. zeigen, daß reines  $\beta$ -Carotin aus Paprika u. das Carotingemisch aus Rüben auch in Eg. — wo allerdings die Hydrierung wegen der Schwerlöslichkeit langsamer verläuft — 11 Moll. H<sub>2</sub> aufnimmt, was schon früher (C. 1928. II. 2028) für Xanthophyll bewiesen worden war. Im übrigen stimmt nur die Wasserstoffzahl 11 zu der wohl endgültigen Carotinformel. Wenn gelegentlich in Menthan oder Dekalin als Lösungsm. der H<sub>2</sub>-Verbrauch nicht über 10 H<sub>2</sub> hinausging, so ist das vielleicht auf (mehr oder weniger) umkehrbare Cyclisierungsvorgänge zurückzuführen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 123—24. 1/2. 1933. Pécs, Ungarn, Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

**Paul Rothmund und O. L. Inman,** *Vorkommen von Zersetzungsprodukten des Chlorophylls. I. Mitt. Zersetzung des Chlorophylls im Verdauungssystem der Kuh.* (Vgl. INMAN u. ROTHEMUND, C. 1932. I. 413.) Vff. untersuchen den Mageninhalt von Kühen u. Schafen unmittelbar nach der Schlachtung auf die in ihm vorhandenen Porphyrine. Mit Hilfe der HCl-Fraktionierung konnten aus Kuhmageninhalt *Phylloerythrin*, *Rhodo-*, *Phyllo-* u. *Pyrrporphyrin* kristallisiert isoliert werden. Zwei andere Substanzen, deren Porphyrincharakter wahrscheinlich ist, konnten nur spektroskopisch beobachtet werden, aber nicht isoliert werden. (Die eine Verb. zeigt in Pyridin-Ä. folgende Absorptionsbanden: 646,4—641,0 m $\mu$ , 611,1—574,5 m $\mu$ , 562,8—540,5 m $\mu$ , 526,6—505,6 m $\mu$ , E.A. 448. Sie ist in der 6%ig. HCl-Fraktion enthalten u. von Verdoporphyrin verschieden. Die andere Verb. ist in der 7%ig. HCl-Fraktion enthalten u. zeigt in Pyridin-Ä. folgende Banden: 634,8—629,2 m $\mu$ , 603,4—574,1 m $\mu$ , 563,6 bis 539,3 m $\mu$ , 527,7—506,5 m $\mu$ , E.A. 445 [verschieden von Chloroporphyrin c<sub>3</sub>].) Die Bildungsstätte all dieser Verb. scheint der dritte Magen zu sein. Im ersten u. zweiten Magen finden sich nur Spuren von Phylloerythrin. Der vierte Magen enthält dieselben Farbstoffe wie der dritte. Ein Pigment von der Art des *Phyllobombycins* (FISCHER u.



HENDSCHEL, C. 1931. II. 856) wurde nicht festgestellt. Im Inhalt der dritten u. vierten Mägen von Schafen stellten Vf. die Ggw. von *Probophoriden* (FISCHER u. HENDSCHEL, C. 1932. II. 3099) fest, doch gelang die präparative Isolierung nicht. — Die Bldg. von Phylloerythrin aus Chlorophyll im Verdauungstrakt begreift folgende Rkk. ein: Abspaltung des Mg u. des Phytolrestes, Übergang in Porphyrin, Decarboxylierung u. Red. einer alkoh. OH-Gruppe. Um dann die einfacheren Porphyrine entstehen zu lassen, müssen noch folgende Rkk. eintreten: Öffnung des an das Porphinskelett angehefteten Ringes, nochmalige Decarboxylierung u. Oxydore. Daß diese Rkk. unter den n. physiolog. Bedingungen des Wiederkäuermagens stattfinden, spricht nach Vf. dafür, daß der an das Porphinskelett angeheftete fünfgliedrige Ring des Phylloerythrins auch im Chlorophyll a vorhanden ist. (J. Amer. chem. Soc. 54. 4702—06. 1932.) WILLST.

N. Iwanowsky, *Über die Einwirkung des Glycerins auf Hühnereweiß beim Erhitzen.* Glycerin (I) verhindert nicht die Bldg. von *Alkalialbuminaten* bei der Erwärmung des Eiweißes im alkal. Medium. I stabilisiert die Eiweißlg. hinsichtlich der Eiweißfällung durch Ammonsulfat. (Biochem. Z. 257. 57—61. 18/1. 1933. Saratow, Medizin. Inst., Lab. f. biolog. Chemie.) KOBEL.

Hellmut Brederbeck, *Die Ringstruktur der Ribose in der Hefenucleinsäure.* Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1933. I. 618.) Vf. hat nunmehr auch von *Adenosin*, *Cytidin* u. *Inosin* kristallisierte Tritylverb. erhalten, die durch KOH nicht spaltbar sind, also den Tritylrest nicht an N, sondern am C-Atom 5 tragen. Es haben also alle Nucleoside der Hefenucleinsäure furoide Ribosebestandteile.

Versuche. *Trityladenosin*,  $C_{29}H_{27}O_4N_5$ . F. 259—260°,  $[\alpha]_D^{20} = -8,8^{\circ}$  (Chf.). — *Tritylcytidin*,  $C_{28}H_{27}O_5N_3$ . F. 234—235°,  $[\alpha]_D^{20} = 0^{\circ}$  (Pyridin). — *Tritylinosin*,  $C_{29}H_{26}O_6N_4$ . F. 253—254°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 198. 1/2. 1933. Leipzig, Univ.) ERLBACH.

John Beek jr., *Ein Beitrag zur Struktur des Kollagens.* Vf. mißt die Menge des mit Kollagen (dessen Herst. aus Haut beschrieben wird) bzw. Gelatine reagierenden gasförmigen HCl u. findet für das Atomverhältnis  $f$  zwischen aufgenommenem Cl u. vorhandenem N bei verschiedenen Methoden folgende Werte: 1. Kollagen 2 Tage bei 100° getrocknet, darauf 151 Tage bei Zimmertemp. in HCl-Gas:  $f = 0,395$ . 2. Kollagen 2 Monate über  $P_2O_5$  getrocknet, darauf 45 Tage in HCl-Gas:  $f = 0,398$ . 3. Kollagen 44 Tage über  $P_2O_5$  getrocknet, darauf 3 Tage in HCl-Gas:  $f = 0,317$ . 4. Wie 3., aber anschließend noch 49 Tage in  $H_2$ -Atmosphäre, in der sich metall. Na befindet:  $f = 0,107$ . 5. Messung der von Kollagen aufgenommenen HCl-Menge  $a$  in Abhängigkeit vom Dampfdruck  $p$  des HCl ergab 2 Gebiete, in denen  $a$  von  $p$  unabhängig war, entsprechend  $f = 0,184$  u.  $f = 0,236$ . 6. Leder bleibt in HCl-Gas von 15 mm Druck bis zur Sättigung:  $f = 0,343$ . 7. Gelatine mit 13,7% Wassergeh. blieb 7 Tage in HCl-Gas:  $f = 0,633$ . 8. Gelatine 2 Tage bei 180° getrocknet, darauf 7 Tage in HCl-Gas:  $f = 0,105$ . — Es läßt sich eine Zahl  $f_0$  finden, die sämtliche  $f$ -Werte in ganze Zahlen verwandelt, u. zwar werden für  $f_0 = 0,02638$  die Ausdrücke (nach der Größe geordnet)  $f/f_0 = 4,7, 9, 12, 13, 15$  u. 24. Daraus läßt sich schließen, daß Kollagen eine definierte chem. Verb. ist.  $f_0$  ist der kleinste Bruchteil des Kollagenstickstoffs, der reagieren kann.  $1/f_0 = 38$ , oder ein ganzzahliges Vielfaches dieser Zahl ist die Anzahl N-Atome in der Struktur-einheit des Kollagens, die zugehörige Anzahl C-Atome ist 126. (Bur. Standards J. Res. 8. 549—53. 1932. Washington.) ERBE.

## E. Biochemie.

W. O. Kermack, *Biochemie.* Fortschrittsbericht. Neuere Arbeiten über die Natur der Blumenpigmente, über Proteine u. die Substanzen der Schilddrüse. (Sci. Progr. 27. 415—23. Jan. 1933. Edinburgh.) POETSCH.

A. M. Karpas und M. N. Lanschina, *Über den Verlust des mitogenetischen Strahlungsvermögens des Blutes: a) Bei längerem Stehen in vitro, b) nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.* Das Aufhören der mitogenet. Strahlung nach längerem Stehen rührt von dem Verbrauch des Blutzuckers her. Glucosezusatz erzeugt die Strahlung von neuem. Ultraviolettbestrahlung scheint gleichfalls die Glucose im Blut zu zerstören. (Biochem. Z. 253. 313—17. 7/10. 1932. Simferopol, Lab. f. Exper. biol. d. Forschungsinst. in der Krim.) KREBS.

D. M. Pace, *Die Beziehungen anorganischer Salze zum Wachstum und zur Fortpflanzung von Amoeba proteus.* Kleine Mengen  $Fe^{111}$  beschleunigen Wachstum u. Fortpflanzung von Amoeben. Die meisten anorgan. Salze (KCl, NaCl,  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,

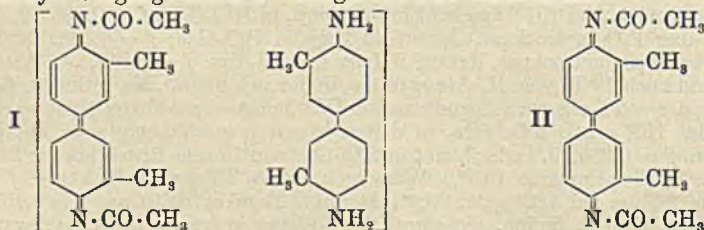


$\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) zeigen zwei optimale fördernde Konz., die um  $\frac{1}{1000}$ -n. u.  $\frac{1}{100000}$ -n. liegen. (Arch. Protistenkunde 79. 133—45. 1933.) KREBS.

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

F. F. Nord, Olga Maria von Ranke-Abonyi und Gertrud Weiß, *Anwendung der Kryolyse auf biologische Probleme*. Der Inhalt der Arbeit ist C. 1933. I. 789—91 referiert worden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 632. Juli 1932.) WEID.

Harry Willstaedt, Fritz Reuter und Konrad L. Zirm, *Zur Kenntnis der peroxydatischen Wirkung*. II. Über die Konstitution des Purpurobenzidins. (I. vgl. C. 1932. I. 3307.) Für die bei der Einw. von peroxydat. wirksamen Substanzen u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf *o*-Tolidin in essigsaurer Lsg. entstehende blaue Verb.  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$  wird die Struktur eines *meri*-Diacetylditoluchinondiimids (I) angenommen. Den Nachweis, daß eine Acetylierung stattgefunden hat, liefert die Red. des blauen Farbstoffs mit Stannochlorid, die zum *N,N'*-Diacetyl-*o*-tolidin führt. In Abwesenheit von peroxydat. wirksamen Substanzen u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgt bei Zimmertemp. auch bei tagelangem Stehen in Eg. keine Acetylierung des Tolidins. Durch Behandlung einer I-Lsg. mit Alkali erhält man eine braunrote Fällung. Der durch Alkali bewirkte Farbumschlag von Blau nach Braun ist bei raschem Arbeiten reversibel; durch Zusatz von verd. Essigsäure kann die blaue Farbe wieder hervorgerufen werden. Der die braune Farbe der alkal. alkoh. Lsg. verursachenden Verb., *Purpurotolidin*, wird die Konst. II zugeschrieben. Die aus *Tolidin* u. *Benzidin* dargestellten Verb. des Typs II zeigten nicht die erwarteten Reduktionsäquivalente, wahrscheinlich weil in den gefärbten festen Substanzen Umwandlungsprod. von gleicher Bruttoformel vorlagen. Dafür spricht auch, daß es bei den braunen Körpern nicht gelang, durch Red. auf nassem Wege die zugrunde liegenden substituierten Amine zu erhalten, wie es bei Red. von I der Fall war. — Der Vers., II durch Dehydrierung von *N,N'*-Diacetyl-*o*-tolidin mittels  $\text{PbO}_2$  synthet. darzustellen, gelang wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials in allen Lösungsm. nicht. — Es wird versucht, die von HABER u. WILLSTÄTTER gegebene allgemeine Deutung oxydationskatalyt. Vorgänge auf den vorliegenden Fall anzuwenden.



Versuche. *meri*-Diacetylditoluchinondiimid (I). Eine Lsg. von 3 g *o*-Tolidin in 80 ccm Eg. + 7 ccm *n*-Na-Acetat, 1 ccm Perhydrol u. 2 ccm einer Eg.-Lsg. von Phäosphorbid ( $a + b$ )-Fe-Salz wird nach Erscheinen einer reinen blaugrünen Färbung (nach etwa 4 Min.) auf 100 g festes Na-Acetat gegossen u. mit 100 ccm W. versetzt. Abscheidung der kristallisierten blauen Verb. I, die abgesaugt u. mit Na-Acetat u. W. gewaschen wird. Trocknen auf Ton u. im Exsiccator in N-Atmosphäre. I löst sich in W. (vor dem Trocknen, nach dem Trocknen ist I unl.) mit reinblauer, in organ. Lösungsmitteln mit roter Farbe. F. 70—72°. Red. von I durch Eintragen der frisch bereiteten, nicht getrockneten Substanz in salzsaure Lsg. von  $\text{SnCl}_2$ . Der Nd. wird nach 2-tägigem Stehen abgesaugt, mit verd. HCl gewaschen, auf Ton getrocknet u. aus Acetessigester umkristallisiert. F. 312°. — *Purpurobenzidin*. Ein Gemisch von 100 ccm 4%<sub>ig</sub> Lsg. von Benzidin in Eg. + 2 ccm Perhydrol + 1 mg Häm in Eg. wird nach 30-minütigem Stehen unter Kühlung mit NaOH alkal. gemacht. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, mit kochendem W. bis zur Benzidinfreiheit gewaschen, kurze Zeit auf Ton getrocknet u. in wenig Pyridin gel. Der Farbstoff wird durch Zusatz von W. ausgefällt, auf Ton u. schließlich im Hochvakuum getrocknet. Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Analog läßt sich aus *o*-Tolidin das entsprechende Prod. erhalten. (Liebigs Ann. Chem. 500. 61—69. 1932. Berlin, Univ., Chem. Inst. u. Chem. Abt. d. Patholog. Inst.) KOBEL.

Emil Abderhalden und Walter Zeisset, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der im Erepsin- und Trypsinkomplex enthaltenen Fermentsysteme*. Vff. weisen zu Anfang eingehend auf die Gefahren hin, die selbst in einer unzureichend gestützten Abgrenzung der Fermentsysteme liegen. Sie selbst versuchen, an Hand eines großen Vers.-Materials



auf dem Gebiet weiter vorzudringen, auf dem von ABDERHALDEN u. seinen Schülern bereits zahlreiche Arbeiten vorliegen. Wiederholt wird die Forderung erhoben u. begründet, Fermentstudien in dieser Richtung an opt.-akt. Material anzustellen. — Vff. gehen von früheren Beobachtungen an den opt.-akt. Komponenten von Leucylglycylleucin aus: hierbei wurde in Übereinstimmung mit unseren Anschauungen über die Wrkg. des Erepsin- bzw. Trypsinkomplexes die (l)-Glycyl-(l)-kombination sowohl von Trypsin wie von Erepsin, die (d)-Glycyl-(l)-kombination lediglich von Trypsin, l-Leucylglycyl-d-leucin ausschließlich von Erepsin angegriffen. Das neu vorliegende Material der Vff., das opt.-akt. Tripeptide von gleichem Typus mit den Bausteinen Norleucin, Leucin u. Isoleucin umfaßt (die Einzelverb. s. Exp. Teil), zeigt im allgemeinen gleiches Verh.: von Erepsin (s. Tab. 1 im Original) werden sämtliche Leucyl- u. Norleucyltri-peptide, deren die freie NH<sub>2</sub>-Gruppe tragende Aminosäure der l-Reihe angehört, gespalten, während die d-Norleucyl- u. d-Leucyltri-peptide unangegriffen bleiben. Die l-Aminosäureglycyl-l-aminosäuren wurden, wie erwartet, sowohl von Erepsin wie von Trypsin hydrolysiert. Überraschenderweise griff *Trypsinkinase* außer d-Norleucylglycyl-l-norvalin auch *l-Norleucylglycyl-d-norvalin* an, während sonst von Trypsin (s. Tab. 2) nur die Tripeptide gespalten wurden, deren die COOH-Gruppe tragende Aminosäure der l-Reihe angehörte. Auf die möglichen Erklärungen für die erwähnte, aus der Reihe fallende Aufspaltung wird ausführlich eingegangen. An einigen Beispielen wird die Wrkg. von Glycerinauszug von Dünndarmschleimhaut auf die dargestellten Tripeptide gezeigt (s. Tab. 3). Die Aufspaltung übertraf hierbei nur quantitativ diejenige der „isolierten“ Fermentkomplexe. — Tabelle 4 zeigt weiterhin die Einw. von Erepsin auf eine größere Zahl von opt.-akt. Dipeptiden, die von Trypsin durchgängig nicht gespalten wurden. Mit Ausnahme von Norleucylalanin war die eine Komponente der Dipeptide Glycin. Nur wenn die andere Aminosäure der l-Reihe angehörte, war das Dipeptid im allgemeinen fermentativ angreifbar. Aber auch hier stießen Vff. auf eine Ausnahme, da Glycyl-d-leucin, das zunächst von Erepsin nicht gespalten wurde, von Erepsin einer anderen Darst. einwandfrei hydrolysiert wurde. Ähnliche Erscheinungen wurden an opt.-akt. Dipeptiden beobachtet, deren einer Baustein Glykokoll, deren anderer Alloisoleucin war: während eine der angewandten Fermentlsgg. gegenüber diesen Dipeptiden inakt. war, spaltete eine andere diejenigen, die die l-Alloisoleucingruppe enthielten. Vff. lehnen es als verfrüht ab, hieraus bereits den Schluß ziehen zu wollen, daß hier eine besondere Fermentgruppe anzunehmen sei.

Versuche. Die Darst. der opt.-akt. Aminosäuren u. deren Kupplung geschah in bekannter Weise. Für Chloracetyl-l-norleucin u. Glycyl-l-norleucin werden gegenüber ABDERHALDEN, FROELICH u. FUCHS (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 86 [1913]. 454) berichtigte Daten gegeben. Ebenso werden Daten u. Darst. für die literaturbekanntesten Glycyl-d- u. -l-norvalin u. deren Chloracetylvorstufen beschrieben. *d*(+)- $\alpha$ -Brom-(n)-capronylglycin, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr, F. 77—80°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +50,1° in A. *l*-Norleucylglycin, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +82,5° in W. Für die *Antipoden*: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -46,5° in A. u. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -77° in W. l(-)- $\alpha$ -Brom-(n)-capronyl-l(+)-alanin, direkt aminiert zu *d*-Norleucyl-l-alanin, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. In W. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -64,4°. *d*(+)- $\alpha$ -Brom-(n)-capronyl-l(+)-alanin, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NBr. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +19,3° in A. *l*-Norleucyl-l-alanin: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +20,6° in W. — *d*- $\alpha$ -Brom-(n)-capronylglycyl-l-leucin, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. F. 142—144° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +2,5° in A. Hieraus *l*-Norleucylglycyl-l-leucin, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. F. 229° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -17,8° in 1/5-n. HCl. Den folgenden Verb. kommen die gleichen Summenformeln zu: *l*- $\alpha$ -Brom-(n)-capronylglycyl-l-leucin. F. 134—136°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -45,7°. *d*-Norleucylglycyl-l-leucin, F. 252° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -57,9°. *l*-Norleucylglycyl-d-leucin: gleicher F., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +54,8°. Die *Br*-Vorstufe F. 135—136°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +50,6°. *d*- $\alpha$ -Brom-iso-capronylglycyl-l-norleucin, F. 114—120° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +39,7°. Daraus *l*-Leucylglycyl-l-norleucin, F. 252° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +14,8°. *l*- $\alpha$ -Brom-iso-capronylglycyl-l-norleucin, F. 157—158°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -40,3°; *d*- $\alpha$ -Brom-iso-capronylglycyl-d-norleucin, F. 158° (beide Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +40,9°. *d*-Leucylglycyl-l-norleucin, F. 254°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -46,8°; *l*-Leucylglycyl-d-norleucin, F. 252—253° (beide Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +48,1°. *d*- $\alpha$ -Brom-iso-capronylglycyl-l-isoleucin, F. 160—161°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +47,9°. *l*-Leucylglycyl-l-isoleucin, F. 243° (beide Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +24,8°. *l*- $\alpha$ -Brom-iso-capronylglycyl-l-isoleucin, F. 155—156°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -28,1°; *Antipode*, F. 153—154° (beide Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +27,2°. *d*-Leucylglycyl-l-isoleucin, F. 250°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -40,9°; *Antipode*, F. 250—251° (beide Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +41,2°. *d*- $\alpha$ -Brom-(n)-capronylglycyl-l-isoleucin, F. 147—148°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +45,2°. *l*-Norleucylglycyl-l-isoleucin, F. 227° (beide Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +24,2°. *l*- $\alpha$ -Brom-(n)-capronylglycyl-l-isoleucin, F. 132—133°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -19,2°. *Antipode*: F. 138°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +22,3°. —



*d-Norleucylglycyl-l-isoleucin*, F. 247°,  $[\alpha]_D = -41,1^\circ$ ; *Antipode*: F. 247—248° (beide Zers.),  $[\alpha]_D = +42^\circ$ . — *l- $\alpha$ -Brom-(n)-capronylglycyl-l-norvalin*,  $C_{13}H_{23}O_4N_2Br$ , F. 107 bis 109°,  $[\alpha]_D = -45,2^\circ$ ; *Antipode*: F. 106—108°,  $[\alpha]_D = +44,7^\circ$ . *d-Norleucylglycyl-l-norvalin*,  $C_{13}H_{25}O_4N_2$ , F. 250—252°,  $[\alpha]_D = -55^\circ$ ; *Antipode*: F. 251—252° (beide Zers.),  $[\alpha]_D = +52,8^\circ$ . (Fermentforschg. 13 [N. F. 6]. 330—62. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

**Emil Abderhalden, Ella von Ehrenwall, Ernst Schwab und Otto Zumstein**, *Zur Frage der Identität der Chloracetyl-l-alanin spaltenden Komponente von Erepsinlösungen mit derjenigen, die Chloracetyl-o-nitranilin und verwandte Verbindungen angreift*. Von BALLS u. KÖHLER wurde (C. 1931. I. 2490) festgestellt, daß in Restlsgg. von Erepsin nach Adsorption mit Tonerde bei  $p_H = 5,0$  ein Fermentkomplex enthalten ist, der das in all seinen Teilen „unnatürliche“ Chloracetyl-o-nitranilin zu spalten vermag. BALLS u. KÖHLER hielten diesen Komplex für ident. mit der von Vff. entdeckten, Chloracetyl-l-alanin spaltenden Acylase. Zur Nachprüfung dieser Vermutung arbeiteten Vff. zunächst mit in üblicher Weise hergestellten Erepsinlsgg. Diese griffen in der Regel Chloracetyl-l-alanin bzw. -l-leucin, nicht aber Chloracetyl-o-nitranilin an. Diese Tatsache spricht bereits dafür, daß für die Spaltung genannter Substrate nicht der gleiche Fermentkomplex verantwortlich ist. Im Laufe der weiteren Unters. ergab sich, daß der Chloracetyl-o-nitranilin spaltende Fermentkomplex bei der Adsorption an Tonerde sich ähnlich wie die Casein hydrolysierende Protease verhält. Ein weiterer Unterschied der beiden fraglichen Fermentkomplexe ergibt sich daraus, daß die Chloracetyl-l-alanin angreifende Acylase ausschließlich in Erepsinlsgg. angetroffen wurde, während Trypsinlsgg. gewonnen werden konnten, die Chloracetyl-o-nitranilin spalteten. — Während BALLS u. KÖHLER als  $p_H$ -Optimum des fraglichen Fermentkomplexes 8,0 fanden, liegt es nach Vff. bei 7,0. Der Unterschied dürfte durch Nichtbeachtung der Hydrolyse von Chloracetyl-o-nitranilin im alkal. Medium sich erklären. — Zur weiteren Charakterisierung des untersuchten Fermentkomplexes wurde dessen Inaktivierbarkeit geprüft. Es zeigte sich, daß diese Acylase durch längeres Aufbewahren bzw. Erwärmung weniger an ihrer Aktivität einbüßt als Erepsin bzw. als die Chloracetyl-l-alanin spaltende Acylase. Roherepsin wurde weiterhin mit  $H_2S$  behandelt, die Restlsgg. mit Tonerde unter verschiedenen Bedingungen adsorbiert u. die Eluate u. Lsgg. geprüft. Es ließen sich hierbei sowohl Fermentlsgg. gewinnen, die Chloracetyl-l-alanin, nicht dagegen Chloracetyl-o-nitranilin spalteten, wie auch solche mit umgekehrtem Verh. Auch die Verss. über das  $p_H$ -Optimum der verschiedenen in Frage kommenden Acylasen sprachen eindeutig für eine Sonderstellung des Chloracetyl-o-nitranilin spaltenden Fermentkomplexes. — Chloracetyl-o-nitranilin wurde von Magen-, Darm- u. zymogenem Pankreassaft nicht, wohl von Lebersaft u. aus Harn niedergeschlagenen Fermenten hydrolysiert. — Bei Chloracetyl-m- u. -p-nitranilin konnten die Befunde von BALLS u. KÖHLER bestätigt werden. In Ausdehnung dieser Verss. wurde Dichloracetyl-o- u. -m-nitranilin untersucht, von denen nur die Orthoverb. hydrolysiert wurde. Weitere untersuchte Substrate waren: Chloracetyl-o- u. -p-toluidin, Chloracetylanilin, *d,l*- $\alpha$ -Brompropionyl-o-nitranilin, Chloracetyl-o-chloranilin, Nitranilidooxalsäureester, Oxalyl-1,2-di-(nitranilid), Phthalylo-nitranilin, Chloracetyl-aminoacrylsäure, Phthalyldi- u. -triglycin. Von diesen Verb. wurden fermentativ angegriffen: Chloracetyl-o-toluidin, Chloracetylanilin (schwach!), *d,l*- $\alpha$ -Brompropionyl-o-nitranilin, Chloracetyl-o-chloranilin u. der Oxalsäureester (event. infolge Verseifung!). Auf Grund ihrer Ergebnisse müssen Vff. sonach die von BALLS u. KÖHLER behauptete Identität der beiden Acylasen verneinen.

Versuche. *N-Chloracetyl-p-nitranilin*,  $C_8H_9O_3N_2Cl$ . F. 183—184°. *Dichloracetyl-p-nitranilin*,  $C_{10}H_9N_2O_4Cl_2$ . F. 195° (Zers.). *Dichloracetyl-m-nitranilin*, gleiche Summenformel, F. 152—153°. Gleichfalls: *Dichloracetyl-o-nitranilin*, F. 119—120°. *N-Chloracetyl-m-nitranilin*,  $C_8H_9O_3N_2Cl$ , F. 110—111°. Mit gleicher Summenformel: *N-Chloracetyl-o-nitranilin*, F. 91°. *N-d,l*- $\alpha$ -Brompropionyl-o-nitranilin,  $C_9H_9O_3N_2Br$ , F. 64—65°. *N-Chloracetyl-o-toluidin*,  $C_9H_{10}ONCl$ , F. 111—112°. Gleichfalls: *N-Chloracetyl-p-toluidin*, F. 167—168°. *N-Chloracetyl-o-chloranilin*,  $C_8H_7Cl_2ON$ , F. 75—76°. *Phthalylo-nitranilin*,  $C_{14}H_8O_4N_2$ , F. 199°. *o-Nitranilidooxalsäureäthylester*,  $C_{10}H_{10}O_6N_2$ , F. 108°. *Oxalyl-1,2-di-(nitranilid)*,  $C_{14}H_{10}O_6N_4$ , F. 326°. *Chloracetyl-aminoacrylsäure*,  $C_5H_6O_3NCl$ , F. 163—165°. *Phthalyldiglycylglycin*,  $C_{14}H_{13}O_6N_3$ , F. 239° (Zers.). (Fermentforschg. 13 [N. F. 6]. 408—32. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZ.

**Emil Abderhalden und Walter Zeisset**, *Untersuchungen über das Verhalten von Polypeptiden, an deren Aufbau  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure beteiligt ist, gegen Erepsin und*



*Trypsin*.  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, deren  $\text{NH}_2$ -Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden ist, bildet nach unseren bisherigen Erfahrungen kein genuines Eiweiß. Das Verh. dieser Aminosäure, die sonach als Eiweißbaustein sich nicht findet, gegenüber Fermenten schien Vff. von Interesse. Es wurde eine größere Anzahl von  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure enthaltenden Polypeptiden aufgebaut (s. in experimentellen Teil), u. deren Verh. gegenüber Erepsin u. Trypsin geprüft; die Ergebnisse sind in 2 Tabellen des Originals zusammengesaft. Im wesentlichen zeigte sich, daß *Erepsin* — mit Ausnahme von Glycyl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure — alle  $\alpha$ -Amino(i)buttersäure enthaltenden Verbb. zu spalten vermochte. Dagegen griff *Trypsin* keines der untersuchten,  $\alpha$ -Amino(i)buttersäure enthaltenden Polypeptide in eindeutiger Weise an.

Versuche. Die Darst. der  $\alpha$ -Brom(i)buttersäure aus Isobuttersäure geschah nach HELL-VOLHARD-ZELINSKY in bekannter Weise. Die Überführung in  $\alpha$ -Bromisobutyrylchlorid mittels  $\text{SOCl}_2$  ebenfalls wie üblich. Die  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure wurde ähnlich wie bei GULEWITSCH u. WASMUS (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1906]. 1181) dargestellt. Die Darst. der Polypeptide durch Aminierung der durch Kupplung erhaltenen Halogenacylaminoisobuttersäuren geschah gleichfalls in üblicher Weise. Hierbei bereitete die Kupplung von Halogenfettsäurehalogeniden mit  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure größere Schwierigkeiten, als die Einführung des Brom(i)butyrylrestes in die Aminosäuren. Die Aminierungsgeschwindigkeiten der Kupplungsprodd. wurde quantitativ verfolgt (s. Tabelle 3). Die Reindarst. einiger Polypeptide stieß auf erhebliche Schwierigkeiten, da durch die Aminierung mehrere  $\alpha$ -Aminoisobutyrylaminoisobuttersäuren Anhydrid u. ungesätt. Verbb. (Methacrylderivv.) enthielten, deren vollständige Entfernung teilweise nicht gelang. — Glycyl-, d,l- $\alpha$ -Leucyl-,  $\alpha$ -Aminoisobutyryl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure u.  $\alpha$ -Aminoisobutyryl-d,l- $\alpha$ -aminobuttersäure waren aus der Literatur bereits bekannt. — d,l- $\alpha$ -Brompropionyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 194—195° (Zers.). Aminiert zu d,l-Alanyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . F. 260° (Zers.). — d,l- $\alpha$ -Brom(n)butyryl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 156—157°. Nach Aminierung: d,l- $\alpha$ -Amino(n)butyryl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . Recht langsam verlief die Kupplung zu d,l- $\alpha$ -Brom(n)valeryl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 130—131°. Nach Umsetzung dieses Prod. mit  $\text{NH}_3$  konnte die erwartete d,l-Norvalyl- $\alpha$ -aminobuttersäure nicht rein, sondern lediglich mit Anhydrid vermischt erhalten werden. Noch langsamer ging die Kupplung zu d,l- $\alpha$ -Bromisovaleryl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$ , vor sich. F. 174—175° (Zers.). Auch hier konnte durch Aminierung die erwartete d,l-Valyl- $\alpha$ -aminobuttersäure nicht in reinem Zustand erhalten werden. — d,l- $\alpha$ -Brom(n)capronyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 109—110°. Nach Aminierung konnte auch hier d,l-Norleucyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ , nur unrein isoliert werden. — Chloracetylglucyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ . F. 153—155°. Mit  $\text{NH}_3$ : Diglycyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ . —  $\alpha$ -Bromisobutyrylglucyl-,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 118°. Hieraus  $\alpha$ -Aminoisobutyrylglucyl-,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ . F. 265°. —  $\alpha$ -Bromisobutyryl-l-alanin,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 134—135°. Bei der Aminierung bildete sich neben  $\alpha$ -Aminoisobutyryl-l-alanin: Anhydrid u. Acrylderivv., deren Entfernung nicht gelang.  $\alpha$ -Bromisobutyryl-d,l-norvalin,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 103°. Auch hier konnte  $\alpha$ -Aminoisobutyryl-d,l-norvalin nicht von Anhydrid u. Methacrylkörper befreit werden. —  $\alpha$ -Bromisobutyryl-d,l-valin,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 104—105°. —  $\alpha$ -Aminoisobutyryl-d,l-valin konnte nicht rein erhalten werden. Auch  $\alpha$ -Aminoisobutyryl-d,l-norleucin konnte über  $\alpha$ -Bromisobutyryl-d,l-norleucin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr}$ , mit F. 71—72° nicht rein isoliert werden. —  $\alpha$ -Bromisobutyryl-d,l-leucin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 88—91°. Nach der Aminierung wurden Krystalle mit F. 267° erhalten, deren Analysenwerte auf eine Verb. von 3 Mol  $\alpha$ -Aminoisobutyryl-d,l-leucin + 1 Mol Methacrylleucin stimmt. — Die Aminierung des von Vff. früher beschriebenen  $\alpha$ -Brom(i)butyrylglucylglycins führte nach mehreren Wochen zu  $\alpha$ -Aminoisobutyryldiglycin,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ , das sich über 200° zers. — d,l- $\alpha$ -Brom(i)valeryltriglycylglycin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$ , F. 243—245° (Zers.). Aminiert zu d,l-Valyltetraglycin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_5$ . — d,l- $\alpha$ -Brom(i)valeryltriglycylglycin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_5\text{Br}$ . F. 234—236° (Zers.). — d,l-Valylpentaglycin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_6$ . — d,l- $\alpha$ -Brom(i)valeryldiglycyl-d,l-valin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_3\text{Br}$ , F. 184—185°. — d,l-Valyldiglycyl-d,l-valin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$ . (Fermentforsch. 13 [N. F. 6]. 310—29. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.)

SCHWETZER.

Emil Aberdalden, Ernst Schwab und José G. Valdecasas, Über das Verhalten von Sarkosin bzw. Methylleucin enthaltenden Polypeptiden gegenüber  $n$ -Alkali, Erepsin, Trypsinkinase und Hefemacerationsaft. Im Zusammenhang mit der Erforschung der „Acylasen“ schien es von Interesse, das Verh. von Sarkosin bzw. Methylleucin ent-



haltenden Polypeptiden gegenüber Fermenten zu prüfen. Die im experimentellen Teil erwähnten Verb. wurden von  $n\text{-NaOH}$  sämtlich angegriffen. *Brepsin* spaltet Sarkosyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucylglycin u. d,l-Leucylglycyl-d,l-methylleucin. Besonders interessant ist dabei, daß das erstgenannte Sarkosyltetrapeptid, das also keine freie  $\text{NH}_2$ -Gruppe besitzt, von *Erepsin*lsg. hydrolysiert werden konnte. *Trypsin* griff Sarkosyl-l-tyrosin, Chloracetyl-d,l-methylleucin, d,l- $\alpha$ -Bromisocapronylglycyl-d,l-methylleucin, d,l-Leucylglycyl-d,l-methylleucin, d,l-Methylleucyl-sarkosyl-d,l-leucin, Sarkosyl-d,l-leucylglycin u. Sarkosyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucylglycin an. Die gegenüber *Hefemacerationssaft* geprüften Verb. Sarkosyl-d,l-alanin, Sarkosyl-d,l-leucin, d,l-Methylleucylglycin, Glycyl-d,l-methylleucin u. Sarkosyl-d,l-leucylglycin wurden hydrolysiert.

**Versuche.** Sarkosin wurde am besten durch direkte Methylierung von Chloressigsäure erhalten, während die Umsetzung von Chloressigsäureäthylester mit Methylaminlsg. im Einschlußrohr hauptsächlich das salzsaure Methylamid des Sarkosins,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$ , F. 222°, lieferte. Von den dargestellten Verb. waren Glycylsarkosin, Sarkosylglycin, Sarkosylsarkosin u. Sarkosyl-d,l-alanin bereits literaturbekannt. Chloracetyl-l-tyrosin gab mit Methylamin *Sarkosyl-l-tyrosin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . F. 232°. *Chloracetyl-d,l-methylleucin*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$ . F. 93°. *Glycyl-d,l-methylleucin*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 185° (Zers.). *d,l- $\alpha$ -Bromisocapronylglycyl-d,l-methylleucin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ . Aminiert zu *d,l-Leucylglycyl-d,l-methylleucin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_3$ , F. 195°. *Sarkosyl-d,l-leucin*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 139°. *d,l- $\alpha$ -Bromisocapronylsarkosyl-d,l-leucin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , F. 76°. Daraus *d,l-Leucylsarkosyl-d,l-leucin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_3$ , F. 181°. *d,l-Methylleucylsarkosyl-d,l-leucin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$ , F. 195—197°. *Sarkosyl-d,l-leucylglycin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$ , F. 231°. Durch Kupplung von Leucylglycylleucylglycin wurde *Chloracetyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucylglycin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$ , erhalten. F. 192°. Hieraus durch Methylierung: *Sarkosyl-d,l-leucylglycyl-d,l-leucylglycin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}_5$ , F. 237°. Beim Vers., *d,l- $\alpha$ -Bromisocapronylsarkosin*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$ , F. 52,8°, in üblicher Weise zu aminieren, wurde nicht das erwartete d,l-Leucylsarkosin, sondern in der Hauptsache  $\alpha$ -Oxyisocapronylsarkosinamid,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , erhalten. (Fermentforsch. 13 [N. F. 6]. 396—407. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

**Emil Abderhalden und Kurt Plötnner**, Über die physikalischen Eigenschaften von aus *l(+)-Norleucin* bestehenden Polypeptiden und ihr Verhalten gegenüber *Brepsin*- und *Trypsin*lösungen. Von ABDERHALDEN u. seinen Schülern ist in früheren Arbeiten gezeigt worden, daß Polypeptide, in denen nur eine Aminosäure als Baustein die Kette bildet, schon bei geringer Kettenlänge kolloide Eigg. aufweisen. In vorliegender Arbeit wurden aus *l(+)-Norleucin* bestehende Polypeptide untersucht, wobei die Verb. bis zum Pentapeptid synthetisiert wurden. Hierbei zeigte bereits das Tripeptid Di-l-norleucyl-l-norleucin kolloide Eigg. u. Quellungserscheinungen. Beobachtung der Teichengröße ließ auf erhebliche Assoziation der Polypeptidmoll. schließen. Infolge Schwerlöslichkeit mußte das opt. Verh. in Eg. bestimmt werden. Mit wachsender Kette ergab sich dabei eine regelmäßige Zunahme des Drehungsvermögens, indem bei Verlängerung der Kette um ein Glied die Drehung um rund 15° zunahm. — Von *Brepsin* wurde das Di- u. Tripeptid hydrolysiert, während Tetra- u. Pentapeptid unangegriffen blieben. *Trypsin*lsg. griff alle dargestellten Polypeptide an.

**Versuche.** *d(+)- $\alpha$ -Brom-(n)-capronyl-l(-)-norleucin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NBr}$ . F. 86°. In A.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +20,38^\circ$ . Aminiert zu *l-Norleucyl-l-norleucin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . F. 264° (Zers.). In Eg.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16,92^\circ$ . — *d- $\alpha$ -Brom-(n)-capronyl-l-norleucyl-l-norleucin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ . F. 155°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -7,14^\circ$ . *Di-l-norleucyl-l-norleucin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . F. gegen 305° (Zers.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1,39^\circ$ . — *Brom-(n)-capronyl-dinorleucyl-norleucin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$ . Daraus *Tri-l-norleucyl-l-norleucin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . F. gegen 360° (Zers.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -18,09^\circ$ . — *Brom-(n)-capronyltrinorleucyl-norleucin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$ . Aminiert zu *Tetra-l-norleucyl-l-norleucin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{O}_6\text{N}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . F. gegen 360° (Zers.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -26,96^\circ$ . (Fermentforsch. 13 [N. F. 6]. 443—50. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) SCHWEITZER.

**Emil Abderhalden und Severian Buadze**, Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der proteolytischen Abwehrfermente. Feststellung des  $\text{pH}$ -Optimums ihrer Wirkung. Nachweis von Polypeptidasen im Harn. Vff. stellten fest, daß proteolyt. Abwehrfermente, die im Serum bzw. Harn von Schwangeren oder nach Hervorrufen der Abwehrfermentrk. bei Tieren in diesen Fl. auftreten, gegenüber Eiweiß ein  $\text{pH}$ -Optimum bei 7,0 zeigen. Auch bei negativer Abd.Rk. sind im Serum u. Harn Polypeptidasen nachweisbar; wenn Abwehrfermente zugegen waren, wurde jedoch eine



gesteigerte Polypeptidasewrkg. beobachtet. Vff. deuten diese Vermehrung im Sinne einer Beschleunigung der Zerlegung der aus Eiweiß abgebauten Polypeptide. Bei Verwendung von d,l-Leucylglycin als Substrat wurde für die fraglichen Fermente das pH-Optimum bei 7,5 gefunden, liegt also nahe demjenigen für Erepsin. Gegenüber Pepton als Substrat wurden in der Regel zwei pH-Optima angetroffen, von denen das eine im sauren, das andere im alkal. Gebiet lag. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß dieses Verh. im Zusammenhang mit der Zus. des angewandten Peptons steht. — Nach den bisherigen Unterss. sind die die Abd.Rk. bedingenden Abwehrfermente folgendermaßen charakterisiert: 1. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Proteasen werden die proetolyt. Abwehrfermente durch Abkühlung inaktiviert. 2. Sie sind zum Teil auf ein bestimmtes Substrat spezif. eingestellt. 3. Im Gegensatz zu Trypsin wird ihre Wrkg. durch Serumzusatz begünstigt. 4. Ihr pH-Optimum gegenüber Eiweiß liegt bei 7,0. (Fermentforsch. 13 [N. F. 6]. 363—81. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.)

SCHWEITZER.

**Einar Lundsgaard**, *Die Glykolyse*. Der Beitrag des Vf. ist eine große Zusammenfassung über die Glykolyse. Unter Glykolyse versteht man gewöhnlich jede enzymat. Spaltung von Kohlehydraten in Milchsäure. Nach NEUBERG u. KOBEL kämen noch die ersten Stufen der alkoh. Gärung, die Methylglyoxalbildung, hinzu. Vf. beschränkt sich aber auf Glykose gleich Milchsäurebildung, aus Kohlehydraten u. weist auf die nahe Verwandtschaft zwischen dem Fermentensystem der alkoh. Gärung u. demjenigen der Milchsäurebildung hin. In weiteren Kapiteln wird die Glykolyse im Blut, der Muskeln, in sonstigen n. Geweben u. der Tumoren besprochen. (Ergebn. Enzymforsch. 2. 179 bis 203. 1933. Kopenhagen.)

AMMON.

**A. Bernardi** und **M. A. Schwarz**, *Einfluß der Chloride des Lithiums, Natriums und Kaliums auf die Wirksamkeit der Amylase im Hühnermagen*. Die Chloride wirkten steigend auf die Amylasewirksamkeit in der absteigenden Reihe LiCl—NaCl—KCl. In sehr hoher Konz. wirken NaCl u. KCl abschwächend bis Null, LiCl nur in gewissen Grenzen abfallend. Näheres im Original. (G. Biol. appl. Ind. chim. 2. 21—38. 1932. Bologna.)

GRIMME.

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

**Robert S. Harris**, **John W. M. Bunker** und **Nicholas A. Milas**, *Die chemische Natur der keimtötenden Dämpfe bestrahlter Öle*. Die Entw. von keimtötenden Dämpfen aus ultraviolettbestrahlten fetten Ölen konnte sicher nachgewiesen werden. Stärkste Entw. bei Strahlen in der Nähe von 3130 Å. Die Wrkg. ist keine sekundäre Strahlenwrkg., sondern chem. Natur. Als chem. Zers.-Prodd. kommen Aldehyde, Buttersäure u. O<sub>3</sub> nicht in Frage, doch besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen der keimtötenden Kraft u. dem Peroxydgeh. der Öle. (Ind. Engng. Chem. 24. 1181—83. 1932. Cambridge [Mass.].)

GRIMME.

**S. Schmidt**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Diphtherietoxin*. I. Die Bedeutung der Formaldehydkonzentration, der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration für die Anatoxinbildung. Eingehende Analyse der Anatoxinbildung durch Formaldehyd. Unter Berücksichtigung von Entgiftung u. Antigenwert verläuft die Rk. Diphtherietoxin + Formaldehyd = Diphtherieanatoxin um so schneller, je höher die Konz. des Formaldehyds, Temp. u. pH des Mediums ist, so daß bei großen Formaldehydmengen (10%) fast momentan die Anatoxinbindung vollzogen ist. Gereinigtes Toxin verhält sich etwas anders, besonders kommt es bei pH = 6,0 nicht zur Anatoxinbildung. Die zum Anatoxin führende Rk. ist irreversibel. Das Anatoxin zeigt gegen Erhitzung, Säure, Alkali u. andere chem. Eingriffe im Vergleich zum gewöhnlichen Toxin so erhöhte Resistenz, daß es als ein neues Deriv. des Diphtheriegiftes zu betrachten ist. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 78. 27—45. 30/1. 1933. Kopenhagen, Seruminst.)

SCHNITZER.

**O. Meyerhof** und **W. Schulz**, *Über die Abhängigkeit der Atmung der Azotobakter vom Sauerstoffdruck*. Mit absinkender O<sub>2</sub>-Konz. fällt die Atmung um so stärker ab, je höher der QO<sub>2</sub>-Wert ist. Entsprechend der Unsättigung des Ferments bei niedriger O<sub>2</sub>-Druck nimmt die CO-Hemmung mit abnehmendem O<sub>2</sub>-Druck nicht zu, sondern ab. (Biochem. Z. 250. 35—49. 1932. Heidelberg.)

GRIMME.

**A. J. Kluyver** und **J. C. Hoogerheide**, *Der Einfluß von Sauerstoff auf die alkoholische Gärung*. Die der Theorie von PASTEUR u. MEYERHOF widersprechenden Befunde von WINDISCH (C. 1932. I. 2966), nach denen O<sub>2</sub> die Gärung der Hefe nicht schwächt, sind auf ungenügende O<sub>2</sub>-Versorgung der Hefe zurückzuführen. Bei Ver-



mehring der O<sub>2</sub>-Menge u. Verminderung der Hefenmenge nähern sich die nach der makrometr. Methode von WINDISCH erhaltenen Werte denen durch mikrometr. Bestst. nach MEYERHOF festgestellten, bei denen ein ausreichender O<sub>2</sub>-Geh. gewährleistet ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 443—45. 6/2. 1933.) KOBEL.

**John Field und Sally M. Field**, Die Wirkung von Natriumfluorid auf die Milchsäurebildung durch *Streptobacterium casei*. Die Verss. zur Unters. der NaF-Hemmung wurden in gleicher Weise ausgeführt wie die früheren mit *Jodacetat* (I). Wie bei der I-Vergiftung, folgte auf die Zufügung von NaF eine kurze latente Periode, doch war dann das Bild ganz anders als in Ggw. von I. Während I in Konz. von 0,0004—4% die Milchsäurebildg. hemmte, wirkte eine Konz. von 0,08% NaF stimulierend, ein Geh. von 0,10% NaF beeinflusste die Milchsäurebildg. nicht, bei einer Konz. von 0,18% NaF nahm die Geschwindigkeit der Milchsäurebildg. etwas ab, u. erst 0,20% NaF bewirkten eine wesentliche Hemmung, die nur wenig verstärkt wurde durch eine NaF-Konz. von 0,5%. Im Gegensatz zu der bei I beobachteten allmählichen Geschwindigkeitsabnahme der Säurebildg. äußert sich die NaF-Vergiftung in einer plötzlichen starken Abnahme der Geschwindigkeit der Milchsäurebildg.; dann blieb die Geschwindigkeit für mehrere Stdn. konstant, u. zwar bei einem für jede NaF-Konz. charakterist. Wert. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 935. 1932. Stanford, Univ., Lab. of Physiology.) KOBEL.

**G. Mezzadrolì und A. Amati**, Einwirkung einiger Phosphorverbindungen auf die Entwicklung von *aerob* auf Melassemost kultivierter Hefe. Von den untersuchten P-Verbb. wirkten Ca-, K-, NH<sub>4</sub>- u. Na-Phosphat, Phytin, Na-Glycerophosphat u. Nucleinsäure günstig auf das Hefewachstum, vor allem in verd. Lsg. bei pH = 4,8—5,0. (G. Biol. appl. Ind. chim. 2. 1—20. 1932. Bologna.) GRIMME.

**G. Mezzadrolì und A. Amati**, Einwirkung einiger Alkaloide auf das Wachstum und die Vermehrung von *Saccharomyceten*, insbesondere der *Melasselufthefe*. Zugabe von Strychninnitrat, Kaffein u. Chininsulfat in Mengen von 0,25—1%<sub>00</sub> zu Melassemost erhöht die Hefeausbeute. Kaffein zeigt eine ausgesprochene Reizwrkg. auf die Hefesprossung, Chininsulfat wirkt etwas schwächer, Strychninnitrat noch weniger. Das Gärungsvermögen der Hefen wird durch Chinin erhöht, durch die beiden anderen Alkaloide verringert, durch Kaffein unter gewissen Bedingungen sogar gänzlich aufgehoben. (Ind. saccarif. ital. 25. 392—94. 1932. Bologna.) GRIMME.

**Fred Wilbur Tanner**, Bacteriology: a text book of micro-organisms. 2nd ed. London: Chapman & Hall 1933. 8°. 28 s. net.

**Claus Jensen**, Die intrakutane Kaninchenmethode zur Auswertung von Diphtherietoxin und Antitoxin. (Acta pathologica et microbiologica scandinavica. Supplementum XIV.) København: Levin & Munksgaard 1933. (212 S.)

#### E<sub>6</sub>. Tierphysiologie.

**Eugene Klein**, Magensekretion. IV. Der Einfluß von Atropin auf die Sekretion transplantierter Magentaschen. Atropin hemmt die Magensekretion auch bei Ausschaltung aller nervösen Bahnen durch die gewählte Versuchsanordnung; die sekretionsanregende Wrkg. des Histamins wird durch Atropin nicht gehemmt. (Arch. Surgery 26. 246—57. Febr. 1933. New York, Mount Sinai Hosp.) H. WOLFF.

**Richard U. Light und Stanley M. Bysshe**, Über die Zuführung von Wirkstoffen in den Gehirventrikel bei Affen: Pituitrin, Pituitrinfraktionen, Pitressin, Pitocin, Histamin, Acetylcholin und Pilocarpin. Es war von CUSHING beobachtet worden, daß die intercerebrale Injektion von Pituitrin zu Erröten der Haut, Schwitzen u. Absinken der Temp. führt, also Erscheinungen, die denen nach intravenöser Injektion des Pituitrins entgegengesetzt sind. Um diese Erscheinung näher zu studieren, wurden in verschiedenen Serien Pituitrinextrakte, die in wechselnd starkem Ausmaß von Vasopressin befreit worden waren u. weiter depressor. wirksame Substanzen zu den Injektionen verwandt. Bei der Injektion von Pituitrin zeigte sich, daß es 30—40 sec nach der Injektion bereits zu einer Vasodilation in der Mundschleimhaut kam, was bei der Länge des Resorptionsweges nur als Folge einer zentralen Reizung auf das Nervengewebe erklärbar ist. Nach 3—4 Min. ist die Resorption erfolgt u. die Pituitrinwrkg. zeigt sich in ihrer typ. Wirkungsart (z. B. Erblassen). — Die depressor. Wirkstoffe hatten bei Einführung in den Ventrikel keinen vasodilator. Effekt; Histamin bewirkte im Gegenteil Erblassen der Haut. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 47. 17—36. Jan. 1933. Harvard Med. School, Labor. of Surgic. Res.) WADEHN.

**Z. M. Bacq und V. Henri**, Spektrographischer Beweis für die Bildung einer Substanz nach Reizung der Herznerven. Ein Froschherz wird in geeigneter Weise mit



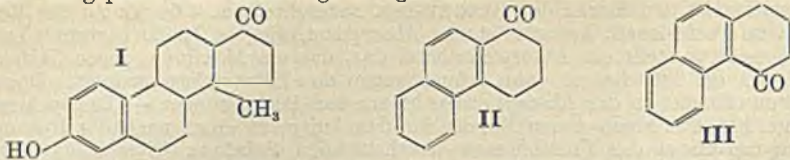
RINGER-Lsg. durchströmt u. die austretende Perfusionsfl. vor u. nach farad. Reizung des Herzens spektrograph. im Ultraviolettlicht untersucht. Die vor der Reizung erhaltene Perfusionslsg. absorbiert nur im fernen Ultraviolettlicht  $\lambda < 2700$ ; diese Absorption ist den Salzen der RINGER-Lsg. zuzuschreiben. Die nach der Reizung erhaltene Perfusionsfl. hat eine starke Absorption, die bei  $\lambda 3400$  beginnt. Die Absorptionskurve stellt ein Absorptionsband dar, das ein Maximum gegen 3150 u. ein Minimum bei 3000 hat u. dann schnell gegen das Ultraviolett ansteigt. Diese Absorption erinnert an das Absorptionsspektrum von Polyphenolen. — Die spektroskop. Unters. hat also einen neuen Beweis für das Auftreten einer nach der Reizung des Vagosympathicus des Frosehherzens erscheinenden Substanz (Sympathin) ergeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 135—137. 9/1. 1933.) WADEHN.

G. Sandulesco, Wang Wen Tehung und A. Girard, *Beitrag zur Kenntnis der weiblichen Sexualhormone*. (Vgl. GIRARD, C. 1933. I. 1798.) In einer früheren Mitt. war über die Auffindung eines neuen weiblichen Sexualhormons, des *Equilenins*, im Stutenharn berichtet worden. Im Equilenin,  $C_{18}H_{18}O_2$ , ist ein Naphthalinkern vorhanden; es wurde daher versucht, ob Equilenin mit den typ. Fällungsreagenzien des Naphthalins ebenfalls reagiert u. Anlagerungsverbb. ergibt. In der Tat erwies sich die Pikrinsäure als ein so vorzügliches Fällungsmittel für Equilenin, daß eine Abtrennung des Equilenins aus einem Hormongemisch innerhalb weniger Min. möglich ist. Nur in Lsgg., in denen das vorhandene Equilenin weniger als  $\frac{1}{10}$  des Follikulins beträgt, ist eine Anreicherung durch fraktionierte Krystallisation notwendig. Die Löslichkeit des Equileninpikrats ist in 5%ig. alkoh. Pikrinsäurelsg. 17,5 g pro l in der Siedehitze u. 1 g pro l bei 20°. Mit Styphninsäure gibt Equilenin gleicherweise eine äquimolekulare Komplexverb., die aber löslicher ist als das Pikrat. Das Pikrat u. das Styphnat sind bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus gesätt., alkoh. Pikrinsäure, bzw. Styphninsäure rein; um das Hormon zu isolieren, wird das in Ä. suspendierte Pikrat mit einer verd. Sodalslg. ausgezogen. Unter bestimmten Bedingungen gibt auch das Follikulin selbst ein Pikrat; diese Verb. ist aber ungemein leicht dissoziabel u. enthält nur ein halbes Molekül Pikrinsäure. Zu ihrer Herst. läßt man zusammen Hormon u. Pikrinsäure in gesätt. alkoh. Lsg. krystallisieren. Es bilden sich derbe, rotbraune Krystalle, die sich in siedender 6%ig. alkoh. Pikrinsäurelsg. zu 75 g auf 1 l u. bei 20° zu 8,6 g auf 1 l lösen. — Das Equilenin ist einer der Hauptbestandteile des im Stutenharn vorkommenden Hormongemisches. Vor dem 175. Tage der Schwangerschaft ist es nur in sehr geringer Menge im Harn vorhanden, gegen den 200. Tag der Tragzeit erscheint es in erheblichen Mengen u. ist in den letzten Monaten der Tragzeit vorwiegend vorhanden, während die Follikulinmenge abnimmt. Im Follikulin aus Harn schwangerer Frauen war es nicht nachweisbar. — Equilenin läßt sich colorimetr. durch Überführung in das rote Equilenin nachweisen u. bestimmen. Es werden dazu etwa 2 mg des zu prüfenden Hormongemisches in eine 5 cm-Ampulle eingeschmolzen u. 3 Min. bei 255° gehalten. Die Hormonmischung wird in Aceton gelöst u. nach dem Verdünnen mit dem gleichen Vol. H<sub>2</sub>O colorimetr. mit reinem, rotem Equilenin verglichen. Equilenin wurde in dieser Weise in allen verfügbaren Hormonproben aus Stutenharn nachgewiesen, darunter einer Probe, die 20 mal umkrystallisiert worden war. Da das Equilenin eine sehr niedrige spezif. Drehung besitzt (+87°), ist anzunehmen, daß seine Ggw. in den Stutenharnkrystallisaten das Drehungsvermögen u. möglicherweise auch andere Konstanten beeinflusst hat. Mit Hilfe der Pikrate läßt sich Equilenin leicht vollständig aus gereinigten Präparaten des Follikelhormons entfernen. Die Pikrate beider Hormone haben krystallograph. so verschiedene Eig., daß eine Neigung zur Synkrystallisation nicht mehr besteht. Das zweimal umkrystallisierte Pikrat des Follikulins gibt ein Hormon, das die Rotfärbung beim Erhitzen nicht mehr zeigt. Es werden einige neu dargestellte Deriv. des Equilenins kurz beschrieben: *Methyläther des Equilenins*: lange Nadeln aus A., F. 197—198° (korr.), gibt bei längerem Erhitzen die Rotfärbung. *Semicarbazon*, mkr. Nadeln, F. 268° unter Zers.; *Pikrat*,  $C_{18}H_{18}O_2$ ,  $C_6H_5O_7N_3$ , rotorange mkr. Prismen, F. 205—208° (korr.) unter Zers.; *Pikrat des Acetats*: rotorange mkr. Lamellen, F. 106—107°; *Styphnat*: gelborange mkr. Nadeln; F. 212—213° (Zers.). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 137—140. 9/1. 1933.) WADEHN.

J. W. Cook, E. C. Dodds und C. L. Hewett, *Über eine synthetische, östruserregende Verbindung*. Die durch die Arbeiten insbesondere von BUTENANT u. von MARRIAN wahrscheinlich gemachte Konfiguration des Ketoxyöstrins ist I. In Analogie der Verhältnisse bei anderen biol. akt. Verb. schien es wahrscheinlich, daß einer ganzen Gruppe von Substanzen verwandter chem. Konst. eine östruserregende Wrkg. zukommt.



Es wurde zuerst 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (II), das als Ausgangsmaterial für synthet. Verss. in Richtung des Östrins in Aussicht genommen ist, mit dem ALLEN-DOISY-Test geprüft. Eine Schwierigkeit ergab sich durch die sehr schwere Löslichkeit



des Stoffes in Olivenöl. Auch bei der Verwendung von Sesamöl, in dem das Phenanthren-deriv. etwas besser l. ist, mußte ein Vol. von 2 cm injiziert werden. 25 mg der in Olivenöl gel. Substanz gaben bei der kastrierten Ratte keinen Östrus; hingegen kamen von 20 mit 50 mg der in Olivenöl gel. Substanz injizierten Tieren 7 in volle Brunst. Nach Injektion von 100 mg in Sesamöl kamen alle 20 gespritzten Tiere in den Östrus. Die Aktivität der Substanz läßt sich in Mäuseeinheiten auf Grund dieser Verss. nicht ausdrücken, weil die Resorption wegen der vom Östrin so verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse eine wesentlich andere ist als beim Hormon. Die Injektion von 50 mg 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (III) u. von 3-Oxyphenanthren hatte keinen Brunsterfolg. — Die Beobachtung, daß gewisse Extrakte aus Kohle, Petroleum u. Teer östrogene Eigg. besitzen, ist sehr interessant; aber die klin. Anwendung solcher Prodd. ist wegen des Vork. von karzinogenen Bestandteilen in diesem Ausgangsmaterial nur nach sorgfältigster Reinigung zu empfehlen. (Nature, London 131. 56—57. Naturwiss. 21. 222. 17/3. 1933. London, The Cancer Hosp., Res. Inst., Middlesex Hosp., Courtauld Inst. of Biochem.) WADEHN.

J. B. Collip, H. Selye und D. L. Thomson, *Keimdrüsenstimulierende Hormone bei hypophysektomierten Tieren*. Die widersprechenden Ergebnisse über die Einw. von keimdrüsenstimulierenden Hormonen auf das hypophysektomierte Tier dürften der geringen Anzahl der zu den Verss. verwandten Tiere zuzuschreiben sein. — Werden junge oder reife hypophysektomierte männliche Ratten mit dem vorderlappenhormon-ähnlichen Hormon (A. P. L.) der Placenta behandelt, so wird die Degeneration des samenbildenden Epithels nicht verhindert, das interstitielle Gewebe erfährt aber eine bemerkenswerte Überentw. u. demzufolge tritt eine Atrophie der accessor. Geschlechtsorgane nicht ein. — A. P. L. wirkt zweifellos auf das Ovar des hypophysektomierten Tieres, aber anders als beim n. Tier. Unreife hypophysektomierte Weibchen kommen durch A. P. L. nicht in Brunst, während reife hypophysektomierte Weibchen nach A. P. L. über Tage u. Wochen in Östrus geraten. Wenn junge Tiere 5 Tage lang A. P. L. injiziert erhalten u. dann hypophysektomiert werden, so tritt anhaltende Brunst auf. Die Rk. der hypophysektomierten Weibchen gegen A. P. L. ist sehr abhängig von dem Zustand des Ovars zur Zeit der Operation. Auf die Atrophie von Schilddrüse, Nebennierenrinde u. auf das Aufhören des Wachstums nach Hypophysektomie ist A. P. L. ohne Einw. Hingegen bewirkt A. P. L. das Auftreten von Pseudocorpora lutea im Ovar von Weibchen, die vor der Pubertät hypophysektomiert sind u. ruft die Sekretion von Östrin im schrumpfenden Ovar des reifen hypophysektomierten Weibchens hervor. Tiere, denen sowohl Hypophyse als Ovar entfernt sind, geben keinen Östruserfolg. (Nature, London 131. 56. 14/1. 1933. Montreal, Mc. Gill Univ.) WADEHN.

P. Gies, *Zusammenhänge zwischen Epilepsie und innerer Sekretion, sowie Behandlung von weiblichen Epileptikern mit Hormonpräparaten*. Präparate des weiblichen Sexualhormons hatten bei Epilepsie keinen Erfolg. (Therap. d. Gegenwart 74. 91 bis 92. Febr. 1933. Johannisal, Provinzial-Heil- u. Pflege-Anstalt Süchteln.) WAD.

Robert T. Frank und Harry Sobotka, *Biologische Versuche mit Pregnandiol*. Eine biolog. Wrkg. des Pregnandiols auf den weiblichen Sexualapp. bei Maus, Ratte u. Kaninchen (virginellen u. kastrierten Tieren) war nicht festzustellen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1026. 1932. New York, Mount Sinai Hosp., Labor.) WADEHN.

Laura Kaufman, *Untersuchungen über die Hormone, die die „Milch“sekretion im Kropf der Taube hervorrufen*. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen hat man sich vorzustellen, daß die Hoden während oder bald nach der Paarung ein Hormon in das Blut abgeben. Dieses Hodenhormon bewirkt in der Prähypophyse die Produktion eines anderen Hormons, das seinerseits im Kropf die „Milch“-Sekretion veranlaßt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 111. 881—83. 16/12. 1932.) WADEHN.



**G. Huwer**, *Spektrographische Harnuntersuchungen im ultravioletten Licht*. Es war das Ziel, das Prolan im Harn spektrograph. nachzuweisen. In einem Teil der nach ZONDEK gewonnenen Prolanfraktionen aus Harn waren typ. Absorptionskurven, deren Gipfel bei 290, deren Tal bei 265  $\mu$  lag, aufzufinden. Dieselbe Absorption gab aber auch die A.-Fraktion des Harns. Enteiweißtes Serum gab eine ähnliche Kurve wie Harn. Der die Absorption bedingende Stoff ist noch unbekannt. (Strahlentherapie 46. 393—96. 8/2. 1933. Jena, Univ., Frauenklinik.) WADEHN.

**A. Jores**, *Über das Melanophorenhormon. Bemerkungen zu den Arbeiten von B. Zondek und H. Krohn*. (Vgl. ZONDEK u. KROHN, C. 1932. I. 1547. II. 392. 1792.) Die von ZONDEK benutzte Rk. an der Elritze ist spezifischer als die Rk. an der isolierten Froschhaut, aber auch erheblich unempfindlicher. Auf diese Unempfindlichkeit der Rk. an der Elritze ist es zurückzuführen, daß ZONDEK das Melanophorenhormon im Blut nicht nachweisen konnte, während der Nachweis am Frosch gelingt. (Klin. Wschr. 11. 2116. 17/12. 1932. Rostock, Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

**B. B. Raginsky** und **R. L. Stehle**, *Die Wirkung von Luminalnatrium auf die Herzwirkung von Hypophysenextrakt*. Werden dem zur Durchströmung des Herzes verwandten Blute 25 mg Luminal-Na auf 100 ccm zugesetzt, so steigt die Empfindlichkeit des Herzens gegenüber Hinterlappenausgüßen um das 20-fache an. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 44. 385—91. 1932. Montreal, McGill Univ., Lab. of Pharmacol.) WAD.

**Alfred Blalock**, **Harwell Wilson**, **B. M. Weinstein** und **J. W. Beard**, *Abnahme von Eiweiß aus dem strömenden Blut. Die Wirkung von Pituitrin- und Adrenalininjektion*. Es war früher beobachtet worden, daß bei intravenöser Injektion bestimmter Fl. beim anästhetisierten Hund eine kurze oder anhaltende Blutdrucksenkung eintritt u. daß diese Senkung von einer Abnahme des absol. Betrages des Plasmaproteins begleitet ist. Diese eigenartige Blutdrucksenkung trat gelegentlich nach Injektion von NaCl- oder Glucoselsg. ein u. wurde häufig nach Injektion von Lsgg. von ungereinigter Acacia beobachtet. Eine ähnliche Abnahme des Bluteiweißes ist zu beobachten, wenn unter Histamineinw. stehenden Tieren physiol. NaCl-Lsg. zugeführt wird. Die Injektion von Pituitrin u. Adrenalin verhinderte die Abnahme des Bluteiweißes unter den geschilderten Umständen nicht. (Arch. Surgery 26. 330—34. Febr. 1933. Nashville, Tenn.) WADEHN.

**Leo Loeb**, *Schilddrüse, Jod und Hypophysenvorderlappen. Übersicht*. (Klin. Wschr. 11. 2121—25. 2156—60. 17/12. 1932. St. Louis, Washington Univ., Physiol. Lab.) WADEHN.

**I. Abelin**, *Entstehung schilddrüsenähnlich wirkender Stoffe aus künstlich jodiertem Eiweiß*. Als die zwei beachtlichsten Wrkgg. des Schilddrüsenhormons sind sein Einfluß auf den allgemeinen Stoffwechsel u. sein Einfluß auf die Metamorphose der Amphibienlarven zu nennen. Bestimmte jodhaltige organ. Verb. (Dijodtyrosin, Dijodtyramin) lösen wohl den letzteren Effekt aus, haben aber die typ. Stoffwechselwrkg. des Thyreoideahormons nicht. Es gelang nun durch weitgehende Aufspaltung von künstlich jodiertem Eiweiß Spaltungsstücke aufzufinden, welche sowohl den morphogenet. wie den metabol. Wrkgg. der Thyreoideahormons recht nahe kommen. Diese Substanzen vermögen bei peroraler Zufuhr den Grundumsatz zu erhöhen, die Glykogenablagerung in der Leber zu hemmen, Atmung u. Kreislauf anzuregen u. andere typ. Schilddrüsenwrkgg. zu geben. Die Gesamterscheinung erinnert an eine Hypertyreose. Wie bei dieser wird durch Zuführung von Dijodtyrosin oder durch spezif. Diät eine Milderung der Erscheinungen erzielt. Es scheint daher, daß jodhaltige Stoffe mit schilddrüsenähnlicher Wrkg. auch außerhalb der Thyreoidea gebildet werden können. (Naturwiss. 21. 223. 17/3. 1933. Bern, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

**Francis Cooley Hall** und **Robert Thornhill Monroe**, *Schilddrüsenunterfunktion und chronische Arthritis*. Bei Kranken mit Arthritis in der hypertroph. Form fanden sich Zeichen einer Stoffwechselsenkung etwa in  $\frac{1}{3}$  der untersuchten Fälle. Zuführung von Schilddrüsenpräparat hatte in der Hälfte der gesamten Fälle guten Erfolg. — Diese Verminderung des Grundumsatzes findet sich bei Arthritis in der hypotroph. Form erheblich seltener. (J. Lab. clin. Med. 18. 439—57. Febr. 1933. Boston, Mass.) WADEHN.

**Max Saegesser**, *Mineralstoffalkalität und Jodgehalt von Kropfgewebe*. Im Kropfgewebe wurde Gesamt-J, alkohollösliches J u. alkoholunl. J bestimmt; in der Asche wurde die Mineralstoffalkalität, Ca u. P bestimmt. Ein Zusammenhang des J-Bindungsvermögens der Schilddrüse mit der Mineralstoffalkalität oder dem Ca- oder



P-Geh. ließ sich nicht nachweisen. (Biochem. Z. 254. 475—78. 24/10. 1932. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.) WADEHN.

**D. Santenoise, L. Merklen, E. Morelle und M. Vidacovitch, Vergleichende Untersuchung über die blutdrucksenkende Wirkung des Vagotonins und anderer nicht insulinhaltiger Extrakte aus dem Pankreas.** Das Vagotonin wirkt auf den Kern des Regulationsmechanismus für den arteriellen Blutdruck; der Synergismus der bei dieser Regulation beteiligten Faktoren bleibt erhalten. Die Wrkg. des Vagotonins ist eine hormonale. Die anderen Pankreasextrakte (*Angioxyl* u. *Padutin*) wirken auf die peripher. Faktoren des Gefäßtonus, vermindern oder paralysieren aber die Wirksamkeit der für die Tonusaufrechterhaltung notwendigen nervösen Zentralstätten. Die Wrkg. dieser Stoffe ist daher nicht als eine hormonale, sondern als eine pharmakodyname zu betrachten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 111. 912—16. 16/12. 1932.) WADEHN.

**A. Utewski, S. Epstein und W. Osinskaja, Einfluß der Hormone auf die fermentativen Vorgänge. I. Einfluß von Insulin auf die Amylase des Blutes und der Leber.** Der Zusatz von Insulin zu Blut im in vitro-Vers. aktiviert die Amylase des Blutes nicht. Insulin ist daher kein spezif. Aktivator der Amylase. Wird Insulin in Dosen, die starke Hypoglykämie verursachen, Kaninchen injiziert, so steigt der Amylasegeh. des Blutes stark an. Wahrscheinlich ist diese Zunahme der Blutamylase durch Abgabe von Amylase aus den Geweben in das Blut bedingt. (Klin. Wschr. 12. 388—89. 11/3. 1933. Charkow, Ukrain. Inst. f. Endokrinologie u. Organotherapie.) WADEHN.

**Marcel Labbé, R. Boulin und Daunois, Die Behandlung des Diabetes mit Insulin in öligiger Suspension.** Es wurden mehrere Ölzusammenstellungen, in denen Insulin suspendiert war, ausprobiert. Am besten bewährte sich eine Zusammenstellung von 4 g Cholesterin, 6 g Palmitinester (neutral) u. 88,5 g Olivenöl; der Blutzuckerabfall war ebenso so tief wie nach wss. Insulin, aber länger anhaltend. Vor- u. Nachteile der Therapie mit derartigen öligen Insulinsuspensionen werden eingehend besprochen. (Bull. Acad. Méd. [3] 109. (97). 148—61. 7/2. 1933.) WADEHN.

**Ernst Maschmann und Friedrich Laibach, Über Wuchsstoffe.** Aus Carcinomgewebe ließ sich ein Wuchsstoff extrahieren, der das Streckenwachstum der Haferkoleoptile beschleunigt. Der Stoff ist wahrscheinlich mit dem Auxin von KÖGL ident. Auch in Leber, Niere, Muskel u. Blut in Hühnerembryonen fand sich der Wuchsstoff. Der Wuchsstoff wirkte ähnlich dem Pollenormon auf die Schwellung des Gynosteniums von Orchideenblüten. Umgekehrt zeigten Extrakte aus Pollinien die gleiche Wrkg. wie der Wuchsstoff an der Haferkoleoptile. Doch ist die Identität von Pollenormon u. Wuchsstoff fraglich. (Biochem. Z. 255. 446—52. 25/11. 1932. Frankfurt a. M., GEORG-SPEYER-Haus u. Botan. Inst.) KREBS.

**Doris Asher, Weitere Isolierung des wachstumsfördernden Thymocrescins.** (Vgl. C. 1932. II. 3111.) Weitere Reinigung von *Thymocrescin* durch Ausfällen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  lieferte ein Präparat, das schon bei täglicher Injektion von 1 mg wirksam ist. Die Lsg. des Präparates gibt Peptidrk. (Biochem. Z. 257. 209—12. 18/1. 1933.) KOBEL.

**J. H. Sheldon, Betrachtungen über den Einfluß von Kupfer und Mangan auf die therapeutische Wirksamkeit von Eisen.** Während die Beweise, daß Cu für die Hämoglobinblg. ein wesentlicher Faktor ist, einwandfrei erbracht sein dürften, ist die Annahme, daß Mn eine ähnliche Funktion habe, schlecht begründet. (Brit. med. J. 1932. II. 869—72. 1932. Wolverhampton, Royal Hosp.) OPPENHEIMER.

**Oscar Richter, Arthur E. Meyer und Helen Legere, Über den Wert wässriger Extrakte von Pferdeleber, Eisen in Glycerin und Hämoglobin in der Behandlung sekundärer Anämien.** (J. Lab. clin. Med. 17. 1185—1203. Sept. 1932. Chicago, Northwestern Univ., Cook County Hosp.) OPPENHEIMER.

**Marta Sandberg, David Perla und J. Marmorston-Gottesman, Untersuchungen über die Bartonella muris-Anämie. VIII. Veränderungen von chemischen Blutbestandteilen während der Anämie.** Unters. an normalen u. epinephrektomierten Ratten, die mit *Bartonella muris* infiziert sind. (J. exp. Medicine 57. 81—93. 1/1. 1933. New York, Montefiore Hosp., Labor. Div.) WADEHN.

**C. J. Farmer und H. E. Cory, Über die Regeneration von Hämoglobin bei der anämischen Albinoratte durch Zulagen von Spinat, Aprikosen und Lebersubstanz.** (Vgl. C. 1928. II. 1895.) Tiere, die durch Milchnahrung anäm. gemacht worden waren (Abnahme des Hämoglobingeh. des Blutes von 12 auf 3,6—4,8%), zeigten durch tägliche Verfütterung von 5 g Spinat gute Regeneration des Hämoglobins. Die entsprechende Mengo Spinatasche hatte nur eine geringe Wrkg., ebenso die Verfütterung einer ent-



sprechenden Menge von Chlorophyll aus Spinat. Die regenerierende Wrkg. von Leber, Aprikose u. Spinat verhält sich etwa wie 4 : 2 : 1. Fein zerteiltes Material zeigt eine bessere Wrkg. als unzerkleinertes (bessere Ausnutzung). Der Spinat enthält etwa 0,0018% Fe u. 0,00025% Cu. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 766—69. 1932. Chicago, Univ., Med. School, Dep. Chem.)

SCHWAIBOLD.

**H. A. Oelkers**, *Zur Frage der Globulinbildung aus Albumin durch Heparin*. (Vgl. A. FISCHER, C. 1932. I. 1550.) Entgegen den Befunden von A. FISCHER ließ sich eine Vermehrung der Globulinfraktion durch Einw. von Heparin auf Bluteiweiß nicht nachweisen. Zur Globulinbest. wurde die Methode von HOWE benutzt; der kolloidosmot. Druck des Serums wurde durch Heparin ebenfalls nicht verändert. (Klin. Wschr. **12**. 191. 4/2. 1933. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

**Ernst A. H. Friedheim**, *Ein natürliches, die Zellatmung katalysierendes Redoxsystem*. Der rote Farbstoff, der durch Tyrosinase aus Tyrosin oder aus Dihydroxyphenylalanin durch Oxydation mit Benzochinon entsteht (5,6-Chinon der Dihydroindol-2-carbonsäure) wird durch Cystein oder Palladium-H<sub>2</sub> zu einem Leukokörper reduziert. Gemische des Farbstoffs mit dem Leukokörper geben bei pH = 4,6 reproduzierbare Potentiale, die der NERNSTschen Gleichung gehorchen ( $E_0 = +171$  Mv,  $n = 2$ ). Der Farbstoff steigert die Atmung roter Blutkörperchen bis auf das 3-fache. (Klin. Wschr. **12**. 177—78. 24/2. 1933. Genf, Univ., Patholog. Inst.)

KREBS.

**Lay Martin und Morton Morgenstern**, *Kohlensäureveränderungen in der Alveolarluft, im Blutplasma oder Serum nach subcutanen Histamininjektionen beim Menschen*. (J. Lab. clin. Med. **17**. 1228—36. Sept. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. Dep. of Med.)

OPPENHEIMER.

**G. Bayer und H. Elbel**, *Zur Frage der Saponinnatur der Schlangengifte*. Vff. weisen nach, daß Igel gegen intravenöse Injektion von *Saponin purum album* oder *Sapindusaponin* nur wenig resistent sind als das Meerschweinchen. Bzgl. der Hämolyse im Reagensglase sind die roten Blutkörperchen des Igels nicht besonders unempfindlich. Da nun der Igel gegen Schlangenbisse als besonders widerstandsfähig gilt, nehmen die Vff. an, daß ihre Vers. gegen die Saponinnatur des Schlangengiftes sprechen. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. **78**. 82—85. 30/1. 1933. Innsbruck, Inst. allgem. Pathol.)

SCHNITZER.

**K. Felix**, *Zur Chemie der stofflichen Kreislaufregulation*. Die Entdeckungsgeschichte des in Gemeinschaft mit F. LANGE (vgl. C. 1932. I. 1802) entdeckten hypotensiven Stoffes wird näher beschrieben (vgl. FELIX u. v. PUTZER-REYBEGG, C. 1933. I. 1152). Es handelt sich wahrscheinlich um ein Guanidinderiv., da die Rk. nach SAKAGUCHI stark positiv ist. Wird der Wirkstoff 1 Stde. lang mit 15%ig. Barytlauge gekocht, so werden 2 Atome N in Form von NH<sub>3</sub> u. Methylamin abgespalten. In der Rk.-Fl. verbleibt Harnstoff u. ein N-reicher Körper, der noch die SAKAGUCHI-Rk. gibt. (Klin. Wschr. **12**. 176—78. 4/2. 1933. München, II. Med. Klinik.)

WADEHN.

**Otto Fürth und Rudolf Scholl**, *Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Fettsäuren in gallensauren Salzen durch Lecithin und Natriumchlorid*. (Vgl. C. 1930. II. 1095.) Das Lösungsvermögen von Gallensalzlsgg. für Ölsäure oder Leinölsäure erfährt sowohl durch einen Zusatz von Lecithin (aus Eiern, Gehirn oder Leber), wie auch von wenig NaCl, KCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine erhebliche Steigerung. Ein Zusatz von viel NaCl dagegen wirkt entmischend u. aussalzend. 100 ccm einer 5%ig. Natriumglykocolatlsg. vermochten bei gleichzeitiger Ggw. von 0,8% Lecithin u. von 0,9% NaCl 4 1/2 g Ölsäure klar zu lösen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Ggw. sowohl von Lecithin, wie von NaCl in der Galle an dem Lösungsvermögen derselben für hohe Fettsäuren wesentlich beteiligt sein dürfte. (Biochem. Z. **257**. 151—59. 18/1. 1933. Wien, Univ., Medizin.-chem. Inst.)

KOBEL.

**Rebecca B. Hubbell und Russell W. Bunting**, *Calcium und Phosphor im Speichel in Beziehung gesetzt zur Zahncaries*. (J. Nutrit. **5**. 599—605. Nov. 1932. Ann Arbor, Univ. of Michigan School of Dent. Dept. of oral. Pathol.)

OPPENHEIMER.

**O. Meyerhof und W. Kiessling**, *Zwischenprodukte des Kohlenhydratumsatzes im Muskelextrakt*. Wird wss. Enzymextrakt aus Frosch- oder Kaninchenmuskulatur mit Glykogen oder Hexosediphosphat unter Zusatz von Sulfit oder unter anaeroben Bedingungen gehalten, so werden, wie CASE fand, bedeutende Mengen Brenztraubensäure gebildet. Beim Studium dieser Rk. wurde beobachtet, daß gleichzeitig als Dismutationsprod.  $\alpha$ -Glycerinphosphorsäure u. wenig freies Glycerin auftritt. Dieser Umsatz findet nur in Ggw. von Kohlehydrat statt, nicht bei Zusatz von Milchsäure. Es wurden im Maximum 70% des Brenztraubensäureäquivalents als gebundenes u. freies Glycerin aufgefunden,



wenn Hexosediphosphat verwandt wird; z. B. wurde in einem derartigen Fall in 45 cem Muskelextrakt in  $1\frac{3}{4}$  Stde. 61,7 mg Brenztraubensäure, 32 mg gebundenes u. 10 mg freies Glycerin (65% der theoret. Menge) identifiziert. Bei länger dauerndem Vers. nimmt die Glycerinphosphorsäure in noch unbekannter Weise wieder ab. Bei Verwendung von Glykogen sind die Ausbeuten etwas geringer, sie betragen 40—50% des Brenztraubensäureäquivalents an gebundenem u. freiem Glycerin. — Diese Verss. führen zu dem Schluß, daß die Glykolyse im Muskel nicht über Methylglyoxal erfolgt, indem dieses unter maximaler Milchsäurebdg. (dialysierter Extrakt + Glutathion) in Ggw. von Sulfit überhaupt keine Brenztraubensäure bildet. (Naturwiss. 21. 223—24. 17/3. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Inst. f. Physiol.)

WADEHN.

**Raymond Hussey, William R. Thompson, Robert Tennant und Nancy Duval Campbell**, *Wirkungen von Strahlungen auf biologische Systeme. I. Einwirkung hochfrequenter Röntgenstrahlen auf die Dauer des Larvenstadiums bei Drosophila.* (J. gen. Physiol. 16. 207—20. 20/11. 1932. New Haven, Yale Univ.)

LINSER.

**G. Kögel**, *Photochemische Stoffnutzung ohne Stoffverbrauch und der Lichtschutz.* Bei der Lichttr. Benzil → Benzoïn wird der lichtempfindliche Grundstoff nicht aufgebraucht, dagegen findet ein steter H<sub>2</sub>-, O<sub>2</sub>-Umsatz statt, wobei nur Lichtenergie umgesetzt wird; dies bedeutet für die Zelle einen Lichtschutz gegen chem. Umsetzungen. (Strahlentherapie 46. 389—92. 8/2. 1933. Karlsruhe, Photochem. Inst. der T. H.)

P. L. GÜNTHER.

**W. Frankenburger**, *Photochemische Betrachtungen zur Wirkung ultravioletter Strahlung auf die menschliche Haut.* (Nach Verss. mit **W. Zimmermann**.) Durch spektroskop. u. photochem. Verss. wird gezeigt, daß die Mitwrg. der Eiweißbausteine Tyrosin u. Histidin bei der durch Ultraviolettbestrahlung hervorgerufenen Erythem-u. Pigmentbdg. der menschlichen Haut auch von photochem. Gesichtspunkten wahrscheinlich ist. Die Absorptionsspektren a l k a l. Tyrosinlsgg. mit einer Verschiebung um etwa 20 m $\mu$  nach langen Wellen entsprechen gut dem Wirkungsspektrum des Erythems. Die Verschiebung spricht für eine Salzbldg. an der phenol. Gruppe. Bei dem Vergleich wird berücksichtigt, daß die zum Erythem (u. Pigment) führenden Prozesse unter den obersten Schichten der Epidermis, der Hornhaut, ablaufen u. daß die lichtempfindlichen Stoffe in den stark absorbierenden tieferen Hautschichten eingebettet sind. Die Durchführung des Vergleiches ergibt eine Stütze der Ansicht, daß tyrosinhalt. Stoffe (peptid. gebundene phenol. Salze) bei der Hervorrufung des biol. Strahlungseffektes wesentlich mitwirken. Die Absolutbeträge der vom Tyrosin in den unteren Hautschichten absorbierten Strahlen sind sehr gering (etwa 4—13% der auf die Hautoberfläche eingestrahlten Energie für  $\lambda = 297$  m $\mu$ ). Für den kurzwelligen Teil der Erythemwirkungskurve können nach den spektroskop. Befunden geringe Mengen peptid. gebundenen Histidins eine Rolle spielen. — Durch photochem. Verss. wird gezeigt, daß Tyrosin u. Histidin sich innerhalb ihres Absorptionsbereiches photochem. umwandeln u. Prodd. ergeben, durch deren Eigg. die Erscheinungen der Pigment- u. Erythembdg. erklärt werden können. Zur Unters. gelangten 0,4% wss. Lsgg. von reinem l-Tyrosin u. Histidinchlorhydrat, wobei ersteres durch Zusatz etwa äquivalenter Mengen von verd. KOH als Alkalisalz bzw. phenol. Alkaliverb. vorlag. Tyrosin reagiert in Abwesenheit von O<sub>2</sub> nicht. Als primärer photochem. Vorgang ist eine Oxydation des Tyrosins, gefolgt von einer CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Rk.-Prod. anzunehmen. Die Lichtoxydation führt zu braunen Substanzen. — Die Verss. mit Histidin bestätigen die Anschauungen von **BOURDILLON**, **GADDUM** u. **JENKINS** (C. 1931. I. 81.) Histidinlsgg. reagieren auch in Abwesenheit von O<sub>2</sub>, wobei Substanzen entstehen, deren Absorptionsspektrum nicht mit dem des Histamins übereinstimmt. Auch Histamin reagiert photochem. Eine starke Verlagerung der Absorption der Bestrahlungsprodd. gegenüber derjenigen des Histidins u. Histamins läßt auf Veränderungen im Imidazolring schließen. Wie beim Tyrosin ist eine CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus der Carboxylgruppe des Histidins ein Teilvorgang der photochem. Umsetzung. Die Lagen der Empfindlichkeitsspektren beider Aminosäuren entsprechen qualitativ denjenigen ihrer Absorptionsspektren. — Die Ergebnisse der Verss. machen es wahrscheinlich, daß Tyrosin als Muttersubstanz des Ultraviolett-pigments, Histidin als diejenige der Erythem verursachenden Reizstoffe fungieren kann. Allerdings sind die Vorgänge in der bestrahlten Haut nicht als einfache Addition photochem. Tyrosin- u. Histidinzers., gefolgt von sekundären Wrggg. der entsprechenden Bestrahlungsprodd. anzusehen. Dies folgt schon daraus, daß kräftige Erytheme sich im Spektralgebiet von 310—275 m $\mu$  bilden,



in welchem eine direkte Histidinumsetzung infolge unzureichender Absorption nicht stattfindet. (Naturwiss. 21. 116—24. 10/2. 1933. Forsch.-Lab. Oppau d. I. G. Farben-ind.) LESZYNSKI.

**O. Muck**, *Über einen biologischen Nachweis der Radioaktivität von Gesteinsarten (Untersuchungen mit dem Adrenalin-Sondenversuch)*. Wird die Nasenmuschelschleimhaut (mit verd. Adrenalinlg. ischämisiert u. kurz darauf die Schleimhaut der unteren Nasenmuschel mit einer Sonde bestrichen, so zeigt sich als Normalkr. reflektor. eine kurz dauernde Gefäßdilatation, als patholog. bzw. experimentell erzeugbare Rk. eine Vasokonstriktion der bestrichenen Stelle, erkenntlich als weißer Strich, der über 15 Min. bestehen bleibt. Vf. stellt fest, daß diese patholog. Rk. immer dann eintritt, wenn radioakt. Gesteine eine Zeitlang in nächster Nähe auf den menschlichen Körper eingewirkt haben; die Rk. bleibt noch bis zu 4 Wochen nach der Einw. positiv; werden die Gesteine mit 1,5 cm Pb umgeben so bleibt die Rk. aus. (Strahlentherapie 46. 378—83. 8/2. 1933. Essen, Städt. Krankenanstalten.) GÜNTHER.

**A. Fernau und H. Smereker**, *Über das Verbleiben radioaktiver Substanz im Organismus bei Radium-Emanationstrinkkuren*. Vff. berechnen die bei Emanationstrinkkuren im Organismus gebildeten Mengen der kurz- u. langlebigen Umwandlungsprod. (Strahlentherapie 46. 365—73. 8/2. 1933. Wien, Radiumtechn. Versuchsanst.) P. L. GÜ.

**Frederick G. Germuth**, *Beschleunigte Bildung spezifischer Harnpigmente bei Verabreichung von Arzneimitteln*. II. *Einfluß von Diäthylsulfonmethyläthylmethan auf Urobilin- und Urobilinogenbildung*. (I. vgl. C. 1930. II. 1570.) Bei Verabreichung von Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional) stieg in mg je l u. im Durchschnitt von je 10 Proben der Urobilingeh. von 78 auf 158, der Urobilinogengeh. von 38 auf 53. (Amer. J. Pharmac. 105. 30—35. Jan. 1933. Baltimore, U. S. A., Bureau of Standards.) DEGN.

**Burgess Gordon, O. S. Kough und A. Proskouriakoff**, *Untersuchungen über lävulinsäures Calcium mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses auf das Ödem*. Ca-Lävulinat löst sich zu 30% in k. W. u. hat so den Vorteil gegenüber Ca-Gluconat, sehr Ca-reiche, für Injektionszwecke geeignete Lsgg. zu ergeben. Es ist nicht tox. u. führt bei intravenöser Injektion zu einer Erhöhung des Ca-Spiegels im Blut. Besonders zu bemerken ist sein günstiger Effekt bei der Bekämpfung des Ödems. (J. Lab. clin. Med. 18. 507—11. Febr. 1933. Philadelphia.) WADEHN.

**John Wiczorkowski und L. K. Darbaker**, *Die therapeutische Wirkung der Pyricularia oleifera*. Botan. Beschreibung. Aus den Steinfrüchten im ganzen u. ihren ölreichen Kernen allein wurden Fluidextrakte bereitet. Pharmakolog. Prüfung der Extrakte (0,003 cem je g Meerschweinchen) erwies die große Giftigkeit der Früchte der Pyricularia oleifera. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 45—46. Jan. 1933.) DEGNER.

**Amiot**, *Moderne Theorien und Methoden der Anästhesie*. Wrkg. u. Anwendungsweise von Chlf., A., C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Morphin, Eserin, Avertin, Chloral u. Barbitursäurederiv. in der Anästhesie. (Nature, Paris 1932. II. 293 bis 296. 1/10.) R. K. MÜLLER.

**Tamon Hoshi**, *Über die Wirkung der Krampfgifte auf die Atmung des Kaninchens*. NH<sub>4</sub>-Salze u. Lobelin wirken unmittelbar auf das Atemzentrum; Pikrotoxin, Coffein u. Atropin beeinflussen die Atmung erst in Dosen, die motor. Erregung bedingen; Strychnin ist erst in krampferzeugenden Dosen ein Atmungsexcitans. (Tohoku J. exp. Med. 19. 548—65. 30/9. 1932. Sendai, Tohoku Univ., Pharmakolog. Inst.) OPPENHEIMER.

**Wilder D. Bancroft, Robert S. Gutsell und John E. Rutzler jr.**, *Reversible Fällung im lebenden Gewebe*. XI. An sieben Fellen von chron. Alkoholismus wurden nach Verabfolgung von Rhodan-Natrium Besserungen beobachtet. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19. 85—91. Jan. 1933. New York, Cornell-Univ.) KREBS.

**Mary E. Maver, J. M. Johnson und Carl Voegtlin**, *Die Wirkung der Sauerstoffspannung auf die Autolyse einiger maligner Tumoren und normaler Gewebe*. Verringerung der O<sub>2</sub>-Spannung steigert die Geschwindigkeit der Proteolyse in malignen Tumoren, in Muskeln u. Rattenleber, weil die Oxydation des Gluthathions hierdurch verlangsamt wird u. reduziertes Gluthathion die Proteolyse „aktiviert“. (Publ. Health Rep. 48. 42—51. 13/1. 1933. United States Public Health Service.) KREBS.

**Max Reiss und Adolf Hochwald**, *Experimentelle Beeinflussung des Tumorstoffwechsels am lebenden Tier*. Durch subcutane Injektion von Glucose wird die Nekrosierung des JENSENSCHEN Rattensarkoms begünstigt, vermutlich infolge vermehrter Milchsäureanhäufung. Hypophysenvorderlappensexualhormon bewirkt nach subcutaner Injektion eine Steigerung der Milchsäurebildg. in Ggw. von O<sub>2</sub> u. anfänglich eine Steigerung, später eine starke Hemmung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs des JENSENSCHEN



Sarkoms. (Med. Klinik 28. 1391—95. 1432—34. 7/10. 1932. Prag, Univ., Inst. f. allg. u. exp. Pathol.)

KREBS.

Jean La Barre, Diabète et insulinémie. Paris: Masson 1933. (284 S.) 8°.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Wolfgang Brandrup, *Einiges über die Lehre von den Kolloiden unter Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Praxis*. Vortrag. (Apoth.-Ztg. 48. 201—03. 211—14. 15/2. 1933.)

DEGNER.

H. Eschenbrenner und R. Gärtner, *Über eine Verbesserung in der Bereitung der Tinkturen*. Gehaltreichere u. bessere Tinkturen als nach dem Verf. des D. A. B. VI werden ohne Mehrarbeit durch „doppelte Maceration“ der auch bei Arnica geschnittenen Droge erhalten. Diese wird zunächst mit der einen, dann mit der anderen Hälfte des Menstruums je 5 Tage ausgezogen u. dann wie üblich weiter verarbeitet. Cantharis, alkaloidhaltige Drogen, wie Colchicum, Ipecacuanha u. Strychnos u. Strophanthus werden nach diesem Verf. voll erschöpft, während beim D.-A.-B.-VI-Verf. erhebliche Mengen an Wrkg.-Stoffen in der Droge zurückbleiben. Die so erreichten Mehrausbeuten betragen in % bei Tinctura amara 21, Arnicae 45, aromatica 60, Aurantii 13, Calami 45, Cantharidum 20, Capsici 20, Chinae 48, — composita 28, Cinnamomi 17, Colchici 80, Gentianae 31, Hyoscyami 18, Ipecacuanhae 20, Lobeliae 17, Opii 5, Ratanthiae 45, Strophanthi 9, Strychni 23, Valerianae 8, — aetherea (1. Maceration mit A., 2. mit Ä.) 75, Zingiberis 35. (Pharmaz. Ztg. 78. 160—62. 11/2. 1933. Hamburg, Apoth. d. Krankenhauses St. Georg u. Gießen, Univ.-Klinikapoth.)

DEGNER.

V. L. Dickey und F. W. Nitardy, *Tinctura Strychni*. Auf Grund von Unterss. über den Einfluß von HCl oder Eg. im Menstruum u. langsamer oder schneller Perkolat (Einzelheiten im Original) empfehlen Vff. 24-std. Vormaceration u. langsame Perkolat (0,5 cem je Min.), Zusatz von mindestens 10 cem Eg. oder 7,5 cem HCl je l zum Menstruum u. Entfettung der fertigen Tinktur durch Abkühlung auf 5° u. Filtration. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 40—42. Jan. 1933. Brooklyn, N. Y., U. S. A., Pharm. u. chem. Labb. E. S. SQUIBB & SONS.)

DEGNER.

John C. Krantz jr. und James C. Munch, *Studien über die Extraktion und die Wasserstoffionenkonzentration der Digitalistinktur*. In vergleichenden Unterss. an Digitalistinkturen, die (A) nach USP. X mit 80%ig. bzw. (B) mit absol. A. bereitet wurden, zeigten A eine geringere H-Ionenkonz. ( $p_H = 5,78-6,27$ ) als B ( $p_H = 4,10$  bis 4,60). Der Aschegeh. betrug bei A 2850—2160 mg, bei B 400—260 mg je l. Die Wertbest. — nach dem USP.-Verf. — ergab für B im Durchschnitt 84% des Wertes für A. A enthielt in 100 cem 39,1 mg Digitoxin, B nur 21,0. Wurde A durch Zusatz von HCl annähernd auf den  $p_H$  von B (3,83—4,13) gebracht, so sank die Aktivität auf durchschnittlich 60%. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 14—18. Jan. 1933.)

DEGNER.

O. F. Swoap, G. F. Cartland und M. C. Hart, *Die Wertbestimmung und -minderung von Mutterkornzubereitungen*. Auf Grund 2-jähriger Verss. im Fabrikationsmaßstabe stellen die Vff. folgendes fest: Das chem.-colorimetr. Verf. von SMITH (C. 1930. II. 3822) u. das biolog. von BROOM-CLARK (C. 1923. IV. 553) zur Wertbest. von Mutterkorn u. seinen Zubereitungen sind dem — in U. S. A. amtlichen — Hahnenkammverf. überlegen (vgl. SWANSON, C. 1933. I. 1319); kristallin. Ergotaminatratrat oder Ergotoxinäthansulfonat geben ein viel besseres Vergleichsobjekt ab als das jetzt gebräuchliche — instabile — Standardfluidextrakt; die Haltbarkeit der Mutterkornextrakte ist im allgemeinen gering; bei häufiger Öffnung der Vorratsgefäße nimmt der Wert sogar rapide ab; Einstellung auf  $p_H = 3,0$  oder Entfernung der Amine bessert nichts; die verhältnismaßig stabilste Zubereitung scheint das in vacuo bereitete Trockenextrakt zu sein. Es wird empfohlen, dieses zu verwenden, oder das Fluidextrakt ausschließlich in kleinen Fabrikabfüllungen (ca. 30 cem) in den Handel zu bringen. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 8—14. Jan. 1933.)

DEGNER.

—, *Neue Heilmittel. Phaseolanum fluidum* (TOSSE u. Co., Hamburg): Dünnfl. Extrakt aus Fruct. Phaseol. s. semine mit 20% A. Gegen Diabetes. — Vogan (BAYER-MEISTER LUCIUS, Leverkusen, u. E. MERCK, Darmstadt): standardisiertes A-Vitaminpräparat, etwa 100 mal stärker als guter Lebertran. In 1 cem 40 000 A-Vitamin-einheiten; in 1 Dragee 4000. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 73. 31—32. 17/1. 1933.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel. Perlatan* (C. F. BOEHRINGER u. SÖHNE G. M. B. H.,



Mannheim-Waldhof): Aus Stutenharn gewonnenes Follikelhormon. F. 259—260°. 1 g = 10 Mill. Mäuseeinheiten. Ampullen mit 0,05 mg bzw. 0,1 mg = *Perlatan forte*. Außerdem in Lsg., von der 1 Tropfen 0,0008 mg enthält. (Pharmaz. Ztg. 78. 66. 18/1. 1933.) HARMIS.

—, *Neuere Arzneimittel und Spezialitäten*. P. W. Franz *Kneips Emulsion* (P. W. FRANZ KNEIP, CHEM. FABR., Neuquickborn [Holstein]): Bluteiweiß 15%, Nervenweiß 15%, K 2%, Na 2%, Ca 5%, Fe 1%, Lecithin 3%, Mn 4%, SiO<sub>2</sub> 5%, PO<sub>4</sub> 5%, Citronensäure 5%, Vitamine 5%, Fruchtsaft 30%. Bei Erkrankungen der Luftwege, Blutarmut usw. — *Pilowop* (DEGEWOP, Berlin-Spandau): 1 cem enthält 3 Vögelinheiten (Hypophysenhinterlappenhormone, Ref.). Bei Wehenschwäche, Diabetes insipidus usw. — *Quintonalets* (Dr. RICHARD WEISZ, Berlin NW 6): Tabletten mit je 0,04 Coffein. pur., Dimethylaminoantipyrin 0,11; Antipyrin 0,15; Calc. lactobromat. 0,3. Bei Kopfschmerzen. — *Thymin-Poehl* (PROF. DR. V. POEHL U. SÖHNE, Berlin O 34): enthält die thyreoidhemmenden Stoffe der Thymsdrüse von jungen Tieren. Bei Basedow, Kolloidstruma. — *Virilinets* (Dr. RICHARD WEISZ, Berlin NW 6): Tabletten mit je 0,2 Testes siccata standard., 0,05 Magnes. anhydrooxymethylen-diphosphor.; 0,001 Vanillin.; 0,0001 Pigment. coerul. Bei sexueller Neurasthenie usw. (Pharmaz. Presse 37. Wiss.-prakt. Heft. 171—72. Dez. 1932.) HARMIS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *Acidophilus-Edelweiß* (EDELWEISZ-MILCHWERK G. M. B. H., K. HÖFELMAYR, Kempten i. A.): Tabletten mit lebenden keimkräftigen Acidophilusbacillen von 2-jähriger Keimkraft. Natürlicher Stuhlanreger. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 711—12. 10/11. 1932.) HARMIS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel*. *Antiflammin* (STAATL. SEROTHERAPEUT. INSTITUT, Wien): aus Staphylokokkus-Streptokokken-Antivirus-Gemisch hergestellte Salbe zum Einreiben eitriger Wunden, Abszesse usw. — *Bonoprotin* (Herst. ders.): bestimmte biolog. akt. Eiweißkörper der Milch mit bestimmtem chemotherapeut. Zusatz in Ampullen zu 5 cem. Zur afebrilen Reizkörpertherapie. — *Bronchovydrin* (DR. R. U. DR. O. WEIL, Frankfurt a. M.): Papaverin, Eumydrin, Hormone der Hypophyse u. der Nebenniere in Lsg., die im Kaltinhalator zu vernebeln ist. Bei Asthma. — *Haemotest* u. *Trockenhaemotest* (STAATL. SEROTHERAPEUT. INST., Wien): dienen zur Blutgruppenbest. — *Jod-Salthein* (APOTH. B. FRAGNER, Prag): je Tablette 0,5 Theobrominum-Calcium salicylicum u. 0,1 g KJ. Früher Jod-Diutheine. — *Salthein* (Herst. ders.): Theobrominum-Calcium salicylicum. Früher: Diutheine. (Pharmaz. Mh. 13. 237—38. Okt. 1932.) HARMIS.

W. Peyer und F. Gstirner, *Über Badepräparate*. XI. (X. vgl. C. 1932. I. 346.) Feste Fichtennadelpräparate: *Konz. Fichtennadel-Badesalz* (INDUSTRIE-LAB., Düsseldorf 35a): 110 g orangefarbenes Salzgemisch mit ca. 0,7% äth. Öl für 5—6 Vollbäder-Geringwertig. — *Fichtennadelbad „Fluinol“* (ALFRED SCHMIDT, Düsseldorf-Oberkassel u. Detmold): 150 g orangefarbenes Krystallpulver (NaCl, CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>) mit ca. 3,2% äth. Öl. — *Fichtennadel-Badesalz* (FRANZ HÄRD, Dortmund): 460 g hell orangefarbenes Pulver (meist NaCl) mit 0,2% äth. Öl. Geringwertig. — „*Ezoidon*“ *Fichtennadeltabletten* (HERMANN EDELMANN, Berlin SO 36): 5 Tabletten à 27 g mit 3% äth. Öl. Vorwiegend mit Fluorescein gefärbtes NaCl. Ölgeh. zu gering. — *Wiesbadener Taunus-Fichtennadel-Bad* (LYSSIA-WERKE, Wiesbaden): 40 g orangefarbenes Krystallpulver (Gemisch von NaCl u. Soda). Äth. Öl: ca. 2,5% (zu wenig). — *Fl. Fichtennadelpräparate: Fichtennadelbad „Fluorpinol“* (ALFRED SCHMIDT, Düsseldorf-Oberkassel u. Detmold): 150 cem Fl. (Grundlage Türkischrotöl u. Isopropylalkohol) mit 5,0% äth. Ölen. D. 1,0062; Trockenrückstand 13,2%, Asche 2,69%. — *Fichtennadel-Badeextrakt „Isoba“* (ISOBA G. M. B. H., Stuttgart): hochwertiges Kunstprod. aus Türkischrotöl mit ca. 25% äth. Ölen. D. 0,9868; Tr.-R. 28,8%; Min. 3,8%. Fichtennadelextrakt nicht nachweisbar. — *Elektrobio, Fichtennadel-Bademilch* (ERNST KUNZE, Hannover): 75 cem Fl., D. 0,8438; Min. 0,16%. Äth. Öl ca. 22,0%. — *Bade-Ingredienz „Fluinol“* (ALFRED SCHMIDT, Düsseldorf-Oberkassel u. Detmold): 150 cem hellbraune Fl., D. 1,003; Abdampfrückstand 28,8%; Min. 5,2%, äth. Öl ca. 15%. Grundlage: Türkischrotöl. — *Fichtennadel-Bade-Extrakt* (HAENSEL, Pirna): 250 g schwarzbraune Fl. aus Glycerin, äth. Ölen (15,4%), Fichtennadelextrakt u. Farbstoffen. Min. 0,2%. — Weiterhin wurden 7 Fichtennadelextrakte mit 1,0—3,0% (= Oberhofer Fichtennadelbadeextrakt von RICH. MÜLLER, Oberhof, Thür.) äth. Ölen u. 47,7—69,2% Trockenrückstand untersucht. — *Aromat. Bäder. Elektrobio-Eukalyptus-Bad* (ERNST KUNZE, Hannover): 75 cem gelbbraune Fl., D. 0,8954, mit ca. 30% äth. Ölen. — *Plantaria-Badekräuter* (K. LORENTZ, Düsseldorf, Fürstenwall): für Herren u. Damen:



uralt verrottete Heuabfälle (ca. 50 g); für Kinder: desgl. u. Species von größtem Schnitt. Sandgeh. 1,2—2,0%. — **Schwefelbäder:** „Colloid-Schwefel-Emulsion“ (Dr. LEONHARDT, Hamburg): weiße Emulsion mit 61,5% Trockenrückstand u. 6,0% S. Empfehlenswert wegen des hohen S-Geh. u. des hohen Dispersitätsgrades. — *Ezoidon-Schwefelbad* (HERMANN EDELMANN, Berlin NW 87): ca. 82 g Soda, ca. 15 g präzipitierter Schwefel, ca. 3 g Kienöl. Schulbeispiel für absichtlich falsch deklariertes Badepräparat. — **Diverse Bäder:** *Biolog. Moorbad* „Aktivmoor“ (VERLAGSANSTALT F. BIOLOGIE G. m. b. H., Neubabelsberg): anscheinend Gemisch von Fe- u. Mg-Sulfat u. Salicylsäure (ca. 2,5%). Glühverlust 23,6%. Geringe Mengen Moorextraktivstoffe. — *Krankenheiler, Jod-Schwefelsatz mit Fichtennadelzusatz* (HUGO GERICKE, Düsseldorf): Gemisch von NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit geringen Mengen J-Salzen. Mit Bornylacetat parfümiert. — *Elektrobio-Fichtennadel-Senf-Bad* (ERNST KUNZE, Hannover): mit Fluorescein gefärbtes Soda-Boraxgemisch mit wenig Coniferenölen u. Senföl (äußerst geringe Menge). Geringwertig. — *Schaumbad-Extrakt* (WARMBADEANSTALT HERINGSDORF): braunschwarze Fl., D.<sup>15</sup> 1,31. Trockenrückstand 72,7%. Konz. Lsg. eines Rohsapons. Gerbstoffhaltig. (Apoth.-Ztg. 47. 1561—63. 17/12. 1932.) HARMS.

**Konrich**, *Über die neuzeitlichen Grundlagen und praktische Ausführung der Sterilisation mit besonderer Berücksichtigung des Apothekenbetriebes*. Für die vom D. A.-B. VI geforderte sichere Sterilisation werden auf Grund umfangreicher Verss. (Einzelheiten, Tabellen u. Kurven im Original) folgende Verf. empfohlen: Verbandstoffe, Papierfilter, Gummiartikel: Dampf, 120°, 15 Min.; therm. stabile Lsgg. u. W.: Dampf, 120°, 8 Min.; therm. instabile Lsgg.: keimfreie Filtration; Glas, Porzellan, Metall, Pulver: Heißblutstrank, 160—200°, bis zur kräftigen Bräunung eines begelegten Fließpapierstreifens. — Wundstreupulver wurden fast sämtlich keimhaltig befunden. (Pharmaz. Ztg. 78. 176—80. 15/2. 1933. Reichsgesundheitsamt.) DEGNER.

**E. Belani**, *Die Konservierung leicht in Fäulnis übergehender Hilfsstoffe*. Über die keimtötenden Eigg. u. Anwendung des 6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzols (Raschit), das für den Menschen ungiftig ist. (Kunststoffe 23. 29—30. Febr. 1933.) H. SCHMIDT.

**Friedrich Keller**, Deutschland, *Wundverbandmittel*. Verbandstoffe üblicher Art werden an der der Wunde zugekehrten Seite mit einer dünnen Schicht von metall. Ag versehen, z. B. durch Aufsprühen des feinverteilten Metalles. Das Ag beschleunigt den Heilungsvorgang. Während des Nichtgebrauches kann der Silberbelag durch eine Schicht dunkler Gaze geschützt werden. (F. P. 740 767 vom 11/6. 1932, ausg. 1/2. 1933.) KÜHLING.

**Chemische Fabrik von Heyden A.-G.**, Radebeul-Dresden, *Gegen Ausflockung unempfindliches Röntgendiagnostikum*. Es besteht aus Thoriumdioxidsol mit Zusätzen von kolloiden oder semikolloiden Kohlenhydraten (Amylosen) als Schutzkolloide. (Oe. P. 131 306 vom 10/10. 1931, ausg. 10/1. 1933.) SCHÜTZ.

Union chimique belge, Département pharmaceutique. Catalogue. Bruxelles 1933. 6 fasc. 12°.

## G. Analyse. Laboratorium.

**William C. Stadie** und **Sydney L. Wright jr.**, *Ein billiges Pyrometer für Temperaturen bis zu 1000°*. Vff. empfehlen ein Thermoelement aus Al-Cr. (Science, New York 77. 172—73. 10/2. 1933. Univ. of Pennsylvania, Dpt. of Research Medicine.) LORENZ.

**Josef Pirsch**, *Isomere Verbindungen und Mischungen derselben als Lösungsmittel für Mikromolekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunktserniedrigung*. (Vgl. C. 1932. II. 92 u. 1476. 1933. I. 744.) *Bornylbromid* zeigt nicht die nach dem Mol.-Gew. zu erwartende molare Schmelzpunktserniedrigung 59,0°, sondern 67,4°, während *Isobornylbromid* mit 58,7° der Regel gehorcht. Die Umlagerung Camphenylion  $\rightleftharpoons$  Isobornylion  $\rightleftharpoons$  Bornylion wird besprochen. In der Nähe des F. wird das Gleichgewicht rasch erreicht, so daß die FF. der Bromide u. ihrer Mischungen reproduzierbar sind, falls nicht Zers. eintritt. Isobornylbromid, wenig über den F. erhitzt, enthält 2,6—2,9% Camphenbromhydrat, ohne Erhitzen nur 0,66%. Die molaren Gefrierpunktserniedrigungen von Isobornylbromid (-Camphenbromhydrat) sind für nicht zu große Konz. konstant, reproduzierbar u. von der Natur des gel. unabhängig, was für ein Gemisch auffällig ist. Wahrscheinlich bilden die beiden Komponenten des Lösungsmittelgemisches eine lückenlose Reihe von Mischkristallen; außerdem ist die Krystallisationsgeschwindigkeit groß, die Neigung zum Unterkühlen u. die



Viscosität klein. Bei den Gemischen *Bornylbromid-Isobornylbromid* spricht die *Schmelzpunktskurve*, die fast linear verläuft, für das Vorliegen einer isomorphen Mischungsreihe. Die molaren Gefrierpunktsniedrigungen der Gemische gehorchen der Mischungsregel; von 58,75—67,38° ansteigend. (Ber. dtsh. chem. Ges. **66**. 349—55. 1/3. 1933. Wien, Univ., Pharm.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

**R. Guillemet**, *Anwendung von Jenaer Glasfiltern in der gravimetrischen Mikroanalyse. Anwendung zur Bestimmung des Schwefels durch Wägung des Benzidinsulfates und von Harnstoff durch Wägung von Dicanthylharnstoff*. Verwendet wird das Filter 13 f. G. 3, das in der von PREGL für die Best. von Halogenen beschriebenen Art benutzt wird. S in organ. Verb. wird nach der Verbrennung u. nach der Oxydation mit  $H_2O_2$  zu  $SO_4^{2-}$  mittels Benzidin gefällt; 30 Min. nach der Fällung kann filtriert werden. S-Mengen von unter 1 mg können genau bestimmt werden. — Die Best. von Harnstoff wird nach der früher (C. 1929. II. 2918) beschriebenen Mikromethode vorgenommen. In der Saugflasche wird ein Überdruck erzeugt; auf das Filter wird 1 cem einer 1%ig. Lsg. von Xanthhydrol in Eg. gegeben u. 0,5—1,5 cem der Harnstofflsg. Die durch das Filter aufsteigenden Gasblasen bewirken eine gute Ausflockung des Nd., der nach etwa 1 Stde. gewogen werden kann. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 1611—15. Dez. 1932. Straßburg, Faculté de Médecine, Inst. de Chimie biol. Labor. de micro-analyse.) LOR.

**Ernst Cohen** und **W. A. T. Cohen-de Meester**, *Die unbekannt gebliebenen Andreaeschen Präzisionsverfahren zur Dichtebestimmung fester Stoffe*. Vff. beschreiben die Methoden von ANDREAE (Z. physik. Chem. **82** [1913]. 109 u. früher) zur Best. der D. fester Stoffe: das Pycnometerverf. in der ursprünglichen u. in einer von Vff. zur raschen Best. abgeänderten Ausführung u. das Schwebeverf. Die Genauigkeit beträgt einige ‰. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1255—66. 1932. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) LORENZ.

**H. Schrader** und **H. Stahl**, *Der Handknetter. Ein Apparat zur Herstellung von Emulsionen für das Laboratorium*. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **18**. 386. 25/10. 1932. Essen, TH. GOLDSCHMIDT A.-G. — C. 1932. II. 898.) R. K. MÜLLER.

**John H. Williams**, *Eine Korrektur für Wellenlängenmessungen mit dem Doppelkristallspektrometer*. (Vgl. C. 1932. II. 973.) An den Formeln für die Messungen der Wellenlängen von Röntgenstrahlung ist eine Korrektur anzubringen, welche die wirkliche Spalthöhe u. Breite am Doppelkristallspektrometer berücksichtigt. Die Wellenlänge der  $Mo K_{\alpha}$ -Linie wird dann:  $707,843 \pm 0,002 X$ -Einheiten. Im Winkel ergibt die Änderung: statt  $27^{\circ} 51' 35,0''$  wird  $27^{\circ} 51' 34,4'' \pm 0,2$  maßgebend. Die Korrektur ist nur geringfügig, aber in Anbetracht der hohen Meßgenauigkeit notwendig. (Physic. Rev. [2] **40**. 636. 1932. Univ. of Chicago, Illinois.) BEUTLER.

**J. E. Sears jr.** und **H. Barrell**, *Interferenzvergleich der roten und anderer Strahlen einer neuen Cadmiumlampe und der Michelsonlampe*. (Vgl. C. 1933. I. 1244.) Die Wellenlängen der sichtbaren Cd-Linien einer MICHELSON-Lampe u. einer in den OSRAM-Laboratorien entwickelten Cd-Lampe (vgl. C. 1931. II. 888), die ähnlich wie die Na-Lampe arbeitet, werden mittels FABRY-PEROT-Interferometer verglichen. Wenn die OSRAM-Lampe mit 1 Amp. betrieben wird, dann ist die Wellenlänge der roten Cd-Linie auf 1:16 000 000 mit der von einer MICHELSON-Lampe ident., ebenso die Wellenlängen der beiden blauen Linien, während bei der grünen Linie eine etwas größere Abweichung besteht. Die neue OSRAM-Lampe kann also bei 1 Amp. Betriebsstrom die MICHELSON-Lampe als roter monochromat. Strahler vollkommen ersetzen. Bei dem vorgeschriebenen Betriebsstrom von 2 Amp. ergeben sich Abweichungen in der Struktur u. der Wellenlänge der Cd-Linien gegenüber denen der MICHELSON-Lampe. — Die neue OSRAM-Lampe war nach 80 Brennstunden noch voll verwendungsfähig. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **139**. 202—17. 2/1. 1933.) LORENZ.

**Kurt Liese** und **Karl Schaum**, *Photometrische und spektralphotometrische Studien. IX. Über ein einfaches Registrier-Spektralphotometer und seine Anwendung im Ultrarot*. (VIII. vgl. C. 1930. I. 261.) Vff. beschreiben eine Apparatur zur schnellen Registrierung von Absorptionskurven mit einer Thermosäule in einem Spektralbereich von 0,55 bis 2,5  $\mu$ . Untersucht wurden die Absorptionsspektren von W., wss. Lsgg. von NaCl, HCl,  $H_2SO_4$ , NaOH, Glycerin, Rohrzucker u. Äthylalkohol, ferner von Tetrachlorkohlenstoff sowie Lsg. von Chlf. u. Hexan in Tetrachlorkohlenstoff. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **31**. 217—42. Febr. 1933. Gießen, Phys.-chem. Inst.) FRIESER.

**Paul Lob**, *Ein neues Photometer zur Erzielung höherer Genauigkeit bei subjektiver Photometrie*. Vf. beschreibt ein Photometer, dessen Photometerwürfel aus zwei 90°-Prismen besteht u. von denen eine Hypotenuse in 3 Felder geteilt ist, von denen die



äußeren verspiegelt sind, das mittlere durchlässig ist. Durch dieses tritt das eine zu vergleichende Lichtbündel, während das andere durch die äußeren Felder fällt, von denen das eine den einen Lichtweg etwas schwächt. Es resultiert ein Gesichtsfeld mit in gleicher Reihenfolge abgestuften Feldern. (Kinotechn. 15. 57—59. 20/2. 1933.) FRIESER.

**Sirözi Hatta**, *Eine gasvolumetrische Analyse von Kohlensäure in Lösungen und festen Stoffen.* (Vgl. C. 1933. I. 2360.) Die  $\text{CO}_2$ -Best. in Lsgg. durch Messung der von einem Saureüberschuß entwickelten  $\text{CO}_2$  in einer Gasbürette erfordert eine Korrektur des  $\text{CO}_2$ -Vol. Die von BRUBAKER (J. Ind. Engng. Chem. 7 [1915]. 432) hierfür vorgeschlagenen Methoden sind nicht ohne weiteres, bzw. nur für die Analyse fester Stoffe mit einiger Genauigkeit anwendbar. Auf Grund theoret. Erwägungen entwickelt Vf. für die Vol.-Korrektur zwei Formeln:

$$1. \Delta V = [V/(V + v - v_1)] v_1 H \quad \text{u.} \quad 2. \Delta V = [1 - e^{-V/(v - v_1)}] v_1 H,$$

worin  $\Delta V$  die zu dem beobachteten Vol.  $V$  zu addierende Korrektur bedeutet,  $v$  die Kapazität des Rk.-Gefäßes,  $v_1$  das von der Gesamtfl. eingenommene Vol., u.  $H$  den Löslichkeitskoeff. der  $\text{CO}_2$  (cem/at/cem Fl.). Formel 1 gilt für vollständige Mischung der gesamten Gasphase, 2 für den Fall, daß keine Mischung erfolgt. Bei stets gleichen Voll. an zu untersuchender Lsg. u. ca. 30%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gleichem Vol. der Rk.-Gefäße u. konstanter Temp. genügt eine Messung mit z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. von bekanntem Geh. zur Festlegung von  $\Delta V$  u.  $V$ . Der wirkliche Korrekturwert muß zwischen den nach 1 u. 2 berechneten  $\Delta V$  liegen. Der Einfluß der Temp. auf  $\Delta V$  kann aus dem bei 15° bestimmten Wert u. der Löslichkeit der  $\text{CO}_2$  bei der Meßtemp. berechnet werden. Vf. zeigt die Anwendung des Verf. an Hand von Korrekturkurven für 10—30°. Die Ergebnisse sind befriedigend. Die  $\text{CO}_2$ -Best. nach dieser Methode erfordert nur einige Min. (Technol. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 10. 663—79. 1932.) R. K. MÜLLER.

**L. W. Winkler**, *Halbmikroschnellverfahren zur Bestimmung des Kohlendioxyd-gehaltes der Luft.* Nachdem Vf. die wesentlich höheren Absorptionskoeff. der  $\text{CO}_2$  in A. gegenüber denen in W. festgestellt hatte, berichtet er über ein Verf. zur Titration der in 96%ig. A. gel.  $\text{CO}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Als Indicator dient Phenolphthalein, gel. in gleichen Teilen 96%ig. A. u. Glycerin. Beschreibung der Apparatur, des Arbeitsganges u. der Vorsichtsmaßregeln, sowie Angabe zahlreicher Analyseergebnisse der Luft im Freien, in Hörsälen u. Laboratorien. (Z. analyt. Chem. 92. 23—31. 1933. Budapest.) ECKSTEIN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

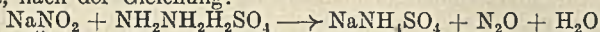
**A. Scheinkmann**, *Analysengang der Schwefelammoniumgruppe bei Gegenwart von Phosphation.* (3. Mitt. über qualitative Analyse mit kleinen Mengen.) (2. Mitt. vgl. C. 1931. II. 2759.) Im Gegensatz zu dem bisher üblichen Verf., vor der Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  einen Phosphatüberschuß zur Lsg. hinzuzusetzen, mit  $\text{NH}_3$  die Phosphate abzuschneiden u. erst im Filtrat das Zn, Ni u. Co mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  auszufällen, unterläßt Vf. die Trennung der abgetrennten Phosphate, fällt in ihrer Ggw. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Der Nd., der ZnS, NiS, CoS,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$  u.  $\text{AlPO}_4$  enthält, u. das essigsaure Filtrat mit Mn, Mg u. den alkal. Erden werden in ausführlich beschriebener Weise weiterbehandelt. (Z. analyt. Chem. 91. 415—18. 1933. Winnitza, Pharm. Inst. W. J. LENIX.) ECKSTEIN.

**Georg Burger**, *Beiträge zur gravimetrischen Trennung von Chlor, Brom und Jod.* 1. Verf. beruht auf der therm. Dissoziation der  $\text{NH}_4$ -Halogenide nach MOSER u. MARIAN (C. 1926. II. 799). Vf. gibt folgende Vorschrift zur gravimet. Makrobest. von Cl, Br u. J an: Die Halogene werden mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt, der Nd. sofort durch ein Cellafilter filtriert, ausgewaschen, mit wenig W. in einen gewogenen Porzellantiegel übergeführt, auf dem W.-Bad abgedampft, getrocknet u. zum Schmelzen erhitzt. Auswägen, die dreifache Menge  $\text{NH}_4\text{J}$  einwägen, über kleiner Flamme erst vorsichtig, dann auf 400°, bis keine Ammonsalze mehr entweichen u. weiter zum Schmelzen des AgJ erhitzen. 2. Auch bei dem Verf. von BERG (C. 1927. I. 1046) erfolgt eine schnelle u. einwandfreie Trennung des AgCl u. AgBr von der J-Acetonlsg. am besten unter Verwendung eines Cellafilters. Statt der Titration des J bestimmt Vf. die Summe  $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ}$  einerseits,  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$  u. Überführen dieser Salze in AgJ andererseits. (Z. analyt. Chem. 92. 19—23. 1933. Wien, Univ.) ECKSTEIN.

**B. Stempel**, *Formoltitration des Hydrazinsulfats.* Hydrazinsulfat, das man als Diammoniumsalz der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HO-SO}_2\text{-O-NH}_2\text{NH}_2$ , auffassen kann, läßt sich recht genau unter Zusatz von neutralem HCHO mit 0.1-n. NaOH titrieren. Der Verbrauch an NaOH ist genau doppelt so groß wie bei der Titration ohne HCHO auf Methylrot, bei der nur 1 H-Atom in Rk. tritt. (Z. analyt. Chem. 91. 412. 1933.) ECKSTEIN.



**B. Stempel**, *Acidimetrische Bestimmung von Alkalinitriten*. (Vgl. vorst. Ref.) Neutrale Nitritlsg. wird durch Hydrazinsulfatlsg., deren Geh. durch Formoltitration festgestellt ist, nach der Gleichung:



reduziert. Den Überschuß an Hydrazinsulfat titriert man mit 0,1-n. NaOH unter Zusatz von neutralem HCHO gegen Phenolphthalein zurück. (Z. analyt. Chem. 91. 413—15. 1933.)

ECKSTEIN.

**A. Castiglioni**, *Über eine neue Farbenreaktion der Nitrite*. (Gazz. chim. ital. 62. 1065—67. Nov. 1932. Turin, Univ. — C. 1933. I. 975.)

FIEDLER.

**R. Bossuet**, *Die Empfindlichkeit des photographischen Nachweises von Alkalimetallen in der Sauerstoff-Acetylenflamme*. Die C. 1932. II. 1480 referierten Unterr. werden mit einem Spektrographen großer Öffnung u. mit panchromat. Platten fortgeführt. K, Rb u. Cs können dann in Mengen von  $10^{-3}$  mg, Li in Mengen von  $10^{-7}$  mg nachgewiesen werden. (C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. 196. 469—70. 13/2. 1933.)

LOR.

**M. Aumérés** und **J. Marcon**, *Konduktometrische und elektrometrische Titration von Natriumhydroxyd-Natriumcarbonat-Mischungen*. Vff. untersuchen die Bedingungen für potentiometr. u. konduktometr. Bestst. von NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gemischen. In verd. Lsgg. gibt die konduktometr. Methode gute Resultate, die potentiometr. Methode ist nur in konzentrierteren Lsgg. zu empfehlen. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1594 bis 1605. Dez. 1932. Lyon, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie générale.)

LORENZ.

**Kurt Heller**, *Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran*. Sammelreferat über Nachw.- u. Best.-Methoden. (Mikrochemie 12 [N. F. 6]. 327—42. 1933.)

LESZ.

**Kurt Heller**, *Kobalt, Nickel, Mangan, Zink*. Sammelreferat über Nachw.- u. Best.-Methoden. (Mikrochemie 12 [N. F. 6]. 375—95. 1933.)

LESZYNSKI.

**Werner Hiltner** und **Conrad Marwan**, *Über die Bestimmung von Chrom, Mangan und Vanadin nebeneinander in Sonderstählen*. Vff. benutzen zur potentiometr. Best. dieser Metalle ein Elektronenröhrenpotentiometer, als Vergleichselektrode einen mit AgJ überzogenen Pt-Draht. Der Analysengang wird in Anlehnung an die Arbeiten von DICKENS u. THANHEISER (C. 1930. I. 3701) u. LANG u. KURTZ (C. 1932. I. 1693) durchgeführt. Die Best. des Mn erfolgt als MnO<sub>4</sub>' nach Oxydation mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ohne PbO<sub>2</sub>) u. Aufkochen der Lsg. bis zum beginnenden Stoßen. Bei W-haltigen Stählen, die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> aufgeschlossen werden müssen, ist die Oxydation mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zu wiederholen. Ausführliche Beschreibung des Analysenganges in W-freien u. W-haltigen Stählen. (Z. analyt. Chem. 91. 401—11. 1933. Breslau, Univ.)

ECKSTEIN.

**Wallace M. Mc Nabb**, *Die Bestimmung von Kobalt in Kobaltamminen*. In Abänderung der Methode von MALAPRADE (C. 1930. II. 2286) zur Best. von Co in Sonderstählen wird Co (2) durch Erhitzen mit NaOH u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Co(OH)<sub>3</sub> oxydiert, dieses möglichst rasch filtriert, mit h. W. ausgewaschen u. samt Filter wieder in das Becherglas zurückgegeben. Der Nd. wird in Ggw. von KJ in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., u. das freigemachte J mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. (Z. analyt. Chem. 92. 7—11. 1933. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.)

ECKSTEIN.

**M. Bendig** und **H. Hirschmüller**, *Die Bestimmung von Mangan, Eisen und Titan mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange*. An Stelle des Auges treten in dem lichtelektr. Colorimeter nach LANGE (C. 1933. I. 1169) Selenhalbleiterphotozellen, die sich in einer Kompensationsschaltung befinden. Wird in einer der beiden Küvetten mehr Licht als in der anderen absorbiert, so schlägt das Galvanometer aus. Vff. empfiehlt die „Ausschlagsmethode“ als genauer, außerdem erübrigt sich die Anwendung einer Vergleichslsg. Die Empfindlichkeit des Colorimeters kann durch Einsetzen von Farbfiltern beeinflusst werden. Für äußerst genaue Messungen wird die „Substitutionsmethode“ erläutert. Die Konz. der untersuchten Lsgg. werden aus Eichkurven oder -tabellen abgelesen. Als spezielles Anwendungsgebiet wird die Best. von Mn als KMnO<sub>4</sub>, von Fe mit CNS' u. Ti als TiO<sub>2</sub>, letzteres auch in Ggw. von Fe behandelt. Bei Verwendung von monochromat. Licht (Na oder TI) erhält man einen geradlinigen Verlauf der Eichkurven. (Z. analyt. Chem. 92. 1—7. 1933.)

ECKST.

#### Organische Substanzen.

**Wm. L. Doyle**, *Abänderung der Backlin-Kirk-Verbrennungskammer zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Lipiden*. An der Apparat von BACKLIN (vgl. C. 1930. I. 1662) wird ein Dreiweghahn angebracht. (Science, New York 77. 173. 10/2. 1933. JOHNS HOPKINS Univ., Zoolog. Lab.)

LORENZ.



**R. Guillemet**, *Vorrichtungen zur elektrischen Heizung bei der Mikroanalyse nach Pregl: a) Verbrennungsofen, b) Heizkörper für Mikro-Liebig*. Ein elektr. beheizter Verbrennungsofen für Mikro-Dumas u. Mikro-Liebig u. ein Heizkörper für Mikro-Liebig mit automat. Temp.-Kontrolle werden beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1615—19. Dez. 1932. Straßburg, Faculté de Médecine, Inst. de Chimie biol. Labor. de microanalyse.)

LORENZ.

**Juan A. Sánchez**, *Funktionelle chemische Untersuchung des Ephedrins. Neues Verfahren zu seiner Bestimmung*. Ephedrin gibt beim Erwärmen mit NaOH u. Zufügen von Jodjodkaliumlsg. einen Nd. von *Jodoform*. — Kocht man Ephedrin mit einigen Tropfen NaOH u. 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. KMnO<sub>4</sub>, fügt dann 2 cem W. zu, filtriert, dampft zur Paste ein, gibt 2 Tropfen A. u. 5 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, so beobachtet man bei schwachem Erwärmen den Geruch des Benzoessäureäthylesters. — Beim Kochen von Ephedrin mit wenig verd. KMnO<sub>4</sub> oder Hypochlorit wird Benzaldehyd gebildet, der durch den Geruch oder als Phenylhydrazon nachgewiesen werden kann. — Bei der trockenen Dest. mit Natronkalk werden Benzaldehyd u. Dimethylamin gebildet, bei der Zinkstaubdest. desgleichen. — Mit HCl u. NaNO<sub>2</sub> erfolgt Bldg. von *Nitrosoephedrin*, das die Rk. von **LIEBERMANN** gibt. Durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren u. Kuppeln mit verschiedenen Phenolen werden verschiedene Farbtönungen erhalten (Phenol: gelb, Resorcin: orange,  $\beta$ -Naphthol: rot, Phloroglucin: orange, Thymol: dunkelrot). — Die quantitative Best. kann durch Best. des Jodverbrauchs bei der Bldg. von Jodoform aus Ephedrin, NaOH u. Jodlsg. erfolgen. 1 cem <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. J<sub>2</sub>-Lsg. entspricht 2,0625 mg Ephedrin. (Semana méd. 39. 1183—85. 1932. Buenos Aires, Medizin. Fak.)

WILLSTAEDT.

**F. Noto** und **F. Perciabosco**, *Neue Methode zum Nachweis von Oxalsäure in Citronensäure*. Die Empfindlichkeitsgrenze der offiziellen Arzneibuchmethoden liegt bei ca. 0,12% Oxalsäure, während Vff. nach ihrer Methode noch Gehalte von 0,0025% nachweisen können. Sie beruht auf der Löslichkeit beider Säuren in absol. Ä. Beim Konz. fällt zuerst die Citronensäure aus, während die nur in Spuren gel. Oxalsäure in Lsg. bleibt. Zur Ausführung der Best. werden 100 g des zu untersuchenden Säuregemischs 3 Stdn. lang mit 250 cem Ä. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, zur Trockne verdampft, wodurch sich die Oxalsäure stark anreichert. Man löst dann in 25 cem W. u. versetzt das Filtrat mit 5 cem 13<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. Je nach Oxalsäurekonz. bildet sich sofort oder in mehreren Stunden ein Nd. von Ca-Oxalat, welcher in üblicher Weise weiter verarbeitet wird. (Ann. Chim. applicata 23. 21—29. Jan. 1933. Palermo.)

GRIMME.

**Charles C. Fulton**, *Eine Reaktion auf Phenole und auf Kupfer*. Die Cu-Rk. nach **DENIGES-OLIVER** mit Morphin ist nicht spezif. für dieses u. seine Abkömmlinge, sondern bei folgender Ausführungsweise eine Gruppenrk. auf Phenole u. deren Acetylderivv.: Substanz in 5—6 Tropfen A. lösen, 3 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. (3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) u. dann 2 Tropfen 5-n. NH<sub>3</sub>-Lsg. zusetzen, mit Cu-Stück (Draht) umrühren: je nach Art des Phenols rosa, rote, purpurrosa, lachsrosa, oft bald gelb bis braun werdende Färbung. Es wird angenommen, daß Cu zunächst nur die Wrkg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalysiert, dann aber auch in die gefärbte Phenolverb. eintritt. Bei Benutzung der am empfindlichsten reagierenden Phenole kann die Rk. auch umgekehrt zum Cu-Nachweis dienen: 0,03 g Morphinsalz in 1 cem W. oder 0,03 g Thymol in 1,5 cem A. oder 0,03 g 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol in 1 cem A. oder 0,005 g Resorcin in 5 cem A. gel. nacheinander mit je 0,5 cem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. u. 5-n. NH<sub>3</sub>-Lsg. u. 5 cem der zu untersuchenden Lsg. versetzen. Grenzkonz. für Cu bei Morphin 1 : 3 · 10<sup>6</sup>, bei den anderen Phenolen 1 : 10<sup>6</sup>. (Amer. J. Pharmac. 105. 25—29. Jan. 1933. Minneapolis, Minn., U. S. A., U. S. Ind. Alcohol Bureau.) **DEGNER**.

**C. V. Bordeianu**, *Zur Thymolbestimmung*. Vf. zeigt, daß das bisher übliche Verf. zur Thymolbest. mittels Jod über das *Aristol* sehr unzuverlässige Werte ergibt. Läßt man dagegen Thymol mit Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> im Überschuß in 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. essigsaurer Lsg. reagieren u. bestimmt die ungebunden gebliebene Hg-Menge mit 0,1-n. NH<sub>4</sub>CNS-Lsg. u. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Indicator, so erhält man Werte, deren durchschnittliche Fehler nur 0,6% betragen. Eine jodometr. Best. des entstandenen *Diquecksilberthymolacetats* führte infolge Bldg. von *Diquecksilberthymoljodid* statt des erwarteten *Dijodthymols* nicht zum Ziel. (Z. analyt. Chem. 91. 421—25. 1933. Breslau, Univ.) **ECKSTEIN**.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**F. Timm**, *Der histochemische Goldnachweis*. Das Au-Präparat *Sanocrysin* zers. sich im Körper unter Abscheidung von Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Die Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ablagerungen lassen sich in Organen



von mit Sanoecrysin behandelten Tieren im Ultramikroskop als feinste leuchtende Beugungsscheiben auf dem dunkeln Grunde des Dunkelfeldes nachweisen. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 20. 211—14. 4/2. 1933. Leipzig, Univ., Inst. f. gerichtl. Med.) FRANK.

**G. Kahlson**, *Zum biologischen Nachweis von Cholin und Acetylcholin*. Es wird die Auswertung von Acetylcholin am Froeschherzen beschrieben, die darauf beruht, daß aus einer artkonstanten Konzentrationswirkungskurve mit Hilfe eines einzigen Wirkungsbildes der Titer durch Interpolation ermittelt werden kann. Das sogenannte „Einschießen“ fällt fort. — Zur Best. des Cholingeih. von Gewebe wird das betreffende Gewebe (50—200 mg) mit Seesand fein zerrieben u. mit Aceton ausgezogen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht u. der Rückstand 1 Stde. auf dem W.-Bad mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das entstandene Acetylcholin wird am Froeschherzen ausgewertet. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 169. 34—43. 22/12. 1932. München, Univ., Pharmakolog. Inst.) WADEHN.

**Gunnar Blix**, *Elastizitätserscheinungen an Blutplasma und Blutsrum im Capillarviscosimeter*. Der Verschiebung von Plasma oder Serum im horizontalen Capillarrohr durch Druck folgt nach Aufhebung der Druckdifferenz eine Bewegung der Fl. in entgegengesetzter Richtung, die von Vf. als Elastizitätserscheinung aufgefaßt wird. (Biochem. Z. 257. 180—87. 18/1. 1933. Upsala, Univ., Medizin.-chem. Inst.) SIMON.

**Alfred Bloch**, *Das Cholesterin bei der Liebermann-Burchardschen Farbreaktion*. Bei der üblichen Cholesterinbest. auf Grund der LIEBERMANN-BURCHARDSCHEN Farbrk. (LBR) haben nach 15 Min.  $\frac{2}{3}$  des Cholesterins auf Grün angesprochen. Da in diesem Zeitpunkt unabhängig von der angewandten Menge das Maximum der Rk.-Geschwindigkeit liegt, hält Vf. den colorimetr. Vergleich mittels der LBR für berechtigt. Bei Unters. des Mechanismus der LBR findet Vf. anfangs reversible Rotfärbung (Umlagerung?), dann allmähliche Grünfärbung (Cholesterinesterbildg.), schließlich Überführung des gesamten Cholesterins in ein dunkelbraunes Harz. (Biochem. Z. 257. 171—79. 18/1. 1933. Zürich, Klin.-Chem. Lab. Dr. BIRCHER.) SIMON.

**Thomas L. Ramsey und H. J. Eilmann**, *Die Herstellung von kolloider Goldlösung*. Vff. prüfen eine Reihe von Verff. zur Herst. von Goldsolen, die für die Unters. des Liquor cerebrospinalis geeignet sein sollen, u. beschreiben dasjenige, mit dem sie die besten Erfahrungen in bezug auf die Beständigkeit u. die klin. Verwendbarkeit des erhaltenen Sols gemacht haben. Für die Anwendung sowohl dieses Goldsols, als auch jedes anderen nach einer beliebigen Methode hergestellten, ist wesentlich eine vorherige Titration des Goldsols mit Kochsalzlg., um den anzuwendenden Salzgeh. genau zu bestimmen; Vorschrift wird gegeben. Vff. berichten über 107 Fälle von n., syphilit., paret., meningit. usw. Spinalfl., bei denen die nach ihrer Methode bestimmte Goldkurve in bester Übereinstimmung mit der klin. Diagnose steht. 4 Fälle von Encephalitis mit negativer Wa.-Rk. gaben typ. syphilit. Goldkurven. (J. Lab. clin. Med. 18. 298—300. Dez. 1932. Toledo, Ohio.) ERBE.

**Walter Blumenberg**, *Über den Ersatz alkoholischer Organextrakte und die Aktivierung unterschwelliger Extraktosen durch Phenol-Alkohol*. NINNI u. MOLINARI hatten angegeben, daß es möglich sei, bei der WASSERMANN'SCHEN Rk. den lipidhaltigen alkoh. Organextrakt durch eine alkoh. Phenollsg. zu ersetzen. Die Erfahrungen mit diesem Ersatz waren sehr ungünstig; dagegen gelingt es, durch Zusatz dieser Phenollsg. zu den Herz- oder Leberextrakten die Empfindlichkeit der WASSERMANN'SCHEN Rk. auf die Empfindlichkeit der KAHNSCHEN Rk. zu steigern. Die Spezifität wird aber dadurch beeinträchtigt. (Arch. Hyg. Bakteriolog. 109. 284—96. Febr. 1933. Bonn, Univ., Hygien. Inst.) WADEHN.

**Hermann Schmidt-Hebbel**, *Über die Verwendbarkeit des elektrokatalytischen Quecksilbernachweises in der gerichtlichen Chemie*. Der elektrolyt. Hg-Nachweis nach SCHMIDT (C. 1932. I. 2209) leistet in der gerichtlichen Chemie für die Unters. von vergifteten Lebensmitteln, insbesondere Fil., wie Vers. des Vf. an Bier + HgCl<sub>2</sub>, bewiesen, gute Dienste. In unfiltriertem, mit HgCl<sub>2</sub> vergiftetem Bier waren noch 0,01 mg HgCl<sub>2</sub> sicher nachzuweisen. Dagegen versagte das Verf. völlig beim Hg-Nachweis in Organen nach HgCl<sub>2</sub>-Vergiftung. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 83—86. 9/2. 1933. München, Univ.) DEGNER.

**Gorony und Richard Berg**, *Über Thalliumvergiftung*. Vff. berichten über einen Fall tödlicher Vergiftung eines erwachsenen Mannes durch Tl. Für forens. Zwecke sind der HNO<sub>3</sub>-HSO<sub>4</sub>-Aufschluß der Leichteile nach DENIGES u. die KJ-Rk. am geeignetsten, wofür Vff. genaue Arbeitsbedingungen angeben. Dem chem. Nachweis in der Empfindlichkeit ist die spektrograph. Methode überlegen. (Dtsch. Z. ges. ge-



richtl. Med. 20. 215—35. 4/2. 1933. Königsberg i/Pr., Inst. f. gerichtliche u. soziale Medizin. Univ., Chem. Inst.)

FRANK.

**K. Lindenfeld**, *Über die Bestimmung der anorganischen und Phytin-Phosphorsäure in Inositolphosphorsäurepräparaten*. Best. der anorgan.  $H_3PO_4$ . Bei Berechnung der anorgan.  $H_3PO_4$  aus der Differenz: Gesamt- $H_3PO_4$  minus Phytin- $H_3PO_4$ , bestimmt nach HEUBNER u. STADLER, erhält man völlig falsche Resultate. Die von ZELIGSON (Phytin u. seine Untersuchungsmethoden [russ.], Moskau 1930, S. 41) vorgeschlagene Methode, beruhend auf der Fällung des anorgan.  $P_2O_5$  aus der Lsg. der Inositolphosphorsäure in verd.  $HNO_3$  mit überschüssigem  $NH_4$ -Molybdat, gibt keine einheitlichen Ergebnisse. Befriedigende Resultate liefert folgende Methode: 0,1—0,3 g Substanz werden in 3 cem  $10\%$ ig.  $HNO_3$  gel., 20 cem  $25\%$ ig.  $NH_4NO_3$ -Lsg. u. 11 cem W. zugesetzt u. die k. Lsg. mit 6 cem frisch filtrierter  $NH_4$ -Molybdatlsg. nach LORENZ (Z. analyt. Chem. 51 [1912]. 161) versetzt u.  $1/2$  Min. gerührt. Ist die Lsg. in  $HNO_3$  trübe, so wird sie mit 5 cem  $25\%$ ig.  $NH_4NO_3$ -Lsg. verdünnt, filtriert u. mit den restlichen 15 cem  $NH_4NO_3$ -Lsg. u. den 11 cem W. ausgewaschen. Nach 3—4 Stdn. wird der Nd. des  $NH_4$ -Phosphormolybdats filtriert, mit einer  $2\%$ ig., schwach  $HNO_3$ -sauren  $NH_4NO_3$ -Lsg., dann mit A., schließlich mit Aceton nachgewaschen,  $1/2$  Stde. im Vakuum getrocknet u. gewogen. Durch Multiplikation mit 0,01525 erhält man die als P berechnete  $H_3PO_4$ -Menge. — Best. der Phytinphosphorsäure. Diese erfolgt nach HEUBNER u. STADLER (Biochem. Z. 64 [1914]. 422), jedoch mit einem Umrechnungsfaktor von 1,20, an Stelle des von ihnen vorgeschlagenen Faktors von 1,9. (Roczniki Chem. 13. 57—63. Biochem. Z. 257. 8—13. 1933.) SCHÖNFELD.

**J. Fialkow und M. Stschigol**, *Über die quantitative Bestimmung von Kalium sulfogajacolicum in Arzneimischungen*. Verf.: 0,2—0,3 g Kalium sulfogajacolicum oder die entsprechende Menge einer Zubereitung im Tiegel mit 1—2 cem  $HNO_3$  (1,4) eintrocknen, glühen, nach dem Abkühlen (Exsiccator) einmal, bei Ggw. von viel Zucker (Sirupe) mindestens 3-mal, mit neuem  $HNO_3$ -Zusatz wiederholen, wägen:  $K_2SO_4$  nach  $2 KO \cdot SOO \cdot R \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + m \cdot H_2O + n \cdot CO_2$ . — Dem Glührückstand kann  $K_2SO_4$  mit W. entzogen u. in der Lsg. nach dem C. 1932. II. 2689 referierten Verf. der Vff. mañanalyt. bestimmt werden. Die Ergebnisse von 20 derartigen Unters. an reinem Salz, in Sirupen (Thiocol, Sirolin) mit u. ohne Kodein oder -phosphat u. in Mischungen mit Zucker oder  $NaHCO_3$  sind im Original tabellar. zusammengestellt. — Ggw. von Kodeinphosphat bewirkt etwas zu geringe Werte. Bei Ggw. von  $NaHCO_3$  zunächst mit 0,1-n.  $H_2SO_4$  neutralisieren (Methylorange) u. die hier verbrauchte Anzahl cem später von der Anzahl cem 0,1-n.  $BaCl_2$ -Lsg. abrechnen. (Pharmaz. Zentrallhalle Deutschland 74. 103—05. 16/2. 1933. Kiew, Ukraine, U. S. S. R., Apothekenverwaltung.) DEGNER.

**William B. Baker**, *Vorschläge zu Bestimmungsverfahren für einige National-Formulary-Präparate*. Zur Geh.-Best. der starken u. der milden Resorcinpaste (mit je  $20\%$  Resorcin u.  $ZnO$  bzw.  $10\%$  Resorcin u.  $25\%$   $ZnO$ ) wird folgendes Verf. vorgeschlagen. — Resorcinbest.: 1 g Paste, genau gewogen, im Kolben (250 cem) mit nacheinander 40, 15, 15 cem h. W. kräftig schütteln, durch feuchtes Filter dekantieren, auf dem Filter mit h. W. ad 100 cem Filtrat waschen, 40 cem Filtrat in Glasstopfenkolben (500 cem) mit 50 cem 0,1-n. Br-Lsg. (Zus. wie bei BAUER, C. 1933. I. 822), 50 cem W. u. 5 cem  $HCl$  (35—38%) versetzen, schließen, schütteln, 1 Min. stehen lassen, 20 cem W. u. 5 cem  $KJ$ -Lsg. ( $20\%$ ) zusetzen, 5 Min. stehen lassen, J mit 0,1-n.  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. titrieren (Stärkelslg.). 1 cem 0,1-n. Br-Lsg. = 1,835 mg Resorcin. —  $ZnO$ -Best.: Obiges Filter mit Inhalt versachen, in überschüssiger n.  $H_2SO_4$  lösen, deren Überschuß mit n.  $NaOH$  titrieren (Methylorange). 1 cem n.  $H_2SO_4$  = 40,69 mg  $ZnO$ . (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 25—28. Jan. 1933. Univ. of Maryland, U. S. A.) DEGNER.

**Lester C. Dick**, *Verfahren zur Bestimmung eines Alkaloides oder der Gesamtalkaloide in überzogenen und nicht überzogenen Tabletten*. Farbige überzogene Tabletten vorher den Überzug durch geeignetes Lösungsm. entziehen, farblos oder nicht überzogene direkt (ca. 50 Stück) wägen u. pulvern, im Schließstopfenkolben (300 cem) mit überschüssiger  $NH_3$ -Fl. oder  $NaOH$ -Lsg., einigen Schrotkugeln u. genau 100 cem Chlf. mehrere Stdn. rotieren, hierbei wird das an der Wandung sich anheftende Pulver vom Chlf. gründlich ausgezogen, Chlf.-Lsg. durch kleines Filter geben, 50 cem Filtrat mit verd. Säure ausschütteln, diese Ausschüttlung wieder alkal. machen, mit Chlf. ausschütteln, Chlf. abdampfen, Rückstand (Alkaloide) gravimet. oder volumet. bestimmen. Dieser Wert  $\times 2$ /Zahl der Tabletten = Alkaloidgeh. einer Tablette. Enthalten die Tabletten sicher keinen chloroformlöslichen Stoff außer den Alkaloiden, so können 50 cem des ersten Chlf.-Auszuges direkt eingetrocknet werden, dann den



Rückstand in 10 ccm neutralem verd. A. lösen, titrieren (Methylrot), nach Rosafärbung mit W. auf 100 ccm verd., zu Ende titrieren. In Verss. des Vfs. mit Strychninsulfat-tabletten wurden 94,59—101,25% des Alkaloids gefunden. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 24—25. Jan. 1933. Kontrollab. d. G. S. STODDARD & CO., Inc.) DEGNER.

**Gustave A. Sticht**, *Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Strychninmengen in Gegenwart größerer Chinin- und Cinchonidinmengen.* Das beschriebene Verf. beruht darauf, daß in den beim Eindampfen der genannten Chinaalkaloide mit Säureüberschuß entstehenden sauren Salzen (1 Mol. Base + 2 Mol Saure) die o i n o Hälfte ihres Anions in Lsg. gegen Methylrot, beide Hälften gegen Phenolphthalein sauer reagieren, während Strychnin nur eine Reihe von Salzen, neutral gegen Methylrot, sauer gegen Phenolphthalein, bildet. Ist das Verhältnis Chinaalkaloide; Strychnin groß, so ist eine vorherige Abscheidung der Hauptmenge der Chinaalkaloide erforderlich, zu der bei Chinin u. Cinchonidin die Schwerlöslichkeit der Tartrate in W., bei etwa noch anwesendem Chinidin u. Cinchonin die des Jodids in W. bzw. die der Base in Ä. dient. — Verf.: Der gewogenen Probe mit  $\text{NH}_3$ -Fl. + Chlf. die Alkaloide entziehen, Lösungsm. abdest., den fast trockenen Rückstand in überschüssiger verd. HCl lösen, Lsg. u. Waschfl. in 300-ccm-Schale sd. von Chlf. befreien, über kleiner Flamme nach Methylrot-zusatz unter Rühren sehr vorsichtig  $\text{NH}_3$ -Fl. (ca. 5%) bis zur Gelbfärbung hinzubürettieren, hierbei etwa entstandene bleibende Ndd. mit HCl wieder in Lsg. bringen u.  $\text{NH}_3$ -Zusatz noch vorsichtiger wiederholen, ca. 0,1-n. HCl bis zur Rotfärbung hinzubürettieren, so viel K-Na-Tartrat, wie vermutlich Alkaloide anwesend, zusetzen, der immer noch h. Lsg. 0,1-n. HCl bis zur ausgesprochenen Rotfärbung hinzubürettieren, über Nacht k. stehen lassen, schnell absaugen, mit 50 ccm W. überspülen, Filter mit 10 ccm W. waschen, dem Filtrat mit  $\text{NH}_3$ -Fl. + Chlf. die Alkaloide entziehen, Chlf. abdest., den fast trockenen Rückstand in überschüssiger verd. HCl lösen, Lsg. u. Waschwasser in Schale überführen u. bei etwas unter 100° eintrocknen (W.-Bad), Rückstand in W. ad 100 ccm lösen (Meßkolben), davon 50 ccm mit 0,02-n. NaOH auf rein gelb (Methylrot) titrieren (A ccm), die übrigen 50 ccm nach Zusatz von 50 ccm neutralem A. (95%) mit 0,02-n. NaOH auf  $\frac{1}{4}$  Min. bleibendes schwaches Rosa (Phenolphthalein) titrieren (B ccm), Blindvers. zu B mit je 50 ccm des A. u. W. (C ccm).  $2 \cdot [(B - C) - 2A] \cdot 6,684 = \text{mg Strychnin in der Probc.}$  (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 22—24. Jan. 1933.) DEGNER.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Neubert, Leverkusen), *Schnelles Sichtbarmachen von nicht oder nur schwach sichtbaren Temperaturfeldern an heißen Körpern* mittels Wärmestrahlung, 1. dad. gek., daß die Körper auf einer erregten Leuchtfarbe opt. abgebildet werden. — 2. dad. gek., daß von der durch die Wärmestrahlung hervorgerufenen Auslöschung der Leuchtwirk. der Leuchtfarbe auf photograph. Wege ein Dauerbild erzeugt wird. (D. R. P. 571 076 Kl. 42 i vom 9/2. 1932, ausg. 23/2. 1933.) GROTE.

**Walter J. Albersheim** und **Harvey S. Konheim**, New York, V. St. A., *Verfahren zur Messung der Viscosität von Flüssigkeiten* durch Hindurchleiten der Fl. nacheinander durch zwei Düsen, die derart geformt sind, daß die Strömung bei der einen Düse bevorzugt von der Viscosität u. bei der anderen bevorzugt von der D. der Fl. abhängt, u. Best. des Druckabfalles in den beiden Düsen, dad. gek., daß der Druckabfall in der einen Düse mit Hilfe eines Druckreglers konstant gehalten u. die Viscosität nur aus dem Druckabfall in der zweiten Düse ermittelt bzw. an dem Druckmesser unmittelbar abgelesen wird. — Durch dieses Verf. soll eine fortlaufende Ermittlung u. Ablesung der Viscosität ermöglicht werden. Dabei soll die Meßgenauigkeit nicht geringer sein als bei den bekannten Verff., da die Anzahl der Fehlerquellen nur gering ist. (D. R. P. 570 705 Kl. 42 i vom 16/5. 1929, ausg. 18/2. 1933. A. Prior. 17/5. 1928.) HEINRICHS.

**Chr. Hostmann-Steinberg'sche Farbenfabriken G. m. b. H.**, Celle, *Viscosimeter.* Vorr. zur Best. der Viscosität von zahlf. Substanzen unter Verwendung von in Umdrehung versetzten Flügeln, dad. gek., daß zwei rotierende, in die zu untersuchende u. eine Vergleichssubstanz tauchende Flügel durch zwei über Lauf- u. Treibrollen geführte Seilschnüre in Umdrehung versetzt werden, die an ihrem einen Ende mit Gewichten zum Antrieb u. an ihrem anderen Ende mit Kontaktkörpern versehen sind, die nach Lösen einer scharnierartigen Arretiervorr. an Skalen entlanggleiten u. beim Anschlagen eines der beiden Kontaktkörper an den zugehörigen Kontakten durch eine elektromagnet. Arretierung in ihrer jeweiligen Stellung zueinander fixiert werden.



— Durch diese Ausgestaltung des Viscosimeters wird der Vorteil angestrebt, daß die dauernde Anwesenheit eines Beobachters bei der Viscositätsbest. nicht erforderlich ist, da das Resultat fixiert u. jederzeit abgelesen werden kann. (D. R. P. 570 707 Kl. 42 I vom 30/6. 1931, ausg. 18/2. 1933.) HEINRICHS.

**Hugo Junkers**, Dessau, *Einrichtung zur selbsttätigen Gasgewichtsanalyse*, bei welcher die Gewichtsänderung einer an einem Waagebalken befestigten Absorptionsvorr. durch Auf- u. Abwickeln einer Gewichtsbelastung von großer Längenerstreckung (z. B. Kette) ausgeglichen u. die Größe der Wickelbewegung als Maß für den absorbierten Gasbestandteil ermittelt wird, dad. gek., daß durch die Gewichtsveränderungen u. den dadurch bedingten Ausschlag der Waage ein elektr. Flüssigkeitswiderstand verändert wird, der die Umdrehungsgeschwindigkeit eines Motors gegenüber einem zweiten, mit ihm durch ein Differentialgetriebe gekuppelten Motor beeinflußt, wobei durch das Differentialgetriebe das Auf- oder Abwickeln der Gewichtsbelastung bewirkt wird. Zweckmäßig erfolgt die Widerstandsänderung durch eine in die Widerstandsfl. gegenüber einer festen Elektrode eintauchende, mit der Absorptionsvorr. gekuppelte bewegliche Elektrode, die eine zur Dämpfung der Bewegung der Waage geeignete Größe u. Gestalt aufweist. — Die Anordnung ermöglicht, daß die Geschwindigkeit der Wickelbewegung der Größe des Waagebalkenausschlags angepaßt wird, wodurch eine Übersteuerung u. ein damit verbundenes Pendeln des Waagebalkens verhindert wird. (D. R. P. 570 623 Kl. 42 I vom 4/7. 1931, ausg. 18/2. 1933.) HEINRICHS.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**H. W. Gonell**, *Schüttgewicht, Rüttelgewicht und Sedimentvolumen als Kenngrößen feinkörnigen Arbeitsgutes*. (Vgl. C. 1933. I. 1482.) Vf. erläutert die Begriffe von Schüttgewicht < Rüttelgewicht < Raumgewicht < spezif. Gewicht u. ihre Bedeutung als Kenngrößen für Raumerfüllung u. Hohlraumgeh. Die Best. von Schütt- u. Rüttelgewicht in verschiedenen Industriezweigen wird beschrieben. Bei hochdispersen Stoffen wird die Best. des Sedimentvol. zur Ermittlung der Kornfeinheit derjenigen des Schüttvol. vorgezogen (Sulfurimeter von CHANCEL, Bewertung von Füllstoffen für Kautschuk, Feinheitsbest. von Farben). (Chem. Fabrik 6. 77—81. 15/2. 1933. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüf.-Amt.) R. K. MÜLLER.

**Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann**, Paris, *Chemisch widerstandsfähige Gefäße*. Als Material oder Verkleidung für Gefäße, die chem. widerstandsfähig sein sollen, insbesondere gegen Phosphorsäure, wird ein kohlenstoffreiches Material, z. B. Koks, Kohle, Graphit, benutzt, als Bindemittel für diese Materialien wird Teer oder Pech verwendet. Die M. wird vorsichtig erhitzt bzw. verkocht. (E. P. 347 644 vom 21/10. 1929, ausg. 28/5. 1931. F. Prior. 31/1. 1929.) HORN.

**Ateliers J. Hanrez (Soc. An.)**, Belgien, *Reinigen bzw. Klären von Flüssigkeiten*. Die Klärung erfolgt durch Zusatz eines Koagulationsmittels, welches aus einem alkal. Gemisch stärkemehlhaltiger Substanzen u. W., das einer Wärmebehandlung, z. B. durch Erwärmen auf 40—50°, unterzogen wurde, besteht. Die Wärmebehandlung kann durch eine elektrolyt. Behandlung der alkal. Stärkelsg. ersetzt werden. (F. P. 740 620 vom 30/7. 1932, ausg. 30/1. 1933. A. Prior. 1/8. 1931.) DREWS.

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm (Erfinder: **H. O. Lindgren**), *Trennen von Öl und festen Stoffen durch Zentrifugieren*. Das Verf. eignet sich besonders zur Befreiung von Kohle oder sonstigen Entfärbungsmitteln von mineral., vegetabil. oder animal. Ölen. Das anhaftende Öl wird durch Berührung mit einer verdrängenden Fl., z. B. Salzlsg., ganz oder teilweise emulgiert, worauf die entstandene Emulsion durch Zentrifugieren kontinuierlich von den festen Stoffen getrennt wird. Als emulgierende, verdrängende Fl. dient eine solche, die eine wesentlich höhere D. als das Öl, aber eine geringere D. als die festen Stoffe aufweist. Auf diese Weise wird ein großer Unterschied der DD. zwischen der verdrängenden u. der verdrängten Fl. u. ein geringer Unterschied der DD. zwischen den festen Stoffen u. der verdrängenden Fl. hervorgerufen, so daß auch die kontinuierliche Entfernung der festen Stoffe aus der Zentrifuge erleichtert wird. Gegebenenfalls kann ein Teil des Öles abgesondert u. der Rest emulgiert werden, bevor dasselbe in die Zentrifuge geleitet wird. Die gegebenenfalls zuvor



emulgierte M. wird in der Zentrifuge mit der verdrängenden Fl. vermenget. Das Verfahren eignet sich ferner zur Verarbeitung von bei der Kohlenhydrierung erhaltenen Prodd. (Schwed. P. 71 106 vom 9/12. 1927, ausg. 10/2. 1931.) DREWS.

**Haereus Tekniske Korps, Dänemark, Verfahren zur Herstellung von Rauchfiltern.** Rauchgase, die z. B. *Arsenverbb.* enthalten, werden zu 99,8—100% entgiftet, wenn die Filtertücher mit hochmolekularen organ. Säuren oder dgl. getränkt sind. Es eignen sich z. B. *Tannenharz, Kolophonium, Ester der Cellulose, Lacke, Harzseifen* u. deren Gemische als Imprägnierungsmittel. (F. P. 726 463 vom 6/11. 1931, ausg. 30/5. 1932.) HORN.

**Soc. An. d'Exploitation des Procédés Lurgi, Frankreich, Verfahren zum Wieder-gewinnen fester, suspendierter Stoffe, insbesondere von Salzen aus Gasgemischen.** Durch Zusatz von W.-Dampf u. durch Kühlung wird ein Nebel erzeugt, in dem die festen Stoffe sich lösen. Sie werden in konz. Lsg. z. B. elektr. niedergeschlagen u. gewonnen. Ofengase von 200°, die z. B. 3 g/cbm suspendierte Salze u. 130 g/cbm W. enthalten, werden auf 50° abgekühlt. Es kann auch direkt ein Kaltwassernebel in die Gase eingeblasen werden. (F. P. 716 854 vom 9/5. 1931, ausg. 29/12. 1931. D. Prior. 30/6. 1930.) HORN.

**L'Air Liquide Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, und Soc. Chimique de la Grande Paroisse, Azote & Produits Chimiques, Paris, Verfahren zum Adsorbieren von Gasen.** Die Adsorption flüchtiger Stoffe aus Gasgemischen durch akt. Kohle oder Silicagel wird unter Druck durchgeführt, wobei die Adsorptionskammern durch die bei der Druckentlastung der gereinigten Gase entstehende Kälte gekühlt werden. (E. P. 342 242 vom 16/6. 1930, ausg. 19/2. 1931. F. Prior. 17/6. 1929.) HORN.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Verfahren zum elektrischen Reinigen von Gasen und nichtleitenden Flüssigkeiten.** Es werden zur elektr. Reinigung von Gasen u. nichtleitenden Fl. äußerst kurze Stromstöße, z. B. von  $10^{-5}$  sec. Dauer benutzt, wobei die Spannung 80% gegenüber der n. gesteigert werden kann, ohne daß ein Lichtbogen übergeht. (E. P. 375 865 vom 2/4. 1931, ausg. 28/7. 1932. D. Prior. 5/4. 1930.) HORN.

**Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann, Frankreich, Verfahren zum Abscheiden von Schwefeldioxyd aus Gasgemischen.** Das durch Abbrennen von Pyriten u. Blenden in Röstgasen enthaltene  $SO_2$  wird in fl. Form durch Kompression u. Abkühlung der Gase abgeschieden. Die bei der Entspannung der gereinigten Gase freiwerdenden Energien werden hierbei ausgenutzt. Rostgas mit 6,5%  $SO_2$  werden zunächst auf  $-10^\circ$  gekühlt u. dann auf 6 at komprimiert. Ein Teil der Kompressionswärme wird durch Kühlung beseitigt, ehe die Gase in Wärmeaustauschvorr. auf  $-65^\circ$  gekühlt werden. Es scheiden sich dort 90% des  $SO_2$  fl. ab. Die entweichenden Gase werden im Gegenstrom zur Kühlung der neu zu reinigenden Gase benutzt u. bis auf  $40^\circ$  erwärmt. Sie werden dann entspannt, hierbei auf  $-85^\circ$  gekühlt u. dienen zur Kühlung der Wärmeaustauschvorr. Das noch in den Abgasen enthaltene  $SO_2$  wird z. B. als Natriumbisulfid gebunden. (F. P. 725 220 vom 13/10. 1931, ausg. 10/5. 1932.) HORN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen.** Die verwendete Waschfl. enthält saure organ. Substanzen im Gemisch oder in Verb. mit bas. Verb. der Alkali- oder Erdalkalimetalle. Enthält das Gasgemisch beträchtliche Mengen von  $CO_2$ , so sollen die sauren sowie die bas. Substanzen in annähernd äquivalenten Mengen in der Waschfl. vorhanden sein. Sind nur geringe Mengen von  $CO_2$  im Gas zugegen, so soll die Fl. einen Überschuß der bas. Substanzen enthalten. Geeignete organ. Substanzen sind Aminosäuren bzw. deren Gemische mit Iminosäuren, ferner Phenole. Die Behandlung der Gase geht bei erhöhter Temp. vor sich, die jedoch  $90^\circ$  nicht übersteigen soll. Durch Kochen wird der aufgenommene  $H_2S$  aus der Lsg. ausgetrieben. Geeignete Waschfl. sind Lsgg. des Na-Salzes des Glykokolls, des Ca-Salzes des Alanins, des Na-Salzes des Alanins im Gemisch mit  $Na_2CO_3$ , ferner ein Gemisch aus dem Na-Salz des Alanins, dem Na-Salz des Glykokolls, dem Na-Salz der Aminodipropionsäure u. dem Na-Salz der Aminodiessigsäure. (F. P. 738 747 vom 17/6. 1932, ausg. 29/12. 1932. D. Prior. 20/6. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Gewinnung von Kohlensäure aus schwefelfreien Gasgemischen.** Die Gasgemische werden mit Fl. gewaschen, die neben sauren organ. Substanzen bas. Verb. der Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten.



Die Waschl. zirkuliert in geschlossenem Kreislauf durch die Wasch- u. Regenerationsapp. Geeignete saure organ. Substanzen sind Aminosäuren oder deren Gemische mit Iminosäuren, ferner Phenole oder Aminosulfosäuren. Die Behandlung der Gase erfolgt in der Wärme, jedoch soll die Temp. 90° nicht übersteigen. Durch Kochen der Waschl. wird die aufgenommene CO<sub>2</sub> wieder ausgetrieben. In den Beispielen wird die Verwendung des Na-Salzes des Glykokolls, eines Gemisches von 4-Nitroresorcin mit NaOH, eines Alkalisalzes der Acetoanthranilsäure, eines Gemisches des Na-Salzes des Alanins u. des K-Salzes des Glykokolls sowie eines Gemisches des Na-Salzes des Alanins mit dem Na-Salz der Aminodipropionsäure sowie mit dem Na-Salz des Glykokolls u. dem Na-Salz der *Iminodiessigsäure* beschrieben. (F. P. 738 814 vom 18/6. 1932, ausg. 30/12. 1932. D. Prior. 20/6. 1931.) DREWS.

**Anciens Établissements Mille-Pourcel-Velut**, Frankreich, *Herstellung von durchsichtigem Eis*. Die Gefriereschwindigkeit wird während des ganzen Vorganges dadurch konstant gehalten, daß man die Temp. der Gefriersole progressiv in einem der Eisbildg. entsprechenden Maße erniedrigt. Gegebenenfalls wird zuvor gereinigtes W. benutzt. (F. P. 740 418 vom 23/7. 1932, ausg. 26/1. 1933.) DREWS.

**Ralph Summerfield Ferguson**, Baltimore, *Heizen mit Chemikalien*. Um in Heizvorr., in denen Chemikalien unter dem Einfluß von Luft kristallisieren u. deren Kristallisationswärme z. B. für therapeut. Zwecke benutzt werden soll, eine gleichmäßige Rk. u. gute Wärmenutzung zu erzielen, ist ein Ventil vorgesehen, das von Hand geöffnet werden kann, um Luft zuzuführen u. sich dann automat. durch eine Feder wieder schließt. Es dient zugleich als Sicherheitsventil bei durch Überhitzung auftretendem Überdruck. Als Heizmittel dient z. B. *Natriumacetat* mit 6% W. (E. P. 375 521 vom 5/6. 1931, ausg. 21/7. 1932.) HORN.

**Silica Gel Corp.**, Baltimore, *Verfahren zur Herstellung katalytisch wirkender Körper*. Ein anorgan. Träger, z. B. *Kieselsäurehydrogel*, wird mit katalyt. wirkenden Stoffen von wenigstens zwei verschiedenen Verbb. beladen. Der Träger wird mit einer Lsg. eines reagierenden Stoffes in einer Konz. von mehr als 0,25 Gew.-% behandelt, z. B. mit einer Hydroxylverb., sodann mit einer Lsg. eines Metallsalzes zusammengebracht, wobei die Lsg. des Metallsalzes in Überschuß vorhanden sein soll, u. sodann getrocknet. Die Abscheidung der katalyt. wirkenden Stoffe soll in Form von Ringen oder Streifen entstehen, die aus mehreren Verbb., z. B. aus Verbb. des gleichen Metalles in verschiedenen Wertigkeitsstufen bestehen. Als katalyt. wirkender Stoff wird z. B. *Vanadium* benutzt. (E. P. 380 486 vom 16/6. 1931, ausg. 13/10. 1932. A. Prior. 17/6. 1930.) HORN.

**Państwowa Fabryka Związków Azotowych**, Chorzów, *Eisenoxyd für katalytische Zwecke*. Fe wird in verd. HNO<sub>3</sub> zu Ferronitrat gel. u. bei 60° mit NH<sub>3</sub> gefällt. Man erhält einen körnigen Nd. des Oxyds, der mit Chromat, KOH, Ton u. dgl. vermischt wird. Der Katalysator wird hauptsächlich zur katalyt. H<sub>2</sub>-Herst. aus CO u. H<sub>2</sub>O verwendet. (Poln. P. 15 667 vom 15/1. 1929, ausg. 20/4. 1932.) SCHÖNFELD.

**Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Mościcach**, Polen, *Herstellung eines aktiven Eisenoxys mit Zusatz von Chromoxyd, das als Aktivator bei der Wassergaskatalyse dienen soll*. Die Dichromat enthaltende Lsg. des Ferrosalzes wird mit einer Base gefällt u. das Fe(OH)<sub>2</sub> wird mittels Luft zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxydiert. Man kann den Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nd. mit Dichromatlg. zu einer Paste verreiben. (Poln. P. 15 698 vom 25/2. 1930, ausg. 20/4. 1932.) SCHÖNFELD.

Edward B. Maxted, *Catalysis and its industrial applications*. London: Churchill 1933. (542 S.) 8°. 36 s. net.

### III. Elektrotechnik.

**L. E. Barbrow** und **J. Franklin Meyer**, *Charakteristikkgleichungen von Wolframdrahtlampen mit Vakuum und Gasfüllung*. Vff. teilen für die quadrat. Gleichung der Charakteristik von Vakuum- u. gasgefüllten Glühlampen neue Konstanten für drei Stufen einer n. Wirksamkeit von 10, 12,5 u. 16 Lumen/Watt mit u. geben Tabellen für die Charakteristikbeziehungen unter verschiedenen Bedingungen. (Bur. Standards J. Res. 9. 721—32. Dez. 1932. Washington.) R. K. MÜLLER.

**Rheinische Draht- und Kabelwerke Ges. m. b. H.**, Köln-Riehl, *Überzüge aus Harzkörpern zum Schutz des Bleimantels von Kabeln*. Die Harzmasse wird unter Druck in h. u. plast. Zustände aufgetragen, gegebenenfalls unter Zusatz von Kreide, Kaolin,



Textilfasern u. dgl. Im letzteren Falle empfiehlt es sich, eine Mittelschicht aus leicht schm. mexikan. Asphalt aufzutragen. (Poln. P. 15 602 vom 20/3. 1930, ausg. 15/4. 1932. D. Prior. 24/4. 1929. 15/2. 1930.)  
SCHÖNFELD.

**Else Pollak und Philipp Burger**, Berlin, *Depolarisator für galvanische Primär- oder Sekundärelemente* mit neutralem oder alkal. Elektrolyt, welchem Verbb. oder Gemische der Verbb. der seltenen Erden oder der Metalle der Titangruppe zugesetzt sind, dad. gek., daß der Zusatz weniger als 5% des depolarisierenden Stoffes beträgt. — Die Wrkg. des Zusatzes ist eine katalyt. Durch die Bemessung des Zusatzes mit weniger als 5% wird eine Erhöhung der EK. ohne Verringerung der Gesamtkapazität erreicht. Als depolarisierender Stoff ist Braunstein üblich, an seiner Stelle können aber auch andere Oxyde, z. B. Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Cadmium- oder Bleioxyd angewendet werden. Der Zusatz kann aus Ceroyd oder anderen unl. Verbb. des Cers sowie der Elemente der Titangruppe, des Zirkoniums, des Thoriums u. der seltenen Erden oder Gemischen derselben bestehen. Die Gemische, aus denen die gebräuchlichen Glühstrümpfe bestehen, haben sich als besonders wirksam erwiesen. (D. R. P. 570 939 Kl. 21 b vom 10/8. 1929, ausg. 22/2. 1933.)  
HEINRICHS.

**Egyesült Izzólámpa és Villamoságyi r. t.**, Ujpest, *Aktivieren der Kathode in Entladungsröhren mittels metallischem Barium*, dad. gek., daß man in das BaO enthaltende Gefäß Na-Dämpfe einleitet, u. unterdessen das Gefäß auf die Red.-Temp. des BaO erhitzt. (Ung. P. 104 887 vom 24/1. 1930, ausg. 16/1. 1933.)  
G. KÖNIG.

**Radio-Röhren-Laboratorium Dr. Nickel G. m. b. H.**, Berlin-Marienfelde, *Verfahren zum Herstellen eines Entladungsgefäßes unter Benutzung eines Getterstoffes*, dad. gek., daß als Werkstoff für die k. Elektroden eine Legierung eines leicht verdampfbaren, als Getter wirkenden Metalls mit einem Metall von hohem Schmelzpunkt u. geringer Verdampfbarkeit benutzt wird u. die Elektroden nach dem Einbau in die Röhre im Vakuum so hoch erhitzt werden, daß der Getterstoff aus der Legierung heraus verdampft wird. — Durch das Verf. wird die besondere Anbringung des Getterstoffes erspart; das während der Verarbeitung vor den Einww. der Atmosphäre geschützte Leichtmetall ist durch die Wahl der Legierung u. die Form der Elektrode bereits dosiert. Durch die Wahl der Legierung sowie der Dauer u. der Temp. des Glühens können die Stärke der Verdampfung u. deren Wrkgg. beeinflußt werden; insbesondere ist die entgaste Elektrode infolge ihrer Porosität geeignet, als eine Art Schwamm zur Regelung des Drucks in dem Entladungsgefäß zu dienen. Geeignet sind z. B. Legierungen aus Fe u. Cu, aus Ni u. Sn oder aus Cu u. Sn. (D. R. P. 569 970 Kl. 21 g vom 18/3. 1927, ausg. 10/2. 1933.)  
HEINRICHS.

**Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Georg Gaidies**, Berlin-Pankow), *Elektrische Leuchtröhre mit Glühelektroden und Metalldampfzuführung*, etwa Natrium- oder Cadmiumdampfzuführung, bei welcher die Stromeinführungsstellen gegenüber dem die Entladung führenden Rohrteil abgeschirmt sind, dad. gek., daß hinter den Glühelektroden u. in kurzem Abstand vor aus gewöhnlichem Bleiglas bestehenden Einschmelzfüßen dünne, bis zur Gefäßinnenwandung reichende Scheiben aus hitzebeständigem Stoff, etwa Glimmer, angeordnet sind. — Durch diese Scheiben wird der Innenraum des Glasgefäßes hinter der Gasentladungssäule abgeschlossen u. gleichzeitig der Metalldampf am Zutritt zu den Bleiglas-einschmelzfüßen gehindert, so daß letztere durch den Metalldampf nicht zerstört werden können, obgleich sie aus gewöhnlichem Bleiglas bestehen. (D. R. P. 569 422 Kl. 21 f vom 14/10. 1930, ausg. 2/2. 1933.)  
HEINRICHS.

**G. R. Thoraeus**, Stockholm, *Filter für primäre Röntgenstrahlen*. Die Anordnung ermöglicht ein erhöhtes prozentuelles Durchdringungsvermögen für die primären Strahlungen. Sie besteht aus drei oder mehreren Teilfiltern mit verschiedenem Filtervermögen. Die Teilfilter sind so angeordnet, daß das der Strahlungsquelle am nächsten liegende Teilfilter (Hauptteil) das größte Filtervermögen aufweist, während die übrigen in der Strahlungsrichtung folgenden Filter ein allmählich abnehmendes Filtervermögen zeigen. Das Hauptfilter enthält einen oder mehrere Grundstoffe mit höherer Ordnungszahl als das Zn (30), z. B. Sn oder Ag. Entsprechend einer Ausführungsform besteht das zusammengesetzte Filter aus einem Primärteil Sn, einem Sekundärteil Cu u. einem Tertiärteil Al. Nach einer anderen Ausführungsform besteht das Filter aus einem Primärteil Ag, einem Sekundärteil Fe u. einem Tertiärteil Mg. Die Dicke des Filters beträgt bei Verwendung von Sn 0,4 mm, bei Cu 0,25 mm u. bei Al 1,00 mm. Ein solches Filter ist zwar bzgl. seines Filtervermögens äquivalent einem Filter aus 3 mm Cu u.



1 mm Al, ergibt aber eine doppelt so starke Strahlungsintensität mit entsprechender Abkürzung der Strahlungsdauer. (Schwed. P. 70 914 vom 27/8. 1928, ausg. 7/1. 1931.)  
DREWS.

**Siemens & Halske A.-G.**, Berlin (Erfinder: T. Reiter und D. Gabor), *Behandeln von lebenden Zellen mit Lichtstrahlen*. Man verwendet eine Metaldampflampe, die mit großer Intensität Strahlen von einem Spektralgebiet von 320 bis 260 m $\mu$  aussendet in Kombination mit einem Filter, durch das Strahlen mit einer unter 320 m $\mu$  liegenden Wellenlänge zurückgehalten werden. Als Filter können die folgenden Fl. bzw. wasserhaltige oder alkoh. Lsgg. dienen: Aceton, Cyclohexanon, Harnsäure, Uranin, Methylorange III, saures Grün, Methylviolett, Dahlia, Ni-Nitrat. Ni- oder Pb-haltiges Glas kann ebenfalls Verwendung finden. Zur Isolierung des wirksamen Strahlenggebietes von 330 bis 360 m $\mu$  eignen sich besonders Kombinationen von Methylorange III mit violetterem Glas, z. B. Co-Glas, oder mit Methylviolett in wss. bzw. alkoh. Lsg. Die genannten Filterstoffe können auch zum Färben von Gelatine oder von Cellonfiltern benutzt werden. Zur Verwendung in der Metaldampflampe eignen sich folgende Metalle: K, Na, Ca, Mg, Ti, Zr, La. Besonders eignen sich jedoch Zn, Cd, Hg, Co u. Ni. Die Metalle werden zweckmäßig in Form von leicht schm. Legierungen benutzt. Infolge der die Zellteilung fördernden Wrkg. der Strahlen finden diese zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums Verwendung. Sie eignen sich aber auch zur Behandlung von bösartigen Geschwülsten. (Schwed. P. 71 104 vom 25/8. 1928, ausg. 10/2. 1931. D. Prior. 6/9. 1927 u. 16/2. 1928.)  
DREWS.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**R. Danet**, *Ein Sonderfall der Nitritbildung im Speisewasser*. In nitrat-haltigem W. werden beim Kochen in Berührung mit Zinn, rascher in Ggw. von Chloriden, nachweisbare Mengen Nitrit gebildet. (J. Pharmac. Chim. [8] 17. (125). 83—84. 16/1. 1933.)  
MANZ.

**W. L. Mallmann und William Cary jr.**, *Studium der bakteriologischen Methoden für die Prüfung und der Mittel für die Entkeimung des Wassers mit Chlor*. Vortrag. Proben von Schwimmbeckenwasser, die während der Benutzung entnommen u. unmittelbar anschließend untersucht wurden, zeigten nach dem im allgemeinen parallel verlaufenden Coli- bzw. Streptokokkenindex auch bei einem Geh. von 0,2—0,5 mg/l freiem Cl eine stärkere bakterielle Verunreinigung gegenüber den gleichzeitig entnommenen, bei späterer Unters. als steril befundenen Proben. Der höhere Keimgeh. verschwand nach Benutzung bei Chlorung innerhalb 10 Min., langsamer bei alkal. W. (pH  $\cong$  8) u. bei Chloraminbehandlung. Bei der Entnahme der Proben für die bakteriolog. Unters. soll sofort ein Zusatz von Natriumthiosulfat erfolgen. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 23. 35—44. Jan. 1933. Michigan, State College.)  
MANZ.

**W. M. Veitch**, *Eine ungewöhnliche Abwasserreinigungsanlage*. Der Überschufflockenschlamm wird mit dem Klärschlamm auf einer Absiebanlage gesammelt, in Schraubenpressen von 87 auf 75% W. entwässert u. verbrannt. (Amer. City 48. Nr. 2. 54—56. Febr. 1933. London, Ontario.)  
MANZ.

**Franz Fries**, *Die Abhängigkeit der Schlammsfäulung von der Temperatur*. Bei der Methangärung kommt es nur auf die Faulraumtemp. an; die Umwälzung des Faulraum-inhaltes durch mechan. Mittel hatte auf die Gasbildg. keinen Einfluß. (Gesundheitsing. 56. 55—57. 4/2. 1933. Essen, Ruhrverband.)  
MANZ.

**B. A. Southgate**, *Die Wirkung einiger Koksofenabwasserbestandteile auf die Schnelligkeit der Abwasserzersetzung*. Phenol, p-Kresol u. die Teersäuren aus den Ablaugen der Ammoniakdest.-Kolonnen hindern bis zu Konz. von 13 g je cbm die biolog. Oxydation organ. Stoffe nicht u. werden um so rascher abgebaut, je mehr Abwasser zugemischt wird. Dagegen wird der Abbau der Cyanide aus dem Abwasser der Gasreiniger durch Zumischung von Abwasser nicht beeinflusst; die Cyanide hemmen in Mengen von 0,1 bis 1,0 g je cbm die biolog. Reinigung, obwohl eine weit höhere Agar-Keimzahl ermittelt wird. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Transact. 1—4. 13/1. 1933.)  
MANZ.

**Frank Charles Happold und Arthur Key**, *Die bakteriologische Reinigung der Gaswerksabwässer*. Die Wirkung der Abwässer auf die Bakterienflora von Abwasser. (Vgl. C. 1931. II. 3501.) Gaswasser hat vermutlich zufolge der stark alkal. Rk. eine ziemlich starke bakterioide Wrkg. auf alle Abwasserkeime; daher ist die Keimzahl



im Abfluß erheblich geringer, nur die Zahl derjenigen Keime, welche eine positive Oxydaserk. ergeben u. die Oxydation des Brenzcatechins katalysieren, ist erhöht. Aus dem Abfluß der Tropfkörper in Coventry konnte ein gramnegativer, einwertige Phenole abbauernde *Vibrio* isoliert werden. (J. of Hyg. 32. 573—80. 1932. Leeds, Univ.) MANZ.

**C. E. Skinner** und **A. H. Baskin**, *Lactose fermentierende Anaerobier im Boden und ihre Beziehung zur hygienischen Wasseruntersuchung*. Clostridium welchii wurde in großer Zahl in verschiedenen Böden festgestellt, das Vork. Lactose fermentierender Keime im W. ist kein Zeichen fäkaler Verunreinigung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 551—54. 1932. Univ. of Minnesota.) MANZ.

**H. Bach**, *Kohlenstoffbestimmung in Abwässern und im Klärschlamm*. Durch nasse Verbrennung mit CrO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach WHITE u. HOLBEN läßt sich der Gesamtkohlenstoff in der Trockensubstanz von Klärschlamm u. im Abwasser nach Eindampfen einer passenden Abwassermenge im Zersetzungskolben bei gleichzeitiger Ermittlung des Carbonatkohlenstoffs mit HCl in der Kälte mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Ausführliche Verf.-Vorschriften. (Z. analyt. Chem. 91. 259—63. 1933. Essen, Emschergenossenschaft.) MANZ.

**Soc. de Condensation et d'Applications Mécaniques**, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung von destilliertem Wasser*, wobei die Wärme des verdampften W. zum Erwärmen u. Verdampfen weiterer W.-Mengen benutzt wird. Zwei Abb. erläutern den Gang des Verf. (F. P. 740 485 vom 26/7. 1932, ausg. 26/1. 1933.) M. F. MÜ.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Entfernung von freiem Chlor aus chlorhaltigem Material*, insbesondere aus chlorhaltigem W., durch Einw. von akt. Kohle, die durch Behandlung mit W.-Dampf bei 800—1000° aktiviert worden ist. (E. P. 385 455 vom 26/1. 1932. ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 26/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Anton Schirmer**, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur Verhütung und Loslösung von Inkrustationen bei Behältern, insbesondere Dampfkesseln u. dgl.* auf elektr. Wege, wobei zwischen die als Kathode geschaltete Behälterwandung u. eine von der Behälterfl. umspülte Elektrode eine Stromquelle gelegt wird. Das Verf. ist dad. gek., daß ein nennenswertes Entweichen von gasförmigen Zersetzungsprodd. hintangehalten wird u. bei Entstehung einer Verb. zwischen den Behälterwandungen u. der Innenelektrode über einen Schließungskreis Perioden der Polarisation u. Depolarisation miteinander abwechseln, um die Inkrustationen durch die elektrochem. Wrkgg. des Polarisationsstromes von der Behälterwandung zu lösen. Dazu weitere Unteransprüche das Verf. u. die Vorr. betreffend. (Oe. P. 131 390 vom 9/3. 1931, ausg. 25/1. 1933.) M. F. MÜ.

**Charles H. Lewis**, Harpster, übert. von: **Oliver M. Urbain**, Columbus, V. St. A., *Reinigung von Abwässern*. Die in Kloakenabwässern enthaltenen Aldehyde oder Ketone werden in Ggw. von NH<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>-Salzen durch Zusatz von NH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> oder dessen organ. Derivv. (Phenyl-, Tolyll-, p-Nitrophenyl-, Naphthylhydrazin) als Hydrazone ausgefällt. (A. P. 1 892 972 vom 12/10. 1931, ausg. 3/1. 1933.) NOUVEL.

**Dorr Co., Inc.**, New York, übert. von: **Renville S. Rankin**, Hastings upon Hudson, *Aufarbeitung von Abwasserschläm*. Der wasserhaltige Schlamm wird in einem geschlossenen Kocher erhitzt, wobei brennbare Gase entweichen, die zum Beheizen des Veraschungsapp. dienen. Darauf wird der Schlamm durch Filterpressen geleitet; der Filterkuchen wird zerkleinert u. im Veraschungsapp. verbrannt. Die Verbrennungswärme wird zum Beheizen des Kochers benützt. (A. P. 1 892 681 vom 27/9. 1930, ausg. 3/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Dorr Co., Inc.**, New York, übert. von: **Clarence E. Keefer** und **Frank C. Wachter**, Baltimore, *Behandlung von Abwasserschläm*. Um den Schlamm inert u. geruchlos zu machen, wird dieser der Einw. von anaeroben Bakterien unterworfen. Mehrere Abbildungen erläutern die Vorr. (A. P. 1 892 688 vom 9/6. 1931, ausg. 3/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Aleksander Dłuski**, Polen, *Beseitigung des Geruchs von Aborten, Kanälen u. dgl.* Man verwendet eine FeSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Holzessig enthaltende Lsg. zur Bindung des bei der Eiweißfäulnis entwickelten H<sub>2</sub>S u. NH<sub>3</sub>. (Poln. P. 15 703 vom 19/4. 1929, ausg. 25/4. 1932.) SCHÖNFELD.

**John Clough Thresh** and others, *The examination of waters and water supplies*. 4th ed. rev. and enl. London: Churchill 1933. (842 S.) 8°. 42 s. net.



## V. Anorganische Industrie.

**Giacomo Fauser**, *Die Entwicklung der Stickstoffindustrie.* (Vgl. C. 1933. I. 288, 652. 1666.) Vf. bespricht die neueren Methoden der  $H_2$ - u.  $N_2$ -Darst., der  $NH_3$ -Synthese, der Umwandlung des  $NH_3$  in Düngemittel u. der Fabrikation von  $NH_4NO_3$  u. hochkonz.  $HNO_3$ . Die  $H_2$ -Darst. nach dem Wassergasverf. läßt sich bei Anwendung eines Druckes von 20 at erheblich wirtschaftlicher gestalten. (G. Chim. ind. appl. 14. 615—21. Dez. 1932.)

R. K. MÜLLER.

—, *Die Talkum-Vorkommen in Ariège.* (Rev. gén. Matières plast. 9. 3—5. Jan. 1933.)

SCHEIFELE.

**U. S. Bureau of Standards**, *Die Basenaustauschfähigkeiten von Tonen.* Da die *Basenaustauschfähigkeit* ein charakterist. Merkmal einer Tonsorte ist, wird diese von 25 Proben verschiedener Herkunft untersucht. Die amerikanischen *Kaoline* verhalten sich mit Ausnahme der aus Florida stammenden sehr ähnlich den china clays aus England u. haben kleine Basenaustauschfähigkeit, während die Floridakaoline ebenso wie die ball clays, die aus Kentucky, Tennessee bzw. England stammten, hohe Basenaustauschfähigkeit haben. (J. Franklin Inst. 215. 104. Jan. 1933. U. S. Bureau of Stand.) L. ENG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Schwefel.* Zu D. R. P. 564499; C. 1933. I. 990 ist nachzutragen, daß die Fl.-Säule durch Einführung von W.-Dampf erhitzt wird, u. zwar entgegen der Fl. Eine zur Durchführung des Verf. geeignete Vorr. wird näher beschrieben. (F. P. 739 989 vom 15/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 17/7. 1931 u. 22/8. 1931.)

DREWS.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Stroh**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Hyposulfiten* mittels Fe, dad. gek., daß man vor, während oder nach der Red. von  $SO_2$  oder Bisulfiten mittels Fe Schwermetalle der 2. Gruppe des period. Systems oder ihre Verbb. zusetzt. (D. R. P. 569 944 Kl. 12 i vom 3/1. 1932, ausg. 9/2. 1933.)

DREWS.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Gewinnung von Ammoniumsalzen, z. B. Ammoniumsulfat.* Das  $NH_3$  u. die Säure, z. B.  $H_2SO_4$ , werden in einen unter Vakuum stehenden Behälter geleitet. Man arbeitet z. B. in den üblichen Sättigern. Durch die beschriebene Arbeitsweise soll die Größe der Salzkristalle erhöht u. die Korrosion der App. vermindert werden. (F. P. 739 828 vom 8/7. 1932, ausg. 17/1. 1933. A. Prior. 8/7. 1931.)

DREWS.

**B. R. F. Kjellgren**, Cleveland, *Sublimieren von Ammoniumsulfat und anderen Ammoniumsalzen, wie Ammoniumalaun.* Die Sublimation wird in Ggw. eines oder mehrerer solcher Gase durchgeführt, die die durch die Dissoziation u. Oxydation des  $NH_3$  bei erhöhter Temp. auftretenden Verluste vermindern können. Diese Gase bestehen im wesentlichen aus  $N_2$ , der weder  $O_2$  noch andere oxydierende Gase enthalten darf, oder aus einer gasförmigen Säure, deren  $NH_3$ -Salz mit geringem  $NH_3$ -Verlust sublimiert, z. B.  $HCl$ ,  $SO_2$ . Das Verf. eignet sich ferner zur Gewinnung von  $Al_2(SO_4)_3$  bzw.  $Al_2O_3$  aus tonerdehaltigen Stoffen. Das tonerdehaltige Ausgangsmaterial wird mit  $(NH_4)_2SO_4$  sulfatisiert. Zu dem erhaltenen  $Al_2(SO_4)_3$  setzt man zwecks Bldg. von  $NH_4$ -Alaun  $(NH_4)_2SO_4$  hinzu. Der  $NH_4$ -Alaun wird durch Erhitzen in  $Al_2(SO_4)_3$  bzw.  $Al_2O_3$  u.  $(NH_4)_2SO_4$  zerlegt, wobei letzteres absublimiert. Außer der Sulfatisierung erfolgt die Sublimation des  $(NH_4)_2SO_4$  selbst in Ggw. der oben genannten Gase. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß man das  $(NH_4)_2SO_4$  bzw. den  $NH_4$ -Alaun mit  $Al_2O_3$  bzw. mit  $Al(OH)_3$  vermischt u. sodann in einer Atmosphäre von  $N_2$  erhitzt. Falls der  $NH_3$ -Geh. des  $(NH_4)_2SO_4$  bzw. des  $NH_4$ -Alaunes in Form von  $NH_4$ -Salzen gewonnen werden soll, wird die Erhitzung des Gemisches von  $(NH_4)_2SO_4$  bzw. von  $NH_4$ -Alaun mit  $Al_2O_3$  bzw.  $Al(OH)_3$  so durchgeführt, daß man über die erhitzte M. eine gasförmige Säure, z. B.  $SO_2$ , leitet, deren  $NH_3$ -Salz mit geringen  $NH_3$ -Verlusten sublimiert. (Schwed. P. 71 142 vom 27/6. 1925, ausg. 17/2. 1931. A. Prior. 23/8. 1924.)

DREWS.

**Mathieson Alkali Works**, New York, übert. von: **Elam C. Curtis**, Niagara Falls, *Gewinnung von Argon und Neon als Nebenprodukte bei der Ammoniaksynthese.* Nach der Abtrennung des  $NH_3$  wird der  $H_2$  der Restgase mit  $Cl_2$  in  $HCl$  übergeführt; letztere wird abgetrennt, während die restlichen Gase zwecks Verflüssigung des  $N_2$  u. Ar gekühlt werden. Nachdem das Ne abgetrennt ist, unterwirft man das Gemisch von  $N_2$  u. Ar der fraktionierten Dest. Die bei diesem Verf. gewonnene  $HCl$  kann ge-



gebenenfalls mit dem zuvor abgetrennten NH<sub>3</sub> zu NH<sub>4</sub>Cl umgesetzt werden. (A. P. 1 892 186 vom 7/11. 1930, ausg. 27/12. 1932.)

DREWS.

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Oslo (Erfinder: **Antonius Foss, Olaf Jensen und Odd Herbert Lunde**), *Verarbeiten von Phosphaten*. Die Phosphate werden in HNO<sub>3</sub> gel., während der Kalk als Doppelsalz ausgefällt wird. Die Fällung erfolgt z. B. durch Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> als Doppelsalz von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Statt das fertige NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zuzusetzen, kann man auch NH<sub>3</sub> u. HNO<sub>3</sub> getrennt einführen, wobei durch die Rk.-Wärme ein Teil des W. verdampft wird. Die HNO<sub>3</sub> wird zweckmäßig im Überschub angewendet. Zur Fällung des Kalkes kann auch Carbamid benutzt werden. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (F. P. 738 210 vom 6/6. 1932, ausg. 22/12. 1932. N. Priorr. 21/11. 1931 u. 12/5. 1932.)

DREWS.

**Victor Chemical Works, V. St. A.**, *Gewinnung von Phosphor*. Bei der Gewinnung von P in Hochofen hält man die Charge während der Verbrennung der brennbaren Bestandteile in kompaktem Zustand. Um die Charge kompakt zu halten, erteilt man ihr von Zeit zu Zeit innerhalb des Ofens eine schnelle Abwärtsbewegung. Während der Verbrennung der brennbaren Bestandteile soll die Charge allerdings unbeweglich bleiben. Um die schnelle Abwärtsbewegung der Charge zu bewirken, wird das Blasen des Ofens vermindert oder unterbrochen. Durch dieses Verf. soll die sonst auftretende starke Staubbldg. vermindert werden. (F. P. 739 712 vom 6/7. 1932, ausg. 16/1. 1933. A. Prior. 11/7. 1931.)

DREWS.

**Państwowa Fabryka Związków Azotowych**, Polen, *Gewinnung von Phosphor bzw. dessen Sauerstoffverbindungen*. Der Ofen wird nach u. nach mit zwei oder mehreren verschiedenen Gemischen der Ausgangsstoffe beschickt, die man nacheinander einführt u. die so zusammengesetzt sind, daß sie die in der folgenden Phase auftretende Rk. erleichtern bzw. beschleunigen. In der ersten Phase erhält der Ofen z. B. eine Beschickung von Phosphaten, tonhaltigen Stoffen u. Koks. Der bei der Red. entstandene P sowie die flüchtigen P-Verbb. entweichen, während Ferrophosphor u. schmelzbarer Zement sich am Boden des Ofens absetzen. Sobald diese im Ofen befindliche fl. M. das erforderliche Vol. erreicht hat, wird der Ofen mit einer Charge von tonerdehaltigen Stoffen, tonhaltigem Kalkstein oder Kalk sowie mit Fe oder dessen Verbb. beschickt. In der zweiten, sich bei erhöhter Temp. abspielenden Phase wird der restliche P ausgetrieben, während sich Schmelzzement u. Ferrophosphor bilden. (F. P. 738 593 vom 14/6. 1932, ausg. 27/12. 1932. Poln. Priorr. 29/9. 1931.)

DREWS.

**Bayerische Stickstoffwerke A.-G.**, Berlin, *Oxydieren von Phosphor*. Bei zwischen 100 u. 300° liegenden Temp. u. bei Drucken bis zu 600 at läßt man P auf Alkali oder Erdalkalihydroxyde in wss. Lsg. oder Suspension einwirken. Die Herst. von Phosphaten, Phosphiten u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ist näher beschrieben. (F. P. 737 080 vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932.)

DREWS.

**Edouard Urbain**, Frankreich, *Oxydieren von Phosphor*. Dem zur Oxydation verwendeten W.-Dampf setzt man geringe Mengen von CO oder CO<sub>2</sub> zu. Das Verf. wird bei Temp. von ca. 600° durchgeführt. Weisen die zur Oxydation gelangenden Gase eine höhere Temp. auf, so wird sie durch Einführung von fl. W. auf die erwähnte Höhe gebracht. Die hierbei auftretende heftige Entw. von W.-Dampf im Ofen bewirkt überraschenderweise eine Entstaubung der Gase. Der Staub wird zum großen Teil in der oberen Schicht der Charge zurückgehalten. (F. P. 740 729 vom 29/10. 1931, ausg. 31/1. 1933.)

DREWS.

**Norristown Magnesia Asbestos Co.**, Norristown, übert. von: **Grant V. Wilson**, Chicago, V. St. A., *Versand von Magnesiumsilicaten*. Zwecks Erleichterung des Versandes werden die meist in sehr voluminösem Zustand befindlichen Magnesiumsilicate auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 1 bis 2,5% herunter getrocknet u. dann unter hohem Druck zu Stücken gepreßt. Am Verbrauchsort werden die Stücke gebrochen, wobei das Silicat die ursprüngliche Form wiedererlangt. (A. P. 1 894 250 vom 13/9. 1930, ausg. 10/1. 1933.)

KÜHLING.

**„Salvis“ A.-G. für Nahrungsmittel und chemische Industrie**, Österreich, *Herstellung von aktiver Kieselsäure*. Zur Erhöhung der Porosität wird die Rk.-M. während der Herst. des Gels mit Faserstoffen in Mengen von 0,1—15 Gewichts-% versetzt. Geeignete Faserstoffe sind Haare, Baumwolle, Kunstseide, Seide o. dgl. Das Trocknen des Gels findet bei so niederen Temp. statt, daß die Faserstoffe nicht carbonisiert werden bzw. nicht vollständig verbrennen. Während oder nach der Trocknung läßt man einen Strom w. Luft auf die M. einwirken, wodurch die vollständige oder teilweise Ver-



brennung der Fasern bewirkt wird. Bevor die Fasern zu dem Gel zugegeben werden, werden sie mit sd. W. behandelt. Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (F. P. 737 316 vom 19/5. 1932, ausg. 9/12. 1932. D. Prior. 21/5. 1931.) DREWS.

**American Potash & Chemical Corp.**, Trona: *Herstellung von wasserfreiem krystallinischem Borax*. Krystallwasser enthaltender Borax wird bis zum Schmelzen erhitzt. Man läßt sodann unter Herbeiführung der Krystallisation in der geschm. M. erkalten. Gegebenenfalls wird das in der geschm. M. noch enthaltene W. während des Krystallisationsvorganges abgetrieben. Die Erhitzung wird fortgesetzt, bis die M. eine Temp. von ca. 780° angenommen hat. Zu dem hydrat. Borax wird zweckmäßig eine geringe Menge eines Oxydationsmittels zugesetzt, z. B.  $\text{NaNO}_3$ . — Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (E. P. 385 217 vom 14/6. 1932, ausg. 12/1. 1933.) DREWS.

**General Carbonalpha Co.**, V. St. A., *Behandlung von durch Zersetzung kohlenstoffhaltiger Gase erhaltener Kohle*. Der noch in der Kohle enthaltene metall. Katalysator bzw. die metall. Verb. wird in eine dunkel gefärbte Verb. übergeführt, so daß man eine Kohle von kräftiger u. gleichmäßiger Färbung erhält. Hat man z. B. bei der Zers. der KW-stoffe als Katalysator Fe-Oxyd benutzt, so enthält das Endprod. das Fe als Carbid. In diesem Falle wird die Kohle mit Säuren, wie Tannin, Gallussäure oder mit Phenolen behandelt. Sollen die Carbide in einen blauen Farbstoff übergeführt werden, so wird die Kohle zuerst mit einer geringen Menge Säure u. danach mit Cyaniden u. einem Oxydationsmittel behandelt. (F. P. 740 274 vom 26/10. 1931, ausg. 24/1. 1933.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Beck**, Oppau), *Herstellung hochaktiver Kohle* durch Einw. von wasserfreien Oxyden des P auf unverkohlte pflanzliche Stoffe u. nachfolgendes Auswaschen des Rk.-Prod. (D. R. P. 570 590 Kl. 12i vom 13/12. 1931, ausg. 17/2. 1933.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Nickelcarbonyl*. Die Einw. des CO oder dieses enthaltender Gase erfolgt unter Druck auf kompaktes metall. Ni oder dieses enthaltende Stoffe. Man arbeitet bei oberhalb 100° liegenden Temp., vorzugsweise zwischen 150 u. 350°. (F. P. 740 408 vom 23/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Prior. 7/8. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Wasserstoff*. CO enthaltende Gase werden mit Hilfe von W.-Dampf in Ggw. von Ni u. Fe enthaltenden Katalysatoren in  $\text{H}_2$  u.  $\text{CO}_2$  enthaltende Gase übergeführt. Der Ni-Geh. des Kontaktes beträgt vorzugsweise 15—25%, kann jedoch bis zu 60% ansteigen. Man arbeitet am günstigsten bei zwischen 300 u. 350° liegenden Temp. Ein geeigneter Kontakt besteht aus Fe, Ni u. Cr. (F. P. 740 668 vom 2/8. 1932, ausg. 30/1. 1933. D. Prior. 5/8. 1931.) DREWS.

**Johan Bertil Stalhane** und **Sven Christian Pyk**, Stockholm, *Alkalimetallelektrolyse*. Aus einer alkalimetallhaltigen Zinnlegierung, die durch Aufnahme von elektrolyt. niedergeschlagenem Alkalimetall in Sn erhalten wurde, werden die reinen Metalle gewonnen, indem man die fl. Zinnlegierung in einem alkaliborathaltigen Bad als Anode schaltet u. das Alkalimetall kathod. niederschlägt. Das Borat überschichtet man zweckmäßig mit einer Chloriddecke, in der die Kathode angeordnet ist. Der Herst.-Prozeß der alkalimetallhaltigen Sn-Legierung kann gleichzeitig mit ihrer Trennung verbunden werden, indem man wie folgt vorgeht: In einer Zelle, deren Boden mit fl. Sn bedeckt ist, befindet sich eine Scheidewand, die teilweise in das Sn eintaucht. In der einen so entstehenden Abteilung wird das zu zersetzende Alkalimetallchlorid eingeschmolzen u. die Anode in diese Schmelze eingeführt. In der anderen Abteilung wird das Sn, wie oben beschrieben, mit Borat u. Chlorid überschichtet. Nach E. P. 383 261 soll die Aufnahme des Alkalimetalls durch das Sn oder ein anderes geeignetes Metall, z. B. Pb oder Zn, dadurch begünstigt werden, daß man das Aufnahmemetall durch Einw. von elektromagnet. Feldern bewegt. (E. PP. 383 260 u. 383 261 vom 3/2. 1931, ausg. 8/12. 1932. Schwed. Prior. 4/2. 1930.) GEISLER.

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: **Jean d'Ans** und **Franz Busch**, Berlin), *Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium*, 1. dad. gek., daß ihre Halogenide der fraktionierten Krystallisation unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß man das K vom Rb—Cs-Gemisch trennt. — 3. dad. gek., daß das Verf. nach 1. auf die Trennung von Rb u. Cs Anwendung findet. (D. R. P. 570 591 Kl. 12i vom 18/10. 1931, ausg. 17/2. 1933.) DREWS.



**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: Jean d'Ans und Franz Busch, Berlin), *Trennung von Kalium von Cäsiumhaltigem Rubidium bzw. Rubidium von Cäsium*, dad. gek., daß deren durch W. nicht spaltbare Mg-Halogen-doppelverb. einer fraktionierten Krystallisation unterworfen werden. (D. R. P. 570 592 Kl. 121 vom 18/10. 1931, ausg. 17/2. 1933.) DREWS.

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.**, Berlin (Erfinder: Jean d'Ans und Franz Busch, Berlin), *Trennung isomorpher Salze*, z. B. KCl u. RbCl, wobei man sich ihrer Doppelsalze, z. B. K-Carnallit u. Rb-Carnallit, mit einer ll. gemeinsamen Komponente, z. B. MgCl<sub>2</sub>, bedient, von denen sich wenigstens eines, z. B. K-Carnallit, im Umwandlungsintervall befindet, 1. dad. gek., daß die fraktionierte Krystallisation mit zwei Köpfen durchgeführt wird, von denen schließlich der eine aus einem einfachen Salze, z. B. KCl, der andere aus dem Doppelsalz des leichter l. einfachen Salzes, z. B. Rb-Carnallit, besteht, während die sich anreichernde l. Komponente des Doppelsalzes, z. B. MgCl<sub>2</sub>, die Trennungsreihe verläßt. — 2. dad. gek., daß die ll. gemeinsame Komponente des Doppelsalzes in den mittleren Fraktionen angereichert u. dort entfernt wird. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 570 593 Kl. 121 vom 23/10. 1931, ausg. 17/2. 1933.) DREWS.

**Ring Ges. chemischer Unternehmungen m. b. H.**, Seelze, *Herstellung von Alkalihydroxyden bzw. Carbonaten mit Hilfe der komplexen Alkalifluoride*, die unter Benutzung der im Verf. abfallenden Erdalkalifluoride u. dem Oxyd des komplexe F-Verbb. liefernden Elementes aufgebaut werden, dad. gek., daß man durch an sich bekannte Behandlung der komplexen Alkalifluoride mit NH<sub>3</sub> Alkalifluoride u. NH<sub>4</sub>F erzeugt, diese einfachen Fluoride, gegebenenfalls ohne Abtrennung des gleichzeitig entstandenen Oxyds des komplexe Verbb. liefernden Elementes, mit Erdalkalioxyden oder -hydroxyden bzw. -carbonaten umsetzt u. das bei dieser Rk. freiwerdende NH<sub>3</sub> erneut zur Zers. der komplexen Fluoride benutzt. — Es ist nicht nur der Weg über die Alkalisilicofluoride gangbar, sondern auch der über andere komplexe Fluoride, wie B-, Ti- u. Zr-Fluorid. (D. R. P. 568 207 Kl. 121 vom 9/4. 1926, ausg. 16/1. 1933.) DR.

**Soc. d'Etudes pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques**, Frankreich (Erfinder: Louis Hackspill, Antoine Rollet und Louis Andres), *Herstellung von Alkalisalzen aus den Chloriden*. Das Alkalichlorid sowie das entsprechende NH<sub>4</sub>-Salz werden in die Mutterlauge einer vorhergehenden Durchführung des Verf. in Ggw. von überschüssigem freiem NH<sub>3</sub> eingebracht, wobei das Alkalisalz ausfällt. Sodann wird das überschüssige NH<sub>3</sub> ganz oder teilweise aus der Lsg. entfernt, so daß die entsprechende Menge des gebildeten NH<sub>4</sub>Cl ausfällt. Die Mutterlauge kehrt wieder in den Kreislauf zurück. An Stelle des fertigen NH<sub>4</sub>-Salzes kann die Mutterlauge mit NH<sub>3</sub> u. der dem gewünschten Alkalisalz entsprechenden Säure versetzt werden. Zur Gewinnung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> setzt man z. B. KCl mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um, wobei die Mutterlauge folgende Zus. aufweist: W.: 1000 kg; NH<sub>4</sub>Cl: 370 kg; KCl: 20 kg; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 100 kg; NH<sub>3</sub>: 80 kg. In diese Lauge gibt man 150 kg KCl u. 132 kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man erhitzt auf 50° u. führt unter Rühren 140 kg NH<sub>3</sub> ein. Beim Abkühlen auf 20° erhält man 175 kg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man entfernt aus der Lsg. 140 kg NH<sub>3</sub> u. bringt auf eine Temp. von 20°. Hierbei erhält man 107 kg NH<sub>4</sub>Cl. (F. P. 738 425 vom 3/10. 1931, ausg. 26/12. 1932.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Alkalicarbonaten*. Zur Gewinnung von KHCO<sub>3</sub> wird KCl mit W.-freier CO<sub>2</sub> in einem Gemisch von NH<sub>3</sub> u. W. umgesetzt. Es muß mindestens soviel W. vorhanden sein, um die Verseifung des Carbamates zu Bicarbonat zu gewährleisten. Man arbeitet zudem bei solchen Temp., bei denen das K-Carbonat nicht mehr haltbar ist. — Beispiel: Ein Druckbehälter wird mit 800 l fl. NH<sub>3</sub>, 200 l W. u. 100 kg fein gepulvertem KCl beschickt. Alsdann leitet man bei gewöhnlicher Temp. unter Rühren 45 kg CO<sub>2</sub> ein. Nach Verlauf von 1 Stde. wird die Mutterlauge abgelassen, während der Rückstand mit einem Gemisch von NH<sub>3</sub> u. W. im Verhältnis von 8 : 2 gewaschen wird. Durch Trocknen erhält man 125 kg 80%ig. KHCO<sub>3</sub>. Durch Konzentrieren der Mutterlauge fallen noch 55 kg NH<sub>4</sub>Cl an. (F. P. 41 520 vom 3/3. 1932, ausg. 28/1. 1933. D. Prior. 4/3. 1931. Zus. zu F. P. 721 307; C. 1932. II. 106.) DREWS.

**Alfred Mentzel**, Deutschland, *Gewinnung von Alkalicarbonat oder -hydroxyd nach Art des Leblanc-Prozesses*. Ein Alkalisulfat-Kohlegemisch wird bei erhöhter Temp. unter Einw. von N<sub>2</sub> in Cyanid übergeführt. Letzteres wird unter Gewinnung von Alkalicarbonat oder -hydroxyd u. NH<sub>3</sub> verseift. Wesentlich für die Durchführung des Verf. ist die Behandlung des Alkalisulfat-Kohlegemisches vor der Cyanisierung mit einem



Gemenge von CO<sub>2</sub> u. W.-Dampf. Das Rk.-Gemisch wird in agglomerierter Form benutzt. (F. P. 739 393 vom 2/7. 1932, ausg. 11/1. 1933. D. Prior. 15/7. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkalinitraten*. Man geht von Alkalinitrat u. NH<sub>3</sub> enthaltenden Lsgg. aus, bringt in diese anorgan. Basen — ausgenommen NH<sub>3</sub> —, entfernt das NH<sub>3</sub> durch Erhitzen u./oder Durchleiten eines Luftstromes u. engt die Lsgg., gegebenenfalls nach Neutralisation, ein. Geeignete Basen sind KOH, NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — Beispiel: 10 t NaHCO<sub>3</sub>, welches ca. 1% N<sub>2</sub> in Form von NH<sub>3</sub> enthält, werden in 10 cbm einer 50%ig. NaNO<sub>3</sub>-Lsg. eingebracht. Man neutralisiert mit 45%ig. HNO<sub>3</sub>. Hierbei erhält man 29 cbm einer Lsg., die 44 bis 45 Gewichts-% NaNO<sub>3</sub> u. ca. 0,3% ammoniakal. N<sub>2</sub> enthält. Nach der Zugabe von 50 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird die Lauge im Verlauf von 0,5 Stde. in einem Duplexverdampfer auf  $\frac{3}{4}$  des ursprünglichen Vol. eingengt. Nunmehr enthält die Lsg. ca. 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,005% ammoniakal. N<sub>2</sub>. Es wird wiederum mit HNO<sub>3</sub> neutralisiert u. eingengt. (F. P. 740 443 vom 25/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Prior. 26/8. 1931 u. 9/4. 1932.) DREWS.

**Émile Paul Lanthier**, Frankreich, *Gewinnung von Natriumsulfat*. Als Ausgangsmaterialien verwendet man NaCl u. SO<sub>2</sub>. Die Sulfatisierung des NaCl erfolgt in Ggw. von Alkalisulfat, z. B. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Letzteres wird entweder in Form von Laugen zugegeben oder auch in fester Form zusammen mit dem gleichzeitig zerkleinerten NaCl. Man arbeitet bei Temp. unterhalb 400°. — Es handelt sich um ein abgeändertes Hargreaves-Verf. (F. P. 740 712 vom 29/7. 1932, ausg. 31/1. 1933.) DREWS.

**Lüneburger Isoliermittel und Chemische Fabrik, Akt.-Ges.**, Deutschland, *Basisches Magnesiumcarbonat*. Die Herst. des zur Erzeugung von Isoliermitteln erforderlichen bas. MgCO<sub>3</sub> erfolgt durch Absaugen von CO<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> enthaltenden Gasgemischen, wie Feuerungsgasen, durch Aufschwemmungen von MgO oder Mg(OH)<sub>2</sub> in gegebenenfalls mit Schaummitteln, wie Saponin, vermischtem W. Die Berührung der Aufschwemmungen mit den CO<sub>2</sub> enthaltenden Gasen kann auch durch Einbauen von gegebenenfalls gedrehten Widerständen gefördert werden. (F. P. 740 763 vom 26/5. 1932, ausg. 1/2. 1933.) KÜHLING.

**Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares**, Frankreich, *Herstellung von konzentrierten Magnesiumchloridlösungen*. Man läßt calcinierten u. danach gelöschten Dolomit auf eine konz. Lsg. der Chloride des Mg u. Ca einwirken, die man durch Behandeln von zerkleinertem, nicht calciniertem Dolomit mit HCl erhalten hat. Die so erhaltene Suspension läßt man mit CO<sub>2</sub> reagieren, die zuvor durch die Zers. des Dolomites mittels HCl erhalten wurde. Das Ca wird als Carbonat ausgefällt. Der zerleinerte, nicht calcinierte Dolomit kann ganz oder teilweise durch MgCO<sub>3</sub> ersetzt werden. Der gelöschte Dolomit wird in kleinen Mengen in dem Maße, wie das CaCO<sub>3</sub> ausgefällt wird, der Lsg. der Chloride zugesetzt. — Die weiteren Einzelheiten des Verf. werden eingehend beschrieben. (F. P. 740 246 vom 21/10. 1931, ausg. 23/1. 1933.) DR.

**Luigi Galimberti**, Rom, *Gewinnung von Magnesiumsulfat, Magnesiumkainit, Magnesiumchlorid und Brom* aus der bei der Aufarbeitung von Meerwasser, insbesondere von aus Meersalzteichen oder -gärten nach Abtrennung des NaCl erhaltenen Mutterlauge, dad. gek., daß diese bei einer D. von 1,284 (32° Bé) in Becken übergeführt, dort ohne Vornahme einer wesentlichen weiteren Einengung bis zur Krystallisation des MgSO<sub>4</sub> belassen werden u. nach Abtrennung dieses Salzes die verbleibende Mutterlauge in andere Behälter übergeführt u. bis zu einer D. von 1,325 (35,5° Bé) eingengt wird, worauf sie in möglichst w. Zustände nochmals in andere Behälter übergeführt wird u. dort so lange sich selbst überlassen bleibt, bis ihre D. infolge Verdunstung auf 1,344 (37° Bé) gestiegen ist u. dann die möglichst erkaltete Fl. von dem abgeschiedenen Salzgemisch (MgSO<sub>4</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>), welches für Düngezwecke verwendbar gemacht wird, abgetrennt u. auf MgCl<sub>2</sub> u. Br verarbeitet wird. (D. R. P. 570 269 Kl. 12m vom 8/10. 1931, ausg. 13/2. 1933.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Specketer** Frankfurt a. M.-Griesheim, und **Julius Söll**, Leverkusen), *Herstellung von künstlichem Kryolith* durch Umsetzen von Tonerdeverb. u. HF mit Salzen der Chromsäure gemäß D. R. P. 557 722, dad. gek., daß die Tonerde in Form einer in W. l. Doppelverb. von Al-Salz u. AlF<sub>3</sub> verwendet wird. (D. R. P. 569 943 Kl. 12i vom 30/1. 1932, ausg. 9/2. 1933. Zus. zu D. R. P. 557 722; C. 1932. II. 2505.) DREWS.

**Erik Ludvig Rinman**, Schweden, *Herstellung von siliciumfreien Natriumaluminatlösungen*. Bauxit o. dgl. wird mit einer vorzugsweise konz. Lsg. von NaOH behandelt, wobei man in Ggw. von Oxyden oder Hydraten des Ba, Sr, Ca, Mg, Zn bzw. deren



Gemischen arbeitet. Da das gesamte Si auf diese Weise ausgefällt wird, so erhält man reine Aluminatlsgg. Enthält die NaOH-Lsg. Carbonate, so verwendet man einen derartigen Überschuß der genannten Zusatzstoffe, daß nicht allein das Si, sondern auch die  $\text{CO}_2$  in Form von Carbonat abgeschieden wird. (F. P. 740 621 vom 30/7. 1932, ausg. 30/1. 1933.) DREWS.

**Saline Ludwigshalle und F. Hilscher**, Wimpfen a. N., *Gewinnung von reinen Aluminiumalkalidoppelfluoriden* aus rohem Bauxit oder Rohstoffen ähnlicher Zus., die neben Tonerde Fe-Verbb. u.  $\text{SiO}_2$  enthalten, 1. dad. gek., daß der Bauxit oder der bauxitähnliche Rohstoff direkt in der auf die Al-Alkalifluoriddoppelverb. berechneten Menge HF gel. wird unter Umständen unter Berücksichtigung der  $\text{SiO}_2$  des Rohstoffes. Die hierbei entstehende Lsg. der Al- u. Fe-F-Verb. wird umgesetzt mit einem Alkalisalz, dessen Säure mit Fe eine l. Verb. gibt, wobei das Al-Alkalidoppelfluorid Fe-frei ausfällt u. von der Fe-Salzlsg. durch Filtrieren u. Auswaschen getrennt werden kann. — 2. Vorbehandlung der gemäß 1. erhaltenen Al-Fe-Fluoridlsgg. zwecks Abscheidung der  $\text{SiO}_2$ , welche aus dem Rohstoff oder der techn. HF herrühren kann, dad. gek., daß die kieselflußsäurehaltige  $\text{AlF}_3$ -Lsg. vor der Verarbeitung auf Al-Alkalifluoriddoppelsalze mit so viel Alkalisalz vorbehandelt wird, wie zur Bldg. von Alkalisilicofluorid entsprechend der vorhandenen Kieselflußsäure nötig ist. Das ausgeschiedene Kieselfluoralkali wird auf bekannte Weise abgetrennt. (D. R. P. 569 848 Kl. 12 i vom 4/2. 1930, ausg. 9/2. 1933.) DREWS.

**Chemische Werke vorm. H. & E. Albert**, Deutschland, *Verarbeiten von Aluminiumphosphaten*. Fein gemahlene Al-Phosphat wird mit einer solchen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Alkalisulfat (u. Kohle) vermengt, daß auf 1 Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  3 Moll.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kommen u. daß 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwas mehr als 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entspricht. Dieses Gemisch wird auf über  $600^\circ$  liegende Temp. erhitzt, wobei unter  $\text{CO}_2$ -Entw. die Bldg. von Na-Aluminat u.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  vor sich geht. Das Rk.-Prod. wird nicht in W., sondern in NaOH-Lauge gel., deren Geh. an  $\text{Na}_2\text{O}$  so bemessen ist, daß auf einen Teil in Lsg. gehendes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ca. 1,5 bis 2 Teile  $\text{Na}_2\text{O}$  kommen. Nach Abtrennung des unl. Rückstandes wird das  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  auskrystallisiert, während das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durch Zugabe von frisch gefälltem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei  $30^\circ$  unter Rühren zum Teil abgeschieden wird. Die Mutterlauge wird nach Anreicherung an kaust. Alkali zu neuen Zerss. benutzt, so daß ihr Geh. an gel. Alkalialuminat konstant wächst. Das gel. Aluminat wird nach genügender Anreicherung nach dem Bayerverf. in freies NaOH u. festes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gespalten. (F. P. 740 365 vom 22/7. 1932, ausg. 25/1. 1933. D. Prior. 25/7. 1931, 8/2. u. 24/3. 1932.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kobaltnitrosocarbonyl*. Zu D. R. P. 566 448; C. 1933. I. 1830 ist nachzutragen, daß die Herst. von  $\text{Co}(\text{NO})_3$  durch Einw. von Stickoxyden oder diese entwickelnden Stoffen bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck auf metall. Co, seine Verb. oder diese enthaltende Stoffe erfolgt. (F. P. 740 095 vom 19/7. 1932, ausg. 20/1. 1933. D. Prior. 25/7. 1931 u. 23/6. 1932.) DREWS.

**Zygmunt Kornacki**, Polen, *Bleiperoxyd*. Zur elektrolyt. Herst. von Bleisuperoxyd werden als Elektroden mit Hg überzogenes Pb bzw. gel. Pb enthaltendes Hg, eingetaucht in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt, verwendet. An der Kathode scheidet sich leicht abtrennbares  $\text{PbO}_2$  ab. Das Abfallen des Peroxyds von der Elektrode kann durch Umkehrung der Pole bewirkt werden. (Poln. P. 15 818 vom 6/6. 1929, ausg. 25/2. 1932.) SCHÖNFELD.

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

**C. H. Zefer**, Wesen, *Bedeutung und Aufgaben des splittersicheren Glases*. (Vgl. C. 1932. II. 3596.) Besprechung der Patentliteratur. (Glashütte 62. 836—38. 63. 5—8. 75—80. 151—55. 219—22. 1933.) SALMANG.

**Th. Pesch**, *Sicherheitsglas unter Verwendung von Harz nach der neueren Patentliteratur*. Übersicht vor allem über Kunstharzzwischenschichten. (Chemiker-Ztg. 57. 61—62. 25/1. 1933.) H. SCHMIDT.

**R. F. Geller und A. S. Creamer**, *Ausdehnung durch Feuchtigkeit bei Steingutmassen*. Geschmolzener Feldspat hat im Gegensatz zu ungeschmolzenem Feldspat die größte Neigung zur Ausdehnung unter dem Einfluß von Feuchtigkeit. Im Autoklaven mit W. oder W.-Dampf behandelte Stücke erhalten ihre ursprüngliche Länge wieder, wenn sie eine kurze Zeit bei  $250$ — $270^\circ$  in der Luft erhitzt werden. Handelsübliche



Massen u. Versuchsmassen werden in größerer Zahl der Feuchtigkeitseinw. unterworfen. Ihre Ausdehnung wird in Zusammenhang mit Zus. u. Porosität untersucht. (Bur. Standards J. Res. 9. 291—307. Sept. 1932. Washington.) SCHUSTERIUS.

**Werner Hansen**, *Zum neuen feuerfesten Baustoff „Siemensit“*. Hinweis auf die mögliche Bedeutung des Siemensits für die Kalk- u. Dolomitindustrie. (Tonind.-Ztg. 57. 209—10. 2/3. 1933.) LESZYNSKI.

**Jacques Senart**, *Die Zemente und ihre Fabrikation*. Überblick über Herst., Unters. u. Anwendung der Zemente. (Nature, Paris 1932. II. 297—308. 1/10.) R. K. MÜLLER.

**S. E. Hutton**, *Die Herstellung von Portlandzement*. I—IV. Übersicht über wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Anlage von Zementfabriken, Herst., Zus., Bigg. u. Absatz von Portlandzement. Vorschriften für die Zus. des Rohmehls bei Kenntnis der Analysen der Rohstoffe. Abhängigkeit der Eigg. von Zementen u. Beton von der Zus. (Rock Products 35. Nr. 6. 18—19. Nr. 8. 32—33. Nr. 10. 19—21. Nr. 12. 13—15. Nr. 14. 16—17. Nr. 18. 25—27. 26/3. 1932.) ELSNER V. GRONOW.

**Henri Martin**, *Der Einfluß von Phosphor im Zementrohmehl*. Die Verb.  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  wird beim Brennpz. im Drehofen nicht zersetzt. Im üblichen Analysengang wird P vernachlässigt u. schlägt sich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die dadurch zu hoch ausfallen können. Eine Methode zur P-Best. mit Beispiel wird gegeben. (Cement, Cement Manuf. 6. 44. Febr. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

**Karl E. Dorsch**, *Erhärtung und Korrosion von Zement*. Die Viscosität von Zement während des Abbindens. Die Einsaughöhen in Capillaren in 30 Sek. von vier Zementen bei  $15 \pm 0,2^\circ$  wurden bestimmt. Annahmewasser 25—27%. Die Einsaughöhen in Abhängigkeit von den Bindezeiten nehmen in der ersten Stunde stark ab (bei Schmelzzement in den ersten 20 Min.) u. bleiben darauf für ca. 30 Min. konstant u. nehmen danach weiter ab. Erhöhung der Temp. u. der Mahlfeinheit beschleunigt den Anstieg der Viscosität, ebenfalls Zusatz von 0,5—10%  $\text{CaCl}_2$  u. 0,5% NaCl zum Annahmewasser. (Cement, Cement Manuf. 6. 45—52. Febr. 1933.) E. V. GRONOW.

**A. Reid und J. T. Evans**, *Zemente und gutes Zementieren*. Einfluß der Chloride auf Abbinden und Erhärten von Zement. Durch NaCl-Zusatz zum Annahmewasser (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 u. 1%) erreichten die untersuchten Portlandzemente nach ca. 5 Tagen ein Maximum der Festigkeit. Diese maximale Festigkeit liegt bei 1% NaCl-Zusatz ca. 20% unter der salzfreier Proben, die entsprechende 28 Tage-Festigkeit über 50% tiefer. Lagerung in NaCl-haltiger Lsg. (Gehh. bis 1% NaCl kommen in Anwendung) vermindert ebenfalls die Festigkeit. Lagerung in Salzwasser bei erhärteten Proben weniger schädlich. Der Temp.-Einfluß auf die Bindezeit bleibt in 0,6% NaCl-Lsg. der gleiche wie in dest. W. (J. Instn. Petrol. Technologists 18. 992—1006. Dezember 1932.) ELSNER V. GRONOW.

**T. Thorvaldson, D. Wolochow und V. A. Vigfusson**, *Über die Wirkung von Sulfaten auf Portlandzement*. IV. Die Wirkung von Sulfatwässern auf Mörtel aus einigen binären und ternären  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verbindungen. (III. vgl. C. 1930. I. 2944.) Der Einfluß von Lsgg. von  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf Probekörper (Mischung mit Normensand meist 1:10) mit  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (rein u. in Mischung) wird bestimmt durch Messen der Längenänderung der Probekörper (Treiben) u. Zugfestigkeit.  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. setzt die Zugfestigkeit der Silicate herab. Die Zugfestigkeiten der reinen Aluminate werden durch die Lsgg. aller 3 Sulfate stark herabgesetzt. Eine Klassifikation der Mörtel aus Gemischen der reinen Verb. wird gegeben. Vorschläge für die Steigerung der Widerstandsfähigkeit der Zemente gegen aggressive Wässer werden aus den experimentellen Befunden abgeleitet. (Canad. J. Res. 6. 485—517. 1932. Saskatchewan [Canada], Univ.) ELSNER V. GRONOW.

**Joseph A. Kitts**, *Hauptgrundlagen für Betonmischungen*. VIII. u. IX. Regeln für Mischungen und bekannte Grundlagen. (VII. vgl. C. 1933. I. 285.) Diskussion der Messungen von ABRAMS (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1919) der D., Festigkeit, Viscosität, des räumlichen Verh. u. des Wasserbedarfs von Zementen. Einfluß von Mahlfeinheit, Wasserbedarf u. Raumgewicht auf die Festigkeit, z. T. formelmäßig dargestellt. (Concrete, Cement Mill Edit. 40. Nr. 12. 17—19. 41. Nr. 1. 15—17. 1932/1933.) ELSNER V. GRONOW.

**Joseph A. Kitts**, *Hauptgrundlagen für Betonmischungen*. X. Regeln für Mischungen und bekannte Grundlagen. (IX. vgl. vorst. Ref.) Übersicht über den Einfluß der Menge u. Eigg. der Zuschlagstoffe (Korngrößenverteilung) auf den fertigen Beton



u. seine Festigkeit. (Concrete, Cement Mill Edit. 41. Nr. 2. 9—11. Februar 1933.) ELSNER v. GRONOW.

**Hamilton M. Wright**, *Gegen Seewasser widerstandsfähiger Beton*. Schutz des Betons gegen aggressive Wasser durch Tränkung mit bituminösen Stoffen im Autoklaven unter Druck bei ca. 100°. (Sci. American 148. 18—19. Jan. 1933.) E. v. GRON.

**Otto Friz**, *Die Systematik der Kalke*. (Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr.-Ing. Luftschtitz.) Begriffsbest. der Handelsbezeichnungen „Brantkalk“, „Hydrat“, „Sackkalk“, „Graukalk“, „Dolomitkalk“, „Muschelkalk“ im Anschluß an die Arbeit von LUFTSCHITZ (C. 1932. II. 3941). Die Brenntemp. für die hydraul. Kalke muß nicht mit dem Rohgehalt an Ton ansteigen. (Tonind.-Ztg. 57. 76—78. 23/1. 1933.) ELSNER v. GRONOW.

**K. Smoleński und H. Iwanik**, *Geschwindigkeit des Kalkbrennens*. Es wurde die Geschwindigkeit der Calcinerung von reinem Marmor u. von 15 CaCO<sub>3</sub>-Sorten verschiedener physikal. Struktur u. scheinbarer D. (2,70—1,70) untersucht, unter Anwendung von dem Kalkofen angepaßten Bedingungen, bei Temp. von 800—1100°. Allgemeine Folgerung: Oberhalb 800—900° stellt die Geschwindigkeit der Calcinerung vor allem die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung dar. Die Ofenleistung, ausgedrückt in kg von in 24 Stdn. ausgebranntem CaCO<sub>3</sub> pro cbm Ofenkapazität, läßt sich durch die Formel  $S \text{ gew.} = \Phi \cdot K / \beta \cdot b \cdot m$  ausdrücken ( $K$  = Geschwindigkeitskoeff.,  $m$  = % CaCO<sub>3</sub> im Kalkstein,  $b$  = Größe der Kalksteinstücke). Die Koeffizienten  $K$  u. damit die Ofenleistung sind größer für kompaktes CaCO<sub>3</sub> mit höherer scheinbarer D., als für leichte u. poröse Kalksteine. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 145—59.) SCHÖNFELD.

**Geoffrey Grime und George E. Bessey**, *Das Bindematerial bei Sand-Kalksteinziegeln*. Eine optische und röntgenographische Untersuchung. Es wurde ein hydratisiertes Ca-Silicat in amorphem oder kolloidalem Zustand festgestellt, welches durch atmosphär. CO<sub>2</sub> teilweise oder ganz in CaCO<sub>3</sub> u. hydratisiertes SiO<sub>2</sub>-Gel umgewandelt werden kann. Opt. u. röntgenopt. wurde kein kristallisiertes Silicat bemerkt. An handelsüblichen Ziegeln wurde als kristalliner Bestandteil auch nur CaCO<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> gefunden. (Trans. ceram. Soc. 32. 14—21. Jan. 1933.) SCHUSTERIUS.

—, *Über die Untersuchung des Emails für die Praxis*. Vf. gibt Tabellen der Faktoren für die einzelnen Komponenten des Emails zur Berechnung folgender physikal. Eigg.: D., Zug- u. Druckfestigkeit, Elastizität, Ritzhärte, spezif. Wärme, Wärmeleitfähigkeit, Ausdehnungskoeff., therm. Widerstandskoeff., Schmelzbarkeit. Weiterhin wird die experimentelle Best. der D. u. des Ausdehnungskoeff. mit dem Dilatometer von CHEVENARD besprochen. (Glashütte 62. 564—68. 663—65. 15/8. 1932.) RÖ.

**F. H. Zschacke**, *Über einige physikalische und chemische Methoden zur Prüfung des Glases in Betriebslaboratorien*. (Vgl. C. 1932. II. 3766.) Besprechung der Prüfmethoden für Sicherheitsglas auf seine mechan. u. chem. Widerstandsfähigkeit. Diskussion der Verf. zur Best. der Warmfestigkeit von Glasplatten u. -hohlkörpern. Beschreibung der qualitativen u. quantitativen Unters.-Methoden zur Feststellung der chem. Resistenz von Gläsern, speziell Ampullen- u. Gerätegläsern, gegen W. (Glashütte 62. 865—69. 899—901. 63. 9—10. 27—28. 43—44. 80—81. 1933.) RÖLL.

**A. C. Davis**, *Prüfung der Druck- und Bruchfestigkeit von Portlandzement*. Beschreibung von Normenprüfungen der Druck- u. Bruchfestigkeit von Beton u. der dabei benutzten Apparaturen. (Cement, Cement Manuf. 6. 57—72. Februar 1933.) ELSNER v. GRONOW.

**J. Singleton-Green**, *Über die Prüfung der Druckfestigkeit von Betonproben*. I. Vorschriften zur Erzielung übereinstimmender, exakter Festigkeitsangaben. Tabellierung der Eigenschaftswerte, die man billigerweise von einem Beton erwarten darf. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor 91. 75—77. 19/1. 1933.) ELSNER v. GRONOW.

**J. Singleton-Green**, *Über die Prüfung der Druckfestigkeit von Betonproben*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung der Vorr. an den Prüfkörpern zur Beseitigung der Einflüsse auf die Festigkeitszahlen, die aus der unregelmäßigen Beschaffenheit der Oberflächen der Proben herrühren. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor 91. 101 bis 103. 26/1. 1933.) ELSNER v. GRONOW.

**P. N. Grigorjeff und S. E. Chaikina**, *Bestimmung von Zuschlägen neben Portlandzementen*. Angabe eines Gesamtverf. zur analyt. Best. von Sand, Traß, Diatomit, Si-Stoff in portlandzementhaltigen Gemischen. SiO<sub>2</sub>, das sich durch die HCl-Behandlung aus dem Zement ausgeschieden hat, wird in 1/10-n. NaOH gelöst. — Ergebnisse



von Analysen mit 10, 20 u. 30% Zuschlagstoffen. — Best. der Zuschläge im Zement durch Berechnung auf Grund des analyt. ermittelten CaO-Geh. 65% CaO im reinen Zement werden dabei zugrunde gelegt. — Angabe zweier Schnellbest. des CaO. (Tonind.-Ztg. 57. 38. 62. 19/1. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

**Felix Singer**, Berlin, *Regelung der Entglasung von Schmelzen*, Gläsern, Schlacken usw. mit Ausnahme von in dünnen Schichten auf keram. oder anderen Massen aufgetragenen Krystallglasuren durch Zusatz von Krystallisatoren, dad. gek., daß dem Reaktionsgemisch wenigstens 2 Mineralisatoren zugesetzt werden, die verschiedenen Gruppen des period. Systems angehören. — Bei Verwendung von mehr als 2 Mineralisatoren gehören zweckmäßig mehrere derselben Gruppe des period. Systems an. (D. R. P. 570 148 Kl. 80b vom 18/10. 1929, ausg. 11/2. 1933.) KÜHLING.

**Jenaer Glaswerk Schott & Gen.**, Deutschland, *Herstellung von optischem Glas*, das 0,5–20% Titanoxyd enthält, daneben höchstens 55% SiO<sub>2</sub> u. höchstens 25% einer Säure eines zweiwertigen Metalles. Dazu sind mehrere Beispiele angegeben. (F. P. 740 399 vom 22/7. 1932, ausg. 24/1. 1933. D. Prior. 29/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Peter Schlumbohm**, Deutschland, *Herstellung von Spiegelglas* für Toilettespiegel, die bei künstlichem Licht das Bild in der Beleuchtung wie bei Tageslicht erscheinen lassen. Dem Glas werden geringe Mengen CuO u. CoO zugesetzt. In dem Beispiel wird für ein Spiegelglas von 3 mm Dicke folgende Zus. angegeben: 74% SiO<sub>2</sub>, 11% CaO, 4% K<sub>2</sub>O, 11% Na<sub>2</sub>O u. 0,025% CuO u. 0,025% CoO. (F. P. 737 240 vom 17/5. 1932, ausg. 8/12. 1932. D. Prior. 25/1. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Vereinigte Silberhammerwerke Hetzel & Co.**, Nürnberg, *Verfahren zum Vergolden von Glas durch Auftragen und Einbrennen einer Goldlösung auf der Rückseite des Glases* dad. gek., daß man für den Auftrag ein in äth. Ölen lösl. Goldresinat mit einem Goldgeh. von nicht unter 3% u. nicht über 30% u. als Glas ein schwer schmelzbares Glas mit etwa 74,6% SiO<sub>2</sub>, 8,8% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,7% Alkali, 4,6% zweiwertigen Oxyden verwendet. Das Verf. wird z. B. so ausgeführt, daß man ein schwer schmelzbares Glas, das sich aus 74,61% Kieselsäure, 0,27% Arsensäure, 4,44% Tonerde, 0,23% Eisenoxyd, 3,70% Baryt, 0,68% Kalk, 0,23% Magnesia, 0,89% Kali, 6,21% Natron u. 8,85% Borsäure zusammensetzt, auf der Rückseite mit einem in äth. Ölen lösl., etwa 20%ig. Goldresinat in einer oder mehreren Auftragsschichten durch Bestreichen, Aufstäuben, Bespritzen oder sonstige versucht u. dann auf 300–500° erhitzt. Der eingebrannte Goldauftrag kann durch Abdecken mit Lack geschützt werden. (D. R. P. 570 565 Kl. 32b vom 30/8. 1929, ausg. 17/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Ture Robert Haglund**, Schweden, *Hitzebeständige Gegenstände*. Stoffgemische, welche als Hauptbestandteile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. MgO, neben SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> u. CaO enthalten, werden geschmolzen, gegossen u. so langsam abgekühlt oder wieder erhitzt, daß sie wenigstens 5 Stdn. lang einer Temp. von 1000–1500° ausgesetzt sind, wobei die M. spannungsfrei erstarrt u. kristallin. Beschaffenheit annimmt. Die Mengenverhältnisse sind so zu wählen, daß die Erzeugnisse wenigstens 50% an kristallisiertem Magnesiaspinell u. wenigstens 8% leichter als Spinell schm. Silicate, Titanate u./oder Aluminate enthalten. Der Geh. der letzteren an MgO u. CaO soll weniger als 10% oder mehr als 45% betragen. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann zu weniger als 10% durch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vertreten werden. (F. P. 740 668 vom 2/8. 1932, ausg. 30/1. 1933. D. Prior. 22/8. 1931.) KÜHLING.

**Ernst Sommer**, Bochum, und **Max Steinheisser**, Mailand, *Herstellung von Kanalsteinen* durch Verbinden einer äußeren Hülle aus Lehm mit einer inneren Schicht aus hochfeuerfesten Massen, dad. gek., daß die Kanalöffnungen der brennreif getrockneten Lehmsteine mit Verschlussschellen geschlossen u. die hochfeuerfesten Massen in wss. Aufschlammung in die Kanäle eingegossen werden, worauf nach einiger Zeit der nicht von den Lehmwänden adsorbierte Teil der Aufschlammung abgegossen wird u. die Steine gebrannt werden. — Vor dem Brennen werden die Kanalwände zweckmäßig noch mit feuerfester M. überpinselt. (D. R. P. 569 682 Kl. 80b vom 8/5. 1930, ausg. 6/2. 1933.) KÜHLING.

**Theodor Landauer**, Mannheim, *Bauplatten*. „Mattress“- Fasern werden auf Holzrahmen mit Drahtgewebe befestigt u. mit Mörtel bedeckt oder, besser, mit anderen faserigen Füllstoffen u. Wasserglaslg. gemischt u. unter mäßigem Druck geformt. „Mattress“- Fasern sind die nach Absonderung der harten Fasern verbleibenden weichen u. losen faserigen Bestandteile der Cocosnüsse. Sie sind wasserabweisend, faulen sehr wenig u. sind gute Wärmeschutzmittel. (E. P. 386 122 vom 18/1. 1932, ausg. 2/2. 1933.) KÜHLING.



**Luigi Lombardi**, Italien, *Kunstmarmor*. Aus tier., pflanzlichen oder animal. Fasern u. Zementbrei, welcher mit einem Farbstoff von der Farbe der Adern des nachzunehmenden Marmors vermischt ist, wird ein unregelmäßiges Maschenwerk hergestellt u. mit einer fl. Menge desselben farbigen Zementbreis getränkt. Dieses Maschenwerk wird in eine gegebenenfalls gefärbte, abbindungsfähige Grundmasse getaucht u. nach kurzer Zeit wieder herausgezogen. Die auf diese Art erzeugten Aderungen dringen im Gegensatz zu den Adern der bekannten Kunstmarmore bis zu beliebiger Tiefe in die Grundmasse ein. (F. P. 739 858 vom 9/7. 1932, ausg. 18/1. 1933.) KÜHLING.

**Igino Frazy**, Frankreich, *Mosaikartige Boden- oder Wandbeläge*. In gegebenenfalls farbige Sorelzementgemische werden Stücke geeigneter Größe von Marmor, gefärbten oder ungefärbten Mineralien, abgebundenen Sorelzementen o. dgl. verteilt, die M. auf den zu belegenden Böden oder Wänden aufgetragen u. nach dem Erhitzen abgeschliffen u. geglättet. (F. P. 740 361 vom 22/7. 1932, ausg. 25/1. 1933.) KÜHLING.

**Aerocrete Corp. of Canada Ltd.**, Montreal, Kanada, übert. von: **Karl P. Billner**, New York, *Porige Baustoffe*. Mischungen von Zement, gepulvertem Zn oder Al u. gegebenenfalls Steinklein werden mit Kalkwasser angeteigt, geformt u. abbinden gelassen. (Can. P. 276 066 vom 12/11. 1926, ausg. 6/12. 1927.) KÜHLING.

**Richard Handl und Jacobus Johannes Meuzelaar**, Holland, *Leichte Baustoffe*. Zellstoff enthaltende Körper, wie Holzmehl, Stroh, Torf usw., werden nacheinander mit einer Lsg. von FeSO<sub>4</sub> u. Kalkmilch getränkt, es werden die Erzeugnisse mit Zement, der erforderlichen Menge W. u. gegebenenfalls einem Siliciumfluorid (Fluat) gemischt u. die Mischungen geformt. Die erhaltenen Baukörper besitzen hohe Isolierfähigkeit gegen Schall u. Temperaturschwankungen. (F. P. 739 965 vom 13/7. 1932, ausg. 19/1. 1933.) KÜHLING.

**Gabriel Jean Baptiste Sentuc**, Frankreich, *Isolierende Baustoffe*. Korkplatten werden einseitig oder beiderseitig mit Gips-, Zement- oder Faserzementbrei belegt, oder es wird ein solcher Brei zwischen 2 Korkplatten angeordnet u. die feste Verb. zwischen Kork- u. Gips- bzw. Zementplatten durch Druck bewirkt. Die Erzeugnisse dienen zur Herst. von Isolierwänden, -böden usw. (F. P. 739 775 vom 8/7. 1932, ausg. 17/1. 1933.) KÜHLING.

**Polski Przemysł Korkowy Sp. Akc.**, Warschau, *Isolierkörper aus Kork ohne Bindemittel*. Der gemahlene Kork wird nach Trocknen in Formen unter 4 at gepreßt, hierauf werden die Formen durch den Ofen erst bei zu-, dann abnehmender Temp. hindurchgeschoben. Die Isoliermasse hat eine D. bis 100 kg/cbm. (Poln. P. 15 550 vom 27/8. 1931, ausg. 30/3. 1932.) SCHÖNFELD.

**Norman Wilson Smith und Gladys Wade**, Liverpool, *Behandlung von frisch geputzten Wänden*. Um die zum Aufbringen von Farbe, Tapeten etc. schädlichen alkal. Bestandteile zu beseitigen, werden die Wände mit einer Lsg. eines Erdalkali-metallbicarbonats bestrichen. Genannt ist z. B. CaHCO<sub>3</sub> oder MgHCO<sub>3</sub>. (E. P. 385 127 vom 27/1. 1932, ausg. 12/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Ernström & Co.**, Aktiebolag, Göteborg (Erfinder: **C. I. Ernström und A. G. W. Hobohm**), *Masse zum Bekleiden von Mauerflächen*. Die insbesondere als Fassadenputz verwendbare M. besteht aus einer Mischung von Zement u. gepulvertem Talk mit einem Zusatz eines körnigen, zur Amphibolgruppe gehörenden Mineralen, z. B. Amphibolit. Der Talk kann durch andere Mg-Silicate ersetzt werden, z. B. durch Topfstein, Serpentin o. dgl. Das Verhältnis zwischen Zement u. Mg-Silicat liegt zwischen den Grenzen 7:3 u. 3:7. Besonders geeignet ist ein Gemisch, bei dem die beiden genannten Bestandteile in gleicher Menge vorhanden sind. Die zugesetzte Menge des körnigen Minerals kann 30—70% der Zement-Mg-Silicatmischung betragen. (Schwed. P. 71 185 vom 19/10. 1928, ausg. 17/2. 1931.) DREWS.

**Fritz Scheuble**, Durlach i. B., *Verfahren zur Herstellung einer heißflüssig aufzutragenden Isoliermasse für feuchte oder salpeterhaltige Wände*, dad. gek., daß 37,5 kg Farbreste, z. B. Farbhäute, 7,5 kg rohes Leinöl (Teil 1), etwa 6 kg Leinölfirnis, 5 kg Bleiglätte (Teil 2), 2,5 kg trockner Weißkalk (Teil 3), 18 kg Kolophonium, 3,5 kg Fichtenharz, 2 kg Asphalt (Teil 4) während etwa 6 Stdn. verkocht, alsdann mit 18 kg Terpentinöl u. etwa 30 kg Terpentinersatz verdünnt werden. (D. R. P. 568 569 Kl. 22g vom 15/6. 1930, ausg. 20/1. 1933.) M. F. MÜLLER.

**R. J. Schaffer**, The weathering of natural building stones. London: H. M. S. O. 1932. (X, 149 S.) 8°.



## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

**Hans Liesegang**, *Untersuchungen über Aufnahmevermögen und Bedarf an Kali bei Buchweizen, Gerste, Hafer und gelber Lupine.* (Wirkung des Phonolith- und Düngesalzkalis.) Buchweizen, Gerste, Hafer u. Lupine wurde in Gefäßverss. Kali als Bodenkali, als Gemisch von Kaliumchlorid u. -sulfat u. als Phonolith zur Verfügung gestellt. Die Reihenfolge der Kaliumaufnahme war: Gerste, Buchweizen, Lupine, Hafer, die der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme: Gerste, Hafer, Buchweizen, Lupine. Gerste erwies sich also am anspruchsvollsten. Aus den Kalisalzen nahmen die Pflanzen 2- bzw. 6-mal soviel Kali auf wie aus dem Phonolith; ebenso war die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme bei Kalisalzdüngung erheblich größer als bei Phonolithdüngung, da die in ersteren enthaltenen Säurereste die schwerl. Bodenphosphate stärker aufschlossen als die aus dem Phonolith zurückbleibende Kieselsäure. Phonolith ist also gegenüber den Kalisalzen nur als ein unwirtschaftlicher Ersatz anzusehen. (Landwirtsch. Versuchsstat. 114. 303—20. 1933. Bonn-Poppelsdorf.) LUTH.

**G. Gassner und G. Goeze**, *Über die Wirkung einiger Pflanzenschutzmittel auf das Assimilationsverhalten von Blättern.* Bei den Verss. ergaben Kalkstickstoff, Nospasit, Kupferkalkbrühe (bei verletzten Blättern), CuCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> eine mehr oder minder große Depression der Assimilationsgröße, während Schwefel, Kupferkalkbrühe (bei intakten Blättern) u. CuSO<sub>4</sub> ohne Einw. waren. (Ber. dtsch. bot. Ges. 50. 517—28. 26/1. 1933. Braunschweig.) GRIMME.

**Geo. L. Godel**, *Betrachtungen über Versuche mit chemischen Unkrautvertilgungsmitteln.* Für die Verhältnisse in Saskatchewan ergab sich, daß zur Unkrautvertilgung in Weizen sich am besten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewährt hat. Auch Hafer verträgt diese Behandlung gut, Gerste u. Roggen sind etwas anfällig, während Mais sehr geschädigt wird. (Canad. J. Res. 7. 499—519. 1932.) GRIMME.

**A. G. Strickland**, *Spritzmittelrückstände auf Früchten. Methoden zu ihrer Entfernung.* (J. Dep. Agric. South Australia 31. 18—21. Jani. 1933. — C. 1932. I. 2908.) GRIMME.

**O. Bottini**, *Über einige Zusammenhänge zwischen der chemischen Bodenzusammensetzung und der chemischen Zusammensetzung seiner Kolloidalbestandteile.* Auf Grund des einschlägigen Schrifttums führt Vf. den Nachweis, daß das Verhältnis der chem. Zus. des Bodens zu dem seiner kolloidalen Bestandteile wichtige Anhaltspunkte zur Feststellung seines Abbaus gibt u. empfiehlt deshalb unbedingt die Einschaltung einer mechan. Bodenanalyse. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 16. 584—592. 1932. Portici.) GRIMME.

**F. Zunker**, *Über die Capillarität des Bodens.* (Vgl. C. 1932. II. 2099.) Vergleichende Capillaritätsbest. mit einem Capillarimeter aus Glas u. einem metallenen Druckluftfilterapp. (Ernährg. d. Pflanze 28. 437—39. 15/12. 1932. Kulturtechn. Inst. d. Univ. Breslau.) W. SCHULTZE.

**Henri Philipon**, Frankreich, *Düngemittel.* Rohphosphat wird mit einer Menge Brennstoff gemischt, daß je kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4—5 kg C vorhanden sind. Die Mengenverhältnisse sind ferner so zu wählen, daß beim Verblasen der zu Brikketten geformten u. verkohlten Gemische eine fl. Schlacke entsteht, welche etwa 35 Teile SiO<sub>2</sub>, 45 Teile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 46 Teile CaO enthält. Gegebenenfalls sind fehlende Anteile an diesen Stoffen zuzuschlagen. Die Brikkette werden im Schachtofen mit hoch erhitzter Druckluft, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas CO<sub>2</sub> oder Dampf, verblasen. Es entweicht ein brennbares Gas u. ein staubförmiges festes Erzeugnis, welche mechan. getrennt werden. Enthält das Gas freien P, so wird dieser mittels Luft oxydiert u. an NH<sub>3</sub> gebunden. Der Staub enthält fast die Gesamtmenge der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an CaO als wasser- bzw. citratlösliches Phosphat gebunden. Soll er zugleich K enthalten, so wird den Brikketten eine Verb. des K zugeschlagen. Im Staub enthaltene freie P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird mittels NH<sub>3</sub> neutralisiert. (F. P. 740 230 vom 20/10. 1931, ausg. 23/1. 1933.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Ammoniumphosphate.* Wss. Lsgg., welche neben H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> oder Nitrate enthalten, z. B. Lsgg., welche durch Aufschluß von Rohphosphat mit HNO<sub>3</sub>, Ausfällen des Ca mittels l. Sulfate u. Filtern gewonnen sind, werden bis zur Sättigung mit gasförmigem NH<sub>3</sub> behandelt u. gegebenenfalls abgekühlt. Annähernd die Gesamtmenge der vorhandenen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> scheidet sich als (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aus, welches abgeschieden, gegebenenfalls in andere Ammoniumphosphate verwandelt u. mit anderen Düngemitteln vermischt wird. (F. P. 740 614 vom 30/7. 1932, ausg. 30/1. 1933. D. Prior. 18/8. 1931.) KÜHLING.



**Soc. d'Etudes Scientifiques & d'Entreprises Industrielles**, Paris, *Gleichzeitige Herstellung von Natriumnitrat und Mischdüngern* durch Auflösen von Phosphorsalz in einer Menge  $\text{HNO}_3$ , die der in dem Phosphorsalz enthaltenen Menge Na äquivalent ist, nötigenfalls unter Erhitzung, dad. gek., daß man die Lsg. von Phosphorsalz in  $\text{HNO}_3$  zur Trockne bringt u. die erhaltene feste Salzmasse in der Kälte mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, wodurch man festes  $\text{NaNO}_3$  u. eine Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  in  $\text{HNO}_3$  erhält, aus der man durch Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  u. Krystallisation gegebenenfalls ein Gemisch von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. Ammoniumphosphat herstellt. — Die vom  $\text{NaNO}_3$  getrennte Lsg. von  $(\text{NH}_4)\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$  in  $\text{HNO}_3$  kann auch mit einer Lsg. von  $\text{NaCl}$  vermischt u. mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert werden, wobei Phosphorsalz auskrystallisiert u. nach Anspruch 1 weiter verarbeitet wird. Aus der Mutterlauge wird durch weiteren Zusatz von  $\text{NaCl}$  ein Gemisch von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gewonnen. (D. R. P. 567 929 Kl. 16 vom 18/2. 1930, ausg. 7/2. 1933.)

KÜHLING.

**Pierre Julien Derome**, Frankreich, *Düngemittel*. In konz. Zuckerschlempen werden die vorhandenen Salze des K mittels  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{KNO}_3$  verwandelt, z. B. in der Art, daß die berechnete Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, die flüchtigen Säuren ausgetrieben u.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zugefügt wird. Die Erzeugnisse werden weiterhin mit Torf, Superphosphat u. gegebenenfalls der zur Neutralisation erforderlichen Menge  $\text{CaCO}_3$ , Rohphosphat o. dgl. vermischt. (F. P. 739 629 vom 13/10. 1931, ausg. 14/1. 1933.)

KÜHLING.

**Raoul Alfred Edmond Petit**, Frankreich, *Düngemittel*.  $\text{CaO}$  wird mit feuchten oder hygroskop., zweckmäßig düngend wirkenden Stoffen vermischt, z. B. mit 1—25% Sylvinit vermahlen. Die Erzeugnisse stauben nicht beim Ausstreuen. (F. P. 737 557 vom 16/9. 1931, ausg. 13/12. 1932.)

KÜHLING.

**Pierre Julien Derome**, Frankreich, *Düngemittel*. Beim Aufschluß tier. oder pflanzlicher Abfallstoffe, wie Leder, Wolle, Melasse, Schlempe o. dgl., mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder ähnlichen Säuren wird den Aufschlußsäuren  $\text{KCl}$  zugesetzt u. die entweichende  $\text{HCl}$  in W. aufgefangen, in welchem Rohphosphat oder ein ähnlicher, durch  $\text{HCl}$  aufschließbarer Stoff suspendiert ist. (F. P. 740 239 vom 20/10. 1931, ausg. 23/1. 1933.)

KÜHL.

**Valerius Kobelt**, München, *Bodenverbesserungsmittel*, gewonnen aus Mineralien, wie Traß, Trachyt, Tuff o. dgl., dad. gek., daß es aus Gesteinsgläsern besteht, welche nach Körnung bis 1—1½ mm von staubfeinen bzw. fremden Bestandteilen befreit worden sind. Zwecks besserer Aufbereitung können die Gesteinsgläser enthaltenen Mineralien mit Säure behandelt werden. Selbstverständlich ist der Zusatz von Nährsalzen zu den aufbereiteten Gesteinsgläsern. (D. R. P. 568 773 Kl. 451 vom 4/4. 1930, ausg. 25/1. 1933.)

GRÄGER.

**Chemische Fabrik Ludwig Meyer**, Mainz, *Saatgut-trockenbeizmittel*, dad. gek., daß es neben Calciumarsenit andere Fungicide als calciniertes  $\text{CuSO}_4$  enthält, z. B. Kupferacetat, Kupferchlorid, salicylsaures Cu, calcinierte Soda oder Allyljodid. Besondere Wirksamkeit gegen Streifenkrankheit der Gerste. (D. R. P. 568 647 Kl. 451 vom 27/6. 1930, ausg. 28/1. 1933.)

GRÄGER.

**Vittorio Casaburi**, Neapel, Italien, *Keimreizungsmittel*, gek. durch den Geh. an synthet. Gerbstoffen, welche durch Sulfonierung arom., cycl. KW-stoffe u. Kondensation der so entstandenen Sulfosäuren mit Aldehyden u. Aldehydbildnern erhalten werden. In gleicher Weise sind die Metallsalze dieser Gerbstoffe verwendbar. Die Kondensation kann in Ggw. von Celluloseabfallauren durchgeführt werden, um die Benetzungsfähigkeit zu erhöhen. Der Zusatz an sich bekannter fungicider Beizmittel ist selbstverständlich. (D. R. P. 568 917 Kl. 451 vom 25/7. 1931, ausg. 26/1. 1933.)

GRÄGER.

**John William James Stroud**, London, *Desinfektions- und Schädlingsvertilgungsmittel*, bestehend aus Gemischen von verflüssigtem Phenol,  $\text{CCl}_4$ , Eukalyptusöl, fl. (wss. ? D. Ref.)  $\text{NH}_3$ , Terpentinöl u. Leuchtpetroleum, z. B. je 5 Teilen Phenol,  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{NH}_3$ , 10 Teilen Eukalyptusöl, 25 Teilen Terpentinöl u. 50 Teilen Leuchtpetroleum. Seiner fl. Beschaffenheit wegen kann das Mittel verspritzt werden. (E. P. 385 709 vom 11/11. 1931, ausg. 26/1. 1933.)

KÜHLING.

**Th. Goldschmidt Akt.-Ges.**, Essen, Ruhr, *Verfahren zur gefahrlosen Abtötung von Schädlingsen und Keimen aller Art* mittels Gemischen aus Alkylenoxyden u.  $\text{CO}_2$  gemäß Patent 514 775, dad. gek., daß man das aus dem Aufbewahrungsbehälter ausströmende Gemisch durch Ventilatoren, Spritzpistolen, Treibmittel o. dgl. mit so viel Luft vermischt, daß die Konz. des Gemisches an brennbaren Stoffen unter die Brennbarkeits- bzw. Explosionsgrenze gedrückt wird. Man kann auch ein Gemisch mit so viel  $\text{CO}_2$  verwenden, daß die Treibkraft der  $\text{CO}_2$  für die schnelle Vermischung mit Luft aus-



reicht. (D. R. P. 569 465 Kl. 45 I vom 6/4. 1930, ausg. 3/2. 1933. Zus. zu D. R. P. 514 775; C. 1931. II. 1478.) GRÄGER.

**Th. Goldschmidt Akt.-Ges.**, Essen, Ruhr, *Schädlingsbekämpfungsmittel* nach Patent 543 307, bestehend aus einem vorzugsweise fl. Gemisch von Alkylenoxyden, insbesondere Äthylenoxyd u. CO<sub>2</sub>, mit, bezogen auf den Alkylenoxydgeh., gleichen oder geringeren, vorzugsweise 50—100% oder weniger betragenden Mengen an CO<sub>2</sub>, dad. gek., daß der Geh. an CO<sub>2</sub> ganz oder zum Teil durch N ersetzt ist. (D. R. P. 568 591 Kl. 45 I vom 14/12. 1930, ausg. 21/1. 1933. Zus. zu D. R. P. 543 307; C. 1932. II. 426.) GRÄGER.

**Frederick Anson Frazier**, Berkeley, Kalifornien, *Schädlings- und keimtötendes Mittel*, bestehend aus einer alkalipolysulfidhaltigen, fl. Seife. Z. B. besteht ein wirksames Gemisch aus wenigstens 60% Alkalipolysulfid, nicht mehr als 10% Alkalithiosulfat, freiem S u. einem Alkalisulfat in fl. Seife. Die Seife kann auch das Rk.-Prod. aus Alkalisulfid, Alkalicarbonat u. S enthalten. (Can. P. 296 292 vom 5/6. 1928, ausg. 7/1. 1930.) GRÄGER.

**Roberto Fulloni**, Rom, *Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*, besonders der Kryptogamen, bestehend aus durch Umsetzung von AlCl<sub>3</sub> u. Kalk erhaltenem Al(OH)<sub>3</sub>, welches in wss. Aufschlammung unter Zusatz von geringen Mengen Kalk u. gegebenenfalls von Netz- u. Haftmitteln angewendet wird. Die Al(OH)<sub>3</sub> enthaltenden Mittel sollen ausgezeichnete Haftfähigkeit besitzen (vgl. auch C. 1928. I. 840 [F. P. 620 941]). (D. R. P. 568 916 Kl. 45 I vom 1/12. 1923, ausg. 26/1. 1933. It. Prior. 16/4. 1926.) GRÄGER.

**Louis Weigand**, Bad Soden, *Mittel zur Bekämpfung der roten Spinne* (Spinnmilbe), bestehend aus Nicotin bzw. seinen Salzen u. Zucker in wss. Lsg., gegebenenfalls mit Zusatz von anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln. Mischungsbeispiel: 0,5% Nicotin bzw. Nicotinsulfat u. 5% Rohr-, Rüben- oder Kandiszucker. Verss. ergaben weit bessere Ergebnisse als die mit einer Nicotin-Seifenmischung angestellten. (D. R. P. 567 792 Kl. 45 I vom 14/5. 1931, ausg. 10/1. 1933.) GRÄGER.

**Jan Borecki**, Polen, *Wanzenvertilgungsmittel*, bestehend aus einer Abkochung von Capsicum annum (türk. Pfeffer) u. NaOH. (Poln. P. 15 624 vom 18/9. 1931, ausg. 15/4. 1932.) SCHÖNFELD.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**A. Cissarz und H. Moritz**, *Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochemische Bedeutung*. Mansfelder Hochofenprodd. wurden hinsichtlich ihres Metallgeh. u. der Metallverteilung spektralanalyt. untersucht. Die Unters. erstreckte sich auf 35 Elemente. In Diagrammen wird das Zu- u. Abnahmeverhältnis der Elemente in Eisensau, Rohstein, Rohschlacke u. Ofenbruch gegenüber der Durchschnittszus. der Erze dargestellt. Die Ergebnisse werden mit den Unters. von V. M. GOLDSCHMIDT verglichen. Es zeigt sich, daß die Verteilung der Elemente im Hochofen der Verteilung der Elemente bei der Sonderung auf der Erde parallel geht. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 131—36. 10/3. 1933. Freiburg i. Br., Mineralog. Inst., Univ.) WENTRUP.

**A. Possenti**, *Die Entschwefelung von Eisen und Stahl durch saure und basische Schlacken*. Die Schwierigkeiten der Entschwefelung von Stahlbädern mit Hilfe von Kalkschlacken, insbesondere die hierbei störend wirkenden Rkk., werden besprochen. Demgegenüber weist die Entschwefelung mit K<sub>2</sub>O bessere Resultate auf. Es werden Verss. beschrieben, bei denen K<sub>2</sub>O-haltige Leucitschlacken verwendet wurden. Die Leucitschlacken könnten auch im sauren Martinofen, im Hochofen u. im Kuppelofen mit Erfolg benutzt werden. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 815—18. 1930. Pesaro.) WENTRUP.

**Th. Geilenkirchen**, *Das Schmelzofenproblem in der Eisengießerei*. Nach einleitenden Betrachtungen über die für Eisenguß erforderlichen Gießtemp. u. die Möglichkeiten, diese Temp. in den Öfen der Eisengießereien zu erreichen, werden Verbesserungen des Kuppelofens, die neueren Formen der Flammöfen, Martinöfen, der Wüstöfen u. der Brackelsbergöfen besprochen. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 791—800. 1930.) WENTRUP.

**José Canameras y Gonzalo**, *Studium des Luftdrucks und -volumens bei Kuppelöfen*. Eine Vorr. zur Messung des dem Kuppelofen zugeführten Windvolumens wird beschrieben. Die unterschiedlichen Verhältnisse für die Luftregelung bei Verwendung



verschiedenen Koksens werden durch zwei Verss. festgestellt. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 783—84. 1930. Barcelona.) WENTRUP.

**Marcel Lacroix**, *Bemerkungen über den Gebrauch des Hochfrequenzinduktionsofens für die Edeltahlerzeugung*. Die Anlage eines 150-KVA-Hochfrequenzofens System Ajax-Northrup, der mit 2250-periodigem Wechselstrom von 1200 V arbeitet, wird beschrieben. Das Fassungsvermögen beträgt 250 kg. In dem Ofen werden Schnelldreh-, Werkzeug- u. nichtrostende Stähle hergestellt. Wärmeverbrauch u. Wirkungsgrad, sowie Besonderheiten der Chargenführung, z. B. Regelung des C-Geh., Schlackenführung, werden angegeben. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 217—25. 1930. Saint Etienne.) WENTRUP.

**Jean Germeau**, *Beitrag zum Studium der physikalisch-chemischen Reaktionen im basischen Martinofen während der Schmelzperiode*. Die Oxydationsrkk. zwischen den Ofengasen u. den Bestandteilen des Einsatzes werden im Zusammenhang mit den Wärmetönungen dieser Umsetzungen besprochen. Daraus ergibt sich die Reihenfolge u. Geschwindigkeit, mit der die Eisenbegleiter verbrennen. Aus den Feststellungen werden Folgerungen für die zweckmäßige Führung der Schmelzperiode gezogen. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 151—56. 1930. Terni.) WENTRUP.

**Stanislas Surzycki**, *Martinverfahren mit flüssigem Einsatz ohne Schrottzusatz*. Vf. schlägt ein Verf. vor, bei welchem in zwei Öfen wechselweise fl. Roheisen zusammen mit Erz so eingesetzt werden soll, daß die Kapazität eines Ofens jeweils nur zu  $\frac{2}{3}$  ausgenutzt ist. Hierzu wird  $\frac{1}{3}$  der fertigen Charge des anderen Ofens zugegeben, während nur der Rest dieser Charge vergossen wird. Das Verf. ist auf einem poln. Stahlwerk ausprobiert worden. (Congr. int. Mines, Métallurgie, Géol. appl. Sect. Métallurgie VI. S.-Ber. 149—50. 1930.) WENTRUP.

**Georg Zotos**, Berlin, *Verfahren zur Durchführung metallurgischer Prozesse*. Die Anwendung des Verf. u. der Einrichtung zum Erschmelzen von Glas, Silicaten u. anderen in der Hitze plast. bzw. schmelzbaren Stoffen oder Gemischen nach D. R. P. 518 682 bei der Durchführung metallurg. Prozesse, z. B. beim Schmelzen von Eisen u. Stahl. — Bei dem Verf. wird durch die Anwendung der zentrifugalen Kraft die Zerstörung der durch die Flamme beanspruchten Teile des Ofens verhindert. Der Einsatz kann fest oder fl. sein. In der beschriebenen Art können alle metallurg. Verf. durchgeführt werden, die jetzt z. B. in Siemensöfen durchgeführt werden u. bei denen eine Wechselwrkg. zwischen den Bestandteilen der Heizflamme u. den Einsatzstoffen stattfindet. (D. R. P. 564 793 Kl. 18 b vom 30/9. 1928, ausg. 19/12. 1932. Zus. zu D. R. P. 518 682; G. 1931. I. 2380.) HABEL.

**Karl Schmidt G. m. b. H.**, Neckarsulm, Württemberg (Erfinder: **Herbert Pontzen**, Heilbronn a. N.), *Verfahren zur Ausführung von metallurgischen Schmelzprozessen*, bei denen unter Vermeidung einer Salzdecke eine Einw. der Feuergase auf das Schmelzgut verhütet werden soll, dad. gek., daß der Ofenatmosphäre Dämpfe von bei erhöhter Temp. verdampfenden anorgan. Salzen beigemischt sind. — Die anorgan. Salze, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  oder  $\text{CaF}_2$  werden der Beschickung oder der Heizflamme in festem oder fl. Zustand beigemischt. Die Verwendung einer Salzdecke, die zerstörend auf das Ofenmauerwerk wirkt, erübrigt sich. (D. R. P. 564 351 Kl. 40a vom 14/6. 1930, ausg. 18/11. 1932.) GEISZLER.

**Karl Stobrawa**, Gleiwitz, *Verfahren zur Vorbehandlung von flüssigem Roheisen im Herdofen oder Flachherdmischer durch Zusatz von Flußeisenabfällen (Schrott) u. oxyd. Zuschlägen*, die beide gleichzeitig u. gemeinsam durch eine vom Ofen unabhängige reduzierende Wärmequelle vorerhitzt sind, dad. gek., daß aus einem Gemisch von Flußeisenabfällen u. oxyd. Zuschlägen hergestellte Preßblöcke in vorerhitztem Zustand verwendet werden. — Erzielt wird eine weitere Beschleunigung des Herdofenverf. mittels einer ununterbrochenen u. verstärkten Aufeinanderwrkg. von Metallbad u. vorerhitztem oxyd. Zuschlag, bei Ggw. einer wesentlich geringeren Menge einer außerordentlich reaktionsfähigen, hochbas. Schlacke, die für die Oxydationsprodd. der Metalloide während des ganzen Prozesses stark aufnahmefähig u. gering eisenhaltig bleibt u. die den Wärmeaustausch zwischen Ofenflamme u. Ofeninhalte begünstigt; ferner wird ein gleichmäßiger Verlauf des Frischvorganges erreicht u. eine bessere Ausnutzungsmöglichkeit des hierbei in erheblichen Mengen bisher nutzlos entweichenden Kohlenoxydes; auch wird eine vorteilhaftere Auswertung des Erzzuschlages er-



möglichst, für welchen bei diesem Verf. hauptsächlich Feinerze verwendet werden können. (D. R. P. 567 931 Kl. 18 b vom 11/4. 1931, ausg. 11/1. 1933.) HABBEL.

**A/S Norsk Staal (Elektrisk-Gas-Reduktion)**, Oslo (Erfinder: E. Edwin), Herstellung von Formstücken aus Magnetit bzw. aus Eisen mit einem Überzug von Magnetit. Die durch Pressen von Eisenschwamm hergestellten Formstücke werden mit überhitztem W.-Dampf bzw. mit CO<sub>2</sub> behandelt. Die aus Eisenschwamm hergestellten Formstücke werden bis zu einer D. von ca. 3,7 gepreßt. Gegebenenfalls erhalten die Formstücke einen Kern von Eisenschwamm, der bis zu einer noch größeren D. gepreßt ist. Die so gewonnenen Prodd. finden als Elektroden bei elektrolyt. Verf. Verwendung; sie können aber auch als Ofenfutter bei Schmelzöfen oder als Elektroden für Lichtbögen bei elektr. Öfen, Bogenlampen usw. benutzt werden. (Schwed. P. 71 247 vom 12/7. 1928, ausg. 3/3. 1931.) DREWS.

**Tokushichi Mishima**, Japan, Dauermagnetstahl, bestehend aus 5—40% Ni, 1,0—20% Al, Rest Fe. Der Werkstoff kann außerdem noch 0,4—40% Co, 0,5—10% Mn, 0,5—8% W, bis zu 10% Mo, bis zu 10% V, bis zu 20% Cu u. bis zu 1,5% C enthalten. Die Legierungen besitzen außerordentlich hohe Koerzitivkraft bei hoher Remanenz, ohne daß eine Abschreckbehandlung des Werkstoffes notwendig ist. (F. P. 731 361 vom 13/2. 1932, ausg. 2/9. 1932. Japan. Priorr. 9/3., 30/7., 27/8. u. 8/2. 1931.) GEISZLER.

**Stulz-Sickles Co.**, Newark, New Jersey, übert. von: **Burt Howell Payne**, Westfield, New Jersey, Manganstahl, besonders zur Herst. von Schweißstäben, bestehend aus 11,0—13,5% Mn, 2,5—3,5% Ni, 0,6—0,85% C, mindestens 0,6% Si u. Fe als Rest. Mit steigendem Geh. an Ni sollen auch die Gehh. an C u. Mn gesteigert werden. Der Werkstoff eignet sich wegen seiner hohen Härte auch für Siebe zum Absieben von Koks, Gesteinen u. Erzen. (A. P. 1 876 738 vom 2/9. 1931, ausg. 13/9. 1932.) GEISZLER.

**C. E. Johansson**, Eskilstuna, und **O. A. E. Gumaelius**, Oesterbybruk, Legierung für Präzisionsmeßwerkzeuge. Man verwendet eine rostfreie Stahllegierung, welche 1,75% C, 12% Cr, 3,6% Co, 0,65% Mo u. 0,6% Ni enthält u. die gehärtet wurde, bis eine Härte von 63 gemäß ROCKWELLS C-Skala erreicht ist. (Schwed. P. 71 095 vom 9/12. 1926, ausg. 10/2. 1931.) DREWS.

**Gustav A. Reinhardt** und **Richard H. Eurich**, Youngstown, V. St. A., Herstellung von eisernen Gegenständen. Eisenschwamm wird durch Pressen unter hohem Druck in eine Form gebracht, die etwas größer ist als die gewünschte. Der Preßling wird dann auf eine Temp. etwas oberhalb der krit. erhitzt. Beim Abkühlen werden infolge der eintretenden Schwindung die gewünschten Abmessungen erreicht. Es ist zweckmäßig, dem Eisenschwamm etwas C zuzusetzen. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Geschossen. (A. P. 1 878 539 vom 9/2. 1929, ausg. 20/9. 1932.) GEISZL.

**Xavier de Spirlet**, Belgien, Körnen von Zinkblende. Eine Mischung aus angefeuchteter fein gemahlener Blende u. 5—15% Röstblende wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Das teilweise sulfatisierte Prod. wird dann mit Ton in einer Menge von 1—3% vermischt u. die Mischung aus einer Strangpresse, deren Mundstück aus einem Blech mit einer Anzahl von Löchern von 3—4 mm Durchmesser besteht, auf ein Transportband ausgepreßt, das die Preßlinge durch einen Trockenofen führt. Das getrocknete Gut wird dann abgeröstet. (F. P. 730 978 vom 3/2. 1932, ausg. 26/8. 1932. Belg. Prior. 28/2. 1931.) GEISZLER.

**Standard Rolling Mills, Inc.**, Brooklyn, übert. von: **Joseph H. Königsberg**, Brooklyn, Zinnlegierung, bestehend aus 1—15% Sb u. Cu, 0,005—0,1% Zn oder Al oder beiden Metallen u. Sn als Rest. Der Werkstoff weist rein silberweiße Farbe auf, ohne daß seine gute Vergießbarkeit durch den Zusatz von Al u. Zn beeinträchtigt wird. (A. P. 1 869 378 vom 14/4. 1931, ausg. 2/8. 1932.) GEISZLER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, Verfahren zur Herstellung von Bleirohren, besonders von Kabelmänteln mit Hilfe von Pressen, bei denen der Preßvorgang jedesmal beim Neuffüllen des Aufnehmers unterbrochen wird, dad. gek., daß die zwei aufeinanderfolgenden Bleifüllungen zum Zusammenschmelzen gebracht werden, indem die Oberfläche des im Aufnehmer festgewordenen Restes der einen Füllung verflüssigt u. erst danach der Aufnehmer mit fl. Pb gefüllt wird. — Die Verflüssigung des Bleirestes kann durch eine Gasflamme, die man in den Rezipienten einführt, erfolgen, wobei man seine Wandung durch einen Schutzmantel vor einer Beschädigung durch die Flamme bewahrt. Die Bldg. von undichten u. schwachen Stellen im Kabelmantel, die infolge ungenügender Verschweißung der einzelnen



Füllungen des Rezipienten entstehen, soll vermieden werden. (Oe. P. 129 252 vom 25/10. 1930, ausg. 25/7. 1932. D. Prior. 8/11. 1929.)  
GEISZLER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Verfahren zur Herstellung von Bleirohren, besonders von Kabelmänneln, mittels Strangpressen*, dad. gek., daß man das Schmelzen des Pb im Schmelzofen, das Einbringen des Pb in den Rezipienten u. das Verpressen zu Rohren unter Ausschluß von O<sub>2</sub>, vorteilhaft in einem indifferenten Gase, z. B. in N<sub>2</sub>, vornimmt. — Die Bldg. von Oxydhäuten auf dem Pb, die zu undichten Stellen im Bleimantel führt, soll vermieden werden. (Oe. P. 129 253 vom 31/10. 1930, ausg. 25/7. 1932. D. Prior. 31/10. 1929.)  
GEISZLER.

**Sulphide Research Corp., Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Horace Freeman**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Aufarbeitung von sulfidischen Kupfer- und Bleierzen*. Die feingemahlene Erze werden zusammen mit Brennstoffen u. Flußmitteln mit Hilfe h. Luft von oben her in einen auf Schmelztemp. der Beschickung erhitzten Ofenraum eingeblasen. Die Luftmenge richtet sich dabei nach der Menge an Fe, S u. Brennstoff in der Beschickung. Die Gangart verschlackt, während Cu u. Pb, soweit sie nicht zu Metall umgesetzt werden, in den Stein gehen. Die Ofenabgase werden oben aus dem Ofen abgezogen u. zur Vorwärmung des Windes ausgenutzt. (A. P. 1 888 164 vom 15/6. 1929, ausg. 15/11. 1932.)  
GEISZLER.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer*. Dem geschmolzenen Metall setzt man 0,005—0,1% Li oder Ca oder eine Mischung beider zu. Die Schmelzbedingungen werden so geregelt, daß 0,002 bis 0,005% Li oder 0,005—0,01% Ca im Endprod. enthalten sind. Bei Elektrolytkupfer, das ohne die angegebenen Zusätze eine Leitfähigkeit von 58,6 aufwies, erzielte man eine durchschnittliche Leitfähigkeit von 60. (F. P. 734 761 vom 26/2. 1932, ausg. 28/10. 1932. D. Prior. 27/2. u. 23/3. 1931.)  
GEISZLER.

**Wilhelm Röver**, Kiel, und **Friedrich Wolf**, München-Dachau, *Schmelzen schwer schmelzbarer Metalle unter tunlichster Verhütung der Aufnahme von Verunreinigungen* in der Weise, daß der Schmelzfluß von einem lockeren Gefüge desselben Metalles umgeben wird, dad. gek., daß das Arbeitsgut in Stabform mittels durch Stromdurchgang erzeugter Widerstandserwärmung geschmolzen wird. — Der aus *W* oder *Ta* geformte Stab wird in einer kühlenden Gashülle, z. B. in H<sub>2</sub>, durch Stromdurchgang gesintert. Dann wird die Stromstärke soweit gesteigert, daß die Seele des Sinterkörpers zum Fließen kommt. Zur Erzielung einer bestimmten Gefügebldg. wird die Abkühlungsgeschwindigkeit geregelt. (D. R. P. 558 685 Kl. 40d vom 17/12. 1929, ausg. 10/9. 1932.)  
GEISZLER.

**Thaddeus Kazimir Sendzimir**, Shangai, und **Theodor John Bostroem**, Meudon, Frankreich, *Metallüberzüge auf Metallen*. Die zu überziehenden Metalle, besonders Stahlröhre, werden geblüht, dann durch ein Metall-, z. B. Bleibad, gezogen, in welchem sie allmählich auf eine 50—100° über dem F. des Überzugsmetalles liegende Temp. abgekühlt werden, u. in unmittelbarem Anschluß daran durch das geschmolzene Überzugsmetall geführt. Das Abkühlungs- u. das Bad des Überzugsmetalles sind mit einer zusammenhängenden Schutzschicht eines inerten Stoffes bedeckt. Das Überzugsmetall wird durch die Hitze des zu überziehenden Metalls im Schmelzfluß erhalten. (E. P. 385 971 vom 27/4. 1931, ausg. 2/2. 1933.)  
KÜHLING.

**Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Verchromung der Elektroden von Entladungsröhren*, dad. gek., daß zuerst ein Überzug eines sauerstoffhaltigeren Chromoxyds, z. B. CrO<sub>3</sub>, aufgebracht u. dieser darauf, z. B. durch Glühen in Wasserstoff, zu dem Oxyd Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert wird. — Das Verf. soll an die Stelle der bisher meist auf elektrolyt. Wege erfolgenden Herst. des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Überzuges treten. (Oe. P. 131 324 vom 12/2. 1932, ausg. 10/1. 1933. D. Prior. 31/3. 1931.)  
HEINRICHS.

**World Bestos Corp.**, Paterson, V. St. A., *Drahtgalvanisierungsverfahren*, bei welchem der Draht als Kathode benutzt wird u. im fortlaufenden Arbeitsgang durch eine hohle, in die Galvanisierungsflg. getauchte Anode geht, während Strom vom Draht aus durch einen, mit ihm in Berührung stehenden negativen Stromleiter weitergeleitet wird, dad. gek., daß innerhalb der hohlen Anode eine Elektrolyse an u. nahe dem negativen Stromleiter durch eine ihn u. den benachbarten Teil des Drahtes eng umgebende Isolierung verhindert wird. — Die Erzeugnisse sind leicht biegsam u. lassen sich zu Spulen wickeln, ohne daß die Überzüge reißen oder absplitteln. Eine geeignete Vorr. wird in der Patentschrift beschrieben. (D. R. P. 570 409 Kl. 48a vom 29/11. 1929, ausg. 15/2. 1933. A. Prior. 28/11. 1928.)  
KÜHLING.



**Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolaget**, Stockholm, *Herstellung einer korrosionsfesten Schutzschicht auf Aluminium* durch anod. Behandlung in einem geeigneten Elektrolyten mit vorheriger Behandlung des Al in einem Fluoridbade, 1. dad. gek., daß die Vorbehandlung in einem alkal. Fluoridbade anod. erfolgt. — 2. dad. gek., daß das Fluoridbad durch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  oder Äquivalente alkalisiert wird. — Das Verf. ist besonders dann von Wert, wenn die Erhaltung des gefälligen Aussehens der Gegenstände von Wichtigkeit ist. (D. R. P. 569 622 Kl. 48a vom 23/7. 1927, ausg. 6/2. 1933.) KÜHLING.

**Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges.**, Lautawerk/Lausitz, *Herstellung eines Korrosionsschutz-Oxydüberzuges auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen* durch elektrolyt. Oxydation u. durch Eintauchen in sog. I. G.-Wachs (Marke O u. OP). (E. P. 385 763 vom 25/1. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Prior. 31/12. 1931.) M. F. MÜ.

Leopold Schm d, Der Bau und der Betrieb der Kupolöfen. Bd. 1. Halle: Knapp 1933. gr. 8°. = Die Betriebspraxis d. Eisen-, Stahl- u. Metallgießerei. H. 20.

1. Der Bau d. Kupolöfen. Tl. 1.: Die Entwickl. d. Kupolofen-Schmelztechnik. Tl. 2.: Die Bauformen d. Kupolöfen. (132 S.) nn M. 7.60; geb. nn M. 8.80.

Gerhart Tschorn, Werkstoffprüfung in der Eisen- und Stahlgießerei. Ein Handb. f. d. Gebr. in d. Praxis. Halle: Knapp 1933. (196 S.) gr. 8°. = Die Betriebspraxis d. Eisen-, Stahl- u. Metallgießerei. H. 19. nn M. 12.—; geb. nn M. 13.30.

## IX. Organische Industrie.

**G. Natta**, *Über die Herstellung des Formaldehyds durch Oxydation oder katalytische Dehydrierung des Methylalkohols*. I. Mitt. (Vgl. C. 1933. I. 1682.) Unter Anwendung der NERNST'Schen Näherungsformel werden die Gleichgewichtskonstanten der hauptsächlichsten Rkk. berechnet, die bei der Herst. des Formaldehyds aus Methylalkohol stattfinden können. Die Diskussion, ob eine prakt. Möglichkeit zur Verbesserung der Ausbeute besteht, läßt die Anwendung sehr kurzer Kontaktzeiten u. bestimmter Katalysatoren unter besonderen physikal. Bedingungen als berechtigt erscheinen. Es erweist sich als prakt. unmöglich, Formaldehyd mit brauchbaren Ausbeuten durch direkte Synthese aus CO u.  $\text{H}_2$ , auch bei Anwendung hoher Drucke, zu erhalten. Die einfache Dehydrierung des Methylalkohols in Abwesenheit von Luft, die die Wiedergewinnung von  $\text{H}_2$  gestattet würde, ist theoret. möglich mit hohen Ausbeuten bei Temp. über 400°. Die hierbei jedoch auftretenden prakt. Schwierigkeiten lassen sich nur teilweise durch Anwendung hoher Konz. von CO u.  $\text{CO}_2$  beheben, welche die Dehydrierung begünstigen u. schädliche Nebenrkk. hintanhalt. Zur Best. der Ausbeute (Verhältnis  $\text{CH}_2\text{O}$  zu angewandtem  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) wird eine einfache gasanalyt. Methode in Vorschlag gebracht. (G. Chim. ind. appl. 14. 545—51. 1932.) HELLRIGEL.

**G. Natta und M. Strada**, *Über die Herstellung des Formaldehyds durch Oxydation oder katalytische Dehydrierung des Methylalkohols*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die techn. Herst. des Formaldehyds durch katalyt. Oxydation des Methylalkohols mit Luft gibt nahezu 90% Ausbeute, wenn man Katalysatoren anwendet, die die einfache Dehydrierung begünstigen, u. wenn die Katalysatortemp. genau kontrolliert wird. Ausbeuten von 80—90% wurden bei ausschließlicher Dehydrierung erhalten mit versilbertem Cu, Silberwolle u. platinierter Ag als Katalysatoren, sowie hohen Konz. an CO u.  $\text{CO}_2$ . Noch höhere Konz., nämlich 94—96% der theoret., ergaben sich, wenn in die Gasphase dazu noch 10—20%  $\text{O}_2$  zur Kompensierung des endothermen Charakters der reinen Dehydrierungsrkk. durch den exothermen der Oxydationsrkk. eingeführt wurden. Für das bei der Synthese des Methylalkohols anfallende  $\text{CO}_2$  bietet sich eine Verwertungsmöglichkeit bei der Formaldehydfabrikation. (G. Chim. ind. appl. 14. 551—54. 1932. Mailand, Polytechnikum.) HELLRIGEL.

**Vereinigte Chemische Fabriken, Kreidl Heller & Co.**, Österreich, *Photochemische Oxydation organischer und anorganischer Verbindungen* in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durch Lichteinwirkg. in Ggw. von Katalysatoren, z. B. von Anthracen, Dianthracen, Polyanthracen. Auf diese Weise wird *Toluol* zu *Benzoesäure* oxydiert oder A. zu *Acetaldehyd* oder Amylalkohol zu *Isovaleriansäure* oder Petroleum-KW-stoffe zu *Fettsäuren*. (F. P. 739 711 vom 6/7. 1932, ausg. 16/1. 1933. Oe. Prior. 21/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Martin Mueller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh., und **Fritz Eggert**, Mannheim, *Polymerisation von*



*γ*-Butylen. Man wäscht ein 10% *γ*-Butylen, 4% Trimethyläthylen neben geringen Mengen anderer Butylene, ferner noch 40% Butan, 20% Pentan u. 15% H<sub>2</sub> neben 6% CH<sub>4</sub> enthaltendes Gas mit etwa 50—60%ig. Schwefelsäure u. erhitzt die Lsg. der KW-stoffe in einer Rohrschlange auf etwa 100°. Man erhält ein öliges Polymerisationsprod., das zu 80% aus Dimeren u. zu 20% aus Trimeren des *γ*-Butylens u. Trimethyläthylens besteht. (A. P. 1 889 952 vom 14/6. 1929, ausg. 6/12. 1932. D. Prior. 7/8. 1928.) DERSIN.

Samuel Palkin, Washington, Columbia, und Howard R. Watkins, Somerset, Maryland, V. St. A., *Reinigen und Stabilisieren von Diäthyläther*. Derselbe wird über einer M., die durch Tränken von Asbest mit alkal. Pyrogallolsg. erhalten worden ist, dest. u. die Dämpfe durch eine wss., alkal. Pyrogallolsg. geleitet. Der so gereinigte Ä. wird über einer M. der obigen Art aufbewahrt, wobei auf etwa 300 ccm Ä. 5 g der stabilisierenden M. zur Anwendung gelangen. An Stelle des Pyrogallols können auch andere phenol. Substanzen, die mit O<sub>2</sub> reagieren bzw. solchen absorbieren oder Peroxyde zersetzen, verwendet werden. (A. P. 1 893 870 vom 21/5. 1928, ausg. 10/1. 1933.) R. HERBST.

Antoine-Auguste Guntz, Algerien, *Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung der Anhydride organischer Säuren*. Nach der pyrogenen Zers. von Essigsäure oder anderen organ. Säuren werden die Zers.-Prodd. oberhalb der Temp., bei der sie sich wieder vereinigen, durch Diffusion durch eine poröse Scheidewand vom W.-Dampf getrennt. Die Wände, deren Wrkg. durch Druck davor oder Vakuum dahinter unterstützt werden kann, bestehen z. B. aus keram. Stoffen verschiedener Art, Holzkohle, mit Katalysatoren imprägnierten porösen Massen oder Metallen. Die Wände können in die Zers.-Kammer eingebaut sein. Zers.- u. Diffusionsraum können getrennt oder vereint sein. (F. P. 739 572 vom 5/10. 1931, ausg. 13/1. 1933.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Ludwig Berlin, Frankfurt a. M.-Höchst, und Karl Müller, Bad Soden, Taunus), *Verfahren zur Herstellung der Aluminiumsalze von Carbonsäuren*, dad. gek., daß man die Säuren in organ. indifferenten Lösungsm. unter Erhitzen mit Al-Alkohol oder in Ggw. eines Metalls, Metalloxyds oder Metallsalzes, welches in bekannter Weise Al zu aktivieren vermag, mit metall. Al umsetzt. Durch Verwendung der organ. Lösungsm., in denen die Al-Salze l. sind, gelingt die Herst. primärer, sekundärer u. tertiärer Salze je nach Wunsch in reiner Form. — 128 Teile *Palmitinsäure* in 100 Teilen Xylol u. 40 Teile feinstgepulvertes Al-Athylat in 400 Teilen Xylol werden unter Abdest. des entstehenden A. u. von 1/3 des Xylois im Ölbad unter Rühren erhitzt. Der Rest des Xylois wird mit W.-Dampf entfernt, der Rückstand getrocknet u. mit A. ausgekocht. Das Prod. ist *sekundäres Al-Palmitat*. Bei der Herst. von *sekundärem Al-Stearat* kann statt Al-Athylat Al-Pulver verwendet werden, wenn beim Erhitzen etwas Hg-Chlorid als Aktivator zugesetzt wird. Analog werden erhalten *primäres Al-Stearat*, *Al-Propionat* tertiäres *Al-Oleat*, *Al-Oxyoleat*, *naphthensaures*, *abielinsaures*, *propionsaures-palmitinsaures*, *abielinpalmitinsaures Al*, *bas. Al-Acetat*, *Al-Benzozat*. Vgl. E. P. 348 790; C. 1931. II. 1347. (D. R. P. 569 946 Kl. 12o vom 25/3. 1931, ausg. 9/2. 1933.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Amiden hochmolekularer Fettsäuren*. Glyceride hochmolekularer Fettsäuren, sowohl natürliche als auch synthet., werden unter weitgehendem Ausschluß von W., aber gegebenenfalls in Ggw. indifferenten organ. Lösungsm. bei erhöhter Temp. mit NH<sub>3</sub> oder Monoaminen, die ersetzbaren H am N tragen (ausgenommen rein aromat. Amine), unter Bedingungen umgesetzt, daß nicht mehr als 5—10% Base über die theoret. notwendige Menge in Rk.-Prod. verbleiben. — Im Rührautoklaven wird *Olivienöl* bei 100—150° mit NH<sub>3</sub> behandelt, bis keine Druckabnahme mehr stattfindet. — 100 Teile *Ricinusöl* werden mit 35 Teilen *Cyclohexylamin* 3—5 Stdn. auf 130—150° erhitzt. (E. P. 384 665 vom 4/6. 1931, ausg. 5/1. 1933.) DONAT.

Silesia, Verein chemischer Fabriken, Ida- und Marienhütte b. Saarau (Erfinder: Peter Schössler, Breslau, Gerhard Källner und Kurt Bartsch, Ida- und Marienhütte b. Saarau), *Verfahren zur diskontinuierlichen Darstellung von Diarylthioharnstoff aus Aminen und Schwefelkohlenstoff*, dad. gek., daß man den CS<sub>2</sub> mit einem Überschuß der Aminoarylverb. vermischt u. das Rk.-Gemisch bei Temp. von ca. 45—50° erwärmt. — Z. B. werden 4 Moll. *Anilin* = 2 Moll. Überschuß u. 1 Mol. CS<sub>2</sub> in einem mit wirksamem Kühler versehenen Gefäß bis ca. zum Kp. des CS<sub>2</sub> gelinde erwärmt. Nach ca. 2 Stdn. scheidet sich der *Diphenylthioharnstoff* (II) in gelblichen Krystallen ab, nach 4—5 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Die entweichenden Gase, H<sub>2</sub>S neben



geringen Anteilen mitgerissenen CS<sub>2</sub>, streichen durch eine mit Anilin beschickte Absorptionsvorr., worin der CS<sub>2</sub> restlos aufgenommen wird u. sich zu Diphenylthioharnstoff umsetzt. Dieses vorgelegte Anilin (I) wird gemeinsam mit dem Anilinüberschuß aus dem Rk.-Gefäß bei dem nächsten Arbeitsgang wieder eingesetzt. Der geringe Geh. des I an II wirkt beschleunigend auf die Umsetzung ein, so daß der Zusatz eines besonderen Katalysators, wie S, zum Rk.-Gemisch entbehrlich ist. Nach der Umsetzung wird der II abgesaugt u. mit wenig frischem I nachgewaschen, das seinerseits wieder zur CS<sub>2</sub>-Absorption vorgelegt wird. Die letzten Anteile des am II haftenden I werden entweder im Vakuum abdest. oder mit Bzl., Solventnaphtha o. dgl. entfernt u. in beiden Fällen wiedergewonnen. Der erhaltene II ist weiß, von großer Reinheit, F. 153 bis 154°. Die Ausbeute beträgt 90% u. mehr. (D. R. P. 559 814 Kl. 12o vom 18/3. 1928, ausg. 30/9. 1932.)

SCHOTTLÄNDER.

**Newport Industries, Inc.**, übert. von: **Clyde O. Henke** und **Gastao Etzel**, South Milwaukee, W. St. A., *Herstellung von Reten*. Man behandelt Baumharz, *Abietinsäure* u. dgl. mit S, indem man z. B. 200 Teile Harz mit 100 Teilen S auf 200—250° erhitzt. Nach etwa 30 Min. wird unter Einleiten von W.-Dampf im Hochvakuum bei 250—275° abdest. Das Dest.-Prod. wird fraktioniert aufgefangan. Die zuerst übergeganganen 48 Teile Öl werden aus Alkohol in der Wärme umkristallisiert. Man erhält ein prakt. reines Reten mit F. 96—99°. (A. P. 1 881 565 vom 28/7. 1930, ausg. 11/10. 1932.)

DERSIN.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

**A. Foulon**, *Fortschritte in der Pigment- und Buntfarbenindustrie*. Herst. feinkörniger Chromoxydgrüne, hochdispenser Bleisulfate, feinverteilter Eisenoxyde, Mischkristallfarbstoffe u. Reinigung von Schwerspat. (Farbe u. Lack 1933. 81. 91—92. 103. 1/3.)

SCHEIFELE.

**Jos. Bradley**, *Gewinnung natürlicher Eisenoxydpigmente in Kanada*. (Drugs Oils Paints 48. 16. Jan. 1933.)

SCHEIFELE.

**W. E. Tischtschenko**, **J. M. Pessin**, **A. L. Kostrak** und **S. S. Freidlin**, *Die Darstellung von Titandioxyd aus dem Chibinschen Apatit-Sphengestein für die Fabrikation von Weißfarben*. Als Rohmaterial zur TiO<sub>2</sub>-Darst. aus dem Apatit-Sphengestein kann nicht das Gestein selbst, sondern nur das Sphenkonzentrat verwendet werden, da im ersteren Falle ein als Farbe untaugliches Ti-Phosphat erhalten wird. Das Sphenkonzentrat wird mittels 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 140—145° 10—11 Stdn. behandelt, worauf die zersetzte u. zerkleinerte M. 7 Stdn. bei 97° ausgelaugt wird. Die abfiltrierte Lsg. wird nach Red. mittels metall. Fe einer Hydrolyse unter Anwendung eines Titanhydroxydkeimes nach dem MECKLENBURGSCHEM Verf. unterworfen u. nach dem Waschen während 3 Stdn. auf 500° erhitzt. Die Gesamtausbeute des TiO<sub>2</sub> beträgt nach diesem Verf. 71% des Geh. desselben im Sphenkonzentrat. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 685—92. 1932.)

KLEVER.

**J. Greenfield**, *TiO<sub>2</sub>*. Bemerkungen über Herst. u. Anwendung von Titandioxyd u. anderen Titanpigmenten. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. 2. 307—10. Dez. 1932.)

SCHEIFELE.

**Max Moldenhauer**, *Die Fabrikation der Mennige*. Herstellungsvorgang der Mennige aus Weichblei über Rohglätte als Zwischenstadium. Abb. von Rohglätteanlage u. Mennigcofen. (Farben-Chemiker 4. 46—48. Febr. 1933.)

SCHEIFELE.

**Otto Merz**, *Über das Feinmahlen von Spiritusdeckfarben und Celluloseesterdeckfarben*. Krit. Besprechung der in Frage kommenden Mühlen (Trichter-, Kugel-, Stabtrommelmühlen, Walzenstühle u. Einwalzenmühlen). (Farbe u. Lack 1933. 82—83. 15/2.)

SCHEIFELE.

**Kluckow**, *Die Anforderungen an Lacke und Farben für Kautschukwaren*. Lacke für Bälle u. Spielwaren müssen hohe Elastizität u. Bruchsicherheit, Mindestmaß an Nachdunkeln u. gute Haltbarkeit auf der Kautschukgrundlage aufweisen. Verwendet werden hochwertige Dammar-, Kopal- u. Bernsteinlacke auf Leinöl-, Standöl- oder Holzölbasis mit geeigneten kupfer- u. manganfreien Rohstoffen u. manganfreien Siccativen. Weiter werden Lacke benötigt bei der Fabrikation von gummierten Regemänteln, Gummi-, Turn- u. Überschuhen, sowie von Matten, Platten u. Formentartikeln. Bei der Verarbeitung von Druckfarben mit Gummiwalzen ist auf die Zus. der Farben zu achten. Terpentinöl, Kienöl, Petroleum, Benzol u. dessen Homologe wirken auf Gummi quellend u. strukturverändernd, während leichtersd. Benzine (Ligroin, Petrol-



äther) von geringem Einfluß sind. Kupfer, Mangan u. Eisenoxydulverbb. wirken katalyt. als Gummigifte, weshalb die verwendeten Pigmente u. Siccative diese Stoffe nicht enthalten dürfen. Eisenrot für Gummiwaren muß frei von Kupfer u. Mangan sein. Chromgelb u. Chromgrün werden mehr u. mehr durch Cadmiumgelb bzw. Cadmiumgelb in Verb. mit Ultramarinblau verdrängt. Zum Färben von Kautschukwaren kommen Bleifarben wegen Bldg. von schwarzem Bleisulfid nicht in Frage. Als Weißfarbe eignet sich Titandioxyd neben Lithopone u. Zinksulfid am besten. Da Kupferfreiheit gefordert wird, dürfen die Lacke nicht in Kupferkesseln etc. hergestellt werden. Mangantrockner ist weitestgehend zu vermeiden. (Farben-Ztg. 38. 380—81. 31/12. 1932.)

SCHEIFELE.

**Paul Nettmann**, *Vernachlässigte Bedeutsamkeiten*. Angaben über den Einfluß von Spannungen in der Unterlage auf die Beanspruchung des Anstrichfilms. Teilreferat der Arbeit von Z. TUZI, Proceedings III, Engineering Congress Tokio 1929, 267—314. (Farben-Chemiker 4. 13—15. 49—50. Febr. 1933.)

SCHEIFELE.

**Kurt Herberts u. Co.**, *Über Quellsfähigkeit und Gasdurchlässigkeit reiner Ölfilme im Vergleich zu kautschuk-, chlorkautschuk- und holzölhaltigen Ölfilmen*. A. Kautschukhaltige Ölfilme. — Verwendet wurde Leinölfirnis mit 0,5% Pb in Form von gefälltem Pb-Linoleat, der mit 20%ig. Benzollsg. von mastiziertem, hellem Crepe im Verhältnis von 0, 1, 2 u. 5% Rohkautschuk auf Leinöl versetzt wurde. Zur Best. der Quellsfähigkeit wurden Filme auf 7,5 × 10 cm-Glasplatten 3 Tage bei 18—20° getrocknet, dann in W. gestellt u. von Zeit zu Zeit gewogen. Es ergab sich, daß die Zusätze von Kautschuk das Herauslösen wasserlöslicher Oxydationsprodd. aus dem Film erschweren u. die Quellsfähigkeit verringern. Die Gasdurchlässigkeit wurde für SO<sub>2</sub>, HCl u. NH<sub>3</sub> geprüft. Für die SO<sub>2</sub>-Vers. wurden mit Fuchsin rot gefärbte Gelatineschichten auf Glas mit den Firnissen überzogen, nach 3-tägigem Trocknen mit dem Film nach unten auf mit etwas SO<sub>2</sub> beschickte Glasgefäße gelegt u. die Zeit bis zur Entfärbung des Fuchsins beobachtet. Für die Vers. mit HCl u. NH<sub>3</sub> wurden die Firnisse auf Filtrierpapier gestrichen u. nach 3-tägigem Trocknen über Pulverfläschchen gebunden, die mit 20 cem 1/10-n. AgNO<sub>3</sub> bzw. 20 cem dest. W. + Phenolphthalein beschickt u. in Exsiccatoren mit konz. HCl bzw. NH<sub>3</sub> gestellt wurden. Es ergab sich, daß Zusatz von Kautschuk die Gasdurchlässigkeit für NH<sub>3</sub> u. noch mehr für HCl wesentlich herabsetzt.

B. Chlorkautschuk- u. holzölhaltige Ölfilme. — Verglichen wurden Firnisse mit 0, 2, 5 u. 10% Chlorkautschuk sowie mit 25% Holzöl. Die Quellvers. in W. ergaben, daß das Herauslösen von wasserlöslichen Oxydationsprodd. durch 2 u. 5% Chlorkautschuk weniger verhindert wird als durch die gleichen Mengen Rohkautschuk, während die Quellsfähigkeit in demselben Maß verringert wird. Außerordentlich stark ist die Verminderung der Quellsfähigkeit durch 25% Holzöl. Die Gasdurchlässigkeit wurde für NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl geprüft. Es wurde beobachtet, daß Zusatz von Chlorkautschuk eine erhebliche Verringerung der Gasdurchlässigkeit besonders für HCl, weniger für NH<sub>3</sub> u. am geringsten für SO<sub>2</sub> bewirkt. In starkem Maße wirkt auch Holzöl quellungsvermindernd. (Farben-Ztg. 38. 481—82. 28/1. 1933.)

SCHEIFELE.

**K. Buser**, *Saugfähigkeit der Pigmente in bezug auf Weichmacher*. Best. des Ölbedarfs von 50 Pigmenten durch Anreiben mit Trikresylphosphat bis zu dem Punkt, wo die Paste nicht mehr vom Messer abfällt u. beim Abschleudern mit einer nach oben gerichteten Spitze stehenbleibt. An einigen Weißpigmenten wurde auch der Ölbedarf mit Tributylphosphat u. Sipalin MOM untersucht. (Farben-Chemiker 4. 55—57. Febr. 1933.)

SCHEIFELE.

**Freitag**, *Anstrich von Betonflächen*. (Brennerei-Ztg. 50. 23. 8/2. 1933. — C. 1933. I. 2001.)

SCHEIFELE.

**F. Wachholtz**, *Über die Bildung blauer und violetter Flecken auf weißen Anstrichen*. Untersucht wurden zwei Fälle von Fleckenbildung auf weißen Anstrichen, wo in einem Falle die Flecken sich nur oben ausbreiteten, scharf begrenzt u. in organ. Lösungsm. l. u. schön violett waren, während im anderen Falle die Flecken von unten entstanden, nicht scharf begrenzt, schmutzig-blau u. in organ. Lösungsm. unl. waren. In sämtlichen Flecken konnte nicht Co, aber Fe nachgewiesen werden. (Farben-Ztg. 38. 533—34. 11/2. 1933.)

SCHEIFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Reinigungs-, Schaum- und Emulgierungsmitteln* durch Halogenieren von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Carbonsäureestern oder -amiden oder durch Sulfonierung der



entsprechenden Verbb. — 265 Teile *Tetrachlorstearinsäurechlorid* werden bei 20° in eine Lsg. von 100 Teilen *Monothanolaminschwefelsäureester* u. von 50 Teilen NaOH in 440 Teilen W. eingetragen. Dabei wird das Na-Salz des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Esters des *Tetrachlorstearinsäuremonothanolamids* in Form einer 40%ig. Paste erhalten. — 360 Teile des *Ameisensäureesters des chlorierten Octadecylalkohols* werden in eine Lsg. von 80 Teilen NaOH u. 180 Teilen *Monobutanolaminschwefelsäureester* in 350 Teilen W. eingetragen. Dabei wird das Na-Salz des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Esters eines Urethans von der Formel erhalten:  $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \cdot \text{CH}_3-\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl} \end{cases}$ . In der Patentschrift sind

noch zahlreiche weitere Beispiele angegeben. (F. P. 738 057 vom 2/6. 1932, ausg. 20/12. 1932. D. Prior. 9/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung echter Färbungen auf Wolle*. Wolle behandelt man mit unsulfonierten 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden, gegebenenfalls unter Zusatz von Elektrolyten, mit Flottenverhältnis von 6:1 bis 50:1 in einem Bade, das nicht mehr als 5% vom Gewicht der Wolle Arylid enthält u. dessen Alkaligeh. 1,5—2,5-mal so groß ist wie der des Arylids; die Behandlung der Wolle soll bis zur Erschöpfung des Bades dauern, zum Entwickeln verwendet man diazotierte 4-Aminodiphenylamine. — Man behandelt Wolle mit einem Bade aus 2,3-Oxynaphthoesäureanilid, Türkischrotöl, NaOH, kalkfreier Sulfitecelluloseablauge u. NaCl in W. <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stde. bei 45°, spült u. entwickelt mit einer mit NaHCO<sub>3</sub> versetzten Lsg. von diazotiertem 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, wäscht u. säuert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuertem W., man erhält ein walk-, potting-, säurekoch-, dekatier- u. lichtehtes lebhaftes Blau. 1-Naphthylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure liefert mit diazotiertem 4'-Äthoxy-4-aminodiphenylamin ebenfalls echte blaue Färbungen. (F. P. 734 189 vom 25/3. 1932, ausg. 17/10. 1932. Schwz. Prior. 28/3. 1931.) FRANZ.

**Comp. Nationale de Matières Colorantes & Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Etablissements Kuhlmann)**, Frankreich, *Herstellung von wasserlöslichen Diazoaminoverbindungen*. Lsgg. von Diazoverbb. werden allmählich in Lsgg. eingetragen, welche die Na-Salze von aromat. Aminosulfonsäuren u. die Na-Salze von aromat. Carbonsäuren enthalten. Man rührt einige Zeit, macht alkal., salzt aus u. trocknet die erhaltene I. Diazoaminoverb. — Z. B. setzt man um: diazotiertes *m*-Chloranilin mit dem Na-Salz von *Sulfanilsäure* (I) oder von *Metanilsäure* (II) oder von 1-Methyl-2-aminobenzol-5-sulfonsäure oder von 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure u. mit Na-Phthalat (III), ferner mit dem Na-Salz der *Benxidindisulfonsäure* u. mit *N-Terephthalat*; diazotiertes *o*-Toluidin mit dem Na-Salz der 1-Methyl-2-aminobenzol-4-sulfonsäure u. mit III; diazotiertes *Dichloranilin* mit I oder mit II u. mit dem Na-Salz der Naphthalin-1,2-dicarbonsäure; diazotiertes *p*-Nitranilin mit I u. mit III; diazotiertes 1-Amino-4-benzoylamino-2,5-dimethoxybenzol mit I u. mit III. (F. P. 735 698 vom 18/7. 1931, ausg. 14/11. 1932.) NOUVEL.

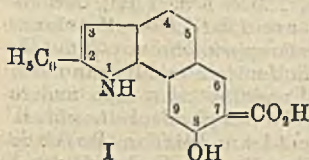
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Herdieckerhoff, Opladen, und Ernst Tschunkur, Köln-Mülheim), *Darstellung von Indolsulfonsäuren der Benzol- und Naphthalinreihe*, ihren Derivv. u. Substitutionsprodd., 1. dad. gek., daß man Hydrazinsulfonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe in Ggw. verd. Säuren mit solchen Ketonen kondensiert, die zur CO-Gruppe eine CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>-Gruppe vic. enthalten, mit Ausnahme der hydrierten aromat. Ringketone. — 2. darin bestehend, daß man die Rk. in wss. oder sonst einer neutralen Lsg. oder Aufschlämzung ausführt. — Die eine CH<sub>2</sub>-Gruppe tragenden Ketone kondensieren besonders leicht unterhalb 100°, während die Ketone mit CH<sub>3</sub>-Gruppe zweckmäßig unter Druck erhitzt werden. Die Indol- u. Naphthindolsulfonsäuren sind wertvolle Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen u. lassen sich durch Alkalischmelze in die entsprechenden Oxyverbb. überführen. Z. B. wird 1-Naphthylhydrazin-7-sulfonsäure (I) in 10%ig. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H suspendiert, mit Methyläthylketon (II) versetzt u. 1—2 Stdn. unter gelegentlichem Rühren auf 90 bis 95° erwärmt. Nach einiger Zeit ist Lsg. eingetreten. Durch Zugabe von NaOH krystallisiert das Na-Salz der 2,3-Dimethylnaphthindol-8-sulfonsäure fast quantitativ aus. — Analog entsteht aus Phenylhydrazin-*o*-sulfonsäure u. II die 2,3-Dimethylindol-7-sulfonsäure, — aus Phenylhydrazin-*m*-sulfonsäure (IV) u. Diäthylketon (V) die 2-Äthyl-3-methylindol-6-sulfonsäure, — aus Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure u. Methylpropylketon in Ggw. wss. Oxalsäure die 2-Methyl-3-äthylindol-5-sulfonsäure, die als Ba-Salz abgetrennt wird, da die Alkalisalze II. sind. — Erhitzt man I mit 10%ig. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H u. Acetophenon (VI) einige Stunden auf 130—150° unter Druck, so erhält man in guter Ausbeute die 2-Phenyl- $\alpha$ -naphthindol-8-sulfonsäure (VII) u. ähnlich aus I u. Aceton bei



120—130° unter Druck die 2-Methyl- $\alpha$ -naphthindol-8-sulfonsäure. — Die 2-Äthyl-3-methylindol-6-sulfonsäure kann man auch durch mehrstündiges Erhitzen einer wss. Suspension von IV mit V auf 90—100°, — VII auch durch Erhitzen von I u. VI mit W. während einiger Stunden auf 150—160° erhalten. — Weitere Beispiele betreffen die Darst. der: 2-Äthyl-3-methyl- $\alpha$ -naphthindol-8-sulfonsäure aus I u. V, — 2,3-Dimethylindol-4,7-disulfonsäure aus II u. Phenylhydrazin-2,5-disulfonsäure, — 2-Naphthyl- $\alpha$ -naphthindol-8-sulfonsäure aus I u. 2-Naphthylmethylketon, — 2-Methyl- $\beta$ -naphthindol-7-sulfonsäure aus 2-Naphthylhydrazin-7-sulfonsäure u. Aceton, — 2,3-Dimethyl-7-chlorindol-5-sulfonsäure aus 2-Chlorphenylhydrazin-4-sulfonsäure u. II, — 2,3-Dimethyl-7-nitroindol-5-sulfonsäure aus 2-Nitrophenylhydrazin-4-sulfonsäure u. II, — 2-Äthyl-3,7-dimethylindol-5-sulfonsäure aus V u. 2-Tolylhydrazin-5-sulfonsäure, — während V u. 2-Oxy-, 2-Melhoxy- bzw. 2-Carboxyphenylhydrazin-5-sulfonsäure die entsprechenden 2-Äthyl-3-methyl-7-oxy-, -7-methoxy- bzw. -7-carboxyindol-5-sulfonsäuren liefern. — 1- $\alpha$ -Äthyl-naphthylhydrazin-7-sulfonsäure gibt bei der Kondensation mit V die 1,2-Diäthyl-3-methyl- $\alpha$ -naphthindol-8-sulfonsäure. — Kondensiert man die Phenyl- $\alpha$ -benzylhydrazin-2-sulfonsäure, erhalten durch Einw. von HNO<sub>2</sub> auf die Phenylbenzylaminsulfonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>1</sup>·(SO<sub>3</sub>H)<sup>2</sup> u. nachfolgende Red. des Nitrosamins, mit II, so geht sie in die 1-Benzyl-2-methylindol-7-sulfonsäure über. (D. R. P. 566 949 Kl. 12p vom 20/3. 1931, ausg. 24/12. 1932 u. D. R. P. 568 674 [Zus.-Pat.] Kl. 12p vom 13/8. 1931, ausg. 23/1. 1933. E. P. 385 605 vom 11/6. 1931, ausg. 26/1. 1933.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Ballaue und Albert Schmelzer, Köln-Mülheim), Darstellung von o-Oxyindolcarbonsäuren, dad. gek., daß man auf die Alkalisalze der Oxyindole oder Oxynaphthindole für sich oder in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Carbonaten oder auf die Oxyindole oder Oxynaphthindole selbst in Ggw. von Alkalihydroxyden oder Carbonaten CO<sub>2</sub> unter Druck bei erhöhter Temp. einwirken läßt. — Die Oxyindole oder Oxynaphthindole werden nach dem Verf. des D. R. P. 533471; C. 1931. II. 4096 bzw. E. P. 354392; C. 1931. II. 2788, sowie durch Alkalischmelze der nach D. R. P. 566949; vorst. Ref. erhältlichen Indol- bzw. Naphthindolsulfonsäuren hergestellt. Z. B. wird das K-Salz des 6-Oxy-2,3-diphenylindols mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 220° unter 60 at CO<sub>2</sub> 8 Stdn. erhitzt. Dann wird in W. gel. u. ausgesäuert. Die 6-Oxy-2,3-diphenylindol-5-carbonsäure, gelbliches Pulver,



II. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K-Salz läßt sich aussalzen, zeigt die typ. blaue FeCl<sub>3</sub>-Rk. — Analog entsteht aus 8-Oxy-2-phenyl- $\alpha$ -naphthindol die 8-Oxy-2-phenyl- $\alpha$ -naphthindol-7-carbonsäure (I), — aus 2-Methyl-3-äthyl-8-oxy- $\alpha$ -naphthindol die 8-Oxy-2-methyl-3-äthyl- $\alpha$ -naphthindol-7-carbonsäure, — aus 2,3-Dimethyl-8-oxy- $\alpha$ -naphthindol, F. 214°, die 8-Oxy-2,3-dimethyl- $\alpha$ -naphthindol-7-carbonsäure, — sowie aus 7-Oxy-2-phenyl- $\alpha$ -naphthindol die 7-Oxy-2-phenyl- $\alpha$ -naphthindol-8-carbonsäure. Die Oxy-carbonsäuren finden als Zwischenprodd. für Farbstoffe Verwendung. (D. R. P. 568 550 Kl. 12p vom 3/4. 1931, ausg. 20/1. 1933. E. P. 385 627 vom 21/1. 1932. ausg. 26/1. 1933. F. P. 734 463 vom 31/3. 1932, ausg. 22/10. 1932. D. Prior. 2/4. 1931.) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen. Wss. Lsgg. oder Suspensionen von arom. Aminen oder ihren Substitutionsprodd. behandelt man in der Wärme unter Druck mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigen Gasen; die wss. Fl. kann sauer, neutral oder alkal. sein, vorteilhaft arbeitet man in saurer Fl. In manchen Fällen ist der Zusatz von O-Überträgern, Mn-, V- oder Cu-Salze, vorteilhaft. Die erhaltenen Farbstoffe können als Pigmente, die wasserlöslichen zum Färben von Wolle u. andere als Küpenfarbstoffe verwendet werden. — Eine Lsg. von Anilinchlorhydrat in W. erhitzt man im Autoklaven unter Rühren bei einem O<sub>2</sub>-Druck von 30 at 10 Stdn. auf 150°. Man erhält einen in W. unl. schwarzen Pigmentfarbstoff. Aminoazobenzol liefert ebenfalls einen tiefschwarzen Pigmentfarbstoff. p-Nitranilin liefert einen schwarzen, Metanilsäure einen braunen, auch in A. unl. Pigmentfarbstoff, p-Phenylendiaminsulfonsäure einen Wolle braun färbenden Farbstoff, Benzidindsulfonsäure einen schwarzen, 1-Naphthylamin einen schokoladenbraunen, 2-Naphthylamin einen schwarzen, 1,8-Naphthylendiamin einen schwarzen Pigmentfarbstoff, 2,6,8-Naphthylamindsulfonsäure einen Wolle gelbbraun färbenden Farbstoff, 1,4-Diaminoanthrachinon einen Baumwolle braun, 1,5-Diaminoanthrachinon in Ggw. von Vanadinsäure einen Baumwolle braun, 1,8-Diaminoanthrachinon bei 220° einen Baumwolle braun, 1,4,5,8-Tetraminoanthrachinon in Ggw. von naphthensaurem Pb, Mn, Co bei 240° einen



Baumwolle grau färbenden Küpenfarbstoff, 2-Aminoanthrachinon-3-sulfonsäure einen schwarzen Pigmentfarbstoff. (F. P. 740 054 vom 18/7. 1932, ausg. 20/1. 1933, D. Prior. 14/8. 1931.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten aus Anthrapyrimidin*. Man kondensiert NH<sub>2</sub>, OH- oder SH-Deriv. eines Anthrapyrimidins mit negativ substituierten organ. Verb. oder negativ substituierte Anthrapyrimidine mit organ. Verb., die eine NH<sub>2</sub>-, OH- oder SH-Gruppe enthalten oder negativ substituierte 1-Aminoanthrachinone mit organ. Verb. mit einer NH<sub>2</sub>-, OH- oder SH-Gruppe u. darauffolgende Pyrimidinringbildg. mit Formamid oder man behandelt die aus negativ substituierten Anthrapyrimidonen u. organ. Verb. mit einer NH<sub>2</sub>-, OH- oder SH-Gruppe erhältlichen Anthrapyrimidone mit veresternd wirkenden Mitteln, wie Phosphorhalogenide, Benzoylchlorid, oder man behandelt Anthrachinon-1-(N)-2-oxazole, die durch NH, O oder S mit einem organ. Rest verbunden sind, mit NH<sub>3</sub>. Die erhaltenen Verb. können halogeniert, nitrirt oder sulfoniert werden. — 5-Amino-1,9-anthrapyrimidin (I), darstellbar aus 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon u. Formamid u. verseifen des 5-Benzoylamino-1,9-anthrapyrimidins, gibt mit 1-Chloranthrachinon in Nitrobenzol unter Zusatz von CuO u. Na-Acetat einen Baumwolle rotviolett färbenden Küpenfarbstoff. Den gleichen Farbstoff erhält man durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit 5-Brom-1,9-anthrapyrimidin, darstellbar aus diazotiertem I u. Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Verwendet man an Stelle des 1-Amino- bzw. 1-Chloranthrachinons die entsprechenden 2-Verb., so erhält man violettstichig rotbraune Küpenfarbstoffe. Der in analoger Weise aus 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin u. Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon hergestellte Küpenfarbstoff färbt braun; ähnliche Farbstoffe erhält man mit Dibromanthanthron, Dibrom-*allo-ms-naphthodianthron* oder 4-Chlor-Bz.-3,5-trichloranthrachinon-2,1-benzacridon. Der Farbstoff aus 2,6-Dichloranthrachinon u. I färbt Baumwolle aus der Küpe bordeauxrot; verwendet man an Stelle des I ein Gemisch dieser Verb. mit Aminodibenzanthron, so erhält man einen Baumwolle grauschwarz färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 1 Mol. 2,7-Dichloranthrachinon u. 2 Moll. I färbt die pflanzliche Faser aus der Küpe violettrot. Der Farbstoff aus 1 Mol. 2,7-Dichloranthrachinon u. 1 Mol. I u. 1 Mol. Aminodibenzanthron färbt Baumwolle graublau. Der Farbstoff aus 1 Mol. 1,5-Dichloranthrachinon u. 2 Moll. I färbt violettblau, der aus 1 Mol. 1,5-Dichloranthrachinon, 1 Mol. I u. 1 Mol. Aminodibenzanthron grünblau. Die entsprechenden Farbstoffe aus 1,8-Dichloranthrachinon besitzen ähnliche Eig. — Der Farbstoff aus 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin u. *p*-Toluidin färbt Acetatseide aus dem Seifenbade violettblau; durch Sulfonieren erhält man einen Wolle violettblau färbenden Farbstoff; an Stelle des *p*-Toluidins kann man andere arom. Amine verwenden. Der Farbstoff aus I u. 4-Chlor-1-benzoylaminoanthrachinon färbt Baumwolle aus der Küpe violettblau; mit 5-Chlor-1-benzoylaminoanthrachinon erhält man einen Baumwolle braun färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus I färbt Baumwolle blau. Ersetzt man einen Teil des I durch 1- oder 2-Aminoanthrachinon, so entstehen blau färbende Küpenfarbstoffe. Der Farbstoff aus 2-Amino-1,9-anthrapyrimidin u. 2-Chloranthrachinon färbt braunrot, der aus Dibromanthanthron u. I u. Aminodibenzanthron färbt Baumwolle blaugrün, der aus Tetrabrompyranthron u. I violettstichig grau bis schwarz. Ersetzt man das I teilweise durch Aminodibenzanthron, so erhält man einen grau bis schwarz färbenden Küpenfarbstoff. Aus I u. Aminodibenzanthron erhält man einen blautstichig grau bis schwarz färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus I u. Dibromdibenzanthron färbt Baumwolle blaugrau. Der Farbstoff aus 1 Mol. Dibromdibenzanthron, 1 Mol. I u. 1 Mol. Aminodibenzanthron färbt blaugrün. Dibromisodibenzanthron gibt mit I einen rotstichig marineblau färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 1 Mol. Dibromisodibenzanthron, 1 Mol. I u. 1 Mol. Aminodibenzanthron färbt Baumwolle aus der Küpe blau; ersetzt man das Aminodibenzanthron durch das 1-Aminoanthrachinon, so entsteht ebenfalls ein blau färbender Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon u. I färbt Baumwolle grau bis schwarzviolett, der aus Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon, I u. Aminodibenzanthron grau bis schwarz; ersetzt man das Aminodibenzanthron durch 1-Aminoanthrachinon, so entsteht ein violett färbender Küpenfarbstoff; mit 2-Aminoanthrachinon erhält man einen violettstichiggrau färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 2-Amino-*O*-phenyl-1,9-anthrapyrimidin u. 2-Chloranthrachinon färbt scharlachrot, mit 1-Chlor-4-benzoylaminoanthrachinon erhält man einen violett, mit 1-Chloranthrachinon einen rosarot, mit 1-Chlor-5-benzoylaminoanthrachinon einen blautstichig rot u. mit Dibromanthanthron einen grau violett färbenden Küpen-



farbstoff. *Dibrompyranthron* u. I färbt olivgrün, der aus 1 Mol. *Dibrompyranthron*, 1 Mol. I u. 1 Mol. *Aminodibenzanthron* färbt ebenfalls olivgrün. — Man erhitzt *Formamid* u. Phenol mit 5-Amino-4'-benzoylamino-1,1'-anthrimidcarbazon, darstellbar durch teilweises Vorseifen des 5,4'-Dibenzoyldiamino-1,1'-anthrimidcarbazon mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 35 bis 50°, das erhaltene 4'-Benzoylamino-5,10-pyrimidin-1,1'-anthrimidcarbazon färbt Baumwolle aus der Küpe gelbbraun. In gleicher Weise erhält man aus 5-Amino-4'-benzoylamino-8-methoxy-1,1'-anthrimidcarbazon einen braun, aus 5-Amino-5'-benzoylamino-1,1'-anthrimidcarbazon einen goldorange färbenden Küpenfarbstoff. Das Kondensationsprod. aus 2-Amino-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin u. 1-Chlor-4-benzoylamino-anthrachinon behandelt man mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis eine Probe Baumwolle aus der Küpe graugrün färbt. — Durch Erhitzen von 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin mit 3-Oxypropylamin in o-Dichlorbenzol erhält man 5-(3-Oxypropylamino)-1,9-anthrapyrimidin, das Acetatseide bordeauxrot färbt. *Tetrabrompyranthron* liefert beim Erhitzen mit I u. *Aminodibenzanthronpyrazolanthron* einen grau färbenden Küpenfarbstoff; ersetzt man das *Tetrabrompyranthron* durch die äquivalente Menge *Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon*, so erhält man eine grau färbenden Küpenfarbstoff. *Dibrombenzanthronpyrazolanthron* gibt mit I einen graublau färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 1 Mol. *Dibrombenzanthronpyrazolanthron*, 1 Mol. I u. 1 Mol. *Aminodibenzanthron* färbt Baumwolle blaugrün, aus I u. 6-Chlorbenzanthron entsteht ein Prod., violette Nadeln, das beim Erhitzen mit KOH u. A. einen grau bis schwarz färbenden Küpenfarbstoff liefert. In analoger Weise erhält man einen grau bis schwarz färbenden Küpenfarbstoff, wenn man 1 Mol. *Bz.-1-Pyrazolanthronyl-6-brombenzanthron* mit 1 Mol. I kondensiert u. das Prod. mit KOH u. A. schmilzt. I gibt mit 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin, darstellbar aus 5-Chlor-1-aminoanthrachinon u. *Formamid* oder aus der Diazoverb. des I einen Baumwolle blaviolett färbenden Küpenfarbstoff. 8-Amino-1,9-anthrapyrimidin gibt mit *Dibromanthron* einen grau, mit *Tetrabrompyranthron* oder *Dibrom-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon* einen grau violett färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus 1 Mol. *Tetrabrompyranthron* u. 3 Moll. *Aminodibenzanthron* u. 1 Mol. 8-Amino-1,9-anthrapyrimidin färbt schwarz, der aus 4-Brom-N-methyl-1,9-anthrapyrimidin violett. Man erhitzt 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin im Autoklaven mit einer 25%ig. Lsg. von *Methylamin* unter Zusatz von Cu-Acetat im Autoklaven auf 150—160°, der erhaltene Farbstoff, violettes krystallin. Pulver, färbt Acetatseide blautichig rosa; aus der Dichlorverb. erhält man bei analoger Behandlung einen Acetatseide rosa färbenden Farbstoff. *Brom-5-amino-1,9-anthrapyrimidin*, darstellbar durch Bromieren von I in HClO<sub>3</sub> in Ggw. von Jod bei 65—70°, gibt mit *Methylamin* einen Acetatseide violettbraun färbenden Farbstoff. *Nitro-5-chlor-1,9-anthrapyrimidin*, darstellbar durch Nitrieren von 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin gibt mit *Methylamin* einen Acetatseide violett färbenden Farbstoff. — Das Prod. aus *Bz.-1,6-Dibrombenzanthron*, 1-Aminoanthrachinon u. I gibt beim Erhitzen mit KOH u. A. einen grau färbenden Küpenfarbstoff. Ersetzt man das 1-Aminoanthrachinon durch *Pyrazolanthron*, so erhält man einen rot färbenden Küpenfarbstoff. — *Dichlor-1,9-anthrapyrimidin*, darstellbar durch Chlorieren von 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin mit Cl<sub>2</sub> in Ggw. von Jod in sd. Trichlorbenzol, gibt mit *Aminodibenzanthron* u. I einen blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus *Dichlor-1,9-anthrapyrimidin* gibt mit I u. 2-Aminoanthrachinon einen Baumwolle korinth färbenden Küpenfarbstoff. — 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure gibt beim Erhitzen mit I, Na-Acetat u. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Autoklaven bei 150 bis 160° in 10 Stdn. einen Wolle rotviolett färbenden Farbstoff. Ersetzt man das I durch das 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin, so entsteht ein Baumwolle violettrot färbender Farbstoff. Aus 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon u. 5-Brom-1,9-anthrapyrimidin entsteht ein Baumwolle blaugrau färbender Küpenfarbstoff. Beim Erhitzen von 5-Chlor-1,9-anthrapyrimidin mit Phenol, Cu-Pulver, Cu-Acetat u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Nitrobenzol erhält man eine Verb., die aus Trichlorbenzol in kleinen braunen Nadeln krystallisiert, eine ähnliche Verb. erhält man mit p-Kresol. Ersetzt man das Phenol durch Salicylaldehyd, so erhält man ein in kleinen braunen Nadeln krystallisierendes Prod. — Erhitzt man 4-Aminoanthrachinon-C-o-chlorphenyl-1,2-imidazol in Phenol mit *Formamid*, so erhält man einen Baumwolle gelb färbenden Küpenfarbstoff. — Die Farbstoffe u. die Zwischenprodd. können in der üblichen Weise halogeniert werden. (F. P. 739 906 vom 12/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 14/7. 1931.)

FRANZ.

Kodak Ltd., London, übert. von: Leslie George Scott Brooker, Rochester, New York, Herstellung von Cyaninfarbstoffen. Quaternäre Salze des 2-Methylthiazolins kondensiert man mit den quaternären Salzen des Chinolins oder mit einem quaternären



Salz eines 2-Halogenchinolins oder mit einem Trialkylester der Orthoameisensäure oder einer anderen Orthocarbonsäure oder mit Dialkylaminobenzaldehyd. — 2-Methylthiazolinmethojodid erhält man durch Erwärmen von 1 Mol. 2-Methylthiazolin (I) unter Rückfluß mit 1 Mol. u. 5% Überschuß Methyljodid über Nacht auf dem Wasserbade, das erhaltene Prod. krystallisiert aus einer Mischung von Aceton u. CH<sub>3</sub>OH in farblosen Krystallen. 2-Methylthiazolinäthojodid, farblose Nadeln aus Aceton + CH<sub>3</sub>OH gewinnt man in gleicher Weise aus der Base u. Äthyljodid. Aus dem I u. Allyljodid erhält man das 2-Methylthiazolinallyljodid. — I gibt mit p-Toluolsulfosäureäthylester beim Erhitzen auf 110—120° das 2-Methylthiazolinmethyl-p-toluolsulfonat. In analoger Weise erhält man das 2-Methylthiazolinäthyl-p-toluolsulfonat. — 2-Methylthiazolinmethojodid erhitzt man mit Chinolinmethojodid in A. unter Zusatz von festem KOH, das abgeschiedene 1',3-Dimethylthiazolinisocyaninjodid bildet orangefarbene Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. Aus 2-Methylthiazolinmethojodid u. Chinolinäthojodid erhält man das 1',3-Diäthylthiazolinisocyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinmethojodid u. Chinolinäthojodid erhält man das 3-Methyl-1'-äthylthiazolinisocyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinäthojodid u. Chinolinmethojodid das 1'-Methyl-3-äthylthiazolinisocyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinallyljodid u. Chinolinallyljodid das 1',3-Diallylthiazolinisocyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinmethojodid u. 6-Methylchinolinmethojodid das 1',3,6'-Trimethylthiazolinisocyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinmethojodid u. 8-Methylchinolinmethojodid das 1',3,8'-Trimethylthiazolinisocyaninjodid. — Durch Erhitzen von 2-Methylthiazolinmethojodid mit 2-Jodchinolinmethojodid in A. unter Zusatz von KOH erhält man das 1',3-Dimethylthiazolin-p-cyaninjodid, orange Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. Aus 2-Methylthiazolinmethojodid u. 2-Jodchinolinäthojodid erhält man das 3-Methyl-1'-äthylthiazolin-p-cyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinäthojodid u. 2-Jodchinolinäthojodid das 1',3-Diäthylthiazolin-p-cyaninjodid, aus 2-Methylthiazolinäthojodid u. 2-Jodchinolinmethojodid das 1'-Methyl-3-äthylthiazolin-p-cyaninjodid. — Man erhitzt I mit p-Toluolsulfonsäuremethyl-ester auf 110—120°, löst das erhaltene quaternäre Salz in sd. Pyridin u. gibt Orthoameisensäureäthylester zu, es entsteht das 3,3'-Dimethylthiazolincarbocyaninjodid, hellbraune Krystalle. Durch Erhitzen des quaternären Salzes aus I u. p-Toluolsulfonsäureäthylester mit Orthoameisensäureäthylester erhält man das 3,3'-Diäthylthiazolincarbocyaninjodid, orangefarbene Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. Beim Erhitzen des quaternären Salzes aus I u. p-Toluolsulfonsäuremethyl-ester mit Orthoessigsäuretrimethyl-ester in Pyridin erhält man nach Zugabe einer wss. Lsg. von KJ das 3,3',7'-Trimethylthiazolincarbocyaninjodid, orange gefärbtes krystallin. Pulver. Erhitzt man das quaternäre Salz aus I u. p-Toluolsulfonsäuremethyl-ester mit Orthopropionsäuretrimethyl-ester, so erhält man nach Zusatz einer wss. Lsg. von KJ das 3,3',7'-Dimethyl-7-äthylthiazolincarbocyaninjodid, rötlich braune Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. Beim Erhitzen des quaternären Salzes aus I u. p-Toluolsulfonsäureäthylester mit Orthopropionsäuretrimethyl-ester in Pyridin erhält man nach Zugabe einer wss. Lsg. von KJ das 3,3',7'-Triäthylthiazolincarbocyaninjodid. — Man erhitzt 2-Methylthiazolinmethojodid mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in CH<sub>3</sub>OH unter Zusatz geringer Mengen von Piperidin als Katalysator, man erhält 2-p-Dimethylaminostyrylthiazolinmethojodid, rötlichbraune Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. Aus 2-Methylthiazolinäthojodid erhält man in analoger Weise das 2-p-Dimethylaminostyrylthiazolinäthojodid. An Stelle des I kann man 2,5-Dimethylthiazolin (s. Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1896]. 2611) 2,4,5-Trimethylthiazolin, darstellbar aus p-Brom-β-aminobutanhydrobromid (s. Ber. dtsh. chem. Ges. 33. [1890.] 2825) u. Thioacetamid verwenden. (E. P. 385 320 vom 11/6. 1931, ausg. 19/1. 1933. A. Prior. 11/6. 1930.)

FRANZ.

**Frank Rahtjen**, Hamburg, und **Manfred Ragg**, Wentorf, Holstein, *Herstellung von korrosionsschützenden Farben oder Pigmenten*. Der Farb- oder Pigmentgrundlage werden Pb-Salze, z. B. Phosphate, Nitrate, Nitrophosphate, Antimoniate, Ferrocyanide, Ferricyanide, Manganate oder Permanganate oder Gemische derselben untereinander oder zusammen mit einem Salz oder mit mehreren Salzen anderer Metalle, insbesondere solchen mit korrosionsschützendem oder passivierendem Anion, z. B. mit Ba-Chromat, zugesetzt. — Z. B. wird ein Gemisch aus 50% bas. Pb-Antimoniat u. 50% einer Pb-Sb-Legierung zusammen mit einem Bindemittel zu einer Farbe gemahlen. (Vgl. F. P. 681 402; C. 1930. II. 980 u. D. R. P. 503 117; C. 1930. II. 2048.) (E. P. 385 310 vom 16/3. 1931, ausg. 19/1. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Aceta G. m. b. H.**, Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zum Lösllichmachen von organischen Farbstoffen in fetten Ölen und organischen Lösungsmitteln*, 1. dad. gek., daß man als Lösungsvermittler öllösliche bzw. in organ. Lösungsmm. l. oder öllösliche in organ. Lösungsmm. l. Seifen verwendet. — 2. dad. gek., daß öllösliche organ. Amin-



oder Ammoniumseifen oder öllösliche Aminosäuren verwendet werden. (D. R. P. 568 256 Kl. 22h vom 17/1. 1930, ausg. 17/1. 1933.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von in Wasser löslichen oxydierten Siccativölen*, z. B. Linoxyn, durch Behandlung der oxydierten Öle mit SO<sub>2</sub> oder schwefligsauren Salzen. — Z. B. leitet man in eine Suspension von Linoxyn in wenig W. SO<sub>2</sub> ein, bis das Linoxyn verschwunden ist. Darauf treibt man durch Erwärmen die überschüssige SO<sub>2</sub> aus, wobei das Rk.-Prod. sich in Flocken ausscheidet. Die Prodd. dienen zur Herst. von Anstrichen, Überzügen, Farben etc., insbesondere von Wachs- u. Linoleum. (F. P. 738 075 vom 2/6. 1932, ausg. 20/12. 1932. D. Prior. 4/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gefärbte Massen* durch Verarbeiten grob dispersen Farbstoffpulvers mit W.-l. plast. Massen, die bis 110° aus ihren wss. Lsgg. nicht ausflocken u. Polymerisationsprodd. ungesätt. aliph. Säuren oder deren Salzen in solcher Feinheit, daß die Farbstoffe aus ihren verd. Lsgg. nicht absetzen. Druckfarben. — 60 Teile grobdisperses Dimethoxydibenzanthron werden mit 20 Teilen Dextrin, 10 Teilen ligninsulfosaurem Na u. 10 Teilen polyacrylsäurem Na unter Zusatz von 20—30 Teilen W. bis zur gewünschten Feinheit gewalzt. (Schwz. P. 155 979 vom 16/6. 1931, ausg. 16/9. 1932. D. Prior. 3/7. 1930.) PANKOW.

Laytham, Taylor Corp., Amerika, *Druckplatte oder -walze*. Eine Platte aus Stahl oder Fe ist, z. B. galvanoplast., mit einer Cu-Schicht überzogen, die gravierbar ist. Als Bindung befindet sich zwischen Cu-Schicht u. Stahlplatte eine Ni-Schicht, die noch mit einer Lackschutzschicht überzogen sein kann. (F. P. 740 064 vom 18/7. 1932, ausg. 20/1. 1933.) GROTE.

Bernard Bianchi, Frankreich, Seine, *Druckverfahren ohne Farbe*. Das metallene Druckklischee wird erhitzt, so daß die Druckzeichen in die Oberfläche des Papiers eingebraunt werden. Eine Vorr. zum Heizen des Klischees mittels Gas wird beschrieben. (F. P. 740 648 vom 1/8. 1932, ausg. 30/1. 1933.) GROTE.

Kaumagraph Co., übert. von: Winthrop Stanley Lawrence, New York, *Material für Plättmesterdruck*. Papier wird mit einer schmelzbaren M. überzogen, die hauptsächlich aus Asphalt in Mischung mit einem nicht schmelzbaren Koll., wie Ton, besteht. Der M. kann noch Ozokerit, Paracumaronharz u. Carnaubawachs zugesetzt sein. (A. P. 1 894 774 vom 28/7. 1930, ausg. 17/1. 1933.) GROTE.

## XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

Wolfgang Ostwald und Walter Gamm, *Über die Auflösung von Harzen in Alkali*. I. *Auflösung von amerikanischem Kolophonium und Abietinsäure in Natronlauge*. Bei der Auflösung von amerikan. Kolophonium in 0,1-n. NaOH ist die gel. bzw. peptisierte Menge von der Menge des Bodenkörpers abhängig entsprechend der Bodenkörperregel, wonach die maximal gel. Menge bei einer mittleren Bodenkörpermenge liegt. Das entstehende Na-Abietinat ist als Peptisator zu betrachten. Die Diskussion der die in Lsg. gegangene Harzmenge in Abhängigkeit von der Bodenkörpermenge sowie der Konz. des Lösungsm. wiedergebenden Kurven gibt Veranlassung zu Betrachtungen über die Natur der Lsgg. u. zur Deutung der die Auflösungsvorgänge begleitenden chem. u. chem.-phys. Vorgänge. (Kolloid-Z. 62. 180—198. Febr. 1933.) ROGOWSKI.

Walter Gamm, *Über die Auflösung von Harzen in Alkali*. II. *Die Herstellung der Harzlösungen in der Papierindustrie*. (I. vgl. vorst. Ref.) Histor. Überblick über die Entw. der Harzmilchdarst. in der Papierindustrie. (Kolloid-Z. 62. 199—202. Febr. 1933. Leipzig, Univ., Kolloid-Abt. d. phys.-chem. Inst.) ROGOWSKI.

—, *Der Kunstkopel*. Allgemeine Angaben über Albertol- u. Amberol-Kunstharze. (Monit. Produits chim. 15. Nr. 166. 9—12. 15/1. 1933.) SCHEIFELE.

A. Bahls, *Verarbeitung bekannter und neuer Kunststoffe*. Über die mechan. Bearbeitung von Galalith, Trolon u. Trolitax. (Kunststoffe 23. 32—35. Febr. 1933.) H. SCHMIDT.

Kurt Brandenburger, *Das Verpressen von reinem Kunstharz*. Über Preßharze auf Bakelitgrundlage. (Kunststoffe 23. 33—39. Febr. 1933.) H. SCHMIDT.

J. Sommer, *Beitrag zur Materialkenntnis. Welcher Baustoff ist der geeignetste für fahrbare Kessel, in denen helle Lacke hergestellt werden sollen?* Für die Beurteilung der Vor- u. Nachteile der einzelnen Baustoffe sind von Bedeutung: Haltbarkeit, Einfluß auf die Helligkeit der Lacke, Reinigungsmöglichkeit u. Wärmeübergang. Bei



gleicher Bewertung dieser Punkte ergeben sich folgende abnehmende Rangbewertungen: a) für Böden: Flußstahlblech nickelplattiert, Kupfer, Nickel, V 2 A-Stahl, Nicorros, Monelmetall, Flußstahlblech emailliert, Gußeisen emailliert, Aluminium; b) für Rumpfe: Monelmetall, V 2 A-Stahl, Aluminium, Nicorros, Flußstahlblech emailliert, Nickel, Kupfer. Bei Gleichbewertung der einzelnen Punkte schneidet demnach der nickelplattierte Boden u. der Rumpf aus Monelmetall am günstigsten ab. (Farben-Ztg. 38. 426—27. 14/1. 1933.)

SCHEIFELE.

—, *Neue Hilfsmittel zur Färbung von Lacken und plastischen Massen*. Angaben über Patente der GES. FÜR CHEM. INDUSTRIE IN BASEL. (Rev. gén. Matières plast. 9. 19—21. Jan. 1933.)

SCHEIFELE.

**E. E. Halls**, *Bewertung von Verdünnern*. Prüfung von Verdünnern für Celluloseesterlacke. Zur Best. der Verdunstungsgeschwindigkeit wird Rundfilter an einen Arm einer analyt. Waage aufgehängt, dann in Verdünner getaucht, zwischen Filterpapier leicht abgetupft u. schließlich in Intervallen von  $\frac{1}{2}$  Min. auf Gewichtsverlust geprüft, bis alles verdunstet ist. Während der Wägung wird Temp. auf  $\pm 2^\circ$  konstant gehalten. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. 2. 311—15. Dez. 1932.) SCHEIF.

**Herold Akt.-Ges.**, Hamburg, *Formstücke aus Kunstharz*, insbesondere Phenol-Formaldehyd. Man erwärmt das Harz auf über  $70^\circ$ , bis es in den C-Zustand übergegangen ist u. preßt es w. mittels eines profilierten Stempels in eine Form, wobei sich ein Lufttraum zwischen Form u. Stempel bildet, der eine Ausdehnung des Harzes ermöglicht. (E. P. 371 344 vom 16/1. 1931, ausg. 19/5. 1932. D. Prior. 25/2. 1930.)

ENGEROFF.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Rodleben b. Rosslau, *Verfahren zum gleichzeitigen Lösen von Kautschuk und Nitrocellulose*, 1. dad. gek., daß man als gemeinsames Lösungsm. Estergemische aus einwertigen aliphat. Alkoholen u. gesätt. Monocarbonsäuren verwendet, die im Gesamtmolekül mindestens 6, aber weniger als 12 Kohlenstoffatome enthalten. — 2. dad. gek., daß man das durch Kondensation mehrerer, mindestens aber zweier aliphat. Aldehyde mit Katalysatoren, insbesondere mit Alkoholaten, entstehende Estergemisch verwendet. (D. R. P. 567 942 Kl. 22h vom 17/6. 1927, ausg. 12/1. 1933.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Masse aus filmbildenden Stoffen*, gek. durch einen Geh. an Salzen von nitrierten Anilinderivv., die salzbildende saure Gruppen mit wenigstens zwei Sauerstoffatomen besitzen, u. solchen organ. Derivv. des Ammoniaks, in denen das Ammoniakstickstoffatom nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das selbst unmittelbar mit zwei anderen Stickstoffatomen verbunden ist. — Mit solchen Salzen gefärbte Lacklsgg. geben auf Unterlagen aller Art, z. B. auf Metall oder Papier, Aufstriche u. Drucke, die sich durch kräftige, leuchtende Töne u. gute Lichtechtheit auszeichnen. (Schwz. P. 156 454 vom 12/10. 1931, ausg. 17/10. 1932. D. Prior. 12/11. 1930.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Emulsionen aus Rohwollfett als Firnisersatz*. Dem Wollfett werden  $\text{NH}_4$ -Salze von aliphat. Säuren mit mehr als 10 C-Atomen, z. B. oleinsaures, stearinsaures oder laurinsaures  $\text{NH}_4$ , u. außerdem ein Harz zugesetzt. — 360 Teile Rohwollfett, 40 Teile gereinigtes Tallöl u. 250 Teile Kolophonium werden zusammengeschmolzen, worauf ein Gemisch aus 43 Teilen einer 25%ig.  $\text{NH}_4$ -Lsg., 100 Teilen A. u. 1207 Teilen W. zugesetzt wird. Es wird kaltgerührt u. eine dicke Emulsion erhalten, die z. B. zur Herst. von Farbe geeignet ist. (F. P. 739 973 vom 13/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 14/7. 1931.)

M. F. MÜLLER.

**Serge Wittouck und Marcel Teillard-Chambon**, Paris, *Herstellung von Filmen aus Casein*. Man löst gewaschenes u. getrocknetes Casein, gegebenenfalls unter Erhitzen in Alkoholen von niedrigem Kp. unter Zusatz eines alkal. Salzes, besonders  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , u. eines Plastifizierungsmittels, z. B. Glycerin, trennt die Verunreinigungen ab, z. B. durch Filtration, gießt die Lsg. auf eine Fläche u. läßt sie dort sich verfestigen. Zur Erzielung hochwertiger Filme kann man die alkoh. Lsg. mit Oxydationsmitteln behandeln, z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ferner kann man die Lsg. elektrolysieren, um sie noch weiter von Verunreinigungen zu befreien u. den pH-Wert in der Lsg. einzustellen, worauf man eine alkoh. Lsg. eines Härtungsmittels, wie Hexamethylentetramin, Trioxymethylen, Tannin usw., u. eine Säure zugeben kann, um eine schnelle Koagulation der Lsg. auf der Gießfläche zu erzielen. Der Film kann dann noch nacheinander einem lösenden



Bade, einem Härtungsbade u. einem plastifizierenden Bade ausgesetzt werden. (E. P. 383 069 vom 19/11. 1931, ausg. 1/12. 1932. A. Prior. 27/2. 1931.) SARRE.

**Leagum Corp. of Delaware**, New York, übert. von: **Willet C. Pierson**, East Orange, V. St. A., *Herstellung einer plastischen Masse aus Leder oder Lederabfällen*. Leder wird in W. gequollen u. erhitzt, die klebrige M. mit Naphthalin, Glycerin u./oder Äthylenglykol u. methylenhaltigen Substanzen vermischt u. das Gemisch getrocknet, gepulvert u. h. verpreßt. — Z. B. läßt man 100 Teile Leder in W. quellen, dem man 2% Harnstoff oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt hat, u. erhitzt das Leder mit wenig W. auf 190° F, bis es in eine klebrige M. übergeführt ist. Dann vermischt man 10 Teile Naphthalin, 10 Teile Glycerin u. 1—2 Teilen Äthylenglykol bei 200° F, gibt dem Gemisch die Leder-masse u. noch 2 Teile Hexamethylentetramin zu, mischt innig, trocknet im Vakuum bei 170—180° F, pulvert die M. u. verpreßt h., gegebenenfalls nach Zusatz von Füll- u. Farbstoffen. (A. P. 1 846 356 vom 21/12. 1927, ausg. 23/2. 1932.) SARRE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kunstmasse*, bestehend aus einem Gemisch von wachähnlichen chlorierten Naphthalinen u. feinverteilten festen unl. Stoffen, z. B. Talkum, Kaolin, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, gepulvertem Al, Holzkohle, Quarzmehl o. dgl., gegebenenfalls mit Zusatz von Farbstoffen oder Pigmenten. — Z. B. vermischt man 80 Teile chloriertes *Naphthalin* mit 50% Cl-Geh. bei 120° mit 20 Teilen Talkum, wobei man nach dem Erkalten eine porzellanähnliche M. erhält. (E. P. 383 904 vom 1/6. 1932, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 3/6. 1931. F. P. 737 829 vom 30/5. 1932, ausg. 16/12. 1932. D. Prior. 3/6. 1931.) SARRE.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

—, *Bardol, ein Weichmacher*. Bardol ist gummilöslich u. benetzt Pigmente gut. Abnutzungswiderstand, Ermüdung, Modulus, Festigkeit u. Kerbzähigkeit werden durch Bardol verbessert. Es wirkt schwach beschleunigend, ist für fast alle Mischungen geeignet u. verkürzt deren Mischzeit. (Rubber Age [New York] 32. 244. 10/1. 1933.) H. MÜLLER.

—, *Verwendung von Gummi in der Druckerei-Industrie*. Besprochen wird die Verwendung für Platten u. Walzen. Schwierigkeiten bestehen hinsichtlich der Haltbarkeit, da die Drucktinten den Gummi angreifen. (Rubber Age [New York] 32. 245—47. 10/1. 1933.) H. MÜLLER.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Akron, übert. von: **Winfield Scott**, Nitro, *Vulkanisieren von Kautschuk* in Ggw. einer Verb., die man durch Rk. von 2 Moll eines aliph. Aldehyds mit einer *Schiff'schen Base* erhält, aus äquimolekularen Mengen eines arom. Amins u. eines aliph. Aldehyds in Ggw. einer aliph. Säure mit 4—10 C. (Can. P. 298 699 vom 5/2. 1929, ausg. 25/3. 1930.) PANKOW.

**Rubber Service Laboratories Co.**, übert. von: **Winfield Scott**, Akron, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus dem Rk.-Prod. von *Mercaptobenzothiazol* u. *Hexamethylentetramin*. (Can. P. 298 698 vom 6/10. 1926, ausg. 25/3. 1930.) PANKOW.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Thomas King Cox**, Illinois, *Überziehen von Draht mit Kautschuk*. Verzinnter Cu-Draht wird durch einen Behälter geführt, in welchem sich ein mit Öl-, Palmitin-, Stearin-, Essig- oder Ameisensäure imprägnierter Schwamm befindet. Der Säureüberschuß wird vom Draht abgestrichen u. das Isoliermaterial aufgebracht. Nach dem Vulkanisieren erhält man eine feste Haftung. (A. P. 1 894 671 vom 8/6. 1929, ausg. 17/1. 1933.) PANKOW.

**Wilson Rubber Co. Ltd.** und **Frederick Drummond Robb**, Buckinghamshire, *Aufräumen von Kautschukoberflächen*. Man taucht z. B. einen Kautschukhandschuh in eine Kautschuklsg., vulkanisiert leicht u. taucht kurze Zeit in ein Lösungsm., wie Bzl., wodurch eine Aufräumung der Oberfläche erfolgt. (E. P. 386 248 vom 18/7. 1932, ausg. 2/2. 1933.) PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Albert M. Clifford**, Ohio, *Alterungsschutzmittel für organische Substanzen, insbesondere Kautschuk*, bestehend aus OH-Derivv. solcher KW-stoffe, die sich in der Anthracenolfraktion finden, wie 2-Oxy- oder 2,7-Dioxyfluoren, 2-Oxy- oder 2,7-Dioxybiphenylenoxyd. (A. P. 1 894 230 vom 14/9. 1931, ausg. 10/1. 1933.) PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Albert M. Clifford**, Ohio, *Alterungsschutzmittel für organische Substanzen, insbesondere Kautschuk*, bestehend aus Mono- oder Polyaminoderivv. des *Phenanthrens* oder deren Kondensationsprodd. mit HCHO,



CH<sub>3</sub>CHO, Propion-, Butyr-, Hept-, Crotonaldehyd, Acrolein, Aldol,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthol u. mit niederen Fettsäuren, wie HCO<sub>2</sub>H. (A. P. 1 894 231 vom 14/9. 1931, ausg. 10/1. 1933.) PANKOW.

**Georg Foges**, Prag, *Verfahren zum selbsttätigen Abdichten* von gas- oder flüssigkeitserfüllten Behältern mittels plast. Schutzmassen. Als Schutzmasse verwendet man totgewalzten *Gummi*, dem Plastikatoren, z. B. Mineralöle, über 160° sd., in einer Menge von mehr als 5%, vorzugsweise etwa 18—35 Gewichtsprozent, zugesetzt werden. Das Verf. wird insbesondere bei Luftreifen angewendet. (Oe. P. 131 188 vom 27/3. 1931, ausg. 10/1. 1933. D. Prior. 11/2. 1931.) SARBE.

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**K. Smoleński** und **W. Reicher**, *Ein eigentümlicher Niederschlag in einem Turbo-kompressor für Sauerstoffgas*. In einem CO<sub>2</sub>-Turbokompressor einer Zuckerfabrik hat sich ein pulveriger Nd. abgeschieden, der zu 3,96% in CS<sub>2</sub> u. zu 51,61% in W. l. war. Er bestand aus 2,24% S, 1,72% bituminösen Stoffen, 6,28% Na, 16,02% K, 0,15% Ca, 0,09% NH<sub>4</sub>, 6% SO<sub>4</sub>, 5,87% S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,58% Cl, 1,08% CO<sub>3</sub>, 21,06% SiO<sub>2</sub>, 0,42% PbSO<sub>4</sub>, 0,8% As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 0,1% SnS u. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 4,19% ZnO, 5,52% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,77% CaO, 2,2% MgO, 0,74% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Nd. bildete sich bei anormaler Arbeit des Kalkofens (ungenügender Luft u. überschüssigem Koks). Die Ggw. der Alkalisalze im Nd. aus dem CO<sub>2</sub>-Gas findet ihre Erklärung in der Flüchtigkeit der Salze bei der Ofentemp. Auf ähnliche Weise sind auch die übrigen Bestandteile in das Gas u. den Nd. übergegangen. Die Ggw. von S u. Thiosulfaten erklärt sich durch die reduzierende Ofenatmosphäre. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 160 bis 175.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński**, *Aufarbeiten der Zuckerrüben nach dem Verfahren von Komers und Kaker*. Für die Diffusion wird nach dem Verf. ein der „Pressenbatterie“ von HYROS u. RAK nachgebildetes Batteriesystem verwendet. Die Batterie kommt aus mit ca. 60% W. bei 15 Min. Diffusionszeit; Zuckerverlust wird ausgeschlossen. Die Saftgewinnung unterscheidet sich von der üblichen durch absichtlichen Kontakt der Schnitzel u. des Saftes mit Luft („Saftoxydation“); jedoch sind die Vorteile dieser „Lüftung“ fraglich, ebenso andere, von den Urhebern des Verf. behauptete Vorzüge. Die Reinigung erfolgt mit sehr wenig (0,2—0,3%) Kalk; der Scheideschlamm wird auf SHARPLESS-Zentrifugen abgeschleudert. Der Ablauf vom Rohzucker I wird in die Diffusionsbatterie zurückgeleitet, was melassefreie Arbeit ermöglichen soll. Dem Verf. wird kein prakt. Erfolg vorausgesagt. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 23 bis 25.) SCHÖNFELD.

**J. Zaleski**, *Einige Worte über das Antiseptikum „Lystonol“*. Das in den Laboratoires de Chimie Appliquée, Paris, hergestellte „Lystonol“, das in einer Menge von 20—40 g pro t Rüben den Säften zugesetzt, die „Schaumgärung“ vernichten soll, ist eine wss. Lsg. von ca. 8% ZnCl<sub>2</sub> u. 17% NaCl. Die desinfizierende Wrkg. dürfte sehr gering sein. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 367 bis 369.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński** und **W. Jurewicz**, *„Lystonol“ als Antiseptikum*. (Vgl. vorst. Ref.) „Lystonol“ enthält 17,07% NaCl, 8,03% ZnCl<sub>2</sub>, 0,79% CH<sub>2</sub>O, 0,46% CaSO<sub>4</sub>, 0,27% FeCl<sub>3</sub>, 0,56% NH<sub>4</sub>Cl in 100 W. Seine Desinfektionswrkg. ist schwach u. tritt erst bei einer Konz. von 0,5% in Erscheinung; sie ist 20-mal geringer als die des CH<sub>2</sub>O u. 10-mal geringer als diejenige von Phenol (auf die Entw. von Penicillium glaucum). Auch bei Zuckersäften äußert Lystonol eine Wrkg. erst oberhalb der Konz. von 0,5%. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 370—81.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński**, *Saftreinigung in der Kampagne 1929/1930*. Die Dicksäfte der Kampagne 1929/30 zeigten höheren (50—100 mg Ca auf 100Bx) Kalkgeh. u. sehr niedrige, bzw. negative natürliche Alkalität. Empfohlen wird, bei der Scheidung des Rohsaftes Soda zuzugeben in einer Menge, welche sich aus einer beigefügten Tabelle ergibt. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 20—22.) SCHÖNF.

**K. Smoleński** und **J. Zaleski**, *Die Saftreinigung in den polnischen Zuckerfabriken*. Bericht über die in poln. Zuckerfabriken 1929/30 u. 1930/31 angewandten Saftreinigungsverf. u. die Analysen der Säfte der I. Saturation, der Dünnsäfte u. Klären. Tabellen über Zuckergeh. der Schnitzel, Zus. der Diffusionsäfte u. anderer Fabrikprodd. Die Säfte nach I. Saturation hatten ein Durchschnitts-pH von 11,0, die Dünnsäfte das



pH ca. 9,2. Angaben von „Normen“ für richtig gereinigte Säfte. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 6—19.) SCHÖNFELD.

—, *Neues Saftreinigungsverfahren nach Dario Teatini.* (Vgl. C. 1932. II. 2887.) Das Verf. besteht kurz in folgendem: Der Diffusionsaft wird durch Kalken auf pH = ca. 11,0 gebracht, unter Zusatz von aus der Scheidung stammendem stark kalkhaltigem Saft u. nicht von Ca(OH)<sub>2</sub>. Bei diesem pH findet reiche Koagulation der Kolloide statt; diese ist leichter bei Schwefeln mit fl., statt mit gasförmiger SO<sub>2</sub>. Die erforderliche SO<sub>2</sub>-Menge beträgt ca. 100 g pro t Zuckerrüben. Ohne die ausgeschiedenen Kolloide abzufiltrieren, werden 0,4—0,8% CaO zugesetzt u. der Saft der I. Saturation zugeführt bis auf eine Alkalität von 0,04, erst jetzt folgt Filtration. Die weitere Verarbeitung unterscheidet sich nicht von der üblichen. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 26—28.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński und M. Werkenthin, Saftreinigung nach dem neuen Verfahren von Teatini.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Nachprüfung des Verf. in der Zuckerfabrik Hougaard ergab folgendes: Die Saftreinigung nach TEATINI erfordert keinerlei Änderung der Scheidungs- u. Saturationsapp. CaO-Verbrauch ca. 1,0% vom Rübengewicht, bei n. Arbeit der Filterpressen u. leichter Absüßung. Vorteile des TEATINI-Verf.: Minderverbrauch von 1—1,5% CaO, geringere Zuckerverluste im Schlamm (0,02—0,025% vom Rübengewicht); zweifache Verminderung der Absüßwassermenge. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 29—52.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński und M. Werkenthin, Das Verfahren von Teatini in Theorie und Praxis.** Nach einer Diskussion der Grundlagen des TEATINI-Verf. der Saftreinigung berichten Vff. über eine in zwei poln. Zuckerfabriken in der Kampagne 1931/32 durchgeführte Unters. des Verf., unter Anwendung von etwa 1% CaO bei der Scheidung, im Vergleich zur Normalarbeit mit ca. 2% CaO. Die Krystallisation in den Kochapp. verlief im allgemeinen besser als bei n. gereinigten Sirupen, die Zuckerqualität war die gleiche. Die nach dem TEATINI-Verf. erhaltenen Dünnsäfte sind etwas stärker gefärbt, die Dicksäfte unterscheiden sich wenig von n. erhaltenen. Die nach dem TEATINI-Verf. erhaltenen Säfte u. Prodd. enthalten stets mehr Ca-Salze. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 53—97.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński, Entfärbungskohlen.** Bericht über Verss. zur Entfärbung von Rohzucker mit Carboraffin, Norit, Supranorit u. Polycarbon u. die Analyse der Aktivkohlen. Höchste Entfärbungsleistung zeigt Carboraffin u. Norit Supra; erheblich geringer war die Aktivität von Standardnorit u. Polycarbon; an letzter Stelle steht Spodium. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 176—83.) SCHÖNFELD.

**J. Zaleski, Die Entfärbungskohlen und ihre Anwendung in der Zuckerindustrie.** Übersicht über die Chemie u. Technologie der Aktivkohleverwendung in der Zuckerfabrikation, insbesondere in poln. Fabriken. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 184—211.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński, Die Celite und ihre Anwendung in der Zuckerfabrikation.** Günstige Ergebnisse bei der Filtration von Zuckersäften mit Hyflo-Superce, insbesondere bei dessen Zusatz zur Entfärbungskohle. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 212—14.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński und M. Werkenthin, Über die Anwendung der Celite zur Filtration in Zuckerfabriken und Zuckerraffinerien.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Filtrationsgeschwindigkeit u. Klärung von Zuckersäften u. Klären wird durch Zusatz geringer Mengen der Celit-Filtrationsmittel sehr verbessert. Das pH, die Farbe u. der Aschengeh. der Säfte wurden durch die Celit-Filtration nicht verändert; dagegen zeigten die Säfte nach Filtration mit Hyflo-Superce höhere Oberflächenspannung als nach der üblichen mechan. Filtration. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 215 bis 237.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński und A. Brodowski, Untersuchungen über die Kolloide der Melasse.** (Mitbearbeitet von I. Waisówna.) Zur Abscheidung der Kolloide aus Melasse wurde die Methode der erschöpfenden Dialyse angewandt. Die Best. der Oberflächenspannung der Melasse (pH = 8,9) ergab eine charakterist. Kurve: anfänglich rasche Abnahme der Spannung mit der Konz., dann immer langsamere Abnahme von  $\sigma$ ; niedrigste Oberflächenspannung bei 50—76° Bx, dann allmähliche Zunahme. Minimum der Oberflächenspannung:  $\sigma = 50,4$  Dyn/cm bei 18°. Die Melasse enthält also größere Mengen oberflächenakt. Koll. Die Oberflächenspannung der Melasse war am größten bei pH = ca. 7,0; sie sinkt mit zunehmender Acidität u. Alkalität. Die Viscosität von Melasse ist nicht höher als die von Saccharoselsgg. gleichen Brixgrades. Die Farb-



tiefe der Melasse nahm von  $p_H$  4 bis  $p_H$  10,0 um 50% zu. Die bei der Dialyse ausgeschiedenen Koll. werden eingeteilt: bei der Hauptdialyse ausgeschiedene Koll. A (0,27%), am Ende der Dialyse abgeschiedene Stoffe B (0,042%) u. der Rückstand der Filtrate aus A u. B = C (0,59%). Insgesamt lieferte die Melasse 0,90% Koll. = 1,2%, berechnet auf Trockensubstanz. Durch Lösen von A in verd. NaOH u. Versetzen des Filtrats mit HCl wurde ein flockiges, mit  $A_3$  bezeichnetes Prod. erhalten, das die Hauptmenge der nicht reversiblen Koll. darstellt. Die nicht reversiblen Koll. der Melasse (d. h. unl. in W.) sind durch einen sauren bzw. amphoteren Charakter, schwarzbraune Farbe, hohen N-Geh. (7,5—8,7%); die reversiblen, in W. l. Koll. durch neutrale Rk., hellbraune Farbe (bis farblos) u. sehr niedrigen N-Geh. charakterisiert. Unter den reversiblen Koll. wurde Ggw. größerer Mengen Araban u. vielleicht auch Dextran nachgewiesen.  $A_3$  ist negativ geladen. Die mit NaOH neutralisierte Lsg. von  $A_3$  wird sehr gut koaguliert (u. danach auch entfärbt), durch Metallsalze (außer  $HgCl_2$ ) u. Mineralsäuren. Eine Lsg. von C wird nach Zusatz von NaOH gut durch Pb-Acetat oder  $AlCl_3$  koaguliert. Die Lsgg. der Koll. zeigen viel höhere Viscosität als Saccharoselsgg. Die Farbe von  $A_3$  beträgt 65 000° St.;  $A_3$  ist also die Ursache der Melassefärbung. Sehr hohe Entfärbung läßt sich bei den Kolloidslgg. mit 1% CaO erzielen. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 413—31.) SCHÖNF.

**K. Smoleński**, *Untersuchungen über die Kolloide des Rübensaftes und Diffusions-saftes und über ihre Koagulation*. Die Hauptmenge der Koll. aus Rüben-u. Diffusions-saft unterliegt beim Erhitzen in saurer Lsg. der Koagulation ( $p_H$ -Optimum = 3,0; 100 ccm Saft erfordern zur KolloidAusfällung 120 ccm W. + 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl). Rübenpreßsaft enthielt 3,6% Koll. auf 100 Bx, Diffusionsaft 0,84%; auf 100 Nicht-zucker ger.: 40% im Rüben-, 10% im Diffusionsaft. Ein Teil der Koll., einschließlich der Pektine, wird beim Erhitzen in saurem Medium nicht koaguliert; diese wurden mit A. aus den eingengten Filtraten abgeschieden. Im Nd. aus Diffusionsaft wurden Pektine festgestellt, im Preßsaft aus gesunden Rüben fehlen sie. Die Koll. des Rübenpreßsaftes enthalten ca. 51% Proteine, ca. 29% rohes Rübensaponin, ca. 13% Asche. Der Rübensaft enthält ca. 0,3% saures Rübensaponin. Essigsäure koaguliert gut die Kolloide des Rübenpreßsaftes bei  $p_H$  ca. 3,0,  $Fe(OH)_3$  auch bei  $p_H$  = 5,5, ebenso  $Al(OH)_3$ . (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 432—41.) SCHÖNF.

**K. Smoleński**, *Zusammensetzung von polnischen Melassen*. Tabellar. Angaben über Brixgrade u. Reinheitsquotienten. Aschengeh., N-Geh. (1,77% in 1929/30), CaO (0,644%),  $p_H$  (7,97) u. Farbe (457 St. auf 100 Bx) u. Invertzuckergeh. (0,23%) in poln. Melassen. Die Schwankungen waren sehr groß, sie betragen z. B. für N 1,51—2,12%. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 299—303.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński**, *Charakteristik und Bewertung der polnischen Weißzucker*. Durchschnittlicher Polarisationswert poln. Weißzucker 99,70—99,95, Aschengeh. 0,0212% (0,009—0,045); Invertzucker unter 0,01%;  $p_H$  6,3—8,3 (die weideren Sorten zeigen das niedrigere  $p_H$ ). Zur Best. der Trübung u. Farbe eignet sich am besten das Spektrophotometer. Die Oberflächenspannung (nach DU NOÛY) der Zuckerlsgg. von 25° Bx betrug bei gewöhnlichem Weißzucker 73,5—85,7%, bei Raffinade 92,2—95,4, bei Würfelzucker 99,0, bei Hutzucker 103,0. F. der Weißzucker 187—189° (F. reiner Saccharose 180—182°). Die Bewertung von Weißzucker erfolgt am besten durch Best. der (l.) Asche nach dem konduktometr. Verf., der Oberflächenspannung u. der Trübung u. Farbe nach der spektrophotometr. Methode. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 249—65.) SCHÖNFELD.

**Josef Ebel**, *Fortschritte in der Technik der Kartoffelstärkefabrikation*. Hinweis auf in der Praxis erprobte Neuerungen u. Verbesserungen zur Zerkleinerung der Kartoffeln, Auswaschung des Kartoffelreißbels, Trennschleuder, Lamellator, Zentrifugentleerer. — Der Fortschritt zeigt sich in einer wesentlichen Ausbeuteerhöhung an Stärke. (Chemiker-Ztg. 56. 829—30. 19/10. 1932. Troppau, C. S. R.) GROSZELD.

**Leo Lehrman und Elvin Kabat**, *Die Abwesenheit assoziierter Fettsäuren in Kartoffelstärke*. (Vgl. C. 1930. I. 2545.) Kartoffelstärke enthält 0,02% mit PAE. extrahierbare Bestandteile. Bei der Hydrolyse fand Vf. 0,02% „Fett“; die Stärke enthält demnach keine gebundenen Fettsäuren u. kann als reines Kohlehydrat verwendet werden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 850. Febr. 1933. College of the City of New York.) OSTERTAG.

**Soc. Industrielle et Agricole de la Somme**, Paris, *Verfahren zum Reinigen von Zuckersaft*. Um die Abscheidung der kolloidalen Verunreinigungen zu begünstigen,



werden dem Saft kolloidale Substanzen zugesetzt, die ein isoelekt. Medium hervorgerufen, aus dem die Kolloidverunreinigungen sich leicht abcheiden, die dann auch leicht abgetrennt werden können. Als Zusatzstoff wird insbesondere kolloidales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  benutzt, wie es z. B. aus Al-Salzen, wie  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{NH}_3$  erhalten wird, dem event. noch kolloidale Kieselsäure u. Formaldehyd zugesetzt wird. In einem Beispiel sind folgende Mengen genannt: 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{SiO}_2$ , 25%  $\text{HCHO}$  u. 60% W. Davon werden 450—700 g auf den Hektoliter Zuckersaft zugegeben. Die weitere Reinigung mit Kalk etc. geschieht in üblicher Weise. (E. P. 386 276 vom 24/8. 1932, ausg. 2/2. 1933. F. Prior. 12/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Kurt W. Geisler**, *Neuere Verfahren zur Alkoholherstellung*. Überblick über die A.-Darst. aus Kartoffeln, Torf, Sulfitablauge, Holz (stat. Verzuckerungsverf., dynam. Verzuckerung nach SCHOLLER), aus  $\text{C}_2\text{H}_2$  über Acetaldehyd u.  $\text{C}_2\text{H}_4$  mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Z. Ver. dtsh. Ing. 77. 126—28. 1933. Köln.) R. K. MÜLLER.

**N. J. M. Brelaz**, *Die Grundlagen von Pasteur in Anwendung auf die Destillation von Trauben*. Beschreibung des Entw.-Ganges der Verarbeitung von Trauben auf Weinbrand aus den grundlegenden Anschauungen von PASTEUR über die Gärung zu der heutigen Brennerentechnik. (Chem. Engng. Min. Rev. 25. 95—98. 1932. Melbourne, Federal Distilleries Pty. Ltd.) GROSZFELD.

**E. Garino-Canina**, *2,3-Butylenglykol und Acetylmethylcarbinol in Wein und Essig*. 2,3-Butylenglykol findet sich zu 0,2—0,66 g je Liter im Wein. Der Geh. geht konform mit dem A.-Geh. Es bildet sich auch bei der Vergärung von Malzauszügen mit *Saccharomyces elipsoideus* bei 25°, während es in dem mit *Saccharomyces cerevisiae* bei niedriger Temp. vergorenen Bier fehlt. Traubenmostgärung in Ggw. von Acetaldehyd führt zur Bldg. von Acetylmethylcarbinol. Im Essig ist letzteres ein typ. Bestandteil u. beweist die Herst. durch Vergärung. Nachweis nach PRITZKER u. JUNGKUNZ (C. 1930. II. 1920). (Ann. Chim. applicata 23. 14—20. Jan. 1933. Asti.) GRIMME.

**Victor-Jean Despujols**, Frankreich, *Verfahren zur Gewinnung von Äthylalkohol* durch Zusatz von Wicke zur Nährfl. in bestimmtem Verhältnis zur gesamten Maische. Geschmack u. Geruch des Dest.-Prod. verändern sich dadurch nur wenig. (F. P. 740 254 vom 22/10. 1931, ausg. 24/1. 1933.) SCHINDLER.

**Georg Gebhardt**, Kreuznach, *Verbesserung bei der Nachbehandlung von Getränken*, insbesondere von Bier u. Wein, durch Pasteurisieren u. sofort anschließendes Filtrieren durch ein entkeimtes Filter vor dem Abfüllen in die Transportfässer. Die Leitungen vom u. zum Filter werden ebenfalls sterilisiert. Es werden dadurch nicht nur die Keime zurückgehalten, sondern auch die bei der Abkühlung leicht ausfallenden Eiweißstoffe entfernt. (E. P. 386 217 vom 4/6. 1932, ausg. 2/2. 1933.) SCHINDLER.

**Louis Fernand David**, Frankreich, *Klärzentrifuge*. Die Wandungen der Zentrifugentrommel sind nicht mit Durchbohrungen versehen. Nahe der Wandung befindet sich ein Fl.-Einlaß, durch den die zu verarbeitende Fl. bis zum Boden der Zentrifuge geführt wird. Die weiteren konstruktiven Einzelheiten werden näher beschrieben. Die Zentrifuge eignet sich besonders für die Gewinnung von *K-Bitartrat* u. *Ca-Tartrat* aus Bodenhefe bei der Herst. von Wein. (F. P. 740 196 vom 15/10. 1931, ausg. 23/1. 1933.) DREWS.

**Victor-Adrien Sebastian**, Frankreich, *Produkt zur Behandlung von Traubenmosten und Herstellung dieses Produktes*. Zur Verbesserung der alkoh. Gärung von Traubenmosten wird ein Gemisch von Ammoniumsalzen der Weinsäure, Citronensäure, Malonsäure u. Phosphorsäure zugesetzt. Das Gemisch wird erhalten durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die Lsg. von Salzen der Phosphorsäure u. den anderen im Traubensaft enthaltenen Säuren mit Ammoniak. (F. P. 739 589 vom 7/10. 1931, ausg. 13/1. 1933.) SCHINDLER.

**Ottokar Wagner**, Heilbronn a. N., *Verfahren zur Reinigung von hölzernen Fässern für Wein und ähnliche Flüssigkeiten* durch Elektrolyse mittels Gleichstrom, bei der die eine Elektrode sich im Innern des mit einer leitenden Fl. gefüllten Fasses befindet, während als andere Elektrode z. B. die Faßreifen dienen können. Es wird damit eine weitgehende Zerstörung der am Faßholz sitzenden Schimmelpilze erreicht. (D. R. P. 570 947 Kl. 6f vom 26/7. 1931, ausg. 22/2. 1933.) SCHINDLER.



## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**D. Kaltschewa, Zwei Leguminosenmehle.** Vers. zur Herst. eines neuen haltbaren *Sojabohnenmehles*: Die gewaschenen Bohnen werden 30 Stdn. mit je 0,5% ig. Lsg. von NaCl u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter mehrmaliger Erneuerung ausgelaugt, dann geschält u. über Dampf gekocht. Die gekochten Bohnen werden gepreßt u. der Brei bei 100° getrocknet u. gemahlen. Das zunächst fast geruch- u. geschmacklose Mehl wird nach 1 Stde. bei 105 bis 110° angenehm süßlich im Geschmack, von graugelber Farbe, fühlt sich weich an u. ist trotz des hohen Fettgeh. lange haltbar. — Analysen u. Verdaulichkeitsverss. im Original. — Aus *Kichererbsen* wurde durch ähnliche Behandlung u. Erhitzen auf 120°, 1 Stde., ein hellgelbes, nach Mandeln schmeckendes u. riechendes Mehl erhalten. Das Mehl ist wie andere Leguminosenmehle, mit Trockenmilch auch als Kindermehl, verwendbar. (Z. Unters. Lebensmittel 64. 540—45. Sofia, Univ.) GROSZFELD.

**F. W. Fabian, Der Einfluß der Herstellungsmaßnahmen auf den Mikrobengehalt von Traubensaft.** Auch der Saft aus der von allem sichtbaren Schmutz durch Waschen befreiten Frucht enthielt noch viele tausend Keime im ccm, deren Mehrzahl Hefen waren. Von den Bakterien waren die meisten sporogene Bodenbakterien. Erhitzen des Saftes auf 145° F setzt die Keimzahl beträchtlich herab, Durchgehen durch die hydraul. Presse erhöht sie wieder stark. Erhitzen auf 195° sterilisiert, genügt aber nicht zur Entkeimung des Schaumes. Für völlige Sterilisierung eignet sich die Dauerpasteurisierung 30 Min. bei 145°. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 12. 141—42. Jan. 1933. East Lansing, Michigan State, Coll.) GROSZFELD.

**V. Dehut, Antiseptica in der Schokoladen- und Zuckerwarenfabrikation.** Nachweis der *Benzoessäure*. Antisept. Mittel sind gewöhnlich giftig u. daher in Nahrungsmitteln verboten. Benzoensäure (auch Salicylsäure, m- u. p-Oxybenzoensäure u. Zimtsäure) kann man mit W.-Dampf übertreiben, in NaOH auffangen u. nach Reinigung als Fe-Salz nachweisen. (Bull. officiel Office int. Fabricants Chocolat Cacao 3. 59—63. Febr. 1933.) GROSZFELD.

**Ridgway Kennedy jr., Die Möglichkeiten und Grenzen fester Härtung von Eiskrem.** Die Erzielung eines weichen, wohlschmeckenden Eiskrems ohne große Eiskristalle ist an starke Durcharbeitung, Impfung mit zahlreichen Krystallkeimen u. rasche Kühlung gebunden. (Ice Cream Trade J. 29. 23—24. Jan. 1933. Philadelphia, Abbotts Dairies.) GROSZFELD.

**A. Nénot, Die Versorgung von Paris mit Milch. Notwendigkeit einer hygienischen Kontrolle, ihre Methoden. Nachweis des Colibacillus in der Milch.** Darst. im Zusammenhange. (Lait 13. 111—23. Jan./Febr. 1933. Paris, Faculté de Médecine.) GROSZFELD.

**A. H. Mandrès, Die halbentrahmte Milch in Bordeaux.** Bericht über Verkauf von Mischungen aus Voll- u. Magermilch unter genannter Bezeichnung, Gerichtsentscheidung dazu. — Bemerkungen dazu von *Porcher*. (Lait 13. 123—36. Jan./Febr. 1933. Serv. vétérinaires de Gironde.) GROSZFELD.

**Orla-Jensen, Untersuchungen über erhitzte Milch.** (Vgl. C. 1932. II. 462.) Für die Dauerpasteurisierung bietet das Erhitzen in Flaschen die Vorteile einer Vermeidung von Metallgeschmack, Ausschaltung der Luft, Schonung der Aufrahmungsfähigkeit, Vermeidung nachträglicher Infektion u. erhöhte Haltbarkeit. (Lait 13. 82—85. Jan./Febr. 1933. Kopenhagen.) GROSZFELD.

**E. Mameli und R. Cultrera, Vergleichende Vitaminwirkung von Milch, einigen Käsen, Quark und Serum.** Frische Milch enthält die Vitamine A, B, C u. D in kleinen Mengen. Quark u. Serum enthalten die gleichen Vitamine, aber in einer Konz. entsprechend ihrem Anteile in Frischmilch. In Käse steigt der Geh. mit fortschreitender Reifung. 3-std. Erhitzen von Käse im Autoklaven auf 140° wirkt zerstörend auf Vitamin D, Erhitzen auf 52—54° wirkt im Quark, Serum u. Käse zerstörend auf Vitamin B, in letzterem findet jedoch eine Neubldg. mit fortschreitender Reifung statt. Wärmebehandlung war in allen Fällen ohne Einfluß auf Vitamin C. (Ind. ital. Conserve aliment. 8. 1—25. Jan. 1933. Parma.) GRIMME.

**W. B. Nevens und D. D. Shaw, Die Wirkung der Milchverarbeitungsverfahren auf den Nährwert der Milch.** I. Die scheinbare Verdaulichkeit von frischer Vollmilch und kondensierter Milch. Nach Verss. mit 2 Proben Kondensmilch des Handels u. einer im Laboratorium gewonnenen war das Protein von Frischmilch deutlich höher verdaulich (Einzelheiten in Tabellen). Die Verdaulichkeit des Fettgeh. war gleichmäßig 99%. Zucker wurde in den Faeces nicht gefunden. Die Verdaulichkeitsunterschiede erklären nicht die Unterschiede im Nährwert der beiden Milcharten, zumal Kondens-



milch das Wachstum mehr fördert als frische Milch. (J. Nutrit. 5. 485—94. Sept. 1932. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFELD.

**Jaroslav Herzig**, *Der Nährwert der Magermilch bei der Mast der Schinkenschweine*. Das Eiweiß der Magermilch erwies sich mit dem aus Fisch- u. Fleischmehl als gleichwertig. Nach weiteren Verss. kann ein Teil dieser tier. Proteine ohne Schaden durch Pflanzeneiweiß (Sojaschrot) ersetzt werden. (Věstník českoslov. Akad. Zemedělské 9. 30—33. 1933. Brünn, Zootechn. Landesvers.-Anst.) GROSZFELD.

**Ralph Wayne, C. H. Eckles und W. E. Peterson**, *Das Trockenstellen von Kühen und die Wirkung verschiedener Methoden dabei auf die Milchproduktion*. Vergleichende Verss., die Milchproduktion durch unvollständiges Melken, Melken in Zwischenzeiträumen u. völlige Unterbrechung zu beenden, ergaben, daß letzteres Verf. auch bei Kühen bis zu 20 pounds täglich zu empfehlen ist. Qualität u. Menge der Milch in der folgenden Lactationsperiode wurde durch die Art der genannten Maßnahmen nicht beeinflusst. (J. Dairy Sci. 16. 69—78. Jan. 1933. St. Paul, Univ. of Minnesota.) Gd.

**Ralph Wayne und H. Macy**, *Die Wirkung verschiedener Methoden zur Trockenstellung von Kühen auf den Bakterien- und Zellengehalt der Milch*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Art der Behandlung hatte anscheinend keine dauernde Wrkg., intermitterendes u. unvollständiges Melken lieferte vorübergehend etwas höhere Zahlen als völlige Unterbrechung. Weitere Angaben über Bakterienzahlen der Colostralmilch. Bei n. asept. ermolkenen Milch war von 248 Proben im Mittel der Bakteriengh. 658, der Zellengh. 1 252 000 im cem. (J. Dairy Sci. 16. 79—91. Jan. 1933. Univ. of Minnesota.) Gd.

**K. Seidel**, *Prüfung von Aluminiumfolien auf ihre Brauchbarkeit als Einwickelmaterial für geschnittenes Brot*. Vergleichende Unters. von Folien ergab sehr verschiedene Angreifbarkeit durch verd. organ. Säuren. Am besten eignet sich zur Prüfung Milchsäure:  $5 \times 8$  cm, 3 Tage der Einw. von 100 cem 0,5 n. Milchsäure bei 20° ausgesetzt, dürfen je 100 qcm nicht mehr als 10 mg verlieren. (Z. Unters. Lebensmittel 65. 104 bis 106. Jan. 1933. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) GROSZFELD.

**D. Costa**, *Der Nachweis von Sojaextraktionsmehl als Verfälschungsmittel für Nahrungsmittel*. Sojamehl findet man oftmals als Verfälschungsmittel in Biscuits, Pasten, Schokolade u. Kaffee. Höhere Zusätze als 10% zeigen sich meistens am unnatürlich hohen Proteingehalte u. Erniedrigung des Fettgeh., wenn nicht künstlich Fett zugesetzt wurde. Die Unters. wird unterstützt durch den mkr. Befund. Im Original Mikrophotogramme der typ. Elemente der Soja. (Ann. Chim. applicata 23. 3—14. Jan. 1933. Triest.) GRIMME.

**O. Mezger, H. Jesser und M. Volkmann**, *Versuche zur Unterscheidung von Eier- und Pflanzenlecithin auf biologischem Wege mittels der Komplexbindungsmethode*. Es gelang weder die Pflanzenlecithine (Soja u. Weizen) voneinander noch von Eierlecithin zu differenzieren. (Z. Unters. Lebensmittel 65. 49—54. Jan. 1933. Stuttgart, Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) GROSZFELD.

**Henri Stassano**, *Zu beachtende Kriterien und Methoden, die man bei der Bewertung eines Pasteurisierungsverfahrens für Milch zu befolgen hat*. Von den verschiedenen, näher besprochenen Prüfungen zur Bewertung eines Pasteurisierungsverf. sind folgende besonders wichtig: Fehlen von Kochgeschmack, geringe Albuminkoagulation, gute Haltbarkeit der Handesmilch in sterilen Gefäßen, sehr langsame Säuerung der Milch (3 bis 5 Stdn.) im Brutschrank, Verschwinden von B. coli, B. mastitidis u. allen hämolyt. Streptokokken, Kontrolle des Unschädlichwerdens von natürlich tuberkulöser Milch, Haltbarkeit des Anfangssäuregrades der Rohmilch nach der Pasteurisierung, gute Aufrechterhaltung der Labfähigkeit, Erhaltung der Aufrahmungsfähigkeit, -schnelligkeit u. Bldg. einer starken Rahmschicht, Erhaltung der Peroxydase nach der STORCH-schen Rk. (Lait 13. 85—110. Jan.-Febr. 1933.) GROSZFELD.

**R. Strohecker und J. Schnerb**, *Zum Nachweis der Dauerpasteurisierung der Milch*. Bei der SCHARDINGER-Rk. unter Luft bei 60° wurden für Rohmilch Entfärbungszeiten (*T*) von 1—2 $\frac{3}{4}$ , für genügend pasteurisierte Milch 3—30, für ungenügend pasteurisierte 1 $\frac{3}{4}$ —4 Min. erhalten. Die Säuerung der Milch war ohne Einfluß. 2 abn. fettreiche Proben lieferten sehr kleine *T*. Aufbewahrung dauererhitzter Milch lieferte nach 5, 24, 48 Stdn. Zunahme von *T*, molkereimäßig pasteurisierte nur nach 24 Stdn., meist Abnahme nach 48 Stdn. Rohmilchzusatz bewirkt schnelle Abnahme von *T*, besonders nach 24 Stdn. Ursache der Schwankungen u. Unregelmäßigkeiten ist gel. O<sub>2</sub>, der die Rk. verzögert. Rohmilch, aus der vor der Rk. der O<sub>2</sub> durch CO<sub>2</sub> vertrieben war, lieferte bei 60° *T*-Werte von 1—1 $\frac{3}{4}$  Min., ordnungsmäßig dauererhitzte 2 $\frac{1}{4}$ —3, ungenügend erhitzte 1 $\frac{1}{2}$ —2 Min. Ähnliche Werte bei Ersatz der CO<sub>2</sub>



durch N<sub>2</sub>. Bei 50° wurde T für Rohmilch bei 2—2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, dauererhitzte 4—7<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, zu schwach erhitzte 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub>—3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Min. gefunden. Bei molkercreimäßig dauerpasteurisierter Milch lag T in verschiedenen Fällen zwischen 4—7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Min. (Z. Unters. Lebensmittel 65. 85 bis 95. Jan. 1933. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

**H. Kluge**, Beitrag zur Kenntnis der Milchdiastase. Zweimal je 100 ccm Milch werden mit 6 ccm Pb-Essig (D. A. P. 6) geschüttelt u. nach einigem Stehen filtriert, 100 ccm Filtrat + 2 ccm gesätt. Na-Phosphatlg. nach 2 Stdn. Stehen wieder filtriert. Das Serum wird gegen Bromthymolblau auf p<sub>H</sub> = 6,9 eingestellt u. nach besonderem Schema auf Diastase geprüft. Über Einzelheiten vgl. Original. Durch Erhitzen der Milch wird die Diastasewrkg. geschwächt, in 30 Min. auf 55° fast ebensosehr wie auf 60—63°. Rohe Milch zeigte 1,980—0,583, Mittel 1,312 Diastaseeinheiten (D. E. = ccm 1%ig. Stärkelsg., die in 3 Stdn. bei 38° von 1 ccm Milch bis Rotviolett abgebaut werden), dauerpasteurisierte 0,292. Momenterhitzen auf 75° lieferte D. E. von höchstens 0,146. Kochen zerstört die Diastase vollständig, Stehen bei roher Milch lieferte keine Änderung. Niedrig pasteurisierte Milch kann nach längerem Stehen Reaktivierung der Diastasewrkg. zeigen. HgCl<sub>2</sub> ruft Schwächung hervor. — Zum Nachweis dauerpasteurisierter oder stassanisierter Milch eignet sich besonders das cremometr. Verf. von ORLA-JENSEN. Bei 1/2-std. Erhitzen auf 55° tritt keine Schwächung der Aufnahmefähigkeit ein. Zum Nachweis roher Milch in erhitzter sind verschiedene Verff. vergleichend anzuwenden, z. B. neben den genannten die Prüfung auf Katalase, Peroxydase u. Albumin. (Z. Unters. Lebensmittel 65. 71—84. Jan. 1933. Landsberg, Warthe, Pr. Hygien. Inst.) GROSZFELD.

**Edmund Geyer** und **Alfred Rotsch**, Mercurimetrische Chlorbestimmung in Milch. Das Verf. von VOTOČEK (C. 1918. II. 560) ergab im wss. Al-Sulfat-Filtrat mit dem Verf. von MOHR hinreichend übereinstimmende Ergebnisse, das Verf. von VOLHARD niedrigere. Arbeitsvorschrift: 20 ccm Milch + 10 ccm 20%ig. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. + 8 ccm 2 n. NaOH werden auf 200 ccm aufgefüllt u. filtriert. 50 ccm des Filtrates werden gegen Nitroprussid-Na nach VOTOČEK mit 1/35,5-n. Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. auf schwarzem Untergrund bis zur Opaleszenz titriert u. 0,1 ccm als Trübungskorrektur abgezogen. (Z. Unters. Lebensmittel 65. 66—71. Jan. 1933. Lab. des städt. Marktamt Karlsbad.) GROSZFELD.

**Ernst Paarmann**, Der Nachweis von Tuberkuloseantikörpern in der Milch durch die Komplementbindung. Beschreibung der Technik nach MENCK. Die Versuchsergebnisse stimmten in der Mehrzahl mit klin., mkr. Befunden u. Tierverss. überein. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 43. 163—64. 1/2. 1933. Danzig, Staatl. Hygien. Inst.) Gd.

**Aktiebolaget Monox**, Stockholm (Erfinder: N. V. Nilsson), Herstellung eines Nährpräparates, welches als Hauptbestandteil Hefe- u. Caseinextrakt enthält, zweckmäßig in Mengen von 60% Hefe- u. 40% Caseinextrakt, u. gegebenenfalls Würzstoffe, dad. gek., daß teils die Hefe verhältnismäßig lange Zeit mit einer Mineralsäure, vorzugsweise Salzsäure, unter Erwärmen auf die geeignete Temp., vorzugsweise ca. 96°, behandelt wird u. daß nach dem Abkühlen die Säure bis zu einem gewissen Grad (p<sub>H</sub> = 5,8) neutralisiert wird, daß anschließend die Lsg. mit W. verd., geschleudert u. auf einen W.-Geh. von ca. 35% gebracht wird, während das Casein in bekannter Weise in verd. Säure, z. B. Salzsäure, gel. wird, worauf die Lsg. ebenfalls neutralisiert (p<sub>H</sub> = 6,9), eingengt u. mit dem ersten Extrakt zusammengebracht wird. (Schwed. P. 71 075 vom 13/8. 1928, ausg. 3/2. 1931.) DREWS.

**Gabriel Török** und **Georg Becze**, Budapest, Ungarn, Herstellung von Teig und Brot unter Zusatz eines Hefepreparates, das säurebildende Bakterienkulturen enthält. — In 100 l sterilen Malzextrakt von 4° Balling werden 5—10 l einer auf Malzextrakt gezüchteten Milchsäurebakterienkultur eingerührt. Die M. bleibt 6—7 Tage bei 43—46° stehen. Darauf wird Hefe zugesetzt in solcher Menge, daß auf 1 Hefezelle 1 Bakterie kommt. Schließlich wird filtriert u. der Rückstand dem Teig zugesetzt. (A. P. 1894 135 vom 15/12. 1930, ausg. 10/1. 1933. Ung. Prior. 27/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

**W. Gallusser**, Budapest, Verfahren, um den Wassergehalt des Brotes zu bewahren. Weiterbldg. des Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß man gekochte oder gedämpfte, von der Schale befreite u. getrocknete Kartoffelflocken dem Mehl in 4—8%ig. Mengo zumischt u. auf Brot verarbeitet. (Ung. P. 105 063 vom 26/10. 1931, ausg. 1/2. 1933. Zus. zu Ung. P. 103 641; C. 1932. I. 3125.) G. KÖNIG.



**Bengt Alfred Clemmedson** und **Helge Valfrid Abrahamsson**, Stockholm, *Behandlung von Milch oder Sahne*. Man unterwirft rohe oder pasteurisierte Milch oder Sahne zunächst einer langsam, allmählich bis auf 40—42° steigenden Temp. etwa 20 bis 30 Min. lang, worauf eine langsame Abkühlung auf 2—3° ebenso lange erfolgt; schließlich wird die Milch u. dgl. in Behältern 1—2 Tage bei 2—3° gehalten. (E. P. 386 259 vom 29/7. 1932, ausg. 2/2. 1932. Schwed. Prior. 28/5. 1932.) SCHÜTZ.

Fred Wilbur Tanner, *The microbiology of foods*. Champaign, Ill.: Twin City Pr. Co. 1932. (776 S.) 8°. \$ 7.50.

## XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

**Yoshio Tanaka, Ryōnosuke Kobayashi** und **Tohei Takayama**, *Hochdruckhydrierung von fetten Ölen*. II. *Bildung aktiver Katalysatoren durch Reduktion von Gemischen von Nickel- und Kupferoxyd im Ölmedium*. (I. vgl. C. 1932. II. 2758.) Aus aus einer Lsg. von Ni- u. CuSO<sub>4</sub> ausgefallenen Ni-Cu-Oxydgemischen, durch Red. in Öl unter Hochdruck u. bei Temp. weit unter derjenigen der trockenen Red. bereitete gemischte Ni-Cu-Katalysatoren zeigen größere Aktivität bei der Hydrierung von Ölen unterhalb 180°. Die Red.-Temp. der Oxydgemische u. die Ölhydrierungstemp. hängen vom Verhältnis Ni : Cu ab. Niedrigste Red.-Temp. der Oxyde wurde bei Ni : Cu = 1 : 3 oder 1 : 9 beobachtet. Die Oxydgemische mit höchster Aktivität lassen sich bereits bei 130—150° reduzieren. Die Red.-Temp. von durch Vermischen der trockenen Oxydpulver bereiteten Gemischen ist ebenfalls niedriger als die der einzelnen Oxyde, aber höher als diejenige der aus der Lsg. gemeinsam ausgeschiedenen Ni-Cu-Oxyde. Nach den Ergebnissen scheinen bei der gemeinsamen Ausfällung der Oxyde Molekularverb. zu entstehen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 13 B—14 B. Jan. 1933. Tokio, Univ.) SCHÖNFELD.

**Ryohei Oda**, *Untersuchungen über Umesterung*. I. *Umesterung von Fettölen mit einigen Alkoholen und die Herstellung eines alkohollöslichen Firnisses und eines neuen Emulgierungsmittels*. Zwischen A. u. Olivenöl (äquimolare Mengen) findet selbst nach längerem Erhitzen auf Temp. von 100—200° nur ganz geringe Umesterung statt. Dagegen geht sie viel leichter vor sich in Ggw. überschüssigen A. Ein durch 9-std. Erhitzen erhaltenes Prod. hatte nach Auskochen mit W., zwecks Entfernung etwa gebildeten Glycerins, die AZ. 72,4, vor Auswaschen die AZ. 61,7. Die Umesterung zwischen Triglyceriden u. A. findet also nicht in der Richtung der Glycerinbildg. statt, sondern nur partiell. Nach 9-std. Erhitzen von Olivenöl mit Glycerin im Autoklaven auf 200° wurde ein Prod. der VZ. 181,8, AZ. 122,9, Mol.-Gew. 570,0 erhalten; die Umesterung geht also sehr langsam vor sich. Sehr leicht findet Umesterung zwischen Olivenöl u. Glykol statt. Nach 9-std. Erhitzen von 500 g Öl mit 300 g Glykol wurde ein Prod. der VZ. 173,8, AZ. 142,5, Mol.-Gew. 347,2, SZ. 2,84 (nach 2 Stdn.: VZ. 174,7, AZ. 140,0, Mol.-Gew. 381,5) erhalten, aus dem eine Fraktion vom Kp. 200—220° (20,7 g aus 45 g) isoliert wurde mit der VZ. 165,9 u. AZ. 153,5. Die Prodd. sind sämtlich l. in A. u. vollkommen emulgierbar mit W. Die Fraktion 200—220° ist wahrscheinlich ein Monoglykolester der Olivenölfettsäuren. Mit einer kleineren Glykolmenge (100 g Öl, 10 g Glykol) geht die Umesterung nicht so weit, wie mit überschüssigem Glykol. Auch Leinol, Fischöl u. Cocosfett lassen sich leicht mit Glykol umestern, auch sind die Rk.-Prodd. ll. in A. u. mit W. emulgierbar. Der aus Leinol (100 g) u. Glykol (7—10 g) hergestellte in A. l. Firnis, der Mn-Borat als Sikkativ enthielt, trocknet so schnell u. vermag so viel Kopalschmelze aufzunehmen wie gewöhnlicher Firnis, sein Haftvermögen ist aber geringer. Die mit Glykol umgeesterten Prodd. aus Olivenöl u. Cocosfett wurden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Acetanhydrid sulfoniert. Es wurde ein Prod. mit besserem Emulgierungsvermögen erhalten als die gewöhnlichen sulfonierten Öle. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 515 B—518 B. 1932. Kioto.) SCHÖNFELD.

**Friedrich Köhler**, *Die Temperatur bei Holzölkochung*. Bei der Holzölkochung kann man 3 verschiedene Temperaturhöhen bei ca. 200°, 280° u. 320° unterscheiden, von denen die erste längere Zeit zur Verkochung erfordert, die zweite am Punkt der plötzlichen Gerinnung des Holzöls liegt u. die dritte über der Gerinnungstemp. liegt. (Farbe u. Lack 1933. 67. 8/2.) SCHEIFELE.

—, *Entschleimen von Leinol*. Bestätigung der Angaben von SINOWJEW, wonach durch Luftdurchblasen bei 140° jede Spur W. entfernt u. ein nachträgliches Brechen



des Leinöls verhindert werden kann. Für helle Prodd. kann man CO<sub>2</sub> statt Luft verwenden. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. 2. 320. Dez. 1932.) SCHEIFELE.

**D. L. Sahasrabudde und N. P. Kale**, *Untersuchung des Nigersamenöls (Guizotia abyssinica)*. Das k. gepresste, hellgelbe Nigeröl hatte die Konstanten: D.<sup>15</sup> 0,9250, D.<sup>20</sup> 0,9157 (pyknometr.); n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,4662; n<sub>D</sub><sup>36</sup> = 1,4675; n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4678. Das frische Öl ist opt. inakt., zeigt aber nach Polymerisation oder Verdorbenheit schwache Aktivität. Ein Öl der SZ. 21,4 mg KOH/g Öl hatte [α]<sub>D</sub> = 3,4°. E. —8,5 bis —9,0°. SZ. des frischen Öles 6,2, VZ. 194,6, RMZ. 1,2, Polenskezahl 0,2, Unverseifbares 0,3—0,6, JZ. 126,4, AZ. (ANDRÉ) 24,1. Die Fettsäuren wurden 1. durch Trennung der festen u. fl. Säuren nach TWITCHELL u. Fraktionierung, 2. die ungesätt. Säuren durch Bromierung untersucht. Gefunden: 3,35% Laurin- u. Myristinsäure, 8,41% Palmitinsäure, 4,89% Stearinsäure, 0,48% Arachin- u. Lignocerinensäure (gesätt. Säuren insgesamt 14,6%), 31,06% Ölsäure, 54,34% Linolsäure (ungesätt. Säuren insgesamt 85,4%). Nach den Ergebnissen der Bromierung des Öles selbst dürfte das Öl 3—4% *Triolein* (F. des Bromids 76,5%) u. 20—25% *Dilinoleolein* (F. des Bromids 54—56%) enthalten. Vollgesätt. Glyceride (geprüft nach der Permanganat-Acetonmethode von HILDITCH) enthält das Öl nicht. Durch 2—3-std. Erhitzen auf 240° in Ggw. von Mn-Resinat oder Pb-Oleat erhält man ein in 20 Stdn. trocknendes Öl. (J. Univ. Bombay. 1. Part II. 37—47. 1932. Poona.) SCHÖNFELD.

**I. Pastuscheni**, *Untersuchung der Perillaölkuchen*. Perillaölkuchen enthielten, bei 10,36% H<sub>2</sub>O, 6,98% Asche, 8,63% Öl, 5,92% N. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Maslo-boino-shirowoje Djelo] 1932. Nr. 9. 43—44. Gorki.) SCHÖNFELD.

**Adam Banks und Thomas Percy Hilditch**, *Die Körperfette des Schweines*. 2. *Einige Ausblicke auf die Bildung von tierischen Reservefetten, die von der Zusammensetzung ihrer Glyceride und Fettsäuren nahegelegt werden*. (1. vgl. C. 1932. I. 1592.) Von einer mit durchschnittlich zu 7% aus Fischmehl bestehenden Nahrung aufgezogenen Sau wurde *Nierenfett* u. die Schichten (getrennt nach Schulter, mittlerer Teil u. Schwanzende) auf beiden Seiten des *Rückenfettes* eingehend untersucht. Die Fette waren durch 2-malige Extraktion des Fettgewebes mit sd. Aceton gewonnen. Es ergab sich für äußeres Rückenfett: F. 31,5—33,8%; Verseifungsäquivalent (V.-Ä.) 287,1—287,3; JZ. 72,0—76,9; Geh. an *Myristinsäure* (I) 3,78—4,44%; an *Palmitinsäure* (II) 18,50 bis 22,15%; an *Stearinsäure* (III) 5,40—7,92%; an *Ölsäure* (IV) 49,09—54,14%; an *Linolsäure* (V) 12,99—15,26%; an hoch ungesätt. Säuren der C<sub>20</sub>- u. C<sub>22</sub>-Reihe (VI) 0,92 bis 2,14%, u. an Unverseifbarem (VII) 0,07—0,23%; — für inneres Rückenfett: F. 35,0 bis 39,0%; V.-Ä. 283,1—286,5; JZ. 64,6—71,1; Geh. an I 3,81—4,32%; an II 27,4 bis 25,93%; an III 8,59—13,78%; an IV 43,45—47,46%; an V 13,55—15,59%; an VI 1,20 bis 1,53%; an VII 0,13—0,18%; — für *Nierenfett*: F. 48,0%; V.-Ä. 284,1; JZ. 59,0; Geh. an I 3,96%; an II 27,66%; an III 17,56%; an IV 35,64%; an V 13,66%; an VI 1,41%; an VII 0,11%.

Besonders hervorzuheben ist, daß der molare Prozentgeh. an Stearin- + Öl- + Linolsäure, also an C<sub>18</sub>-Säuren, immer um 70% liegt, u. zwar auf ca. 73% steigt bei sehr ungesätt. Fetten, u. auf ca. 65% fällt bei gesätt. Fetten. Weiterhin ist zu beachten, daß die Zunahme an Stearinsäure hauptsächlich auf Kosten von Öl- u. nicht von Linolsäure erfolgt. Es scheint, daß die charakterist. Säuren von genossenen Tierfetten (hier von Fischmehl) in den Schweinefetten erscheinen, was den ungewöhnlich hohen Geh. obiger Fette an ungesätt. Säuren der C<sub>20</sub>- u. C<sub>22</sub>-Reihe u. den hohen Geh. an Linolsäure erklären kann (vgl. auch ELLIS u. ISBELL, C. 1927. I. 663). Diese Ergebnisse bestätigen die allgemeine Erfahrung, daß Fischmehlnahrung zu außerordentlich weichem Fett führt. — Durch Oxydation der ungesätt. Verbb. mittels KMnO<sub>4</sub> in Aceton wurde der Prozentgeh. an gesätt. Glyceriden bestimmt für äußeres Rückenfett zu 2,1% (Gewichts-%), von innerem Rückenfett zu 6,6%, von *Nierenfett* zu 11,2%, sowie von 2 anderen *Nierenfetten*. Die Fettsäuren dieser gesätt. Glyceride bestanden zu 40,9—45,0% aus Stearinsäure, 54,7—58,0% aus Palmitinsäure u. 0,3—1,6% aus Myristinsäure. — Insbesondere aus der Tatsache, daß, unabhängig vom Sättigungsgrad eines Reservefettes, der molare Geh. an C<sub>18</sub>-Säuren sich immer in der Nähe von 70% befindet, werden Rückschlüsse auf die Art der Bldg. der Körperfette gezogen. Die Zus. der Reservefette begünstigt die Ansicht, daß eher die Hydrierung der Glyceride als der freien Fettsäuren ein wesentliches Glied in ihrem Bildungsprozeß ist. (Biochemical J. 26. 298—308. 1932. Liverpool, Univ.) BEHRLE.

**Sei-ichi Ueno und Riichiro Yamasaki**, *Über die neuen, bei der Hydrierung von Fischölen gebildeten Verbindungen*. IV. *Die Fettsäuren*. (III. vgl. C. 1931. II. 1075.)



500 kg hydriertes Fischöl ergaben 1 kg (0,2%) flüchtiger, übelriechender Stoffe. Diese bestanden aus 136 g Unverseifbarem, aus dem 90% geruchlose KW-Stoffe der C<sub>10</sub> bis C<sub>20</sub>-Reihe, 2,4% höhere Alkohole der C<sub>10</sub>-, C<sub>9</sub>- u. C<sub>13</sub>-Reihe u. 5,4% scharf riechende C<sub>14</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>10</sub>- u. C<sub>10</sub>-Aldehyde erhalten wurden. Die Fettsäuren wurden im Vakuum fraktioniert; sie ergaben 100 g niederer Fettsäuren mit üblem Geruch der Reihe C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> (Verhältnis C<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> u. C<sub>6</sub> = 5 : 3 : 1 : 1) u. geruchlose Säuren der C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-Reihe; in den letzteren fehlen C<sub>15</sub>- u. C<sub>17</sub>-Säuren. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 492 B—93. 1932.) SCHÖNFELD.

**Syōzi Igarashi**, Über die Ursachen der Färbung und die Reinigung des Leimniederschlags. Die Färbung des Leimnd. wird verursacht durch Oxyfettsäuren, Metalle, insbesondere Ferro-Ferriseifen, mechan. Schmutz; die Reinigung der Seife erfolgt am besten auf dem Wege des Aussalzens u. der Filtration; chem. Bleichung erscheint weniger angebracht. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 19 B—24. Jan. 1933.) SCHÖNFELD.

**E. Jaffe**, Über die Löslichkeit von Fetten in dem Monoäthyläther des Äthylenglykols und in einem Gemisch des letzteren mit Vaselineöl. (Vgl. C. 1933. I. 2013.) Vf. verwendet den Monoäthyläther des Äthylenglykols zur Best. der krit. Lösungstemp. von Fetten. Wegen seines großen Lösungsvermögens erfolgt jedoch die Abscheidung der Fette bei so tiefer Temp., daß sie teilweise fest werden. Wenn man mit einem Gemisch von Äthylenglykolmonoäthyläther Vaselineöl u. Fett arbeitet, erhält man in der Wärme eine homogene Lsg., bei der man genau den Moment beobachten kann, in dem beim Erkalten die Abscheidung der Komponenten beginnt. Die Temp., die diesem Moment entspricht, nennt Vf. „Desolubilisationstemp.“ Sie ist eine physikal. Konstante für die verschiedenen Fette u. kann benutzt werden, um Verfälschungen von Butter u. Kakao-Butter mit Cocosfett, von Ricinusöl mit anderen pflanzlichen Ölen u. von Leinöl mit Fischtran nachzuweisen. (Ann. Chim. applicata 22. 667—73. Okt. 1932. Genua, R. Istituto Commerciale „Massimo Tortelli.“) FIEDLER.

**A. Mazzaron**, Schwefelsäurezahl in der Ölanalyse. Die Methode bildet eine Ergänzung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Thermalzahl u. beruht auf der Best. der bei jener sich bildenden SO<sub>2</sub>. Zur Ausführung gibt man in einen geeigneten Erlenmeyer mit Ableitungsrohr 20 cem des zu untersuchenden Öls u. 10 cem Bzl. u. dann unter Umschütteln 5 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,8413). Verschließen des Kolbens u. Verbinden mit dem Absorptionsgefäß, welches genügende Mengen  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. enthält, u. mit einem Aspirator. Man schüttelt den Kolben kräftig, bis die Mischung homogen geworden ist, umgibt ihn dann mit geeignetem Wärmeschutz u. saugt langsam Luft durch das System. Bei Nachlassen der Rk. Zugeben von 10 cem Bzl. u. unter Schütteln stark Luft durchsaugen. Rücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. Die SO<sub>2</sub>-Z. steigt mit dem Grade der Ungesättigtheit des Öles, sie ist z. B. bei Olivenöl 3,6, Erdnußöl 8,3, Sesamöl 49,8, Traubenkernöl 116,7, Leinöl 164,7, u. läuft parallel mit der Thermalzahl. Vf. hält die Methode für geeignet zur Reinheitsbest. von Olivenöl u. gibt Beleganalysen hierfür. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 13. Nr. 1. Suppl. 9—10. 31/1. 1933. Camerino.) GRIMME.

**Fritz Neuber** und **Hans Wächter**, Die Bestimmung des Sulfations in sulfonierten Ölen. Etwa 10 g Öl werden in einem 300-cem-Erlenmeyerkolben in 100 cem 95%ig. A. gel. u. 2 Stdn. bis zum Absitzen des Nd. u. zur Klärung der Lsg. auf dem W.-Bad auf 70—75° erwärmt. Bei dunklen Ölen ist der Lsg. sofort 1 cem Eg. zuzusetzen, um die in A. unl. Seifen der Polyricinolsäuren zu zerlegen u. diese in Freiheit zu setzen. Der Nd. wird abfiltriert, bis zum Verschwinden eines Abdampfrückstandes mit h. A. gewaschen u. auf dem Filter in h. W. gel. Im Filtrat erfolgt die SO<sub>4</sub>-Best. wie üblich. (Z. analyt. Chem. 91. 425—32. 1933. Wien.) ECKSTEIN.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Sulfonierung von höhermolekularen Fettsäuren und deren Estern mit einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von höchstens 90% Geh. 80 Teile Ricinusöl werden innerhalb einiger Min. rasch in 160 Teile 90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen, worauf die M. einige Zeit stehen bleibt. Beim Waschen mit 250—300 Teilen k. konz. NaCl-Lsg. scheidet sich ein Öl ab, das mit NaOH neutralisiert wird. (F. P. 739 886 vom 11/7. 1932, ausg. 18/1. 1933. Schwz. Prior. 13/11. 1931.) M. F. MÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt. Ges.**, Frankfurt a. M., Färben von Lösungsmitteln, Fetten, Ölen, Wachsen u. dgl. Zum Färben werden solche Azofarbstoffe verwendet, welche einen oder mehrere hydrierte Ringe, aber keine freien Sulfo- oder Carboxylgruppen besitzen, vornehmlich Tetrahydronaphthalinderivv. (Holl. P. 28 703 vom 16/9. 1931, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 17/11. 1930.) VAN DER WERTH.



**Carl Thieme**, Zeitz, *Verfahren zur Herstellung eines Seifenkitts*, der z. B. zum Umkleiden, Verzieren oder Füllen von gebräuchlichen Seifenstücken dienen kann, dad. gek., daß man scharf getrocknete zerkleinerte Seifen aus hochmolekularen Fetten mit fl. bzw. schmierfähigen Seifen aus niedermolekularen Fetten oder Ölen, zweckmäßig unter Zusatz einer Farbe vermischt u. knetet. (D. R. P. 569 581 Kl. 23c vom 18/3. 1926, ausg. 4/2. 1933.)

ENGEROFF.

**René Servais**, Belgien, *Waschpulver*, bestehend aus einem Gemisch von Soda u. anderen Na-Salzen u. Salzen der Borphosphorsäure. (F. P. 740 085 vom 19/7. 1932, ausg. 20/1. 1933.)

M. F. MÜLLER.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

**E. Götte und W. Kling**, *Beiträge zur Kenntnis von Wollquellung und Wollverfilzung in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert der benetzenden Lösung. I. Die Quellung von Wolle*. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe die Quellung von Wollfasern unter der Einw. von verschiedenen Flotten auf das gleiche Objekt bei konst. mäßigeren u. höheren Temp. verfolgt werden kann. Die Fäden verbleiben 30 Min. lang in Puffergemischen u. werden dann gemessen. Nach dieser Zeit ist die Ladungsquellung beendet; die — hier nicht zu betrachtende u. durch die Art der Puffergemische prakt. ausgeschaltete — Peptisationsquellung würde erst nach ~48 Stdn. eintreten. Bei Zimmertemp. liegt das Quellungsminimum u. damit der isoelekt. Punkt bei  $p_H = \sim 5,8$ , das Quellungsmaximum bei  $\sim 3,0$ ; im alkal. Gebiet beginnt von  $p_H = 11$  ab die chem. Zerstörung der Wolle. Bei höheren Temp., wie sie in technolog. Prozessen angewandt werden (70°), verschieben sich alle diese Punkte zur sauren Seite hin: Das Quellungsmaximum ist bei  $p_H = 1$  noch nicht überschritten, das Minimum liegt bei 4,3 u. die Alkalischiädigung beginnt bereits bei 9,0. (Kolloid-Z. 62. 207—13. Febr. 1933.) ROG.

**E. Götte und W. Kling**, *Beiträge zur Kenntnis von Wollquellung und Wollverfilzung in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert der benetzenden Lösung. II. Die Verfilzung von Wolle*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Verfilzung der Wolle nimmt mit steigender Alkalität der benetzenden Lsg. linear ab, der isoelekt. Punkt ist also nicht besonders ausgezeichnet. Da aber in diesem Punkt entscheidende Änderungen im Eiweißmolekül vor sich gehen, kann die Verfilzung nicht vom Vorgang der Solvataion abhängen. Das  $p_H$  scheint nur insofern einen Einfluß auszuüben, als in saurer Lsg. die Oberfläche der Haare aufgeraut wird, in alkal. Lsg. aber infolge der (doch vorhandenen) Löslichkeit der Wolle Filme gebildet werden, die sich um die Fasern legen u. diese aneinander vorübergleiten lassen, was aber gerade zuungunsten der Verfilzung geschieht. (Kolloid-Z. 62. 213—15. Febr. 1933. Chemnitz, Aus d. wiss. Lab. d. H. TH. BÖHME A.-G.)

ROGOWSKI.

**Raymond Fournier**, *Papier fester als Metall*. Die Reißfestigkeit eines guten Packpapiers ist unter Berücksichtigung des spezif. Gewichts (Papier etwa 1,5) höher als die vieler Metalle. Ein Draht bzw. Streifen von 1 m Länge u. 100 g trägt bei Stahl 2597 kg, bei Al 1538, bei Cu 224, bei Messing 150, bei Pb 52 u. bei Papier 1205 kg. (Papeterie 55. 66. 25/1. 1933.)

FRIEDEMANN.

**S. Hilpert und F. Jordan**, *Über den Aufschluß von Stroh mit schwefliger Säure und sauren Sulfiten*. (Vgl. C. 1933. I. 1374.) Die Schwarzkochung beim sauren Strohaufschluß ist eine Funktion von  $p_H$ , Kochzeit u. Temp. Vff. beobachten, daß die Schwarzfärbung an den Schnittflächen der Halme einsetzt. Mit 8,5- u. 12°/oig. wss. SO<sub>2</sub>-Lsg. bei 90—110° ist der Aufschluß unvollkommen, u. die Bleichbarkeit des erhaltenen Prod. gering; bei Stufenkochung kann in der 2. Stufe nach Entfernung der Hauptmenge des Lignins die Temp. ohne Gefahr der Dunkelfärbung lange Zeit auf 120° gehalten werden. Die Widerstandsfähigkeit des Lignins steigt in den späteren Stadien der Kochung stark an. Verss. im Autoklaven (V4A-Stahl) zeigen, daß mit 50—100 g SO<sub>2</sub>, 100 g W. u. 50—100 at Stroh schnell u. mit 40—50% Ausbeute in leicht bleichbarem Zellstoff übergeführt werden kann, bei 130° genügt schon 1/2 Stde. Kochzeit (vom Erreichen der Rk.-Temp. an). Damit ist bewiesen, daß der SiO<sub>2</sub>-Geh. den sauren Aufschluß von Stroh nicht hindert. Sowohl bei SO<sub>2</sub>-, wie bei Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Aufschluß stört auch der Wachs- u. Aschegeh. nicht, das wesentliche Hindernis liegt vielmehr beim Lignin. Der Aufschluß wird bei SO<sub>2</sub>-Konz. bis 30% u. darüber durch NH<sub>3</sub>-Zusatz (1% auf Stroh bezogen) verbessert, bei hohen SO<sub>2</sub>-Konz. ist ein NH<sub>3</sub>-Zusatz unnötig. (Angew. Chem. 46. 73—76. 28/1. 1933. Braunschweig, Techn. Hochsch., Inst. f. chem. Technol.)

R. K. MÜLLER.



**Fritz Ohl**, *Bau- und Werkstofffragen in der Viscosekunstseiden- und Viscosefilm-industrie.* (Vgl. C. 1932. II. 3325. 1933. I. 2020.) Überblick über die Verwendung metall. u. nichtmetall. Materialien. (Metallbörse 23. 193—94. 226—27. 22/2. 1933. Darmstadt.) R. K. MÜLLER.

—, *Neuerungen in der Herstellung von transparenten Folien.* (Rev. gén. Matières plast. 9. 15—17. Jan. 1933.) SCHEIFELE.

—, *Fortschritte in der Herstellung von durchsichtigem Papier.* Nach den Verf. der LA CELLOPHANE-GESELLSCHAFT wird zwecks Herst. von unter 0,02 mm dünnen Viscosepapieren Viscose mit 4% Cellulose aus ungereifter Alkalicellulose erzeugt, die in den üblichen Gießtrichtern verarbeitbar ist, — ferner das fertige Papier übertröcknet u. dann auf einen W.-Geh. von 10% wieder befeuchtet. (Rev. gén. Matières plast. 8. 551—53. Nov. 1932.) H. SCHMIDT.

**Emmanuel Wathélet und Léon Ramele**, *Permanganatbleichzahl von Papierhalbstoffen.* Holzcellulose enthalten stets reduzierende, organ. Inkrusten, welche Weichheit, Bleichbarkeit u. Weiße des Stoffs beeinflussen. Vff. haben zur Best. dieser Verunreinigungen die Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  als zweckmäßig befunden. Verwandt werden: 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$ , 0,1-n. MOHRsches Salz u. n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man wendet 2 g trockenen Zellstoff, mit W. zu einer Kugel von 10 g geknetet, an, gibt in einen Erlenmeyer 470 ccm W., 22 ccm n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 ccm  $\text{KMnO}_4$  u. — nach 1 Std. — 50 ccm 0,1-n. MOHRsches Salz. Die Lsg. wird dann gefiltert, auf 1 l gebracht, u. mit 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  auf Rosa titriert; in einem Kontrollvers. wird der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch von 900 ccm W. + 10 ccm n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemessen u. von der obigen Menge abgezogen. Die für das Gesamtfiltrat verbrauchten ccm  $\text{KMnO}_4 \times 0,0031382 \times 100$  geben die Permanganatzahl. Sie schwankt für gebleichte Stoffe von 0,09—0,85%, für ungebleichte, bleichbare Stoffe von 3,11—5,46%, u. für nicht bleichfähige von 7,34—9,84%. — Bei gebleichten Stoffen soll man 25 ccm 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  anwenden, bei schwer bleichbaren 100 ccm. (Monit. Papeterie belge 13. 27—31. Jan. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung der Echtheitseigenschaften auf verschiedenen Textilfasern.* Das auf Natur- u. Kunstseide Bezügliche aus der 6. Auflage des von der Echtheitskommission des Vereins Deutscher Chemiker verfaßten Werks ist wiedergegeben. (Kunstseide 15. 49—50. Febr. 1933.) SÜVERN.

**W. Coordt**, *Die Herstellung von Serienquerschnitten an Fäden, die im Gewebe nebeneinander liegen.* Nebeneinander liegende Fäden werden über ein Blechkästchen gespannt, das Kästchen wird mit der Einbettungsmasse ausgegossen u. der Block geschnitten. Man erzielt gerade Querschnitte, von denen sich auch vergrößerte Abbildungen herstellen lassen. (Mh. Seide Kunstseide 38. 69—70. Febr. 1933.) SÜVERN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Imprägnier-, Appretur-, Polier- und Reinigungsmittel* für Leder, Holz, Linoleum, Textilien, Papier oder künstliche Massen, bestehend aus polymerisierten Vinyläthern von wachsartiger Konsistenz, ferner aus Lösungsm. u. event. weiteren Zusätzen, wie Wachsen, Ölen oder Harzen. — 40 Gew.-Teile polymerisierten Vinyloctodecyläthers werden in 60 Teilen sd. Bzn. (Kp. 150—190°) gel., worauf etwas Farbstoff zugesetzt wird. Das Prod. dient zur Behandlung von Linoleum. (F. P. 740 097 vom 19/7. 1932, ausg. 20/1. 1933. D. Prior. 6/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**M. Boni**, Budapest, *Bindemittel*, um das „Laufen der Maschen“ an Strümpfen zu verhindern, bestehend aus in organ. Lösungsm. (Aceton, Amylacetat) gel. Klebstoffen (Nitro- oder Acetylcellulose). (Ung. P. 104 663 vom 8/8. 1931, ausg. 1/12. 1932.) G. KÖNIG.

**Board of Trustees of the University of Illinois**, Urbana, übert. von: **Arthur M. Buswell**, Urbana, und **Clair S. Boruff**, Monmouth, V. St. A., *Herstellung von Methan.* Man kocht Celluloseabfälle, z. B. Bagasse oder Kornspelzen, mit verd. Lauge oder Säure, um die Faser aufzuschließen, worauf man neutralisiert u. die aufgeschlossene M. in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  einer anaeroben Gärung mit Bakterienkulturen unterwirft, die aus Abwasserschlämme überimpft werden. Man erhält methanhaltige Gase. Der Faserrückstand kann zur Papierfabrikation verwendet werden. (A. P. 1 880 773 vom 15/8. 1929, ausg. 4/10. 1932.) DERSIN.

**Fernand Frédéric Schwartz**, Frankreich, *Entfernen von Druckerschwärze aus Papier* durch Zusatz einer Seifenslg. u. eines Lösungsm., das schwerer als W. ist, z. B.  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  oder chlorierte KW-stoffe. An Stelle der Seife können auch Salze von sulfo-



nierten Fettsäuren, z. B. *sulforicinolsaures Na*, benutzt werden. (F. P. 739 533 vom 5/9. 1931, ausg. 13/1. 1933.)  
M. F. MÜLLER.

**Frederick Arthur Brown**, New Westminster, Canada, *Verfahren zum Entfernen der Druckerschwärze aus Abfallpapier*, insbesondere aus Zeitungspapier, durch Einweichen des Papiers in eine alkal. Lsg., z. B. in eine Lsg. von Na-Metasilicat, der noch ein Dispersionsmittel, z. B. A. oder Glycerin, zugesetzt wird u. durch nachfolgendes Waschen des Papierstoffes. Bei Verwendung von Öl- oder Wachspapier wird noch ein organ. Lösungsm., z. B. CCl<sub>4</sub>, zugesetzt. (Aust. P. 7137/1932 vom 27/4. 1932, ausg. 8/9. 1932.)  
M. F. MÜLLER.

**Alessandro Vadasz**, Österreich, *Herstellung einer Paste zum Glätten von Papier* zur Erhöhung des Glanzes, des weißen Aussehens u. der Lesbarkeit des Druckes aus Seifengemischen, z. B. von verseiften Stearinsäure u. Cocosölfettsäure, durch Zusammenbringen mit Erdalkali- u. Mg-Salzen, z. B. Mg- u. Ba-Salzen. Dabei bildet sich eine M., in der die Salze der Sebacinsäure in besonders feiner u. gleichmäßiger Verteilung enthalten sind. — Ein Gemisch aus 5 Teilen Stearin u. 6 Teilen Cocosfett wird mit 8—10 Teilen NaOH verseift, worauf eine wss. Lsg. mit 2 Teilen BaCl<sub>2</sub> u. 1 Teil MgCl<sub>2</sub> zugesetzt wird. Dabei wird kräftig gerührt u. eine Paste erhalten, der event. noch Alkalisilicate zugesetzt werden. (F. P. 739 489 vom 5/7. 1932, ausg. 12/1. 1933.)  
M. F. MÜLLER.

**Alox Chemical Corp.**, New York, *Papierleimungsmittel*, bestehend aus alkal. Emulsionen solcher Oxydationsprodd. von fl. Petroleum-KW-stoffen, deren Oxydation in Ggw. von Oxydationsvermittlern u. unter Anwendung von erhöhtem Druck so weit getrieben ist, daß sich die gebildeten hochmolekularen organ. Säuren in der KW-stoffmischung abscheiden, welche dann zusammen mit den unverseifbaren Oxydationsprodd. von den nicht oxydierten KW-stoffen abgetrennt u. mit Dampf behandelt wurden. (Vgl. E. PP. 309 383; C. 1929. II. 1363 u. 309 384; 1929. II. 1478.) (D. R. P. 570 798 Kl. 55c vom 8/10. 1927, ausg. 20/2. 1933. A. Prior. 11/12. 1926.) M. F. MÜ.

**Julius E. Kiefer**, Milwaukee, Wisconsin, übert. von: **Kurt Bratring**, Antwerpen, Belgien, *Herstellung von durchsichtigem Papier*, ausgehend von Pergaminpapier durch Überziehen mit schwach gefärbtem weichem Manilakopal zusammen mit 2—3% Ricinusöl als Weichmachungsmittel. (Can. P. 298 719 vom 22/8. 1928, ausg. 25/3. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

**Bitumen Investments Inc.**, V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier und Karton*. Dem Stoff werden im Holländer Asphalt, Montanwachs, Harz oder ähnliche Substanzen zugegeben event. unter Zusatz von Weichmachungsmitteln für das Harz in Form von Schmelz- oder Lösungsmm. Letztere können auch auf das fertige w. u. trockne Papier gegeben werden. (F. P. 739 751 vom 7/7. 1932, ausg. 17/1. 1933.)  
M. F. MÜLLER.

**Auguste Raymond**, Belgien, *Herstellung von wasserdichtem Einwickelpapier*. Auf eine oder beide Seiten des Papiers oder als Zwischenlage wird eine Schicht von Rohkautschuk oder von Latex oder eines Prod., das aus pflanzlichem oder synthet. Kautschuk hergestellt worden ist, aufgebracht. Dabei bildet sich beim Trocknen eine dünne Kautschukschicht, die das Papier wasserdicht macht. Event. werden der Kautschuklsg. noch mineral. oder pflanzliche Zusatzstoffe beigemischt, z. B. Kaolin, Talk, Kalk, Kreide, Casein. Eine Abb. erläutert das Verf. (F. P. 739 871 vom 11/7. 1932, ausg. 18/1. 1933. Belg. Prior. 27/6. 1932.)  
M. F. MÜLLER.

**Jean Peyrodet**, Frankreich, *Undurchlässigmachen von Umhüllungen, die Nahrungsmittel und dergleichen enthalten*. Man taucht die mit ihrem Inhalt gefüllten Hüllen aus Papier u. dgl. in eine fl. M. aus 25 Teilen *Cellophan* u. 75 Teilen *Paraffin*. (F. P. 739 387 vom 2/7. 1932, ausg. 11/1. 1933.)  
SCHÜTZ.

**Leopold Radó**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung metallisierter Stoff-, insbesondere Papierbahnen* durch Auftragen von Metallpulverschichten auf eine Unterlage u. Überziehen dieser Schichten mit durchsichtigen, faserfreien Cellulosehäuten, insbesondere aus Cellulosehydrat, dad. gek., daß solche Cellulosehäute verwendet werden, die in an sich bekannter Weise beiderseits lackiert sind u. daß unter Verwendung eines wasserunlöslichen Bindemittels zur Befestigung der Cellulosehäute die Metallkörnerchen durch eine an sich bekannte Prägung der Cellulosehäute in dem Bindemittel eingebettet werden. (Vgl. E. P. 305 571; C. 1929. I. 2939.) (D. R. P. 570 454 Kl. 55f vom 8/2. 1928, ausg. 16/2. 1933.)  
M. F. MÜLLER.

**Carl Busch Thorne**, Canada, *Verfahren und Einrichtung zum Bleichen von Cellulose*, insbesondere von Papierstoff. Der Zellstoffbrei wird in dünner Schicht zusammen



mit dem Bleichmittel in ununterbrochenem Betriebe durch ein geneigtes Rohrsystem ohne zu rühren geleitet, so daß die Cellulosefaser keinerlei mechan. Beanspruchung erleidet. Event. teilt man den Arbeitsgang in zwei Phasen ein, in einem Gefäß findet die Aufnahme des Bleichmittels durch die Cellulose u. in einem oder mehreren Gefäßen anschließend das Bleichen statt. Zweckmäßig wird zunächst bei schwacher Konz. u. anschließend bei stärkerer Konz. gebleicht u. event. zwischendurch gewaschen. In dem Absorptionsgefäß wird das Cellulosematerial zweckmäßig von unten nach oben gleichmäßig befördert. (F. P. 739 909 u. 739 910 vom 12/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. Can. Prior. 17/9. 1931 u. 3/5. 1932. A. Prior. 21/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Willi Schacht**, Weimar, *Verfahren zur direkten Verschmelzung von Sulfitzellstoffablauge*, dad. gek., daß der zu schmelzenden Ablauge nach vorheriger mehr oder weniger starker Eindickung Magerungsmittel zugesetzt werden, darauf die Ablaugenmasse, geformt oder nicht geformt, geschwelt wird u. dann die Schwelrückstände in der zerkleinerten Form, wie sie anfallen oder nach vorheriger Ausbrennung bei Temp. um 1000° zum Zwecke der Magerung neuer zu verschwelder Ablauge zugemischt werden. (Vgl. F. P. 722 838; C. 1932. II. 1256.) (D. R. P. 570 516 Kl. 55b vom 3/10. 1930, ausg. 16/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

**A. R. Lindblad**, Stockholm, *Herstellung von aromatischen Verbindungen aus Sulfitalfallauge*, 1. dad. gek., daß man die in der Lauge befindliche Ligninsubstanz mehr oder weniger vollständig ausfällt, worauf die so abgeschiedene Ligninsubstanz in Ggw. eines Katalysators u. bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck einer reduzierenden Behandlung unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß man die Ligninsubstanz von der übrigen Lauge mit Hilfe solcher Stoffe abscheidet, welche mit keinem Bestandteil der Lauge Säuren bilden. — 3. dad. gek., daß die Abscheidung der Ligninsubstanz aus der Lauge im übrigen bei erhöhter Temp. u. bei erhöhtem Druck vor sich geht, gegebenenfalls unter Einpressen von Säuren oder säurebildenden Stoffen, z. B. O<sub>2</sub> oder Luft. — 4. dad. gek., daß die katalyt. Druckbehandlung in Ggw. von zugeführtem H<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>-Verb. erfolgt. — 5. dad. gek., daß die katalyt. Druckbehandlung in Ggw. von zugeführtem CO erfolgt. — 6. dad. gek., daß als katalyt. wirksame Stoffe Sulfide oder Selenide allein oder zusammen verwendet werden. — 7. dad. gek., daß als katalyt. wirksame Stoffe ein oder mehrere Metalle der Fe-Gruppe bzw. Sulfide oder andere Verbb. dieser Metalle benutzt werden. — 8. dad. gek., daß die katalyt. Druckbehandlung in saurer Lsg. oder in Ggw. saurer reagierender Stoffe vorgenommen wird. — Die erforderlichen Temp. liegen zwischen 300 u. 450°, während man bei Drucken von 100 bis 300 at arbeitet. (Schwed. P. 71 006 vom 5/10. 1928, ausg. 27/1. 1931.) DREWS.

**Novaseta Akt.-Ges. Arbon**, Arbon, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstfäden nach dem Streckspinnverfahren mit bewegter Fällflüssigkeit* nach D. R. P. 555 183, 1. dad. gek., daß das Spinngut nach Verlassen eines Koagulationsgefäßes u. vor Eintritt in das folgende Koagulations- bzw. Waschgefäß unter möglichst geringer Adhäsion umgeleitet wird. — 2. dad. gek., daß zur Führung des Spinnungsgutes nach Verlassen des Koagulationsgefäßes ein Umlenkrad angeordnet ist, das an der Peripherie achsenparallele Leitstäbe trägt, über die das Spinngut geführt wird. (D. R. P. 567 944 Kl. 29a vom 31/5. 1930, ausg. 12/1. 1933. Schwz. Prior. 10/10. 1929. Zus. zu D. R. P. 555 183; C. 1933. I. 536.) ENGEROFF.

**Camille Dreyfus**, New York, *Samt*, dessen Haare aus künstlichen opaken bzw. matten Fäden aus Celluloseestern oder -äthern bestehen. Die matten Fäden werden in bekannter Weise erhalten, indem man der Spinnlsg. Pigmente (ZnO, BaSO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>) zugibt oder den Fäden mit Salzlsgg. in Ggw. von Quellmitteln behandelt, die mit anderen Salzen oder Säuren unl. Verbb. geben, z. B. BaCl<sub>2</sub>-Lsg., die in Ggw. von CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH oder Milchsäure in den Fäden dringt u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt wird. (A. P. 1 873 863 vom 22/5. 1930, ausg. 23/8. 1932.) ENG.

**Magyar Játékkártyagyár r. t. Piatnik Nándor és Fiai**, Budapest, *Undurchsichtige, abwaschbare Spielkarten*. Die aus den verschiedensten Stoffen hergestellten u. mit Bildern versehenen Spielkarten, erhalten einen aus durchsichtigem Material bestehenden Überzug (Celluloid, Cellophan u. dgl.). (Ung. P. 104 890 vom 18/2. 1930, ausg. 16/1. 1933.) G. KÖNIG.

**Brown Co.**, übert. von: **Wallace B. van Arsdell**, Berlin, V. St. A., *Herstellung von Kunstleder*. Man stellt aus Cellulosefasern auf der Papiermaschine dünne poröse Schichten her, trinkt sie mit *Kautschuk*, z. B. mit *Latex*, u. verbindet sie z. B. mittels Latex zu Schichtkörpern der gewünschten Dicke, worauf der Schichtkörper in die ge-



wünschte Form, z. B. eine Sohle, geschnitten wird. Die oberste Schicht wird dichter hergestellt als die anderen Schichten, mit einem Lack überzogen u. z. B. lederartig geprägt. (A. P. 1 843 349 vom 30/9. 1929, ausg. 2/2. 1932.) SARRE.

**Decorative Comp.**, New York, *Verfahren zur Herstellung von gemusterter Lincrusta*, dad. gek., daß das Muster durch das an sich bekannte Wegquetschen einer auf einer gefärbten Unterlage aufgebracht ungefärbten Lincrustamasse durch mustergemäß ausgenommene Quetschwalzen erzeugt wird. (D. R. P. 564 424 Kl. 8h vom 21/4. 1929, ausg. 18/11. 1932. A. Prior. 21/4. 1928.) BEIERSDORF.

**Masuzo Shikata**, Kioto, Japan, *Herstellung von Korkersatz und Kunstholz*. Pflanzliches, wasserhaltiges Fasermaterial, wie Torf, „Tundra“, Stroh, Sägemehl, Bagasse usw., wird in einer mit Löchern u. Elektroden versehenen Form gepreßt u. zugleich der Einw. von elektr. Strom, insbesondere Wechselstrom, ausgesetzt, wobei in die Faser-masse zwischen die beiden Elektroden eine durchlöchernte, die M. trennende Platte von hohem elektr. Widerstand eingebettet ist. Man erhält entwässerte, mehr oder minder verdichtete Formkörper, die noch nachgetrocknet werden können. (E. P. 365 536 vom 16/10. 1930, ausg. 18/2. 1932.) SARRE.

**Harry H. Beckwith**, Brookline, Massachusetts, übert. von: **Frank O. Woodruff**, Newton, Massachusetts, *Herstellung von Steifeinlagen für die Schuhfabrikation*. Gewebe oder Filz wird mit *Nitrocellulose* oder *Celluloid* imprägniert u. dann mit einer Lsg. von *Natriumsilicat* u. einem krystallisierbaren Salz, wie *Trinatriumphosphat*, *Ammonium-* oder *Natriumcarbonat* getränkt. Nach dem Trocknen läßt man ein Lösungsm. für Nitro-cellulose einwirken, um dem Stoff die zum Formen erforderliche Weichheit u. Geschmeidigkeit zu geben. (A. P. 1 893 924 vom 12/8. 1931, ausg. 10/1. 1933.) BEIERSD.

**Liquid Veneer Corp.**, Buffalo (Erfinder: **E. F. Gingras**), *Mittel zum Behandeln von Bremsbandbekleidungen*. Zu Aust. P. 18697/1929; C. 1930. II. 1745 ist nachzutragen, daß dem fl. Träger ein Haftmittel u. Asbestteilchen zugesetzt werden. (Schwed. P. 71 216 vom 16/2. 1929, ausg. 24/2. 1931. A. Prior. 5/3. u. 23/5. 1928.) DREWS.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**W. Hotzel**, *Gasförmige Brennstoffe zum Antrieb schwerer Lastzüge*. Beschreibung des Nieder- u. des Hochdruckverf. Vor- u. Nachteile. (Wärme 56. 10—11. 7/1. 1933. Berlin.) SCHUSTER.

**W. Herr** und **O. Melikowa**, *Ausarbeitung einer Methodik zur Wiederbelebungs erschöpfter Adsorptionskohle*. Für die Wiederbelebungs von in A.-Anlagen erschöpften Aktivkohlen kommen folgende Grenzbedingungen in Frage: 750 g Kohle — 200° — 2 l W.-Dampf. Qualität der Kohle nach Wiederbelebungs: Aktivität 19—22%, H<sub>2</sub>O-Geh. 0,5—1,5%. Für die Wiederbelebungs einer in Gasolinanlagen stark erschöpften Kohle kommen in Betracht: 750 g Kohle — 300—360° — 3—5 l Dampf. Aktivität nach Wiederbelebungs 20—22%. Die Verss. wurden mit einer amerikan. Cocoskohle von hoher Aktivität u. Härte ausgeführt. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 1932. Nr. 7. 82—88.) SCHÖNFELD.

**W. Herr**, **O. Pipik** und **E. Mejebowskaja**, *Gewinnung von Isopropylalkohol durch Fraktionierung des Gases mittels Aktivkohle*. (Vgl. C. 1932. II. 1394.) Die fraktionierte Adsorption von Propylen, Butadien usw. aus Erdölgasen an Aktivkohle (angewandt wurde amerikan. aktivierte Cocoskohle) kann zu ihrer Trennung u. Kondensation zwecks Gewinnung von *Isopropylalkohol* (u. A. aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) u. Konzentrierung des *Butadiens* verwendet werden. Das Verf. zerfällt in folgende Stadien: 1. Durchleiten eines bestimmten Gasteiles über Kohle u. Auffangen des abziehenden Gases in Wäschern (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), zwecks Gewinnung von A. 2. Durchleiten der nachfolgenden Gasanteile über die gleiche Kohle u. Auffangen des abziehenden Gases in Skrubbern, zwecks Gewinnung von *Isopropylalkohol*. 3. Weitere Beladung der gleichen Kohle zwecks Konzentrierung des *Butadiens* an der Kohle. 4. Regeneration der Kohle u. Abdestillieren des Butadien u. Butylene enthaltenden Gasgemisches. Erhöhung der Butadienkonz. durch nochmalige Beladung der Kohle mit der Butadien-Butylenfraktion. 6. Fraktionierung des Butadien-kondensats in der Kälte. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 1932. Nr. 7. 88—93.) SCHÖNFELD.

**A. Wyborowa**, *Auslaugen des Maikop-Erdöles*. Es wird gezeigt, daß das Maikop-Erdöl zwecks Verhütung von App.-Korrosionen u. Entfernung der Naphthensäuren mit Alkali ausgelaugt werden muß. Vorschläge für die betriebsmäßige Durchführung



des Auswaschens mit Lauge. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 1932. Nr. 7. 79—82.) SCHÖNFELD.

**Stanislav Landa** und **Marie Landová**, *Über die Erzeugung von Benzin aus Hodoniner Rohöl durch Hydrierung unter Druck.* (Chem. Listy Vědu Průmysl 27. 31—35. 25/1. 1933. — C. 1933. I. 1712.) RAKOW.

**N. Sherdew**, *Stabilisierung der Crackbenzine.* Prüfung verschiedener Arbeitsschemen für die Stabilisierung, d. h. Entfernung von Propan u. Leichtfraktionen aus Crackbenzin. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 1932. Nr. 7. 72—79.) SCHÖNFELD.

**F. R. Moser**, *Behandlung von mercaptanhaltigem Benzin mit Lauge und Schwefel.* Propyl- u. Amylmercaptan wurden in S-freiem Bzn. in solcher Konz. gel., daß die Lsgg. 0,5% Mercaptanschwefel enthielten. Wurden diese Lsgg. mit verschiedenen Mengen NaOH-Pulver, Natronkalk oder 15%<sub>ig</sub>. NaOH-Lsg. behandelt unter Zusatz von zunehmenden Mengen an freiem S, so wurde ein Punkt erreicht, wo die Mercaptane entfernt u. damit der Doctortest der Lsg. negativ wurde. Das für die gänzliche Entfernung der Mercaptane jeweils gefundene Minimum an freiem S ist tabellar. zusammengestellt. In der Lsg. verbleibt aber korrosiver freier S, der nicht beseitigt werden kann. Bei Anwendung von NaOH-Pulver ist weniger S erforderlich als bei NaOH-Lsg. Einzelheiten im Original. (Petroleum 29. Nr. 7. 5—6. 15/2. 1933.) NAPHTALI.

**N. Danaila** und **Venera-Zavergiu-Stoenescu**, *Über den Einfluß verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der ungesättigten (Olefine) und aromatischen auf die Leuchtkraft der Lampenöle.* II. (I. vgl. C. 1931. I. 2663.) Die Unters. wurden vom Lampenöl von Arbanasi (Typ I) auf weniger gute Lampenöle (Typ II: Campina paraffinhaltig u. Baicoi leicht) u. schlechte (Typ III: Moreni schwer u. Bustenari) ausgedehnt, mit dem Unterschied, daß statt der reinen arom. KW-stoffe solche arom. KW-stoffe zugesetzt wurden, die dem untersuchten Lampenöl selbst nach N. POPA u. A. VELCULESCU entzogen waren. — Bei allen Typen ergab sich Zunahme der Leuchtkraft mit dem Prozentsatz an Aromaten bis zu einem Höchstwert. Z. B. hat das Campina-Lampenöl die höchste Leuchtkraft bei einem Geh. von 35% Aromaten, Baicoi bei 30% Aromaten, ebenso Moreni u. Bustenari. — Alle Lampenölextrakte (d. h. frei von Olefinen u. Aromaten) haben viel geringere Leuchtkraft als nichtraffinierte u. synthet. Lampenöle, welche Aromaten enthalten. „Synthet.“ Lampenöle sind Extrakte mit Zusatz von Aromaten. Z. B. hat nichtraffiniertes Lampenöl Campina (Ar. 18,98%, Olef. 3,95%, Gesätt. 77,07%) 2,63 Hefner, dasselbe Öl ohne Aromaten 1,75 Hefner. Entsprechende Resultate ergeben sich auch bei den anderen Lampenölen, wodurch der die Leuchtkraft erhöhende Einfluß von Aromaten — unter den von den Vf. gewählten Versuchsbedingungen — bewiesen wird. — Die im allgemeinen höhere Leuchtkraft mit 1,5 u. 3% 98%<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> raffinierter Lampenöle wird dadurch erklärt, daß die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neben einer kleinen Menge Aromaten eine ungleich größere Menge „teeriger“ Bestandteile ausscheidet, so daß die durch Verringerung der Aromaten hervorgerufene Schwächung der Leuchtkraft durch Abscheidung der Asphalte überkompensiert wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei mit fl. SO<sub>2</sub> raffinierten Lampenölen vom Typ III. Tabellen der photometr. Verss. (Petroleum 28. Nr. 17. 1—4. 1932.) NAPHTALI.

**N. Danaila**, *Über den Einfluß verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der ungesättigten (Olefine) und aromatischen auf die Leuchtkraft der Lampenöle.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) In Erwiderung auf die Arbeit von GROTE u. HUNDSDOERFER (C. 1932. II. 2130) werden die Resultate der früheren Abhandlungen, ergänzt durch eine Tabelle über die Leuchtkraft der rohen synthet. Leuchtöle, sowie der Raffinate, eingehend diskutiert. Zur Diskussion steht im wesentlichen die Anwendung des Verf. von EDELEANU auf rumän. Lampenöle, bei deren Unters. sich Vf. der LOUCAIRE-Lampe bedient. (Petroleum 29. Nr. 7. 1—5. 15/2. 1933.) NAPHTALI.

—, *Verbesserungen der selektiven Lösungsmethoden für Schmierölgewinnung.* Bericht über die bei der ATLANTIC REFINING Co. ausgeführten Verss. der Raffination von Rohölen mit Nitrobenzol als selekt. Lösungsm. u. über die von der EDELEANU Co. durchgeführte Verbesserung des EDELEANU-Verf. durch Zumischung von Bzl. zum fl. SO<sub>2</sub>. (Nat. Petrol News 24. Nr. 47. 24. 23/11. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Th. Breithaupt**, *Der Eisengehalt im gebrauchten Motorenöl.* Von 6 Ölen verschiedener Fabrikate wurde der Fe-Geh. nach längerem Gebrauch im Autozylinder untersucht u. daraus Folgerungen über den Schmierwert der einzelnen Öle gezogen. Bei der Erhitzungsprobe wurden 15 ccm Öl bei 170° 50 Stdn. im Porzellantiegel erhitzt,



über ein Filter gegossen u. ausgewaschen. Je nach Qualität zeigte sich das Filter fast weiß bis stark bedeckt. Ferner wurde der Fe-Geh. in üblicher Weise in den Aschenrückständen bestimmt, das gefundene Fe auf die ursprüngliche Ölmenge umgerechnet u. als mg Fe-Verlust/100 km ausgewertet. Weitere Einzelheiten im Original. (Petroleum 29. Nr. 7. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 6. 6—7. 15/2. 1933.) NAPHTALI.

**A. W. Rick**, *Die Bitumenanstriche und ihre Bedeutung im Werkstoffschutz*. Allgemeine Angaben über Erdölbitumen- u. Teerpechanstriche sowie Bitumenemulsionen. (Farben-Chemiker 4. 9—10. Jan. 1933.) SCHEIFELE.

**Francisco de Moura**, *Etwas über calorimetrische Praxis*. Best. der Verbrennungswärme von Leuchtgas ist besser als die Berechnung aus der Zus. Das Arbeiten mit dem JUNKERS-Calorimeter wird eingehend beschrieben. (Chimica 1. 2—3. Jan. 1933. S. Paolo, Gas Co. Ltd.) W. A. ROTH.

**Rafael Fussteig**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Paraffins im Rohöl mittels einer Mischung von Äther, Äthylalkohol, Butanon und Phenol*. Das Roherdöl wird mit Leichtbenzin vermischt u. bei 18° mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Das vom Benzin wieder befreite Öl enthält noch die Paraffinkristalle umhüllende Stoffe, die sich in einer Mischung von A., Butanon u. etwas Phenol lösen. Nach Abkühlung auf —20° erhält man graues, noch unreines Paraffin. Auch die Fällung des unraffinierten Rohöls mit Aceton ergibt unreines Paraffin. Die Fällung aus raffiniertem Rohöl mit einer Mischung von A., Ä., Butanon u. Phenol liefert große, gut filtrierbare Kristalle. (Z. analyt. Chem. 91. 418—21. 1933.) ECKSTEIN.

**Th. Ruemele**, *Versuche mit dem neuen Tehar-Viscosimeter*. Beschreibung u. Abbildung des Viscosimeters. Verss. zeigen die Beziehung der Resultate zu den ENGLER-Graden, sowie Vorteile bei Anwendung der Toluolverdünnung. Einzelheiten im Original. (Petroleum 29. Nr. 7. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 6. 4—6. 15/2. 1933.) NAPHTALI.

**Paul Schimanski**, Tilsit, *Entwässerung von Torf und anderen Stoffarten mit kolloidgebundenem Wasser mit Hilfe des Frostes zur Aufhebung kolloider Bindekräfte durch Zerkleinerung der gefrorenen Stoffe u. Abpressung des W. aus dem Preßgut*, 1. dad. gek., daß das zerkleinerte Material noch im gefrorenen Zustande unter die Presse gebracht u. abgepreßt wird. — 2. dad. gek., daß die mechan. W.-Entziehung außer durch Preßdruck auch durch andere Hilfsmittel, z. B. durch Saugfilter, Zentrifugen o. dgl. erfolgt. (Hierzu vgl. D. R. P. 449861; C. 1927. II. 2529.) (D. R. P. 570 429 Kl. 10c vom 18/8. 1929, ausg. 17/2. 1933.) DREWS.

**Alois Julius Hanke**, Frankreich, *Trocknung und Verbesserung von Braunkohle*. Man leitet durch Braunkohle fl. oder gasförmige, erhitzte Öle, wodurch das W. ausgetrieben wird. Anschließend wird durch Blasen mit h. Luft der Rest des W. u. des Öles entfernt. Man kann dem Ölstrom auch Bitumen oder Erdwachs zusetzen, die in der Kohle verbleiben. (F. P. 736 723 vom 2/9. 1931, ausg. 28/11. 1932.) DERSIN.

**J. Boschán**, Budapest, *Briketherstellung aus Koks, Halbkoks u. dgl.* Die in den Abfallstoffen enthaltenen Ca- u. Mg-Verbb. werden dazu verwendet, um mit einer aus Sand u. Ätznatron durch Erhitzen gewonnenen, Alkalisilicate enthaltenden Lsg. ein erhärtendes Bindemittel zu geben. (Üng. P. 105 084 vom 8/10. 1930, ausg. 1/2. 1933. Zus. zu Ung. P. 103 142; C. 1932. I. 1186.) G. KÖNIG.

**Uddeholms Aktiebolag**, Hagfors (Erfinder: **S. O. S. Kalling**), *Trocknen oder Brennen von Briketten*. Das Verf. eignet sich zum Trocknen von Briketten aller Art, die neben brennbaren Stoffen im Rohzustand einen hohen W.-Geh. aufweisen. Das Trocknen erfolgt in einem um seine Längsachse rotierenden Schachteln mittels w. Luft oder Gasen, die durch ein zentral angeordnetes, mit dem Ofenmantel fest verbundenes Rohr eingeleitet werden. Die Beschickung des in Rotation befindlichen Ofens erfolgt kontinuierlich bzw. im wesentlichen kontinuierlich rings um das zentrale Rohr herum. Die w. Luft o. dgl. wird derart eingeleitet, daß der größere Teil der Luft oben aus dem Ofen entweicht, bevor er weniger als die Hälfte der Ofenhöhe durchströmt hat. Die restliche Luft wird teils in der Mitte, teils im unteren Ende des Ofens abgeleitet. Die zur Durchführung des Verf. geeignete Vorr. wird näher beschrieben. (Schwed. P. 71 038 vom 26/4. 1927, ausg. 27/1. 1931.) DREWS.

**Low Temperature Carbonisation Ltd.**, England, *Verkokung von Kohle*. Zur Verkokung dient eine senkrechte Retorte, unter der eine Kühlkammer angeordnet ist, in die die gase Charge übergeführt wird. Durch eine besondere Leitung werden die in der Kühlkammer entwickelten Gase in dieselbe Gashauptleitung wie bei der oberen



Retorte eingeführt. (F. P. 733 781 vom 17/3. 1932, ausg. 11/10. 1932. E. Prior. 20/4. 1931.) DERSIN.

**Humphreys & Glasgow Ltd.**, England, *Dampferzeugung bei der Vergasung von Kohle*. Der untere Teil des Generators trägt einen Mantel, in dem eine höher als W. sd. Fl., z. B. *Diphenyl, Diphenyloxid* oder *Hg*, zum Sieden erhitzt wird. Die Dämpfe werden in einem Röhrenerhitzer zum Wärmeaustausch mit W. gebracht, das in Dampf verwandelt wird. Bei einem Druck von 1,05 at im Heizmantel verläßt der *Diphenyl-*dampf z. B. den Heizmantel mit 260° u. erzeugt W.-Dampf von 10,5 at Druck. (F. P. 727 778 vom 21/10. 1931, ausg. 24/6. 1932. A. Prior. 28/11. 1930.) DERSIN.

**Humphreys & Glasgow Ltd.**, England, *Gaserzeugung*. Bei einer aus zwei Teilen bestehenden Anlage, in deren oberem Teil die Kohle verkokt u. in deren unterem Teil der Koks mit W.-Dampf vergast wird, wird das h. Blasegas nicht durch die zu verkokende Kohle hindurchgeführt, sondern an der Berührungsstelle beider Zonen abgeleitet, während beim Gasen von unten nach oben das h. Wassergas durch die Kohle hindurchgeführt wird. Beim Gasen von oben nach unten wird ein Gemisch von W.-Dampf u. Teer tangential auf den glühenden Koks ausgesprüht u. so carburiertes Wassergas erzeugt. (F. P. 731 578 vom 19/2. 1932, ausg. 5/9. 1932. E. Prior. 17/9. 1931.) DERSIN.

**Bamag-Meguín A.-G.**, Deutschland, und **Bernhard Spitzer**, Berlin, *Herstellung von Wassergas*. Bei der Verarbeitung von backender Kohle in Generatoren mit abwechselnder Blase- u. Gaseperiode soll die glühende Brennstoffschicht mit einer dünnen Schicht frischer Kohle bedeckt werden, die während der Vergasung mittels eines Rührwerkes umgerührt u. vom Zentrum nach der Peripherie hin bewegt wird. Dadurch soll das Backen der Charge vermieden werden, da die Kohle schnell das Stadium der Entgasung u. Erweichung durchläuft. (F. P. 736 621 vom 4/5. 1932, ausg. 25/11. 1932. E. P. 386 195 vom 2/5. 1932, ausg. 2/2. 1933.) DERSIN.

**Humphreys & Glasgow Ltd.**, England, *Herstellung von carburiertem Wassergas*. Man bläst in einem Generator ein Brennstoffbett h. u. verbrennt am oberen Ende der Brennstoffsäule die Blasegase durch schräg von oben eingeführte Sekundärluft. Dadurch wird die Aufwirbelung der Kohleteilchen vermieden u. zugleich eine h. Zone geschaffen, auf die beim Gasen von oben zusammen mit dem W.-Dampf das zur Carburierung dienende Öl aufgesprüht wird. (F. P. 728 117 vom 11/12. 1931, ausg. 29/6. 1932. A. Prior. 1/3. 1931.) DERSIN.

**Humphreys & Glasgow Ltd.**, England, *Herstellung von carburiertem Wassergas*. Die Vergasung erfolgt in einem Generator, der unten den Vergasungsraum u. darüber eine Überhitzungskammer enthält, die mit Gitterwerk ausgemauert ist. Beim Heißblasen wird am oberen Ende der Brennstoffsäule das Blasegas mit Sekundärluft verbrannt, worauf von unten nach oben mit Dampf gegast u. zugleich aus einer Düse auf den oberen Teil der Brennstoffsäule Öl versprüht wird. Das Wassergas-Öldampfgemisch streicht dann durch den Überhitzer. Zum Schluß wird noch durch Gasen von oben nach unten reines Wassergas erzeugt. (F. P. 730 552 vom 21/10. 1931, ausg. 18/8. 1932. A. Prior. 28/11. 1930.) DERSIN.

**Humphreys & Glasgow Ltd.**, England, *Herstellung von carburiertem Wassergas*. Um hochsd. Schweröle zur Carburierung verwenden zu können, bläst man Sekundärluft auf den oberen Teil der Brennstoffsäule während des Heißblasens, um hier durch Verbrennung der Blasegase eine h. Schicht zu erzeugen, u. versprüht beim Gasen das Öl auf diesen Teil der Brennstoffsäule. Darauf führt man das Gasdampfgemisch durch eine Staubkammer u. durch einen mit Gitterwerk ausgemauerten Überhitzer. (F. P. 730 553 vom 21/10. 1931, ausg. 18/8. 1932. A. Prior. 9/12. 1930.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Herold**, Neurössen), *Verfahren zur Reinigung von Gasen durch Waschen mit organischen Flüssigkeiten*. Verf. zur Reinigung von *Kokerei-, Schwel- u. Crackgasen* usw. von flüchtigen Schwefelverb., dad. gek., daß man diese Gase mit höhersd. *KW-stoffen* oder *Phenolen*, wie z. B. *Mittelölen, Rohkresolen* oder Gemischen dieser Verb. unter Drucken oberhalb 10 at so lange wäscht, daß die Konz. des *Schwefelwasserstoffes* in den Gasen weniger als 0,3 Vol.-% beträgt. — Man wäscht z. B. ein *Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch* mit *Rohkresol* unter 200 at Druck im Gegenstrom. Dadurch wird der *H<sub>2</sub>S-Geh.* von 0,4% auf weniger als 0,1% herabgesetzt. (D. R. P. 570 448 Kl. 26d vom 26/9. 1928, ausg. 16/2. 1933.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr**, Ludwigshafen a. Rh.), *Reinigung von Gasgemischen, die Ammoniak und Schwefelwasserstoff*



enthalten, durch Auswaschen des  $\text{NH}_3$  u. des  $\text{H}_2\text{S}$  oder nach katalyt. Umsetzung des  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{SO}_2$  des letzteren mit Thionat- oder Sulfit-Bisulfitlaugen, die nach ihrem Verbrauch wieder belebt werden, 1. dad. gek., daß zunächst nur das gesamte oder der größte Teil des  $\text{NH}_3$  u. wenig oder kein  $\text{H}_2\text{S}$  mit schwach sauren Thionat- bzw. Sulfit-Bisulfitlaugen bei gewöhnlicher Temp. ausgewaschen werden u. hierauf, vor oder nach der Bzl.-Wäsche, je nach dem Verhältnis des  $\text{NH}_3$  zu dem  $\text{H}_2\text{S}$  im Ausgangsgas in Beziehung zu dem in dem gewünschten Endprod., wie  $\text{NH}_4$ -Thiosulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ -Polythionat oder S oder Gemische dieser, der dem überschüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  entsprechende Teil des Gases zu beliebigem Zweck abgeführt u. der verbleibende Teilstrom der Reinigung von dem  $\text{H}_2\text{S}$  bzw. von dem aus diesem durch katalyt. Umwandlung erhaltenen  $\text{SO}_2$  unter Benutzung der für die  $\text{NH}_3$ -Wäsche des Hauptgasstromes verwendeten Lauge unterworfen wird. — 2. dad. gek., daß der  $\text{H}_2\text{S}$  des abgezweigten Gasstromes durch in der Hauptreinigung erzeugte Sulfit-Bisulfit- bzw. Thionatlauge ausgewaschen wird. — 3. dad. gek., daß das  $\text{NH}_3$  des Gases in den in Nebenprodd.-Anlagen üblichen  $\text{NH}_3$ -Sättigern, in die gegebenenfalls noch Absorptionsräume eingebaut werden, mit der Thionat- bzw. Sulfit-Bisulfitlauge ausgewaschen wird. (D. R. P. 570 243 Kl. 26d vom 5/7. 1930, ausg. 13/2. 1933.) DREWS.

**Vereinigte Stahlwerke A.-G.**, Düsseldorf, Gewinnung von Schwefel aus abgebrauchten Gasreinigungsmassen. Die Massen werden zuerst mit  $\text{CS}_2$  oder einem anderen geeigneten Lösungsm. extrahiert. Die erhaltene Lsg. wird sodann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. danach zwecks Zers. des gebildeten  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. Die Einw. des  $\text{H}_2\text{S}$  erfolgt gegebenenfalls unter geringem Druck u. unter Rühren. Als  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiges Gas kann von teerigen Bestandteilen usw. befreites Koksogengas benutzt werden. Die Einw. des  $\text{H}_2\text{S}$  kann gegebenenfalls in Ggw. von W. erfolgen. (E. P. 386 233 vom 28/6. 1932, ausg. 2/2. 1933. D. Prior. 18/7. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Gustav Wietzel, Mannheim, Wilhelm Haller, Leuna, und William Hennicke, Ludwigshafen a. Rh.), Katalytische Umwandlung von zweckmäßig gereinigten Kohlenwasserstoffen mittels W.-Dampf oder  $\text{CO}_2$  in  $\text{CO-H}_2$ -Gemische durch Kombination mehrerer z. T. bekannter Maßnahmen, 1. dad. gek., daß man die Gase über aktivierte Katalysatoren in länglichen Räumen leitet, deren Wände aus Edelstahl, insbesondere Chromnickelstahl, oder hochwertigen Ni-Legierungen, wie Chromnickel, bestehen u. die von außen auf Temp. unter 1000° erhitzt werden, vorzugsweise mittels h. Verbrennungsgase. — 2. dad. gek., daß man das Verf. derart in zwei Stufen ausführt, daß in der ersten Stufe ein Gemisch erhalten wird, das noch einen merklichen Geh. an KW-stoffen besitzt. (D. R. P. 570 026 Kl. 12i vom 28/6. 1927, ausg. 10/2. 1933.) DREWS.

**Robinson Bindley Processes Ltd.**, England, Druckhydrierung von Kohle und Ölen. Kohle-Ölsuspensionen, Mineralöle oder Teere werden unter Zusatz von feinverteiltem titanhaltigem Eisenoxyd, wie es bei der Aufarbeitung von Bauxit erhalten wird, zusammen mit  $\text{H}_2$  durch eine Kontaktvorr. geleitet, die aus kon. übereinandergesetzten Metallplatten besteht, zwischen denen nur ein geringer Zwischenraum besteht u. die mit einer Kontaktmasse belegt sind, die aus Monazitsand, Co, Ni, Cu,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  besteht. Man arbeitet bei Drucken bis zu 3,5 at u. bei etwa 230°. Es sollen fl. niedrigsd. KW-stoffe erhalten werden. (F. P. 734 210 vom 25/3. 1932, ausg. 18/10. 1932. E. Prior. 18/4. 1931.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Destillation von Kohlenwasserstoffölen. Das Öl, insbesondere deutsches Rohöl, u. Druckhydrierungsprodd. werden in zwei parallel arbeitenden unter Vakuum stehenden Fraktionierkolonnen zerlegt, nachdem sie durch Wärmeaustausch mit h. Kondensaten vorgewärmt, in Abscheidern von den leichtest sd. Anteilen befreit u. in Röhren, die in einem gemeinsamen Ofen liegen, erhitzt worden sind. Die leichtest sd. Anteile des Erdöls gelangen dabei aus dem Abscheider in die Kolonne für die Druckhydrierungsprodd. (F. P. 736 557 vom 3/5. 1932, ausg. 25/11. 1932. D. Prior. 23/5. 1931.) WALTHER.

**E B Badger & Sons Co**, Boston, übert. von: Walter T Hall, Glencoe, Destillieren von Kohlenwasserstoffölen. Wasserhaltige Öle werden in eine Fraktionierkolonne eingeleitet. Der Rückstand wird in Röhren erhitzt. Ein Teil des erhitzten Öles gelangt in die Fraktionierkolonne u. der andere Teil in eine zweite Fraktionierkolonne oder in eine Verdampfer- u. Reaktionskammer. (A. P. 1 882 568 vom 18/6. 1928, ausg. 11/10. 1932.) WALTHER.

**Standard Oil Development Co**, übert. von: Frank A Howard, Elizabeth, Warren K. Lewis, Newton, und Henry M Noel, Elizabeth, Destillieren von Kohlen-



*wasserstoffölen.* Die vorgewärmten Öle werden, während sie durch Röhren fließen, in Blasen in mittelbaren Wärmeaustausch gebracht mit Hg-Dämpfen. Die Dest.-Temp. wird durch Anwendung von W.-Dampf u. bzw. oder Vakuum erniedrigt. (A. P. 1 882 606 vom 10/4. 1922, ausg. 11/10. 1932.) WALTHER.

**Roy T. Osborn**, Bronxville, übert. von: **George W. King**, Coffeyville, *Destillieren von Kohlenwasserstoffölen.* In der Dest.-Blase ist in der Mitte ein bis in die Nähe des Bodens reichendes Abzugsrohr vorgesehen, welches seitlich hochgeklappt werden kann. (A. P. 1 881 668 vom 1/10. 1928, ausg. 11/10. 1932.) WALTHER.

**M. W. Kellogg Co.**, New York, übert. von: **Percy C. Keith jr.**, Bernardsville, *Fractionieren von Kohlenwasserstoffölen.* Das Vakuum in einer Fraktionierkolonne, in welche die in einem Röhrenerhitzer u. einem anschließenden Verdampfer aus von den leichter sd. Anteilen befreiten Dest.-Rückständen des Erdöls erhaltenen Dämpfe gelangen, wird erzeugt mit Hilfe eines Wasserdampfstrahlinjektors, der verbunden ist mit einem barometr. Kondensator. (A. P. 1 883 934 vom 10/7. 1928, ausg. 25/11. 1932.) WALTHER.

**Ionizing Corp. of America**, New York, übert. von: **Ira Walton Henry**, Greenwich, *Spaltende Hydrierung von Kohlenwasserstoffölen.* Die Öle werden zusammen mit H<sub>2</sub> mit einem elektromagnet. Hochfrequenzfeld behandelt, welches mit Hilfe einer inner- oder außerhalb der Reaktionskammer liegenden Rohrschlange aus Metall erzeugt wird. (A. P. 1 881 406 vom 15/8. 1929, ausg. 4/10. 1932.) WALTHER.

**Martin B. Schuster**, Joliet, übert. von: **Homer T. Darlington**, West Chester, V. St. A., *Crackverfahren.* Man erhitzt das zu spaltende Öl auf Temp. bis zu 1000° F unter Drucken bis zu 2000 lbs. je Quadratzoll mit einem darin suspendierten kolloidalen Naturgel, indem man das Gel u. Öl ständig zugibt, zugleich ständig Leichtöldämpfe abzieht u. zugleich Rückstandsöl mit dem Gel u. der daran niedergeschlagenen Kohle abführt. (Can. P. 297 515 vom 19/1. 1929, ausg. 11/2. 1930.) DERSIN.

**Texas Co.**, übert. von: **George William Gray**, New York, *Crackverfahren.* Man erhitzt ein rohes Mineralöl unter Druck auf Spalttemp. u. trennt die Dämpfe der gebildeten leichten KW-stoffe von dem Rückstandsöl, um sie der Kondensation zuzuführen. Das Rückstandsöl wird unter Druckentlastung verdampft, worauf die Dämpfe fraktioniert u. in ein Leichtöl u. ein Schweröl zerlegt werden. Letzteres wird ohne Wärmeverlust dem zu spaltenden Öl zugesetzt. (Can. P. 297 501 vom 28/1. 1929, ausg. 11/2. 1930.) DERSIN.

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Jean Delattre Seguy**, Chicago, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Bei einem Verf., bei welchem Öle in Röhren u. einer Spaltkammer gespalten u. aus den Spaltdämpfen in einer Kolonne, in welche oben Rohöl eingeführt wird, höher sd. Kondensate (Rücklauf) erzeugt werden, wird der Rücklauf unten in der Kolonne durch mittelbaren Wärmeaustausch mit durch den Wärmeaustauscher u. Heizröhren umlaufendem Öl erhitzt. (A. P. 1 884 886 vom 27/1. 1927, ausg. 25/11. 1932.) WALTHER.

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Jean D. Seguy**, Chicago, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Aus den aus der Spaltanlage kommenden u. expandierten Dämpfen werden die höher sd. Anteile (Rücklauf) u. dann die höher sd. Benzinanteile kondensiert, bevor die niedrig sd. Benzinanteile in einer besonderen Kolonne kondensiert u. gleichzeitig rektifiziert werden. (A. P. 1 884 887 vom 10/1. 1929, ausg. 25/11. 1932.) WALTHER.

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Claude F. Tears**, Chicago, *Behandeln von Spaltprodukten.* Aus den Spaltdämpfen werden zunächst die hochsd. Anteile (Rücklauf) kondensiert. Die verbleibenden Benzindämpfe werden in einer Kühlschlange teilweise kondensiert u. dann in einer anschließenden Rektifizierkolonne mit W.-Dampf behandelt. (A. P. 1 884 915 vom 18/6. 1923, ausg. 25/10. 1932.) WALTHER.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Otto Behimer**, Oak Park, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Bei einem Verf., bei welchem die Öle in Röhren erhitzt u. in mehreren hintereinandergeschalteten Spaltkammern gespalten werden, wird ein Teil des in den Röhren erhitzten Öles in die zweite Spaltkammer eingeleitet, um dort die Spalttemp. zu erhöhen. (A. P. 1 883 491 vom 6/8. 1920, ausg. 18/10. 1932.) WALTHER.

**Standard Oil Co. of California**, San Francisco, übert. von: **James Harold Osmer**, El Segundo, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Das zu spaltende Öl wird in Röhren erhitzt u. einer Dest.-Blase zugeführt, in welcher die Schmierölanteile zurückbleiben. Die entweichenden Dämpfe werden mit AlCl<sub>3</sub> gemischt u. unten in einen Dephlegmator



eingeleitet. Das dort entstehende Kondensat wird unter höherem Druck in einer Reaktionskammer erhitzt, aus der die sich bildenden Dämpfe nach ihrer Entspannung in die Dest.-Blase gelangen. Aus dieser werden Schmieröle abgezogen. (A. P. 1 881 901 vom 28/12. 1926, ausg. 11/10. 1932.) WALTHER.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Wilmington, übert. von: **Walter M. Cross**, Kansas City, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei welchem die Öle in Röhren u. einer Spaltkammer gespalten, die gesamten Spaltprodd. in einer Verdampferkolonne expandiert u. die entstehenden Dämpfe in eine Fraktionierkolonne gelangen, wird das sich unten in der Fraktionierkolonne ansammelnde Kondensat (Rücklauf) mit dem Rückstand aus der Verdampferkolonne in mittelbaren Wärmeaustausch gebracht. Die dabei entstehenden Dämpfe werden in die Fraktionierkolonne zurückgeleitet. (A. P. 1 880 836 vom 11/3. 1925, ausg. 4/10. 1932.) WALTHER.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Wilmington, übert. von: **John C. Black**, Los Angeles, *Erhitzen von Kohlenwasserstoffölen*. Zu spaltende Öle werden in Röhren erhitzt, deren Enden an besonderen Trägern derart befestigt sind, daß die Röhren in mehreren Lagen übereinander in einem zusammenhängenden Block liegen u. eine kontinuierliche Schlange bilden. (A. P. 1 880 716 vom 6/11. 1922, ausg. 4/11. 1932.) WALTHER.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Wilmington, übert. von: **Albert G. Davis**, Elizabeth, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei welchem die Öle in Röhren u. einer Spaltkammer gespalten u. die gesamten Spaltprodd. in eine Verdampferkolonne entspannt werden, wird der Rückstand aus der Verdampferkolonne in einer Schlange gekühlt, mit Hilfe eines Abscheiders von Kohlenstoff befreit u. dann in die Spaltprodd. vor deren Eintritt in die Verdampferkolonne eingeführt. (A. P. 1 880 851 vom 17/7. 1928, ausg. 4/10. 1932.) WALTHER.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Wilmington, übert. von: **John C. Black**, Beverly Hills, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei welchem zu spaltende Öle in Röhren u. einer anschließenden Spaltkammer gespalten werden, wird ein zweites Öl in Röhren in dem letzten, kühleren Teil des Ofens für die Erhitzerröhren erhitzt u. dann ebenfalls in die Spaltkammer eingeführt. (A. P. 1 880 717 vom 17/5. 1924, ausg. 4/10. 1932.) WALTHER.

**Jenkins Petroleum Process Co.**, Chicago, übert. von: **Kent W. Bartlett**, Chicago, *Behandlung von Spaltrückständen*. Rückstände, welche beim Spalten von Kohlenwasserstoffölen in Ggw. von Kalk verbleiben, werden zunächst durch einen Abscheider geleitet, um die Hauptmenge des Kalks auszuschcheiden. Dann werden sie in einem Mischgefäß mit Öl verd., so daß weitere Mengen des Kalks ausfallen, um endlich durch Dest. von dem Verdünnungsöl getrennt zu werden. (A. P. 1 882 269 vom 1/11. 1929, ausg. 11/10. 1932.) WALTHER.

**Pure Oil Co.**, Chicago, übert. von: **Rudolph C. Osterstrom**, Chicago, *Raffinieren von Spaltprodukten*. Die aus einer Dampfphasenspaltung kommenden Prodd. werden in einem Verdampfer von den unverdampfbaren Anteilen u. in einer Fraktionierkolonne von den höher sd. Anteilen befreit. Aus den verbleibenden Dämpfen werden in einem Waschturm die höher sd. Anteile entfernt u. dann in einem Kondensator alle kondensierbaren Anteile ausgeschieden. Die höher sd. Anteile aus dem Waschturm werden mit Bleicherde gemischt u. durch Erhitzen in Röhren, sowie anschließendes Expandieren in eine Fraktionierkolonne von den harzbildenden Bestandteilen befreit. In die gleichen Erhitzerröhren gelangen auch die Spaltgase zwecks Polymerisierung der in ihnen enthaltenen ungesätt. KW-stoffe in fl. Prodd. (A. P. 1 884 163 vom 17/4. 1929, ausg. 25/10. 1932.) WALTHER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jaques C. Morrell** und **Jesse L. Essex**, Chicago, V. St. A., *Raffination von Crackdestillaten*. Man behandelt die mit anderen Reinigungsmitteln, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vorbehandelten KW-stoffe mit *Borax*, indem man z. B. das Öl unter Rückflußkühlung damit erhitzt. Man kann auch noch Absorptionston zusetzen u. Dampf durchblasen. (A. P. 1 890 229 vom 9/1. 1928, ausg. 6/12. 1932. A. P. 1 890 230 vom 5/11. 1928, ausg. 6/12. 1932.) DERSIN.

**Apparails et Évaporateurs Kestner, Soc. An.**, Frankreich, *Verarbeiten von bei der Reinigung von Petroleum erhaltener Schwefelsäure*. Die organ. Stoffe enthaltende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird mit HNO<sub>3</sub> behandelt, wobei die entweichenden nitrosen Gase in einer geeigneten Absorptionsanlage aufgefangen werden, während die im Überschuß verwendete HNO<sub>3</sub> in einer geeigneten Denitrierungsanlage zurückgewonnen wird. — Eine zur Durchführung des Verf. geeignete Anlage wird näher beschrieben. (F. P. 10 083 vom 19/7. 1932, ausg. 20/1. 1933.) DREWS.



**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Stewart P. Coleman**, Houston, *Behandeln von Rohöl*. Aus dem Rohöl wird unter höherem Druck das Leichtbenzin, einschließlich des Butans, abdestilliert, bevor das Öl in üblicher Weise destilliert wird. (A. P. 1 877 811 vom 19/4. 1928, ausg. 20/9. 1932.) WALTHER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, *Gewinnung von Leichtbenzin aus Naturgasen*. Die Naturgase werden seitlich in eine Kolonne geleitet, welche eine größere Anzahl von Zwischenböden enthält. Zwischen den oberen Böden sind Kühlschlangen angeordnet. Absorptionsöl wird oben in die Kolonne geleitet u. unten aus ihr abgezogen, um in einer Blase von den aufgenommenen Leichtbenzinenteilen befreit zu werden. Das warme Öl wird unten in der Kolonne u. in einem besonderen Kühler gekühlt, bevor es wieder oben auf die Kolonne gegeben wird. (A. P. 1 877 914 vom 21/3. 1928, ausg. 20/9. 1932.) WALTHER.

**Wsesojusnaja Goskontora po Patentowaniju i Realizazii Isobretenij „Pris“**, Rußland, *Verfahren zum Betrieb von Hochöfen unter gleichzeitiger Erzielung eines Gichtgases von einer zur Herst. von Bzn., arom. KW-stoffen oder Alkoholen geeigneten Zus.* Um die Menge der inerten Gase im Gichtgas zu verringern u. zur gleichzeitigen Beschleunigung des Ofengases betreibt man den Ofen mit einem Gemisch von reinem O<sub>2</sub> oder an O<sub>2</sub> reichen Gasen u. Kokerei- oder Generatorgas oder Wasserdampf, CO<sub>2</sub> oder CO oder ähnlichen Gasen. (F. P. 729 820 vom 15/1. 1932, ausg. 1/8. 1932.) GEISLER.

**Soc. Lyonnaise des Réchauds Catalytiques**, Frankreich, *Katalytische Heizung*. In einem Heizapp., in welchem die Bzn.- oder Öldämpfe, die sich oberhalb eines in ein Bzn. oder Öl enthaltendes Gefäß eintauchenden Doctes ansammeln, katalyt. verbrannt werden, ist unterhalb der als Oxydationskatalysator wirkenden platinieren Asbestwolle ein Drahtnetz aus Ni oder Cu angeordnet, welches als Spaltkatalysator dient. (F. P. 731 853 vom 11/4. 1931, ausg. 9/9. 1932.) WALTHER.

**James Stormonth**, Epping, *Regenerierung von Schmierölen*. Das durch Absitzenlassen vorgereinigte Schmieröl wird mit ungefähr 10% mineralölhaltigem Ricinusöl vermischt, auf ungefähr 125° erhitzt, dabei die flüchtigen Verunreinigungen mit überhitztem Wasserdampf abgetrieben, auf 20° abgekühlt, zentrifugiert, mit Adsorbentien gebleicht u. filtriert. (Aust. P. 3486/1931 vom 12/8. 1931, ausg. 23/9. 1932.) v. D. WERTH.

**Entreprises Albert Cockery Soc. An.**, Frankreich, *Behandeln von Straßenteer*. Zwecks Beschleunigung des Trocknens wird der Teer mit feinverteilten Oxydationsmitteln, wie KClO<sub>3</sub> oder KMnO<sub>4</sub> u. gegebenenfalls CaO, Wachsen, Harzen o. dgl. vermischt. Die zur Dünnfl. erhitzte M. kann auch mit O<sub>2</sub> oder Luft behandelt werden. Die Erzeugnisse trocknen innerhalb kurzer Zeit, bleiben aber während der ersten Stdn. nach dem Aufbringen auf den Straßengrund plast., so daß aufgestreuter Kies oder Sand fest gebunden wird. (F. P. 740 267 vom 24/10. 1931, ausg. 24/1. 1933.) KÜHLING.

**„Polmin“ Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych und Jadwiga Limbachowa**, Drohdybyr, *Paraffinaspphalt für Straßenbau*. Dem poln. Erdölaspphalt mit 10–12% Paraffin nach HOLDE werden 25–40% Erdölprodd., D. 0,950–1,10, zugegeben u. bei 100–120° vermischt unter Zusatz von 8–15% Erdöldestillaten, D. 0,850–0,950. Ein solches Gemisch enthält nur noch 6–7% Paraffin u. ist als Straßenbelag verwendbar. (Poln. P. 15 185 vom 11/6. 1929, ausg. 8/2. 1932.) SCHÖNF.

**Soc. Française du Vialit**, Frankreich, *Straßenbeläge*. Die bituminösen Straßenbeläge werden an ihrer Oberfläche mit weichen Faserstoffen oder aus solchen Faserstoffen hergestellten Geweben, Geflechten o. dgl. armiert u. gegebenenfalls mit Steinklein, einer zweiten bituminösen Schicht o. dgl. belegt. Die Widerstandsfähigkeit der Straßendecke gegen mechan. Einww. wird erhöht. (F. P. 739 613 vom 10/10. 1931, ausg. 14/1. 1933.) KÜHLING.

**Otto Hauser**, Schweiz, *Fugenlose Bodenbeläge*. Auf den massiven Bodenbelag wird eine aus Füllstoffen, wie Steinklein, Sand, Bimsstein, Korkklein, Holzmehl o. dgl., bestehende Schicht angeordnet, diese mit einer Asphaltemulsion getränkt u. das Ganze nach dem rasch erfolgenden Trocknen fest gestampft oder gewalzt. Auf der so bereiteten Fläche ordnet man zweckmäßig eine wasserabweisende Schicht, z. B. aus Asphaltan, bestreut diese vor dem Erhärten mit Korkklein, walzt von neuem u. entfernt loses Korkklein. (F. P. 740 651 vom 1/8. 1932, ausg. 30/1. 1933. Schwz. Prior. 6/8. 1931.) KÜHLING.

**Ferdinand Blanke**, Schöningen, *Feueranzünder und Verfahren zu seiner Herstellung*. Feueranzünder, dad. gek., daß er etwa 30 Gewichtsteile der schwer brennbaren Moorerde, etwa 16 Gewichtsteile Paraffin, eine aus gleichen Teilen bestehende



Mischung aus Sägespänen u. Torffaser, sowie Rohbraunkohle in solcher Menge enthält, wie jeweils zur Verdickung des Breies notwendig ist. — Durch den Zusatz von Mooreerde soll der Ablauf der Verbrennung so reguliert werden, daß eine Anzündermenge von etwa 70 g bis zu 60 Min. Brenndauer besitzt. (D. R. P. 567 326 Kl. 10b vom 12/3. 1929, ausg. 31/12. 1932.) DERSIN.

**Consolidated Patentes Corp.**, New York, übert. von: **Albert A. Epstein**, V. St. A., *Brennbare Paste*. Zu einer Mischung von A. u. *Terpentinöl* (100 Teile) fügt man 17 Teile *Magnesiumstearat* u. 33 Teile feingepulverte *Holzkohle* hinzu u. verrührt die Mischung zu einer homogenen Paste. (A. P. 1 888 820 vom 13/11. 1930, ausg. 22/11. 1932.) DERSIN.

**Walter J. Albersheim** und **Harvey S. Konheim**, New York, V. St. A., *Verfahren zur fortlaufenden Anzeige der Viscosität von Flüssigkeiten, z. B. Schmierölen*, durch Messung des Druckes vor einem Leitungsstück, insbesondere einer Capillare, durch welches der Fl.-Strom mit gleichbleibender Geschwindigkeit hindurchgeleitet wird, dad. gek., daß in den Fl.-Strom zur Gleichhaltung desselben ein von diesem angetriebenes, mit einem Flügel- oder Flichkraftregler verbundenes, an sich bekanntes turbinen-, flügel-, kapsel- oder zahnradartiges Getriebe eingeschaltet ist. — Die Erfindung will die Aufgabe lösen, die Schmierfähigkeit von Ölen u. anderen Fl. während des Betriebes einer Maschine dauernd zu überwachen u. zu messen. (D. R. P. 567 399 Kl. 421 vom 4/12. 1926, ausg. 2/1. 1933. A. Prior. 23/12. 1925.) HEINRICHS.

**M. Prettre**, *L'Inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux*. Coll. Actualités scientifiques et industrielles. Paris: Hermann et Cie. 1933. Br.: 15 fr.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

**H. Muraour** und **G. Aunis**, *Über die Verbrennungsgesetze von Pulvermischungen*. (Vgl. C. 1933. I. 2375.) Aufnahmen des  $\int p dt$ -Diagramms eines Pulvers (B. 109) u. eines Gemisches aus B. 109 u. eines 40% Nitroglycerin enthaltenden Pulvers (A. 22) zeigen, daß einer bestimmten Dauer der Verbrennung, unabhängig von der Art des Pulvers, immer ein bestimmter Wert von  $\int p dt$  entspricht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 478—80. 13/2. 1933.) LORENZ.

**P. Demougín**, *Über die Löslichkeit von Schießbaumwolle*. Wenn Schießbaumwolle mit einem A.-Ä.-Gemisch behandelt wird, dann geht ein Teil in Lsg., während der unl. Rückstand nur quillt. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Feinheit der Schießbaumwolle zu. Wird der unl. Rückstand in einem Lösungsm. völlig gel. u. wieder ausgefällt, dann kann in dem A.-Ä.-Gemisch ein weiterer Teil der Schießbaumwolle in Lsg. gebracht werden. Durch wiederholte Extraktion, Lsg. u. Fällung kann eine viel größere Gesamtmenge an l. Nitrocellulose erhalten werden als bei der direkten Löslichkeitsbest. Die Gesamtmenge an l. Nitrocellulose hängt nicht von der Feinheit der Schießbaumwolle ab. Es wird daher angenommen, daß nur der Teil der l. Nitrocellulose in Lsg. geht, der an der Oberfläche der Teilchen sich befindet. Die an der Oberfläche der Teilchen zurückbleibende unl. Nitrocellulose wirkt als semipermeable Wand u. läßt die im Innern der Teilchen befindliche l. Nitrocellulose nicht hindurchtreten; unter der Wrkg. des osmot. Druckes quellen die Teilchen. Diese Anschauung kann auch die Abhängigkeit der direkt bestimmbar. Löslichkeit von Schießbaumwolle in Abhängigkeit vom N-Geh. deuten. Mit abnehmendem N-Geh. steigt die Löslichkeit regelmäßig, bis von einem bestimmten N-Geh. ab die Löslichkeit sehr viel größer wird. Während bis zu diesem Punkte nur die an der Oberfläche befindliche l. Nitrocellulose in Lsg. ging u. die im Inneren befindliche l. Nitrocellulose nicht durch die Oberfläche hindurchtreten konnte, wird nun der osmot. Druck im Inneren so groß, daß der Widerstand der Oberfläche nicht mehr ausreicht; die im Inneren befindliche l. Nitrocellulose kann nun auch in Lsg. gehen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 408—10. 6/2. 1933.) LORENZ.

**Tadeusz Smisniewicz** und **Wiesław Wykowski**, *Eine praktische Methode zur Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in rauchlosen Pulvern*. (Przemysł Chem. 17. 6—13. 1933. — C. 1933. I. 1389.) SCHÖNFELD.

**A. G. Ssuworow**, *Die Methoden der Bestimmung von Stickoxyden in den Explosionsprodukten von Sprengstoffen*. Übersicht über die Methoden der Stickoxydbest. in den Sprengstoffnachschnaden u. über die prakt. Erfahrungen mit denselben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 868—76. 1932.) KLEVER.



**Ryszard Badowski**, Königshütte, *Verhinderung der Explosion von Kohlenstaub und Gasen bei der Sprengung von Kohle*. Innerhalb des Sprengraumes wird mit der Sprengladung auch Eis eingebracht; dieses verwandelt sich bei der Sprengung in Dampf u. erniedrigt dadurch die Temp. des Sprengraumes. (Poln. P. 15 442 vom 19/8. 1931, ausg. 15/3. 1932.) (Im Original irrtümlich 15/9. 1932.) SCHÖNFELD.

**Klorex Syndicate Ltd.**, London, *Sprengladung*, bestehend aus einem mit einem kondensierten, indifferenten Gas (CO<sub>2</sub>) geladenen Zylinder, dad. gek., daß sie KClO<sub>4</sub> oder andere O<sub>2</sub> entwickelnde kristallin. Stoffe u. einen mit den Kristallen gleichmäßig vermischten Brennstoff enthält. Man verwendet z. B. ein Zündgemisch aus 85% KClO<sub>4</sub>, 1,5% Asbestfasern, 4,5% o-Nitrotoluol, 8,5% Erdöl u. 0,5% Ricinusöl. Statt KClO<sub>4</sub> kann KClO<sub>3</sub> verwendet werden. (Poln. P. 15 569 vom 2/3. 1931, ausg. 8/4. 1932. E. Prior. 4/3., 3/4. 1930.) SCHÖNFELD.

**Albert Benary**, Luftschutz. Die Gefahren aus d. Luft und ihre Abwehr. Leipzig: Reclam 1933. 76 S. kl. 8°. = Reclams Universal-Bibliothek. Nr. 7205. M. —35; pp. M. —75.

**Reiner Müller**, Deutschlands Abwehr chemischer oder bakteriologischer Angriffe. Rede geh. bei d. Reichs-Gründungsfeier d. Univ. am 18. Jan. 1933. Köln: O. Müller 1933. (26 S.) gr. 8°. — Kölner Universitätsreden. 31. M. 1.—

**Alfred Stettbacher**, Die Schieß- und Sprengstoffe. Mit e. Anh.: Die chem. Kampfmittel. 2., umgearb. Aufl. Leipzig: J. A. Barth 1933. (XII, 459 S.) gr. 8°. nn M. 35.— Lw. nn M. 36.80.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

—, *Das Auffärben von Ledersachen*. Prakt. Ratschläge für das Auffärben von Ledermöbeln u. Lederkleidung. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 79. 19/2. 1933.) FRIEDEMANN.

**G. A. Bravo**, *Analysenmethoden für Gerbmaterialeien*. Zusammenstellung der zur Zeit gültigen Methoden zur qualitativen u. quantitativen Unters. natürlicher u. synthet. Gerbstoffe. Im Anhang eine tabellar. Übersicht aller in Frage kommenden Gerbmaterialeien mit ihren charakterist. Merkmalen. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 10. 217. 72 Seiten bis 360. 1932.) GRIMME.

**Georges-Auguste Paulin**, Frankreich, *Konservierungsmittel für Häute und Felle*. Zur besseren Konservierung von Rohhäuten u. zur Verhinderung der Salzfleckenbildg. werden trockene oder gesalzene Rohhäute auf der Fleischseite mit einer Caseinlg. mit einem Zusatz an NaF oder Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, zweckmäßig mit einer Lsg. aus: 1 kg Casein, 350 g NaOH, 150 g KOH, 500 g NaF oder Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> in W., eingerieben. Nach 3—4-std. Lagerung werden die Häute im Schatten getrocknet oder Fleischseite auf Fleischseite aufgestapelt. An Stelle der Fluorverb. kann man ZnCl<sub>2</sub>, Arsenik, HCHO zu der Caseinlg. zusetzen. Ebenso kann zur Enthaarung von Häuten u. Fellen eine Caseinlg. mit einem Zusatz an Schwefelalkalien verwendet werden. (F. P. 740 716 vom 28/10. 1931, ausg. 31/1. 1933.) SEIZ.

**Oscar Löw Beer**, Deutschland, *Verfahren zum Entfetten von Häuten, Fellen und Leder*. Als Ersatz für organ. Lösungsmm. verwendet man zum Entfetten von rohen u. gegerbten tier. Häuten u. Fellen solche synthet. Gerbstoffe, die aus aromat., hydro-aromat. oder aliph. Verb. oder aus Gemischen von aromat. u. aliph. Verb. durch Kondensation erhalten sind u. salzbildende Gruppen im Mol. enthalten, gegebenenfalls im Gemisch mit natürlichen Gerbstoffen. Zweckmäßig werden die Salze mit organ. Säuren angesäuert oder in solche Salze überführt, die einen schwach sauren Charakter haben. Diese Verb. besitzen das Vermögen, das in der tier. Haut befindliche Fett herauszuemulgieren u. an dessen Stelle Gerbstoff in den Fasern abzulagern. — Z. B. wird ein nach bekannten Methoden aus aromat. Oxy sulfonsäuren u. HCHO oder einem anderen Kondensationsmittel, wie POCl<sub>3</sub> oder SCl<sub>2</sub>, hergestellter synthet. Gerbstoff mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH neutralisiert u. dann mit einigen % Oxalsäure oder Milchsäure versetzt. In einer 30—40° w. verd. Lsg. dieses synthet. Gerbstoffes werden die Häute ca. 3—6 Stdn. gewalkt, dann in w. W. gut ausgewaschen u. fertig gegerbt. Weiter wird die Verwendung von synthet. Gerbstoffen, welche aus Sulfonsäuren, aromat. CH oder deren Aminoderiv. u. HCHO; aus Chlornaphthalin, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HCHO; aus aromat. KW-stoffen, Kohlehydraten u. sulfon. Mitteln u. dgl. hergestellt werden, zum Entfetten von Blößen u. Leder beschrieben. Dieses Verf. ist von besonderer Wichtigkeit für die Feinlederindustrie, die Chevreauxfabrikation sowie die Lacklederherst. (F. P. 738 167 vom 4/6. 1932, ausg. 22/12. 1932. D. Prior. 21/10. 1931.) SEITZ.



**Charles Kannel, V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Leder, insbesondere von Sohl- und Riemenleder.** Die geäscherten u. gewaschenen Häute werden zunächst mit einer Lsg. entkalkt, welche pro Haut 50—150 g NaHSO<sub>3</sub>, 50—150 g Borsäure u. 150—500 g Glucose enthält. Dann werden dieselben mit einer Lsg. vorgegerbt, welche pro Haut 100—500 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·SO<sub>3</sub>H, 50—200 g Chinon bzw. Hydrochinon u. gegebenenfalls 100—300 g HCHO enthält, u. zwar werden die Häute in dieses Bad ca. 2 Tage eingehängt. Nun werden die Häute im Faß mit konz. Gerbstoffbrühe von 10 bis 12° Bé in 12 bis 24 Stdn. ausgegerbt, wobei ein schnell rotierendes Gerbfaß (8—14 Umdrehungen pro Min.) mit Zapfen von über 15 cm Länge Verwendung findet u. die bei der Gerbung entstehenden Gase kontinuierlich abgesaugt werden. (F. P. 740 847 vom 21/7. 1932, ausg. 24/1. 1933.) SEIZ.

**Röhm und Haas Co., Delaware, V. St. A.,** übert. von: **Jan C. Somerville, Fox Chase, Pennsylvania, V. St. A., Verfahren zum Fetten von Leder.** Man verwendet Fett-emulsionen, welche unter Verwendung säurebeständiger Fettulgatoren hergestellt werden. Als Emulgatoren sind genannt: tertiäre Alkylamine der Formel  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > N - R$ ,

wobei R ein Radikal darstellt, das eine gerade Kette von mindestens 8 C-Atomen hat u. mit H voll abgesätt. ist; R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind Radikale mit kurzen C-Ketten, die nicht mehr als 4 C-Atome enthalten, u. quaternäre Alkylammoniumsalze der nebenst. Formel, wobei R ein Radikal darstellt, das eine gerade Kette von mindestens 8 C-Atomen enthält u. mit H voll abgesätt. ist, während R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> Radikale mit kurzen C-Ketten sind, die nicht mehr als 2 C-Atome enthalten u. S eine Säureradikal darstellt. Z. B. werden 100 kg chromgare

Kalbfelle mit 2 kg Klauenöl, welche mit 2 kg einer 10%ig. Lsg. des Hydrochlorids von Diäthyl-octylamin emulgiert werden, im Faß bei ca. 50° gefettet u. wie üblich weiterbehandelt. — 100 kg chromgare Ziegenfelle werden nach dem Neutralisieren u. Färben mit 3 kg Klauenöl, welche mit 3 kg einer 1%ig. Lsg. des Hydrochlorids von Diäthyl-laurylamin emulgiert werden, bei ca. 50° im Faß gefettet. — 100 kg chromgare, gefärbte Schaffelle werden mit 2 kg Klauenöl, welche mit 10 kg einer 0,5%ig. Lsg. des Hydrochlorids von Diäthyl-cerylamin emulgiert werden, bei ca. 50° im Faß gefettet. Als weitere Emulgatoren für Öle u. Fette werden genannt: Diäthyl-octadecylamin-phosphat, Diäthyl-dicaprylamin-oxalat, Diäthyl-amino-oäthyl-oleylamin, Diäthyl-benzyl-cetylaminiumchlorid. (A. P. 1 883 042 vom 20/6. 1930, ausg. 18/10. 1932.) SEIZ.

**Charles Georg Shaw, Huntsville, Ontario, Canada, und Jacques Hoffman, Toronto, Ontario, Canada, Verfahren zum Imprägnieren von Schllder.** Die aus der Gerbung kommenden Häute werden zunächst mit Alkalien u. Säuren gebleicht, auf der Fleischseite ausgesetzt, getrocknet u. dann auf der Narbenseite mit einem Aufstrich folgender Zus. versehen: 5 Teile Nitrocellulose, 3 Teile Ricinusöl, 1,5 Teile Leinölmfirmis, 35 Teile Äthylacetat, 8 Teile Amylacetat u. 40 Teile Toluol. Dann werden die Leder 1 Stde. getrocknet u. ein zweiter Aufstrich folgender Zus. aufgetragen: 10 Teile Sienna, 7 Teile Nitrocellulose, 6 Teile Ricinusöl, 20 Teile Butylacetat, 20 Teile Äthylacetat, 3 Teile Butylacetat u. 20 Teile Toluol, u. 12 Stdn. getrocknet. Dann werden die Leder durch Eintauchen in W. angefeuchtet, ausgesetzt u. gewalzt. — In weiterer Ausbildg. dieses Verf. werden die Häute vor dem Auftragen des ersten Aufstriches auf der Narbenseite mit einer h., 2%ig. Boraxlsg. u. dann mit einer verd. Lsg. einer organ. Säure, Essig- oder Milchsäure, der 2% eines sulfon. Öles zugesetzt sind, vorbehandelt. Nach dem Auftragen des Nitrocelluloselackes u. nachfolgendem Trocknen werden die Leder mit einer Wachsemulsion, bestehend aus 2 Teilen Carnaubawachs, 1 Teil Ceresin u. 1 Teil Türkischrotöl eingerieben u. dann fertig zugerichtet. (E. P. 384 663 vom 28/5. 1931, ausg. 5/1. 1933 u. E. P. 384 664 vom 28/5. 1931, ausg. 5/1. 1933. Can. Prior. 15/11. 1930.) SEIZ.

**Chemische Fabrik Grünau Landshoff und Meyer A.-G., Berlin-Grünau, Verfahren zum Behandeln von für die Pelzzurichtung geeigneten Rohfellen** unter Verwendung von Eiweißspaltprodd., dad. gek., daß als Eiweißspaltprodd. beim Waschen solche vom Typ der Protalbinsäure u. Lysalbinsäure bei Temp. oberhalb des Schmelzpunktes von Wollfett verwendet werden. — Durch Zusatz von Eiweißspaltprodd. vom Protalbin- u. Lysalbinsäuretyp zur Waschflotte erzielt man die gleichmäßige Wäsche von Rohfellen, insbesondere von Lammfellen. Z. B. kommen die rohen Felle ohne vorheriges Einweichen in eine Waschflotte, die auf 1 l 2 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 g Eiweißspaltprod., 0,8 g Türkischrotöl u. 3 g Seife enthält. Die Flotte hat vor dem Einbringen eine Temp. von 46°. Nach 20 Min. Waschkdauer werden die Felle kardätscht u. zum zweiten Male in einer



43° w. Waschflotte von folgender Zus. gespült: 3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 g Eiweißspaltprod., 1,6 g Türkischrotöl u. 4,6 g Marseillerscife. Dann werden die Felle abgequotscht, k. gespült u. weiter behandelt. (D. R. P. 559 850 Kl. 28a vom 25/10. 1930, ausg. 24/9. 1932.) SEIZ.

H. Th. Böhme A.-G., Deutschland, *Verfahren zur Veredlung von Rauchwaren*. Zur Erhöhung der wasserabweisenden Effekte u. Verbesserung von Griff u. Glanz von Pelzwerk wird dasselbe mit einer Emulsion aus Paraffin, Wachs u. dgl. behandelt. Um eine größere Stabilität dieser Emulsion zu erzielen, ist es vorteilhaft, ein Schutzkoll., wie Leim, Gelatine, Traganth, Carrageenmoos o. dgl. mit zu verwenden. Durch Zusatz von w. l. Al-Verbb. kann der wasserabweisende Effekt noch verbessert werden. Man kann außerdem noch organ. Säuren, z. B. CH<sub>3</sub>-COOH, wie sie im Bügelwasser enthalten sind, u. Salze organ. Säuren den Imprägniermitteln zusetzen. Aus 200 g Carnaubawachs, 200 ccm CCl<sub>4</sub>, 50 g Hautleim, 30 g CH<sub>3</sub>-COOH (30%ig), 130 g Kalialaun, 25 g Na-Acetat u. 565 ccm W. wird eine Emulsion hergestellt, die zum Gebrauch 1:1 verd. wird. Nutrigefärbte Lammfelle werden aufgeraut u. diese Emulsion mit der Bürste aufgetragen. Die Felle werden auf der Bügelmaschine bei 60—70° Lufttemp. bzw. 140—150° Zylindertemp. gebügelt, aufgeraut u. geschoren. Hierauf wird das Imprägniermittel nochmals aufgetragen, gebügelt, aufgeraut u. geklopft. Diese imprägnierten Felle sind wasserunempfindlich. Die Haare sind schön glänzend. (F. P. 736 920 vom 10/5. 1932, ausg. 5/1. 1932. D. Prior. 28/11. 1931.) SEIZ.

Edward H. Manahan, Mountain Lake, New Yersey, und Arthur C. Johann, Richmond Hill, New York, *Verfahren zum Bleichen von Pelzfellen*. Durch den Zusatz von Persulfaten oder Perboraten zu alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. wird die Bleichwrkg., insbesondere bei der Anwendung auf Pelzfelle, bedeutend erhöht. Ebenso wird durch den weiteren Zusatz von Pyrophosphaten zu den alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. die Bleichwrkg. verbessert. Zum Bleichen von Pelzfellen verwendet man z. B. eine Lsg. aus 57 g Kaliumpersulfat in 4,5 l 1,5%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. u. 57 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (A. P. 1 894 277 vom 28/7. 1928, ausg. 17/1. 1933.) SEIZ.

### XXIII. Tinte. Wichse. Bohnermassen usw.

Pol Domange, Frankreich, *Herstellung von schnell trocknender Schreibinte und Druckschwärze*. Gewöhnlicher Tinte u. Schwärze werden als Schnelltrockenmittel zugesetzt an Stelle von Benzylalkohol andere einwertige Alkohole oder Ester von diesen Alkoholen, die nur wenig in W. l. u. nicht flüchtig sind. Diese Stoffe begünstigen die Eig. der Tinte oder Schwärze, möglichst schnell durch die obere geleimte Schicht des Papiers durchzudringen. (F. P. 41 376 vom 10/12. 1930, ausg. 7/1. 1933. Zus. zu F. P. 713 269; C. 1932. I. 616 [E. P. 359 793].) M. F. MÜLLER.

Rinco A.-G., Schweiz, *Herstellung von Übertragungspapieren, z. B. Kohlepapieren*. Als Übertragungsfarbe wird nicht, wie üblich, eine solche benutzt, die in größeren Mengen Öle, Fette oder Wachse enthält, sondern eine in W. oder in A. l. Farbe, die durch irgendein Druckverf. oder durch Aufstäuben auf das Papier aufgebracht wird. Die Farbschicht wird mit einer Schutzschicht versehen. (F. P. 788 872 vom 9/6. 1932, ausg. 24/12. 1932. Schwz. Prior. 31/5. 1932.) GROTE.

Rinco A.-G., Schweiz, *Herstellung von Übertragungspapieren*. Es wird über der Farbschicht eine Schutzschicht aufgebracht, die verseifte Wachse enthält u. sich mit der Übertragungsfarbe verbindet u. so beim Schreiben z. T. mit auf die zu beschreibende Unterlage übergeht. (F. P. 788 873 vom 9/6. 1932, ausg. 24/12. 1932. Schwz. Prior. 31/5. 1932.) GROTE.

Transkrit-A.-G., Zürich (Erfinder: E. Hodler), *Herstellung von Kopierpapier*. In ähnlicher Weise wie bei der Herst. von Kohlepapier wird das zu präparierende Papier mit einer bei gewöhnlicher Temp. festen Mischung von Wachsen, Ölen, Fetten u. Farbstoff behandelt. Die durch Erhitzen fl. gemachte Mischung wird mit Hilfe einer Eintränkungs- u. einer Oberflächwalze auf die Oberfläche des Papiers aufgetragen. Die Berührung des Papiers mit der Eintränkungs- u. einer der Umfangsgeschwindigkeit der Walze entsprechenden Geschwindigkeit. Durch Senkung der Temp. der Farbmischung vor dem Aufbringen auf das Papier wird diese zur Vermeidung des Fließens auf der Eintränkungs- u. einer der Umfangsgeschwindigkeit der Walze zum Erstarren gebracht. Die zur Durchführung dse Verf. geeignete Vorr. wird näher beschrieben. (Schwed. P. 71 076 vom 18/11. 1927, ausg. 3/2. 1931. D. Prior. 21/3. 1927.) DREWS.



D. Gestetner Ltd., England, *Schablonenblatt*, bestehend aus einem porösen Papier, z. B. Japanpapier, das mit einer M. aus Gelatine, Zucker u. einem Körper überzogen ist, der den Gelatinierungspunkt herabsetzt bzw. die Fl. der wss. Dispersion der Gelatine steigert, z. B.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  oder ein ähnlicher, nicht elektrolyt. Stoff. Die M. besteht z. B. aus 20 Gewichtsteilen Gelatine, 400 Gewichtsteilen W., 40 Gewichtsteilen Glucose u. 1—4 Gewichtsteilen  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . (F. P. 740 128 vom 20/7. 1932, ausg. 21/1. 1933. E. Prior. 23/7. 1931.) GROTE.

Kurt Stadler, Prag, *Fußbodenpflegemittel, insbesondere für Linoleum*. Das wasserfreie Prod. enthält neben hydrierten KW-stoffen einer freien Ölsulfosäure, z. B. etwa 12% sulfonierten Öles. — Z. B. werden 100 Teile Vaselineöl mit 10 Teilen Dekahydro-naphthalin u. 15 Teilen sulfoniertem Ricinusöl mit 6% organ. gebundener  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermischt. Hierauf wird unter Erwärmen 1 Teil Carnaubawachs zugesetzt. Mit dem Präparat wird Linoleum in dünner Schicht bestrichen. (D. R. P. 567 564 Kl. 22 g vom 4/8. 1931, ausg. 5/1. 1933. Tschechosl. Prior. 3/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XXIV. Photographie.

W. Reinders und L. Hamburger, *Zur Silberkeimtheorie des latenten Bildes*. II. *Die Größe und die Art der Keime und Prokeime bei Bromsilberemulsionen*. (I. vgl. C. 1932. II. 1738.) Auf Grund einer Diskussion bereits bekannten experimentellen Materials kommen Vff. zu den folgenden Vorstellungen: Aggregate von Ag-Atomen erhalten bei der physikal. oder chem. Entw. erst dann Keimwrkg., wenn sie eine krit. Größe erreicht bzw. überschritten haben. Diese Größe ist ein Aggregat von drei bis vier Ag-Atomen. Die Keimwrkg. steigt rasch mit der Größe des Aggregates. Auch Aggregate, in denen die Ag-Atome ganz oder teilweise durch andere Moll. ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  usw.) ersetzt sind, können, wenn sie die krit. Größe von drei bis vier Moll. erreicht bzw. überschritten haben, als Keim für die Ag-Ausscheidung wirken. In einer empfindlichen AgBr-Gelatineemulsion sind an der Oberfläche der Körner die Reifungskeime (von Vff. als „Prokeime“ bezeichnet) vorhanden, auf denen sich das bei der Belichtung gebildete Ag vorzugsweise abscheidet. Die Reifungskeime sind Aggregate von nur wenigen Moll. oder Atomen; sie bestehen hauptsächlich aus  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Ag u. einer organ. Ag- oder  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Verb. (Allylcarbamidkomplex), in denen die organ. Gruppe die Rolle eines Acceptors für die Bindung des photolyt. gebildeten Broms spielt. Aus dem Reifungskeim wird bei der Exposition ein entwicklungsfähiger Keim, wenn darin durch Photolyse ein Aggregat von drei oder mehr  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Moll. oder Ag-Atomen entstanden ist. Mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung wurde abgeleitet, daß die Menge des Keimsilbers (Ag oder  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), welche auf je einem Korn mit idealem Gitterbau vorhanden sein muß, um einen Reifungskeim zu bilden, Tausende von Moll. umfaßt. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 31. 265—84. Febr. 1933. Delft, Inst. f. physikal. Chemie d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

Burt H. Carroll und Donald Hubbard, *Die photographische Emulsion: Silberionen- und Wasserstoffionenkonzentration und Empfindlichkeit*. Vff. untersuchen den Einfluß von Ag- u. H-Ionenkonz. auf den Nachreifungsprozeß u. die Empfindlichkeit photograph. Emulsionen. Die Nachreifung wird durch steigende Ag-Ionenkonz. verstärkt, durch steigende  $[\text{H}^+]$  vermindert. Die Wrkg. eines Überschusses von Ag-Ionen wird durch Bindung derselben an Gelatine verringert. Die desensibilisierende Wrkg. von Bromiden wächst mit steigendem Säuregrad, die Wrkg. der  $[\text{H}^+]$  ist von der Ag-Ionenkonz. abhängig. Die spektrale Empfindlichkeit ist von der H-Ionen- wie auch von der Ag-Ionenkonz. unabhängig. (Bur. Standards J. Res. 8. 481—505. 1932.) FRIES.

Burt H. Carroll und Donald Hubbard, *Die photographische Emulsion: Analyse von nicht an Halogen gebundenem Silber und löslichen Bromiden*. Vff. untersuchen die verschiedenen Methoden zur Best. von nicht an Halogen gebundenem Silber in photograph. Emulsionen u. beschreiben eine neue Methode zur Extraktion l. Bromide aus Emulsionen. Die Methode von WEIGERT u. LÜHR (vgl. C. 1927. II. 2638) erscheint zuverlässig, doch besteht die Gefahr einer Zers. des Silberthiosulfates zu Sulfid. Die Methode von SCHMIDT u. PRETZSCHNER (vgl. C. 1928. I. 1415), direkte Extraktion mit Salpetersäure ist unempfindlich. Lösliche Bromide können durch 3-malige Behandlung mit verd. Säure aus Platten entfernt werden. Die elektrometr. Titration der l. Bromide bei  $\text{pH} \leq 2$  kann bei fl. Emulsionen wie auch bei Extrakten aus Platten verwendet werden. Im letzten Fall kann man auch nach der Methode von LANG



(C. 1925. I. 2637) arbeiten, die in Oxydation zu BrCN u. jodometr. Titration besteht. (Bur. Standards J. Res. 8. 711—27. 1932.) FRIESER.

Ny Tsi-Ze und Chien Ling-Chao, *Photographische Wirkung des Druckes*. (Sci. Ind. fotogr. [2] 4. 1—6. Jan. 1933. — C. 1932. II. 816.) RÖLL.

Ny Tsi-Ze und Chien Ling-Chao, *Einfluß des Druckes auf die photographische Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen monochromatischer Strahlung*. Vff. wiederholten ihre früher angestellten Verss. (C. 1932. II. 816) über die Abhängigkeit der photograph. Empfindlichkeit vom Druck für verschiedene Wellenlänge mit spektral zerlegtem Licht. Es zeigte sich, daß der beobachtete Effekt stark mit abnehmender Wellenlänge abnimmt. Während bei 577 m $\mu$  der Effekt schon bei 81,3 kg/qcm sehr deutlich ist, so ist er bei 313 m $\mu$  erst bei ca. 1000 kg/qcm eben zu merken. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 107—08. 9/1. 1933.) FRIESER.

Marietta Blau und Herta Wambacher, *Über den Einfluß des Kornzustandes auf die Schwärzungsempfindlichkeit bei Exposition mit  $\alpha$ -Partikeln*. (Vgl. C. 1933. I. 556.) Verss. mit kornlosen Emulsionen zeigten, daß  $\alpha$ -Partikel ganz ungeriefte Bromsilberkörner bei einmaliger Einw. nicht entwickelbar machen müssen. Ob dieses Verh. durch das Fehlen von Reifungskeimen oder durch den hohen Dispersitätsgrad des abgeschiedenen Silbers bedingt wird, konnte nicht entschieden werden. Bei den verwendeten Schichten wurde durch Behandlung mit NaNO<sub>2</sub> bei Bestrahlung durch  $\alpha$ -Strahlen eine Verringerung der Empfindlichkeit u. ein stärkeres Zurückgehen des latenten Bildes beim Lagern bewirkt. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 31. 243—50. Febr. 1933. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) FRIESER.

D. R. White, *Mit Infra-D-Negativfilm erhaltene photographische Effekte*. Die Empfindlichkeit des Infra-D-Films (DU PONT) ist auf zwei an den äußersten Enden des sichtbaren Spektrums liegende Bezirke beschränkt. Er ist bestimmt zur Erzielung von Mondschneefeffekten u. zur Photographie durch neblige Luft. Einige Beispiele werden angegeben. (J. Soc. Motion Picture Engr. 20. 54—59. Jan. 1933.) FRIESER.

Erwin Fuhs, *Moderne Lichthofschutzschichten*. Die Verwendung von MnO<sub>2</sub> u. von Farbstoffen als Zwischenschicht kann bei hochempfindlichem Material leicht zu Störungen Anlaß geben. Elektrodialysierte Mangandioxyd-Kolloidlg. soll keine Schleierwrkg. verursachen. Die indifferenteste Zwischenschicht ist eine unempfindliche feinkörnige Emulsion. Es kann auch eine Jodsilberemulsion Verwendung finden, die mit Farbstoffen, auf die Jodsilber als Beize wirkt, angefärbt ist. Das Lichthofschutzmittel ist bei Filmen oft in die auf der Celluloidseite befindliche Rückschicht gebracht. Bei Umkehrfilmen können zum Lichthofschutz Stoffe verwendet werden, die sich erst im Umkehrbad lösen, wie feinverteiltes Silber. Auf die Bedeutung des Lichthofschutzes für die Verbesserung des Auflösungsvermögens von Filmen wird hingewiesen. (Photographische Ind. 31. 91—94. 1/2. 1933.) FRIESER.

P. C. Smethurst, *Die Entwicklungsmethode von Knapp für höchstempfindliche Platten*. Nach der Methode von KNAPP werden Platten in 3 Etappen entwickelt, die von 2 dazwischenliegenden Wässerungen unterbrochen werden. Diese Entw.-Methode hält die höheren Schwärzungen zurück, während die Schatten ausentwickelt werden. Bei den meist sehr weich arbeitenden höchstempfindlichen Platten genügt jedoch eine Zwischenwässerung beim Entwickeln. Die Schatten werden noch gut ausentwickelt u. die Lichter werden bei weich arbeitenden Emulsionen nicht so dünn, wie bei zwei Zwischenwässerungen. (Brit. J. Photogr. 80. 33. 20/1. 1933.) RÖLL.

H. Cuisinier, *Bemerkungen über den Gebrauch des Brenzcatechins in der Photographie*. Der Brenzcatechinentwickler verdient größere Beachtung, als ihm zur Zeit zuteil wird. Seine Haltbarkeit, leichte Abstimmbarkeit, Temp.-Unabhängigkeit, Schleierfreiheit werden von den meisten anderen Entwicklersubstanzen nicht erreicht. Vff. gibt einige empfehlenswerte Entwickleransätze sowohl für allgemeine Verwendung als auch für Spezialzwecke. (Rev. franç. Photogr. 14. 11—13. 25—26. 36—37. 1/1. 1933.) RÖLL.

Herbert Dill, *Paraphenylendiamin als Feinkornentwickler*. Ein Entwickler mit 10 g *p*-Phenylendiamin u. 60 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf 1 l W. gibt äußerst feinkörnige Negative. Er verlangt jedoch etwa die doppelte Belichtungszeit gegenüber n. Entw. (Photographische Ind. 31. 67. 25/1. 1933.) RÖLL.

Erich Stenger und Edwin Mutter, *Feinkorn und Feinkornentwicklung*. I. bis III. Mitt. *Die Schichten und die Entwickler*. Vff. untersuchten an 21 Emulsionen eine große Reihe verschiedener Feinkornentwickler durch Vergleich von Mikroaufnahmen, die von Stellen gleicher D. der mit den verschiedenen Entwicklern entwickelten Emulsionsproben hergestellt waren. Es konnte durch keinen Entwickler eine Verbesserung



der Feinkörnigkeit festgestellt werden, mit Ausnahme des Paraphenyldiamin-Entwicklers von Lumièr. Auch bei diesem Entwickler gab diejenige Emulsion die feinsten Körner, die sich bei n. Entw. als die feinkörnigste erwiesen hatte. (Photographische Ind. 81. 117—19. 138—40. 177—80. 22/2. 1933.)

FRIESER.

**Fritz Hagelstein**, *Makro- und Mikro-Kleinbildphotographie als Hilfswissenschaft des neuzeitlichen Laboratoriums*. Teil A: *Auf Wegen zur Lösung des Problems der kernlosen Entwicklung; ein Beitrag zur Praxis mit Kleinbildformaten und Feinkornvorschriften*. Kleinbildphotographie ermöglicht eine erhebliche Material- u. Zeitersparnis gegenüber der Verwendung von Großformaten. Ihre Verwendbarkeit für wissenschaftliche Zwecke ist jedoch an genügende Kornfeinheit der Negative gebunden. Die käuflichen Feinkorn- u. Ausgleichentwickler befriedigen nicht immer, da sie oft nur auf eine Filmsorte spezif. wirken u. zu wenig Möglichkeiten bieten, den Negativcharakter zu beeinflussen. Vf. beschreibt nach einer Zusammenstellung einiger gebräuchlicher Feinkornentwickler sein „Kusa-Ausgleichs- u. Feinkornverf.“, das darauf beruht, daß die Negative in einem n. Entwickler anentwickelt, abgespült u. darauf in einem Alkalinabhad zu Ende entwickelt werden. Die Anentwicklung bringt die Lichter heraus, die Nachentw., die nur mit der nach dem Abspülen in der Schicht verbleibenden Entwicklersubstanz vor sich geht, entwickelt die Schwelle aus, während die Lichter stehenbleiben. Durch geeignete Wahl der Zeiten für die An- u. Nachentw. läßt sich jeder gewünschte Ausgleich bei gleichzeitig sehr feinem Korn erreichen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 774—77. 788—92. 8/12. 1932. Hamburg, Apotheke des Allgem. Krankenhauses St. Georg.)

RÖLL.

**David Charles**, *Einige Versuche über Verstärker*. Vf. benutzt als Verstärker einerseits Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, andererseits K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, mit nachfolgender Schwärzung in Entwickler oder Na<sub>2</sub>S. Es wird die verstärkende Wrkg. beider Verstärker verglichen u. zwar je nach dem angewendeten Schwärzungsverf. Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> wird direkt nach dem Ausbleichen, sowie nach Schwärzung mit Metol-Hydrochinon bzw. Na<sub>2</sub>S geprüft, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nach Schwärzung mit Metol-Hydrochinon, Na<sub>2</sub>S, Pyro-Metol u. Hydrochinon-Ätzkali. Außerdem werden beide Verstärker kombiniert angewendet. Die größte Schwärzung gibt Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit nachfolgender Schwärzung durch Na<sub>2</sub>S. Allerdings vergrößert es sehr das Korn. Relativ feines Korn ergibt Verstärkung mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + Pyro-Metol. (Brit. J. Photogr. 80. 3—4. 6/1. 1933.)

RÖLL.

**H. E. Durham**, *Überstrahlungen und Kontrast*. Negative, die infolge Überexposition u. falscher Entw. nicht mehr kopierbare Schwärzungen bei gleichzeitigem großem Schwärzungsumfang erreicht haben, lassen sich befriedigend kopieren unter Verwendung eines Kompensationspositives, das ist eines Diapositives von dem betreffenden Negativ, das beim Kopieren vor das Negativ geschaltet wird. Vf. gibt Anleitung zur Herst. eines solchen Kompensationspositives. (Brit. J. Photogr. 80. 30—31. 20/1. 1933.)

RÖLL.

**Monnoni**, *Messung der Belichtungszeit beim Vergrößern*. Der vom Vf. konstruierte App. zur Messung der Belichtungszeit bei der Herst. von Vergrößerungen besteht aus einem allseitig geschlossenen Kasten, der auf der Oberseite eine mit einer Mattscheibe bedeckte Öffnung von ca. 1 cm Durchmesser besitzt. Im Innern des Kastens befindet sich eine Glühlampe, deren Abstand von der Mattscheibe verändert werden kann. Die Abstände sind auf einer Skala ablesbar. Der App. wird auf die Projektionsfläche des Vergrößerungsapp. gestellt u. das Bild auf eine weiße Papierfläche projiziert, die sich neben der Mattscheibe befindet. Die Mattscheibe selbst ist durch einen Schirm gegen das Licht des Vergrößerungsapp. abgedeckt. Man macht die Helligkeiten der Mattscheibe u. des Bildes durch Verschieben der Lampen gleich u. legt für einige bekannte Negativdichte die jeweiligen Skalenteile der Photometerlampe fest. Ist außerdem die für eine bestimmte Negativdichte bei einem bestimmten Papier notwendige Belichtungszeit festgestellt, so läßt sich für jedes Negativ durch Ablesen des Skalwertes, der der Helligkeitsgleichheit von Mattscheibe u. projiziertem Bild entspricht, die Belichtungszeit finden. Der App. kann ferner zur Best. des Schwärzungsumfanges des Negativs u. zur Auswahl des seiner Gradation angepaßten Papiers u. für analoge Unters. verwendet werden. (Rev. franç. Photogr. 14. 21—24. 38—43. 15/1. 1933.)

RÖLL.

**D. A. Spencer**, *Reproduktion von Farbmasterplatten*. Wenn man Farbmasterplatten mit unregelmäßig verteiltem Rasterkorn auf ebensolche Platten umkopieren will, so tritt bei Verwendung von parallelem Licht eine Verschwärzlichung der Farben ein, da nur in seltenen Fällen ein von einem farbigen Rasterkorn des Negativs durch-



gelassener Lichtstrahl auf ein gleichfarbiges Korn des Positivs fallen wird. Die andersfarbigen Rasterkörner besitzen trotz Überschneidung der einzelnen Spektralzonen zu wenig Durchlässigkeit, so daß unter ihnen kein Eindruck zustandekommt. Kopiert man in zerstreutem Licht, so werden neben dem gleichfarbigen Rasterkorn auch die umgebenden andersfarbigen Rasterkörner von dem durchfallenden Lichtstrahl getroffen; die Summierung dieser Lichteindrücke wird zu einem Verlust an Farbsättigung führen. — Kopien von Farbrasterplatten auf Papier leiden unter den gleichen Umständen. Die relativ besten Ergebnisse erzielt man durch Ausgehen von einem Farbrasternegativ (nicht Umkehrpositiv), das durch Dreifarbenphotographie hinter Filtern mit engeren Spektralbereichen, als sie die Rasterkörner besitzen, in drei Teilpositive zerlegt wird, die auf irgendeinem Wege zu einer Dreifarbenpapierkopie verarbeitet werden können. (Photographic J. 73. [N. S. 57]. 19—22. Jan. 1933.) RÖLL.

**E. Lehmann**, *Die Farbensynthese in der Kinematographie*. Vf. bespricht in der Hauptsache das Zustandekommen von Farbtönen bei der 2-Farbenkinematographie. Wie bekannt erhält man bei 2-Farbenfilmen nicht nur die theoret. durch Mischung möglichen Farbtöne, sondern auch eine Reihe von Zwischenfarben durch Kontrastwrkg. Selbst bei einem mit 2 Farben aufgenommenen, aber nur in einer Farbe u. weiß projizierten Film kann man eine ziemliche Anzahl von Farben beobachten. Eine wirkliche Wiedergabe der Naturfarben ist aber nur durch das 3-Farbenbild möglich. (Kinotechn. 15. 5—8. 5/1. 1933.) FRIESER.

—, *Die Lichtsetztechnik Edmond Uhers*. Beschreibung des Uhertype-Verf., bei dem der gesamte Satz einschließlich des Umbruchs auf rein photograph. Wege vor sich geht. Das Endresultat des Lichtsetzprozesses ist ein photograph. Bild des gewünschten Druckes, das auf dem Wege über eine Pigmentkopie u. ein damit erzieltes Gelatinerelief in ein druckbares Relief übergeführt wird. (Graph. Betrieb 8. 12—14. Jan. 1933.) RÖLL.

**William Gamble**, *Die Herstellung von Druckformen auf photoelektrischem Weg und ihre Möglichkeit*. Vf. beschreibt eine Reihe von Verf. zur Herst. von Druckformen auf photoelektr. Wege. Die Abtastung geschieht punktweise mit einer Photozelle, ähnlich wie bei der Bildtelegraphie, die Herst. der gerasterten Druckform wird elektr. ausgeführt. (Brit. J. Photogr. 80. 85—86. 17/2. 1933.) FRIESER.

**Paul Lob**, *Der Schwärzungskeil*. Vf. beschreibt kurz die Herst. u. Eigg. von photograph., Gelatine- u. Glaskeilen. Die Ausmessung soll nur bei Keilen gleicher Korngröße subjektiv vorgenommen werden. Sonst sind objektive Methoden, evtl. unter Verwendung von monochromat. Licht vorzuziehen. (Kinotechn. 14. 276—78. 5/8. 1932.) FRIESER.

**Henri Tardy**, *Spektrographen mit neutralgrauem Keil*. Vf. weist darauf hin, daß der im Spektrographen zur Lichtschwächung verwendete Graukeil nicht unbedingt neutral grau sein muß, wenn man seine Absorption für verschiedene Wellenlänge kennt u. bei der Auswertung der Spektrogramme berücksichtigt. (Sci. Ind. fotogr. [2] 4. 40—41. Febr. 1933.) FRIESER.

**H. Mills Cartwright**, *Ein Meßinstrument für gewöhnliche und Rasternegative*. Vf. beschreibt ein Instrument, das zur Schwärzungsmessung u. zur Unters. von Rasterplatten verwendet werden kann. Die Schwärzungsmessung geschieht mit einem Graukeil, die Ausmessung der Rasteraufnahmen mit einem speziell hergestellten Rasterkeil, der Raster mit verschiedenen großen Rasterpunkten enthält u. mit dem die zu untersuchende Rasterplatte verglichen wird. Eine große Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, besonders für die Reproduktionsphotographie, werden angegeben. (Photographic J. 73. [N. Ser. 57]. 59—68. Febr. 1933.) FRIESER.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Sensibilisieren photographischer Emulsionen*. Zur Emulsion werden nachträglich durch Baden Ag-Salze von Säuren zugesetzt, die im Anion ein Schwermetall enthalten, z. B. Ag-Molybdat oder Ag-Wolframat. (E. P. 385 545 vom 4/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 4/7. 1931.) GROTE.

**Rinaldo Viganò**, Italien, *Photographischer Film*. Der Träger, der aus Celluloid, Cellophan o. dgl. besteht, wird, nachdem er nötigenfalls vorher aufsaugefähig gemacht ist, mit Lsgg. von Cl-, Br- u. J-Salzen getränkt u. nach dem Trocknen in AgNO<sub>3</sub>-Lsg. gebadet. Es entsteht ein Film, der nur im Innern lichtempfindlich ist, dessen beiden Außenseiten aber glatt, hart u. emulsionsfrei sind. (F. P. 739 148 vom 27/6. 1932, ausg. 5/1. 1933. Ital. Prior. 12/8. 1931.) GROTE.



**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Holland, *Photographisches Papier*. Auf dem Papier ist eine transparente Folie aus Cellophan durch Pressen befestigt. Zwischen Papier u. Cellophan kann ein Klebstoff aufgebracht sein. Das Papier wird entweder mit Bichromat lichtempfindlich gemacht oder mit einer lichtempfindlichen Emulsion überzogen. (F. P. 740 468 vom 25/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. Holl. Prior. 28/7. 1931.) GROTE.

**S. C. & P. Harding Ltd.**, England, und **Werner Paul Leuch**, Schweiz, *Herstellung von Eisenblaupapier*. Die Rückseite des Papiers wird mit einem anorgan. oder organ. Oxydationsmittel imprägniert, z. B. Persulfat, Perborat, Hypochlorit, Chloramin T oder Dichloramin T. Das Oxydationsmittel kann auch in einem Koll., wie Gelatine, aufgebracht werden. Wird die Rückseite mit Bariumperoxyd behandelt, so wird der lichtempfindlichen Schicht eine Säure zugesetzt, um das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> freizumachen. Durch die Oxydationswrkg. wird das Blau der Bilder intensiver u. die Weißen werden leuchtender. (E. P. 385 522 vom 28/5. 1932, ausg. 9/1. 1933.) GROTE.

**Vereinigte Chemische Fabriken Kreidl, Heller & Co.**, Österreich, *Lichtempfindliche Schicht*, bestehend aus einem quellbaren u. mit Chromat, Diazoverbb. oder Fe-Salzen lichtempfindlich gemachten künstlichen Harz, z. B. einem Kondensationsprod. des Carbamids oder Thiocarbamids mit Aldehyden. Das künstliche Harz kann auch als Träger einer Ag-Salzemulsion verwendet werden. (F. P. 739 004 vom 23/6. 1932, ausg. 4/1. 1933. Oe. Prior. 24/6. 1931.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Frankenburg**, Ludwigshafen, und **Georg Rößler**, Oppau), *Erzeugung von Reliefbildern in Kolloiden, insbesondere festen gelatine- oder eiweißhaltigen Schichten, aus durch direkt oder indirekte Lichtwirkung erzeugten Härtungsbildern*, dad. gek., daß der gänzliche oder teilweise Abbau der nicht- bzw. schwachgehärteten Teile der Schicht mittels aktivierter Enzyme erfolgt. — Das Abbauen der ungehärteten Gelatine erfolgt beispielsweise durch Behandeln des Härtungsbildes in einer Lsg. von 1 g Papain, 3 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 cem 0,2-m. Dinatriumcitratlsg. (pH = 5), 100 cem W. (D. R. P. 570 332 Kl. 57 b vom 17/9. 1931, ausg. 15/2. 1933.) GROTE.

**Voigtländer & Sohn A.-G.**, Braunschweig (Erfinder: **Arpaid Barényi**, Berlin), *Bezeichnen rotschwarzer Rollfilmpapiere mit Zahlen, Schrift o. dgl.*, 1. dad. gek., daß die Zeichen auf das Papier durch erhitzte Druckstempel bzw. Druckwalzen aufgetragen werden. — 2. dad. gek., daß man das Papier durch Walzen hindurchführt, von denen die eine glatt u. gekühlt, die andere mit den erhabenen Zeichen versehen u. erwärmt ist. (D. R. P. 570 333 Kl. 57 b vom 5/4. 1932, ausg. 15/2. 1933.) GROTE.

**Jean Elder Mossop**, England, *Herstellen von Photographien auf Aluminium*. Die Metalloberfläche wird zunächst, z. B. mit Bimsstein, leicht aufgeraut, worauf die mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lichtempfindlich gemachte Albumin-(Hühnereiweiß-)Schicht aufgebracht wird. Auf dieses Material wird das Negativ kopiert. (E. P. 385 609 vom 19/6. 1931, ausg. 26/1. 1933.) GROTE.

**Edmond Uher jr. und Friedrich Picker**, Budapest, *Entfernung der unentwickelt bleibenden Teile eines gerbend entwickelten photographischen Bildes*, 1. dad. gek., daß nicht nur das die unentwickelt gebliebenen lichtempfindlichen Stoffe enthaltende Koll., sondern gleichzeitig auch die unentwickelt gebliebenen lichtempfindlichen Stoffe mit entsprechend schnell wirkenden Lösungsm. ausgewaschen werden. — 2. gek. durch die Anwendung eines sowohl die unentwickelt gebliebenen lichtempfindlichen Stoffe wie auch das diese enthaltende Koll. gemeinsam auslösenden Waschmittels. — Die Bildunterlage wird nach der gerbenden Entw. gewechselt. Der zu entfernende Schichtträger (Film oder Papier) wird in oder nach einem Lösungsmittelbade der zu entfernenden Bildteile abgezogen. (D. R. P. 570 640 Kl. 57 b vom 24/2. 1931, ausg. 18/2. 1933.) GROTE.

**Arthur Schwarz**, Berlin, *Von einer durchsichtigen Folie getragene, aus dicht nebeneinander liegenden verschiedenfarbigen Rasterelementen bestehende Pigmentschicht für photographische Zwecke*, 1. dad. gek., daß die verschiedenfarbigen Rasterelemente als dicht nebeneinander liegende lamellenartige Streifen ausgebildet sind, die mit ihren breiten Flächen einander berühren u. mit einer ihrer schmalen Flächen der durchsichtigen Tragfolie zugewandt sind. — Die Tragfolie kann aus sehr feinfaserigem, dünnem Papier bestehen. (D. R. P. 570 004 Kl. 57 b vom 25/11. 1931, ausg. 10/2. 1933.) GROTE.