# Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I. Nr. 17. 26. April.


## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Isidro Navarro**, *Theorie der Valenz.* Zusammenfassende Darst. (Quim. e Ind. **10.** 1—5. Jan. 1933.) R. K. MÜLLER.

**Walter Mac Farlane** und **Robert Wright**, *Binäre Flüssigkeitssysteme und die Mischungsregel.* Vff. bestimmen für eine Reihe von Konzz. in den binären Fl.-Gemischen *Tetralin-Bzl., Dekalin-Cyclohexan, Tetralin-Cyclohexan, Äthylenchlorid-Äthylenbromid* D., Brechungsindex, Viscosität u. Oberflächenspannung, u. untersuchen, ob man bei der Unterteilung der Konz.-Achse nach Gewichts-%, nach Vol.-% oder nach Molenbrüchen die beste Übereinstimmung der gefundenen Resultate mit der Mischungsregel erhält. Es ergibt sich, daß bei den D.D. u. bei dem Brechungsindex die Mischungsregel exakt befolgt ist, wenn Vol.-% als Abszisse verwendet werden, während man bei einer anderen Unterteilung beträchtliche Abweichungen erhält. Bei der Oberflächenspannung erhält man beim Auftragen gegen Molenbrüchen bei dem 1. u. 3. der oben angeführten Systeme Übereinstimmung mit der Mischungsregel, bei den anderen beiden Systemen ist die Abweichung bei dieser Art der Auftragung am geringsten. Die Viscositätsmessungen schließlich können mit der Mischungsregel auf keine der drei angegebenen Methoden zur Übereinstimmung gebracht werden. (J. chem. Soc. London **1933.** 114—18. Febr. Glasgow, Univ.) JUZA.

**H. M. Glass, K. Laybourn** und **W. M. Madgin**, *Flüssig-Fest-Untersuchungen. II. Das ternäre System $KNO_3$-$NH_4NO_3$-$Pb(NO_3)_2$.* (I. vgl. C. **1933.** I. 175.) Es wird die Fl.-Fläche des Systems $KNO_3$-$NH_4NO_3$-$Pb(NO_3)_2$ untersucht. Das ternäre Gemenge mit niedrigstem F. (127,5°) hat die Zus. 12% $KNO_3$, 32% $Pb(NO_3)_2$ u. 56% $NH_4NO_3$. Die Unterss., die in erster Linie die im binären System $NH_4NO_3$-$KNO_3$ herrschenden Verhältnisse, über die widersprechende Angaben vorliegen, klarlegen sollten, ergaben, daß $KNO_3$ u. $NH_4NO_3$ im festen Zustand mit einer Mischungslücke zwischen 8 u. 35% ineinander l. sind. (J. chem. Soc. London **1933.** 199—202. Febr. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, ARMSTRONG College.) JUZA.

**J. Zawadzki** und **S. Bretsznajder**, *Über den Verlauf der Reaktionen zwischen CaO und $CO_2$ sowie zwischen CaO und $SO_2$.* (Vgl. C. **1932.** II. 2593.) Es wird neben der Zers. der Salze auch umgekehrt die Einw. von $CO_2$ u. $SO_2$ auf CaO untersucht, wobei die stat. u. die Strömungsmethode benutzt wird. Der Vorgang der Bldg. von $CaCO_3$ wird in Teilvorgänge zerlegt: Absorption an der Oberfläche, ein Teil des Gases bewegt sich frei in zweidimensionaler Schicht, ein Teil wird durch die akt. Stellen fest gebunden. Bei hohem Überdruck des Gases werden Keime gebildet, die Keimbildungsgeschwindigkeit ist für die Aufnahmegeschwindigkeit maßgebend. Ein durch viele Keime charakterisiertes System gibt „falsche Gleichgewichte", da die Oberfläche schnell mit $CaCO_3$ besetzt ist u. das System kein $CO_2$ mehr aufnimmt. In der Nähe des Gleichgewichtsdruckes bleibt die Keimbldg. aus. Die Rk. findet an den Grenzflächen der Phasen statt, das Gas diffundiert an die Absorptionsschicht. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1932.** 271—86. Warszawa, Inst. f. anorg.-chem. Technologie, Techn. Hochsch.) GAEDE.

**C. E. Tilley**, *Das ternäre System $Na_2SiO_3$—$Na_2Si_2O_5$—$NaAlSiO_4$.* (Vgl. KRACEK, C. **1930.** II. 2360; BOWEN, SCHAIRER u. WILLEMS, C. **1931.** I. 584.) Im binären System $Na_2SiO_3$-$Na_2Si_2O_5$ liegt ein Eutektikum bei 846° mit 23% $Na_2SiO_3$ vor. Das System $Na_2SiO_3$-$NaAlSiO_4$ wird durch die Umwandlung Carnegieit-Nephelin (1163 bis 1248°) u. das Auftreten beschränkter fester Lsg. kompliziert. Das Eutektikum $Na_2SiO_3$-Nephelin liegt bei 906° mit 53,25% $Na_2SiO_3$, die Grenze der festen Lsg. von $Na_2SiO_3$ in Carnegieit bei 24% $Na_2SiO_3$. Im System $Na_2Si_2O_5$-$NaAlSiO_4$ mit einem Eutektikum $Na_2Si_2O_5$-Nephelin bei 768° (71% $Na_2Si_2O_5$) schneiden sich die Nephelin- u. die Carnegieitkurve bei 1248°. Das ternäre System zeigt ein Eutektikum mit 8,5% $Na_2SiO_3$, 63,5% $Na_2Si_2O_5$ u. 28% Nephelin bei 760°. Die Gläser von einer Zus. nahe dieser

eutekt. krystallisieren sehr schwer. Vf. untersucht die opt. Eigg. der krystallinen Phasen. Die Bedeutung der Ergebnisse für das Auftreten von Carnegieit als Mineral u. für das Vork. von überschüssigem $Na_2O$ in Nephelin enthaltendem Gestein wird diskutiert. (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr.] **43.** 406—21. 1933. Cambridge.) R. K. Müller.

**Henry Bassett, Geoffrey W. Barton, Albert R. Foster und Cyril R. J. Pateman,** *Ternäre Systeme bestehend aus Mercurichlorid, Wasser und einem Erdalkalichlorid oder Cuprichlorid.* Vff. untersuchen in Ergänzung vorhandener Messungen die Systeme $HgCl_2$-Mg(Ca, Sr, Ba, Cu)$Cl_2$-$H_2O$ bei 25°, u. das $CuCl_2$ enthaltende System bei 35°. Es werden mehrere Salze der Zus. $MCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot n\text{-}H_2O$, $MCl_2 \cdot 3\,HgCl_2 \cdot n\text{-}H_2O$ u. $MCl_2 \cdot 6\,HgCl_2 \cdot n\text{-}H_2O$ festgestellt. Typus I wurde mit Mg u. Ca erhalten, II mit Mg, Sr u. Ba, u. III mit Ca u. Sr. Die Verbb. werden als Komplexe folgender Konst. aufgefaßt:

$$\text{I}\ [Mg(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}[HgCl_4]'' \quad \text{bzw.} \quad [Ca(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}[HgCl_4]''$$

$$\text{II}\ [Mg(\text{oder Ba})\,(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}[Cl_2(HgCl_2)_3]'' \quad \text{u.} \quad [Sr(H_2O)_8]^{\cdot\cdot}[Cl_2(HgCl_2)_3]''$$

$$\text{III}\ [Ca(\text{oder Sr})\,(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}[Cl_2(HgCl_2)_6]''$$

In ähnlicher Weise werden die Hydrate der Erdalkalichloride als Komplexsalze aufgefaßt: $[Ca(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}[Cl_2(CaCl_2)_2]''$ oder $[Ca(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}[CaCl_4]''$. Stets läßt sich nachweisen, daß der Hydratwassergeh. der Salze durch eine dem betreffenden Kation zukommende Koordinationszahl bestimmt ist. Bzgl. der Einzelheiten der umfangreichen Unterss. muß auf das Original verwiesen werden. Es wird ferner von den Vff. eine neue Modifikation von $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$ aufgefunden, die sich bzgl. ihrer Stabilität u. ihrer Löslichkeit zwischen die beiden bekannten Hydrate einreiht. In dem System $SrCl_2$-$HgCl_2$-$H_2O$ wird ein Gebiet fester Lsg. zwischen $SrCl_2 \cdot 3\,HgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ u. $[SrCl_2 \cdot 2\,H_2O]_4$ festgestellt. Ähnliche Lsg.-Gebiete bestehen in den anderen untersuchten Systemen nicht. (J. chem. Soc. London **1933.** 151—64. Febr. Reading, Univ.) Juza.

**Frederick Rowlandson Snell,** *Studie über die Leitfähigkeit von Lösungen von Zinkoxyd in Natronlauge.* Vf. gibt einen Überblick über die Arbeiten, die bisher über Lsgg. von ZnO in Natronlauge ausgeführt wurden u. aus denen die Existenz nur der beiden Verbb. mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, bei denen das Molverhältnis $n$ zwischen ZnO u. $Na_2O$ = 2 : 1 ist. — Vf. beschreibt dann eigene konduktometr. Verss. zur Aufdeckung von Verbb. in Lsgg. von ZnO in NaOH, bei denen $n$ zwischen 1 : 2,5 u. 1 : 7 liegt. In NaOH von der Normalität $N$ = 14 löst sich ZnO bis zu $n$ = 1 : 2,5. Die NaOH-Best. in solchen Lsgg. geschieht durch Titration in Ggw. des ZnO mit Brillantkresylblau als Indicator, die ZnO-Best. durch Titration mit $K_4Fe(CN)_6$ mit Diphenylamin als Indicator. Bei 25° wurde die spezif. Leitfähigkeit $\lambda$ von 4 Lsgg. untersucht mit der konstant gehaltenen NaOH-Normalität $N$ = 11,7, 8,7, 6,0 u. 4,1; in jeder der 4 Lsgg. wurde der ZnO-Geh. variiert von $n$ = ca. 1 : 2,5 bis ca. 1 : 7. Für jede der 4 Meßreihen wurden die Ausdrücke $\lambda/N$ als Funktion von $n$ aufgetragen. Die erhaltenen 4 Kurven, die fast geradlinig verlaufen (schwache konkave Krümmung gegen die $n$-Achse), zeigen ebenso wie ähnliche bei 30° erhaltene Kurven keine Spur einer Diskontinuität. Daraus läßt sich schließen, daß keine Verbb. zwischen ZnO u. $Na_2O$ in dem Gebiet von $n$ = 1 : 2,5 bis 1 : 7 existieren. — Mit dem gleichen App. wurde eine Lsg. von $Al_2O_3$ in NaOH ($N$ = 1,44) untersucht. Dabei wurde keine Andeutung der von Mata Prasad, Mehta u. Joshi (C. **1931.** II. 27) ebenfalls durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Diskontinuitäten bei $n$ = 1 : 3 u. 1 : 4 gefunden. (J. Indian chem. Soc. **9.** 583—89. Nov. 1932. Agra, St. John's Coll., Chem. Lab.) Erbe.

**H. M. Glass und W. M. Madgin,** *In Aktivitäten ausgedrückte Gleichgewichtskonstanten, abgeleitet aus kryoskopischen Daten: Die Dissoziation von Pyridin-o-chlorophenoxyd in Benzol.* Bei der Verwendung von kryoskop. Daten zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation von Mol.-Verbb. organ. Substanzen in Lsgg. ist es wichtig, die Konzz. der nichtdissoziierten Moll. u. der Dissoziationsprodd. zu bestimmen; die idealen Lsg.-Gesetze sind nicht anwendbar. Vf. gibt Formeln an, mit denen man die Aktivitätskoeff. der Rk.-Teilnehmer, hier von Pyridin-o-chlorophenoxyd, Pyridin u. o-Chlorophenol, berechnen kann, so daß dann die Möglichkeit besteht, die Aktivitäten der beteiligten Stoffe aus kryoskop. Daten u. damit die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation, ausgedrückt in Aktivitäten, zu erhalten. Diese Gleichgewichtskonstante zeigt über das ganze gemessene Konz.-Gebiet eine befriedigende Konstanz, während die in Konzz. ausgedrückte Konstante unter Annahme der Gültigkeit der idealen Lsg.-Gesetze stark abweichende Resultate liefert. Der numer. Wert der Gleichgewichtskonstante zeigt, daß Pyridin-o-chlorophenoxyd in der Bzl.-Lsg. zu 30 bis 50%, der jeweiligen Verdünnung entsprechend, dissoziiert ist. Für eine unendlich

konz. Lsg. extrapoliert sich eine Dissoziation von 9,5%. (J. chem. Soc. London **1933**. 193—98. Febr. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Armstrong College.) Juza.

**F. Bourion** und **O. Hun**, *Kryoskopie von Paraldehyd, Aceton und Äther in Lösungen von Ammonium- und Magnesiumsulfat.* Die Best. der Gefrierpunktserniedrigung von 0,125 bis 1,25-mol. Lsgg. von Paraldehyd, Aceton u. Ä. in 0,25, 0,5 u. 0,61-mol. $(NH_4)_2SO_4$- oder $MgSO_4$-Lsgg. ergibt, daß Paraldehyd mit zunehmender Verdünnung der Lsg. depolymerisiert wird, u. zwar stärker in $MgSO_4$- als in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg.; die kryoskop. Konstante wächst mit der Verdünnung u. ist in $MgSO_4$-Lsgg. größer als in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Die kryoskop. Konstante der beiden Salzlsgg. besitzt für Ä. u. Aceton in jeder Lsg. einen bestimmten Wert, der mit der Konz. wächst u. für Ä. größer ist als für Aceton. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 480—82. 13/2. 1933.) Lorenz.

**J. E. Wynfield Rhodes**, *Die Hydrolyse von Acetonsemicarbazon.* Vf. bestimmt die Hydrolyse von Acetonsemicarbazon in wss. Lsg., indem er die Partialdrucke von Acetondampf über der Lsg. mit dem einer wss. Lsg. von reinem Aceton vergleicht. Die Druckmessungen an den Lsgg. reinen Acetons werden bei 30 u. bei 50° nach der dynam. Methode über ein Konz.-Gebiet von 76,6—0,16 g/l durchgeführt. Die Lsgg. folgen nicht dem Henry-Raoultschen Gesetz. Der Aktivitätskoeff. des Acetons in der verd. Lsg. ist viel größer als der des reinen Acetons. Es wird vermutet, daß reines Aceton hoch polymerisiert ist, u. daß andererseits in Lsgg. diese Komplexe nicht bestehen. In verd. Lsgg. ist Aceton stark hydratisiert. Die Anwendung der Druckmessungen auf die Lsg. von Acetonsemicarbazon ergibt für die Rk. zwischen Semicarbazid u. Aceton 9179 cal. (J. chem. Soc. London **1933**. 204—08. Febr. Blackburn, Municipal Techn. College.) Juza.

**Otto Ruff**, *Die Chemie der hohen Temperaturen.* Nach einer Besprechung des allgemeinen Verh. der Stoffe bei Temp.-Erhöhung wird eine Übersicht gegeben über die Chemie der höchstschm. Stoffe, Erzeugung hoher Tempp. u. Rkk. bei hohen Tempp. (Angew. Chem. **46**. 1—7. 7/1. 1933. Breslau, Anorgan.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Skaliks.

**Karl Becker**, *Die physikalischen Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen.* Vf. gibt in einem zusammenfassenden Referat einen Überblick über die Gitterstruktur, D., Härte, Festigkeit, therm. Eigg., wie F., Verdampfungsgeschwindigkeit, Ausdehnungskoeff., die elektr. Eigg., wie Leitfähigkeit, Supraleitfähigkeit, Elektronenemission, die magnet. u. opt. Eigg. der hochschmelzenden Carbide, Nitride u. Boride. Die Darst.-Weisen u. die Reinigung der pulverförmigen Verbb. *WC*, $W_2C$, *ZrC*, *TiC*, *HfC*, *VC*, *NbC*, *TaC*, $Mo_2C$, *TiN*, *ZrN*, *HfN*, *VN*, *NbN*, *TaN*, wie auch die Herst. aus der Gasphase werden erörtert. Die hauptsächlich mischkrystallbildenden Legierungen dieser Verbb. miteinander, sowie die Legierungen dieser binären Verbb. mit Metallen der Eisengruppe (Hartmetalle) u. ihre physikal. Eigg., im besonderen die Systeme WC-Co u. TaC-Ni werden diskutiert. Zum Schluß wird die techn. Bedeutung dieser Legierungen kurz gestreift. (Physik. Z. **34**. 185—98. 1933.) K. Becker.

**E. Briner** und **Ch. H. Wakker**, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen. VI. Einfluß der Elektrodennatur auf die Stickstoffbindung in Form von Oxyd, Ammoniak und Blausäure. Messung der Energiefaktoren des Bogens.* (V. vgl. C. **1932**. I. 1633.) Durch Erhöhung des Li-Geh. der verwendeten Cu-Elektroden auf 3% wird bei der Stickoxyd-Bldg. aus Luft durch elektr. Entladung eine Steigerung der Energieausbeute um 152% gegenüber reinen Cu-Elektroden erzielt. Auch zusammen mit Ca (1% Li, 1% Ca) oder mit Ag (3,8% Li, 9,6% Ag) verbessert Li die mit Cu-Elektroden erhaltene Wrkg. Bei der $NH_3$-Bldg. im Lichtbogen treten im gleichen Falle Störungen durch Bldg. von $Ca_3N_2$ u. $Li_3N$ ein. Bei der HCN-Bldg. aus $CH_4$ u. $N_2$ im Lichtbogen werden durch Li-Zusatz zur Cu-Elektrode um 65% bessere Ausbeuten erhalten. Der Energiefaktor ($\cos\varphi$) wird durch einen Zusatz von 1,7% Li oder 3,8% Ca zur Cu-Elektrode nicht merklich beeinflußt, dagegen wird die Spannung erheblich herabgesetzt. Dies dürfte jedoch nur zu einem Teil die Steigerung der Energieausbeute verursachen. Daneben wird ein wesentlicher Einfluß der vermehrten Bldg. der Syntheseprodd. angenommen, die auf günstigere Ionisationsbedingungen zurückgeführt wird. Vff. suchen die verbesserte Ausbeute auf Grund der Elektronentheorien zu erklären. (Helv. chim. Acta **15**. 959—69. 1/7. 1932.) R. K. Müller.

**E. Briner**, **Ch. H. Wakker** und **H. Paillard**, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen. VII. Untersuchung eines Ofens von 3 Kilowatt mit Elektroden aus Kupfer mit einem geringen Gehalt an Lithium und Calcium.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Auch bei Ausführung der Verss. in größerem Maßstab (2—4 Kilowatt,

40—60 cm Bogenlänge) wird der günstige Einfluß von Li- u. Ca-Zusatz zur Cu-Elektrode bei der Stickoxyd-Bldg. im Lichtbogen bestätigt. Im Spektrum des Lichtbogens sind alle Linien des Li- bzw. Ca-Atoms zu erkennen, nicht aber die Ionenlinien im Ultraviolettten. Das Auftreten dieser Atome im Lichtbogen spricht für die Annahme, daß erleichterte Ionisation die Verbesserung der Energieausbeute verursacht. Vff. nehmen an, daß in großtechn. Maßstab eine Stickoxyd-Ausbeute entsprechend 1200—1400 kg $HNO_3$/Kilowattjahr erreicht werden kann. (Helv. chim. Acta **15**. 970—77. 1 Tafel. 1/7. 1932. Genf, Univ., Inst. f. techn. u. theoret. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Herbert W. Cremer** und **Donald R. Duncan**, *Untersuchungen über Polyhalogenide. IV. Reaktionen in Abwesenheit eines Lösungsmittels.* (III. vgl. C. **1932**. II. 2304.) Vff. untersuchen die Einw. verschiedener Gase u. Dämpfe auf feste Polyhalogenide unter Ausschluß eines Lösungsm. Bei der Einw. inerter Gase wird das Polyhalogenid unter Halogenabspaltung u. Monohalogenidbldg. zers. $NH_3$ bildet mit stabilen Dichloro- u. Dibromojodiden Anlagerungsprodd. von dem Typus $NMe_4JBr_2 \cdot 2\,NH_3$; mit weniger stabilen Verbb. wird $NJ_3$ gebildet. Auch organ. Ammine bilden Additionsverbb. $O_3$ reagiert mit $KJBr_2$ unter Bldg. von $KJO_3$ u. Br; Vff. weisen auf die Ähnlichkeit der Bindung des Br in $KJBr_2$ mit der des O in $KJO_3$ hin. Ferner wird die Einw. von Halogen u. Halogenhalogeniden auf Polyhalogenide untersucht. Es ergab sich, daß in $KJBr_2$ zwar das Br, aber nicht das J durch Cl ersetzt werden kann, u. in ähnlicher Weise kann $CsJ_2Br$ durch Br in $CsJBr_2$, aber nicht in $CsBr_3$ übergeführt werden. Verallgemeinert kann gesagt werden, daß in dem Polyhalogenidanion immer das am wenigsten elektronegative Halogen ein positiv geladenes Zentrum des Anions in folgender Weise bildet: $K^{+}[Br^{-}\text{-}J^{+}\text{-}Br^{-}]'$. Dieses Zentrum kann durch elektronegativeres Halogen nicht ersetzt werden, bei den anderen Halogenen des Anions ist dieser Ersatz möglich. Die direkte Anlagerung eines Halogenhalogenids an ein Polyhalogenid läßt sich nicht durchführen. Verss. über die Anlagerung von Halogen u. Halogenhalogenid haben gezeigt, daß z. B. in dem System K-J-Cl $KJCl_2$ die stabilste Verb. ist. Es wurde ferner versucht, durch geeignete Variation der Anlagerungsbedingungen, Isomere der Polyhalogenide herzustellen, diese Verss. ergaben aber ausnahmslos negative Resultate. (J. chem. Soc. London **1933**. 181—89. Febr. London, Kings College.) JUZA.

**W. E. Cosslett**, **W. E. Garner** und **F. E. Harvey**, *Mechanismus der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff.* (Vgl. C. **1931**. II. 530.) Die Betrachtung des Mechanismus der Auslöschung u. der Entstehung der CO-Flamme in $O_2$ auf festen Oberflächen mit u. ohne Zusatz inerter Gase (Ar, He, $N_2$) bzw. eines Überschusses von $O_2$ oder CO führte zu dem Resultat, daß die sich in der Gasphase bildenden Ketten mit dem aktivierten $O_2$-Mol. beginnen, u. daß die Ketten bei einem $O_2$-Überschuß am längsten sind. Der Rk.-Mechanismus würde sich demnach wie folgt darstellen lassen: 1. $O_2 \longrightarrow O_2^*$; 2. $O_2^* + CO \longrightarrow CO_2 + O$; 3. $O + CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + O_2^*$. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 521—25. 1931. Bristol.) KLEVER.

**C. E. H. Bawn**, *Die Oxydation von Kohlenstoffoxysulfid.* Vff. untersuchen die Kinetik der Oxydation von COS mit $O_2$ bei Ggw. von He, Ar u. Ne. Bei den Verss. wird die Größe u. die Oberflächenentw. des Rk.-Gefäßes, die Temp., das Verhältnis O : COS (1, 2, 3 $O_2$ auf 1 COS) u. die Menge der beigemengten Gase (15—25%) variiert, u. der Einfluß auf die untere Explosionsgrenze untersucht. Die Explosionsgrenze wird durch die Zugabe von O zu dem Gemisch von 2 $O_2$ + 1 COS erniedrigt, u. durch die Zugabe von COS erhöht. Bei Verwendung trockenerer Gase wird eine Induktionsperiode von im Durchschnitt 10 sec beobachtet, bei Verwendung von wasserdampfhaltigen Gasen war sie hingegen 60—80 sec. In dem letzteren Fall geht wahrscheinlich die Rk. $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$ während der Induktionsperiode vor sich. Vf. nimmt im Anschluß an die Arbeiten von GARNER an, daß während der Induktionsperiode eine Oberflächenrk. vor sich geht, die in ihrer Geschwindigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit u. von der Absorbierbarkeit der Rk.-Teilnehmer abhängig ist. Wenn die Geschwindigkeit der Oberflächenrk. einen gewissen Grenzwert erreicht hat, werden Rk.-Träger in die Gasphase gesandt u. so Kettenrkk. in Gang gesetzt. Abgebrochen werden die Ketten wieder an den Wänden des Rk.-Gefäßes. — Die Erhöhung der unteren Explosionsgrenze durch beigemengte Gase wird vor allem damit erklärt, daß durch die Anwesenheit der Fremdgase die Temp. der Oberflächenschichten erniedrigt wird; dagegen tritt die Wrkg. der inerten Gase auf die Rk.-Ketten sehr viel mehr in den Hintergrund. Vf. nimmt an, daß an der Wand des Rk.-Gefäßes COS mit O unter Bldg. einer instabilen Verb. reagiert, die bei ihrer Zers. energiereiche Moll. in das Gas entsendet, u.

damit die Rk.-Ketten eingeleitet. Die Fortpflanzung der Rk.-Ketten wird durch O begünstigt, durch einen Überschuß von COS jedoch verhindert. Die akt. Verb. $COS,O_2$ reagiert mit O bzw. COS nach folgender Gleichung:

$$CO_2 + SO_2 + O \xleftarrow{O_2} COS,O_2 \xrightarrow{COS} COS + CO + SO_2.$$

Im ersteren Falle schließt sich folgende Kettenrk. an: $COS + O \longrightarrow CO + SO$, $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$, $COS + O \longrightarrow CO_2 + S$, $SO + O_2 \longrightarrow SO_3$, $O + O \longrightarrow O_2$. (J. chem. Soc. London **1933**. 145—51. Febr. Manchester, Victoria Univ.) Juza.

**H. W. Thompson, F. L. Hovde** und **A. C. Cairns**, *Die Oxydation von Kohlenstoffoxysulfid.* Eine langsam verlaufende Rk. von COS mit $O_2$ tritt nicht auf, das Gemenge reagiert entweder gar nicht oder explosionsartig. Die bei der Rk. erfolgende Vol.-Kontraktion beträgt etwa 80% der von der Rk.: $COS + 1^1/_2\,O_2 = CO_2 + SO_2$ geforderten Vol.-Verminderung. Der Differenzbetrag von 20% ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß in dem Endprod. noch eine entsprechende Menge CO vorhanden ist. Es werden Induktionsperioden von wenigen Sek. bis zu mehreren Min. beobachtet; die Länge der Induktionsperiode ist von der Größe der Drucke, allerdings nicht eindeutig, abhängig. Vff. bestimmen ferner für Gemische von 1 COS u. 1,5 $O_2$ die untere, u. in einigen Fällen die obere Explosionsgrenze. Durch Zugabe von N u. Ar wird der untere krit. Explosionsdruck erniedrigt, bei Anwesenheit von $CO_2$ u. $SO_2$ dagegen stark erhöht. Verss. mit $CS_2$-$O_2$-Gemengen ergaben ein ähnliches Bild. Vff. geben für die Oxydation von COS u. auch von $CS_2$ eine große Zahl möglicher Ketten an. Die Fähigkeit des $SO_2$ u. $CO_2$, Ketten abzubrechen, läßt auf die Anwesenheit von Ketten schließen, durch die Energie von energiereichen Moll. dieser Stoffe auf entsprechende, nicht angeregte Moll. übertragen wird. Diese Rkk. würden etwa nach folgendem Schema verlaufen: $CS_2 + O_2 \longrightarrow CS_2 \cdot O_2$, $CS_2 \cdot O_2 \longrightarrow CS + SO_2^*$, $SO_2^* + O_2 \longrightarrow O_2^* + SO_2$, $O_2^* + CS + O_2 \longrightarrow CO_2^* + SO_2^*$, $CS + O_2^* \longrightarrow CO + SO$. (J. chem. Soc. London **1933**. 208—16. Febr. Oxford, Univ. Museum.) Juza.

**S. A. Wosnessenski** und **I. M. Zinn**, *Der Einfluß hochkonzentrierter Salzlösungen auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Schwefelsuspensionen durch Brom.* (Vgl. C. **1932**. II. 2939.) Die Unters. der Oxydation einer S-Suspension durch Brom bei 25° in Ggw. von *LiCl* bzw. *NaCl* zeigte, daß das LiCl die Oxydationsgeschwindigkeit des S bedeutend weniger beeinflußt als das NaCl. Beginnend mit einer Konz. von 4-n., d. h. mit Konzz., bei denen sich Aquosäuren bilden, vergrößert sich die Oxydationsgeschwindigkeit. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß die Elektrolyte mit stark hydratisierten Ionen, besonders diejenigen, die Aquosäuren bilden, die Geschwindigkeiten von Oxydationsprozessen beeinflussen müssen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 502—03. 1932. Moskau, Höhere chem.-techn. Schule, Lab. f. anorgan. Chem.) Klever.

**A. Sconzo**, *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumbichromat und Kaliumjodid in Abwesenheit von Säuren.* Vf. untersucht die Rk. zwischen $K_2Cr_2O_7$ u. KJ in Abwesenheit von Säuren, bei der nach Sand u. Kaestle (Z. anorg. allg. Chem. **52** [1907]. 101) neben $J_2$ ein mikrokrystallin. braunes wl. Pulver erhalten wird. Dieses wird identifiziert als *Chrom-(4)-oxydhydrat*, $CrO_2 \cdot 2\,H_2O$. Die mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufende Rk. $2\,K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2\,K_2CrO_4 + H_2Cr_2O_7$ u. $H_2Cr_2O_7 + 2\,KJ = K_2CrO_4 + H_2O + CrO_2 + J_2$ kann also zur Darst. dieser Verb. dienen. Aus der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich, daß eine unimolekulare Rk. vorliegt, deren Geschwindigkeit stets proportional der $H^+$-Konz. ist; diese ist bestimmt durch die hydrolyt. Dissoziation von $K_2Cr_2O_7$ unter Bldg. von $K_2CrO_4$ u. $H_2Cr_2O_7$. $K_2CrO_4$ reagiert auch bei längerem Kochen nicht mit KJ. Durch die im Verlaufe der Rk. abnehmende Konz. an $H_2Cr_2O_7$ wird ein allmählicher Rückgang der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt. (Gazz. chim. ital. **63**. 58—69. Jan. 1933.) R. K. Müller.

**A. Sconzo**, *Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chromsäure und Kaliumjodid.* (Vgl. vorst. Ref.) Die in 0,1-molarer Lsg. untersuchte Rk. zwischen $H_2Cr_2O_7$ u. KJ verläuft in zwei Phasen. Die zu Beginn gemessene Geschwindigkeitskonstante entspricht der Gleichung: $3\,H_2Cr_2O_7 + 4\,KJ = 2\,K_2Cr_2O_7 + 2\,CrO_2 + 3\,H_2O + 2\,J_2$, für den weiteren Verlauf der Rk. gilt die Gleichung:

$$H_2Cr_2O_7 + 2\,KJ = K_2CrO_4 + H_2O + CrO_2 + J_2.$$

(Gazz. chim. ital. **63**. 70—75. Jan. 1933. Bussi Officine [Pescara].) R. K. Müller.

**Nelson R. Trenner** und **H. Austin Taylor**, *Die thermische Zersetzung von Äthylmercaptan und Äthylsulfid.* Es wurde die therm. Zers. von Äthylmercaptan u. Äthylsulfid in Glasgefäßen bei Drucken von 50 bis 400 mm u. im Temp.-Bereich von 380

bis 410° untersucht. Äthylmercaptan: Die Gefäßwand wurde nach Ausführung einiger Verss. durch Adsorption von Rk.-Prodd. in einen Zustand versetzt, der die Reproduzierbarkeit der Resultate erlaubte. Die Rk. setzt erst nach einer Induktionsperiode (2—20 Min.) ein, deren Länge von Druck, Temp., Zusatzgas, Oberflächengröße u. -beschaffenheit der Gefäßwand abhängt. Der Zeitverlauf der Rk. ist unter verschiedenen Bedingungen ähnlich: trägt man die Druckzunahme gegen die Zeit auf, so zeigt diese Kurve einen Wendepunkt bei einem Druck, für welchen der Bruch Druck des unzers. Gases/Anfangsdruck den Wert 0,7—0,8 hat. Beim Ende der Rk. beträgt die Vol.-Zunahme 63—76%. Dieser Wert entspricht einem Gleichgewicht $C_2H_5SH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2S$, der auch in einem Gemisch von 180 mm $C_2H_4$ u. 190 mm $H_2S$ nach 24 Stdn. erreicht wird. Die Halbwerts- u. Viertelwertszeiten (berechnet vom Wendepunkt als Nullpunkt aus) sind bei höheren Drucken druckunabhängig u. deuten somit auf eine Zers.-Rk. erster Ordnung. Aus ihrer Temp.-Abhängigkeit läßt sich eine Aktivierungswärme von 40 bis 41 Kcal berechnen. Die Verss. mit Äthylsulfid verliefen ähnlich wie die mit Mercaptan. Die Zers. beträgt 55—62% entsprechend dem Gleichgewicht $C_2H_5SC_2H_5 \rightleftharpoons 2C_2H_4 + H_2S$. Der einzige Unterschied ist das Verschwinden der Induktionsperiode bei $H_2S$-Zusatz. Die Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit ergibt eine Aktivierungswärme von 42 bis 43 Kcal ohne u. 39,5 Kcal mit $H_2S$-Zusatz. Aus der Übereinstimmung der Aktivierungswärme der Zers. des Mercaptans sowie des Sulfids kann auf einen ähnlichen Mechanismus in beiden Fällen geschlossen werden. Die Induktionsperiode beruht vermutlich auf der Bldg. einer Zwischenverb. etwa nach

$$2C_2H_5SH \longrightarrow C_2H_5SC_2H_5 + H_2S \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5{-}S{-}H \\ \| \\ C_2H_5{-}S{-}H \end{matrix},$$

die dann nach einem monomolekularen Gesetz zerfällt, wobei ihre Bldg. bei 400° etwas schneller erfolgt als die Zers. Die Zwischenverb. konnte auch unter Druck in Form ihres HgCl-Salzes (allerdings nicht in reiner Form) hergestellt werden. Nimmt man an, daß sich die Zwischenverb. aus Sulfid u. $H_2S$ schnell bilden kann, so erklärt der obige Mechanismus das Fehlen der Induktionsperiode der Sulfidzers. bei $H_2S$-Zusatz. Die Zwischenverb. erreicht ihre höchste Konz. beim Wendepunkt des Zeitverlaufes. (J. chem. Physics **1.** 77—88. Jan. 1933. New York Univ.) Farkas.

**J. Franck** und **E. Rabinowitsch**, *Über die Aktivierungswärme von bimolekularen Gasreaktionen und die Reaktion von Chlor mit Wasserstoff.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2.** 536 bis 544. 1931. Göttingen. — C. **1930.** II. 3372.) Klever.

**H. W. Thompson**, *Über die Knallgasexplosion bei niederen Drucken und eine analoge Kettenreaktion der Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff.* Kurze Zusammenfassung eines Vortrages, dessen Inhalt sich mit der C. **1931.** I. 208 referierten Arbeit deckt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2.** 447—48. 1931. Oxford.) Klever.

**A. E. Malinowsky** und **K. A. Skrinnikow**, *Über die Möglichkeit der Entzündung des Knallgases durch Röntgenphotoelektronen.* Es wurde die von J. R. Thompson 1913 beobachtete Entzündung von Knallgas unter dem Einfluß von durch Röntgenstrahlen ausgel. Photoelektronen einer Nachprüfung unterzogen, aber weder in der ursprünglichen Anordnung von Thompson (Pt-Spirale als Elektronenquelle) noch in weiteren 2 Apparaturen, die eine weitgehende Variierung der Vers.-Bedingungen erlaubten, gelang es, positive Ergebnisse zu erzielen. Vielmehr konnte gezeigt werden, daß die Entzündung auf eine katalyt. Wrkg. der frisch ausgeglühten (evtl. noch heißen) Pt-Spirale zurückzuführen ist. (Physik. Z. Sowjetunion **2.** 511—18. 1932. Dnepropetrowsk, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) Farkas.

**S. S. Roginski** und **A. M. Magid**, *Explosionsreaktionen in kondensierten Systemen. II. Kinetik der thermischen Zersetzung von Trinitrotoluol.* (I. vgl. C. **1933.** I. 1566.) In ähnlicher Weise wie bei Trinitroglycerin wurde die therm. Zers. von Trinitrotoluol untersucht. Die Verss. bestätigen die in der I. Mitt. gemachten Angaben über die Beziehungen zwischen dem spontanen Molekülzerfall, hervorgerufen durch innere Kräfte u. dem darauffolgenden sekundären autokatalyt. Prozeß. Der erste Prozeß folgt dem einfachen monomolekularen Gesetz u. dürfte die untere Grenze der Stabilität des Trinitrotoluols bestimmen. Dagegen wird die Geschwindigkeit der autokatalyt. Rk. von der Konz. der Zers.-Prodd. bestimmt u. diese hängt deshalb in komplizierter Weise vom Verhältnis der Einwaage zum Vol. ab ($m/v$). Die Aktivierungswärme der spontanen Rk. beträgt ca. 5000 kcal, ist also etwas höher als für Nitroglycerin. Die Betrachtung

der energet. Daten über den monomolekularen Zerfall von Trinitrotoluol u. Nitroglycerin zeigte, daß die verschiedenen Tempp. des Beginns der merklichen Zers. durch die verschiedenen Aktivierungswärmen erklärt werden können. Bezeichnet man die Zers.-Geschwindigkeitskonstanten der beiden Körper mit $K_{NG} = B_1 e^{-A_1/RT_1}$ u. $K_{TNT} = B_2 e^{-A_2/RT_2}$ (nach der Arrheniusschen Formel) u. bestimmt, wie sich $T_1$ u. $T_2$ bei gleichen Zers.-Geschwindigkeiten verhalten müßten, so erhält man in erster Annäherung, wenn $B_1 \cong B_2$, $T_1 : T_2 = A_1 = A_2$ 45000 : 53000. Einer Zers.-Geschwindigkeit des Trinitroglycerins bei 110° wird also die Zers.-Geschwindigkeit des Trinitrotoluols bei 178° entsprechen. Die Rk.-Kinetik der Zers. des Trinitrotoluols bestätigt die in der I. Mitt. untersuchten Beziehungen zwischen der autokatalyt. therm. Zers. u. der Explosion. Mit Erhöhung von $m/v$ erhält man um so größere Werte des Geschwindigkeitsmaximums, u. oberhalb eines krit. $m/v$-Wertes findet Explosion statt. Verss. in zugeschmolzenen Ampullen mit kleinen $m/v$-Werten bestätigen die Vorstellung von der engen Beziehung zwischen der autokatalyt. Rk. u. Explosion. Die sehr große Erniedrigung der Explosionstemp. u. die Möglichkeit der Explosion bei konstanter niedriger Temp. bei Anhäufung der Rk.-Prodd. beweisen hinreichend die Rolle der Autokatalyse. Bei kleinen Trinitrotoluolmengen kann man nur nach der autokatalyt. Kurve zur Explosion gelangen. Die Explosion selbst trägt jedoch einen therm. Charakter, da noch weit vor der Explosion ein Selbsterhitzen des Systems zu beobachten ist. Die Bedeutung der Autokatalyse scheint darin zu liegen, daß sie das System zu den hohen, für die therm. Explosion erforderlichen Geschwindigkeiten führt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 262—74. 1931.) Schönfeld.

**G. Gorowitz** und **S. Roginski**, *Über eine Möglichkeit für den Mechanismus von „entarteten" Explosionen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von Ssemenow (C. **1931**. II. 376) entwickelte Kettentheorie der „entarteten" Explosionen kann nicht allgemeine Gültigkeit beanspruchen. Es wird gezeigt, daß das typ. Bild der entarteten Explosionen auch für rein autokatalyt. Prozesse erhältlich ist, wenn man die Voraussetzung macht, daß bei hohen Konzz. des Autokatalysators die Bildungsgeschwindigkeit der für die Rk. erforderlichen akt. Moll. erschöpft sein kann u. daß dadurch der Beschleunigung ohne Selbsterhitzung eine Grenze gesetzt wird. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 275—82. 1931. Charkow-Leningrad.) Schönfeld.

**S. S. Roginski**, *Über die Rolle der Autokatalyse bei Explosionsprozessen.* Die Diskussion des Mechanismus von Explosionsprozessen führte zu dem Ergebnis, daß nicht nur in der Gasphase, sondern auch in der fl. u. festen Phase die unmittelbare Auslösung von Explosionen durch eine autokatalyt. Rk. hervorgerufen wird. Eine wesentliche Rolle spielen dabei nicht die Zwischenverbb., sondern die beständigeren, im System verbleibenden Verbb., wie sie auch unter n. Rk.-Bedingungen isoliert werden können. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 622—26. 1931. Leningrad, Staatl. Physikal.-Chem. Inst.) Klev.

**S. A. Iwlew**, *Über den Einfluß des Katalysators der primären Reaktion auf die Geschwindigkeit der sekundären Reaktion.* Die Unters. der Oxydation von *Humusstoffen* durch *HClO* in Abwesenheit u. in Ggw. von $CoCl_2$ bei 25° zeigte, daß die Oxydation der Humusstoffe durch Na-Hypochlorit mit größerer Geschwindigkeit in Ggw. von $CoCl_2$ verläuft, was auf die durch $CoCl_2$ katalysierte Zers. des Hypochlorits zurückgeführt werden kann. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 504—05. 1932. Moskau, Höhere Chem.-technol. Schule, Lab. f. analyt. Chem.) Klever.

**J. A. Christiansen**, *Einige Bemerkungen zum Mechanismus der heterogenen Katalyse und Festlegung des Reaktionsmechanismus.* Auf Grund der Unters. über die Rk. $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3\,H_2$ katalysiert durch Cu (vgl. C. **1931**. I. 889. II. 2110) wird gezeigt, daß die vielfach angenommene Deutung der Bremsung bei der heterogenen Katalyse als ein Einfluß der Adsorptionsverdrängung nicht die einzig mögliche zu sein braucht. Es besteht auch die Möglichkeit, daß in der adsorbierten Schicht bzw. in der Gasphase eine in sich geschlossene Rk.-Folge entsteht, die analog der ist, wie sie in der Kinetik der homogenen Systeme bekannt ist. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 585—89. 1931. Kopenhagen.) Klever.

**S. A. Wosnessenski** und **L. A. Kljutscharew**, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Wasser und in Lösungen von mit Sauerstoff reagierenden Substanzen*

*und über den Einfluß von flüssigen Oberflächenhäutchen auf dieselbe.* In einer besonders konstruierten Apparatur wurde die Absorptionsgeschwindigkeit von $O_2$ durch W. u. $Na_2SO_3$-Lsgg. untersucht. Im ersten Stadium des Prozesses (60 Min.) ist die Absorptionsgeschwindigkeit unabhängig von der Durchmischung. Diese Erscheinung tritt in allen den Fällen auf, wo das absorbierte Gas mit genügender Geschwindigkeit mit der in der Lsg. enthaltenen Substanz reagiert, wodurch infolge der Diffusion der gel. Substanz u. des Rk.-Prod. eine selbsttätige Vermischung erfolgt. — Weiter zeigte sich, daß die Absorptionsgeschwindigkeit am größten bei Sulfitkonzz. von 0,3-n. bis 0,8-n. ist. Die anfängliche Absorptionsgeschwindigkeit für 1-n. $Na_2SO_3$-Lsg. liegt in derselben Größenordnung $(10 \cdot 10^{-9}$ Mol./sec$)^3$ wie die von anderen Autoren für W. ermittelte. — Zum Schluß wurde der Einfluß von Oberflächenhäutchen von *Paraffinöl, Naphtha* u. *Kerosin* auf die Absorptionsgeschwindigkeit ermittelt, u. gefunden, daß eine Schicht von 5 $\mu$ zu Beginn des Vers. keinen merklichen Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit ausübt. Erst nach längerer Vers.-Dauer wird dieselbe erniedrigt. Dickere Häutchen, beginnend von 10 $\mu$, verlangsamen die Absorptionsgeschwindigkeit schon von Vers.-Beginn an. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 506—14. 1932. Moskau, Inst. f. Wasserversorg. u. sanitäre Technik.) KLEVER.

## $A_1$. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**S. Shimasaki,** *Eine Theorie des Elektronenspins.* Vf. versucht, gewisse ungeklärte Punkte der DIRACschen relativist. Theorie des Elektrons zu beseitigen. (Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku Sect. A. **1**. 251—73. 31/1. 1933.) KOLLATH.

**A. v. Grosse,** *Über den Ursprung der Actiniumreihe radioaktiver Elemente.* Zur Best. des Abzweigungsverhältnisses Pa : U I wurde eine Anzahl von U-Mineralien benutzt. Die früheren Ergebnisse verschiedener Autoren lieferten für das Abzweigungsverhältnis 1,5—5% (WILDISH) u. 3% (HAHN-MEITNER) u. wurden durch Trennung mit Ta erhalten. Die vom Vf. angewandte Methode bestand in der Fällung des Pa aus einer starken $HNO_3$- bzw. HCl-Lsg. des U-Minerals zusammen mit hinzugefügtem Zr durch einen Überschuß von $H_3PO_4$ u. Befreiung des gefilterten Pa-$ZrP_2O_7$-Nd. von den adsorbierten radioakt. Verunreinigungen durch Hinzufügung u. darauffolgende Trennung von Th-, Ba-, Bi-, Te-, Pb- u. La-Salzen. Die Methode wurde mit radioakt. reinem Pa-Präparat geprüft u. es wurde gefunden, daß 98—99% des verfügbaren Pa in radioakt. reinem Zustande abgetrennt wurde. Die Aktivität der Pa-Präparate wurde mit der von reinem $U_3O_8$ in einem gewöhnlichen $\alpha$-Elektroskop verglichen u. in mg $U_3O_8$ ausgedrückt. Die Ergebnisse aller Beststs. wurden tabellar. zusammengefaßt. Folgende Schlüsse können gezogen werden. I. Die Aktiniumreihe ist unabhängig von der U-Radiumreihe. Sie wird aus einem U-Isotop gebildet (Ac-U), welches in allen U-Mineralien in einem bestimmten Verhältnis zum UI, unabhängig vom geolog. Alter u. geograph. Ursprung vom Th-Geh. u. von der U-Konz. auftritt. Das Aktivitätsverhältnis der Ac-Reihe zur U-Radiumreihe ist 4%. II. AcD das Endprod. der Ac-Reihe hat ein At.-Gew. von 207,010 $\pm$ 0,01, woraus sich für Ac das At.-Gew. 227 u. für Pa das At.-Gew. von 231 ergibt. III. Der AcD-Geh. von U-Pb nimmt mit dem geolog. Alter des Minerals zu. Aus dem AcD-Geh. von U-Pb von Mineralen bestimmten Alters u. aus dem Aktivitätsverhältnis kann die Halbwertsperiode von Ac-U berechnet werden. Sie beläuft sich auf $4 \cdot 10^8$ Jahre. IV. Der Ac-U-Geh. des U-Elementes beläuft sich gegenwärtig auf 0,4% des Gewichts. V. 1 g U enthält im Gleichgewicht $2{,}73 \cdot 10^{-7}$ g Pa, wenn dessen Halbwertszeit 32 000 Jahre ist. VI. Für die Ac-Reihe wird das Umwandlungsschema, soweit es bis jetzt bekannt ist, aufgestellt. Die pleochroit. Höfe scheinen nicht von der Ac-Reihe herzurühren, da sie immer zusammen mit der U-Ra-Reihe auftreten. (Physic. Rev. [2] **42**. 565—70. 15/11. 1932. Chikago, Univ.) G. SCHMIDT.

**B. W. Sargent,** *Die Energieverteilung der $\beta$-Strahlen von Atomen bekannten Alters.* (Vgl. C. **1933**. I. 730.) Die Verss. des Vf. bezwecken die Prüfung der Möglichkeit, daß die Energieverteilung der $\beta$-Strahlen eine Funktion des Alters der emittierenden Atome ist. Als Präparat wird ThC″ gewählt, das sich rein u. in hinreichender Aktivität darstellen läßt. Die Halbwertsperiode ist 3,1 Min. 5 verschiedene Alter wurden benutzt. Das kleinste betrug 21 Sek., das größte 10,7 Min. Bei der Herst. der Quellen wurde ThB auf geladenen Al-Tischchen durch $\alpha$-Rückstoß in der Em eines RaTh-Präparats angesammelt. Die Aktivität schwankte von 0,45 bis 0,80 mg Ra-Äquivalent. ThC″ wurde dann aus Th(B + C) in einem Aktivierungsgefäß erhalten. Die Ab-

sorptionskurven von ThC″ wurden in Papier erhalten. Für die 5 festgesetzten Alter konnten keine Differenzen, die außerhalb der Fehlergrenzen lagen, festgestellt werden. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **26**. Sect. III. 205—16. 1932. Ottawa.) G. Schmidt.

**B. W. Sargent** und **A. J. O'Leary**, *Die Streuung der β-Strahlen.* I. Teil. Die Verss. der Vff. erstrecken sich auf die Streuung der β-Strahlen von RaE durch Gase u. Dämpfe. Es wurden nur relative Werte der Streuung von einem bestimmten Vol. bei mittleren Winkeln von 60° u. 90° erhalten. Die Streuung pro Molekül eines Gases wird mit der anderer Gase verglichen. Die Streuung an Dämpfen bot große Schwierigkeiten, da die Dampfdrucke in der Streukammer durch getrennte Experimente gefunden werden mußten. Die beobachtete Streuung, die durch die Ionisation bestimmt wurde, wird mit der theoret. Streuung für gasförmige Verbb. von $H_2$, C, $N_2$, $O_2$, S, Cl, Br u. J verglichen. Die experimentelle Anordnung wird im einzelnen beschrieben. Nach der Theorie von Rutherford wird erwartet, daß die Atome in einem Molekül unabhängig u. proportional dem Quadrat ihrer Kernladungszahl streuen. Die Streuung in gasförmigen Verbb. ist in einigen Fällen größer als theoret. erwartet wird u. läßt sich als ein Anzeichen von Mehrfachstreuung betrachten. Absorptionsmessungen in Papier zeigen, daß die gestreuten β-Strahlen durchdringender sind, je höher die Kernladungszahl der streuenden Atome ist. Da die primären Strahlen heterogen sind, sind mehrere Erklärungen möglich. Die befriedigendste Erklärung ist, daß ein β-Strahl bei der Streuung durch einen Kern einen beträchtlichen Energieverlust erleidet, dessen Größe mit abnehmender Kernladungszahl zunimmt. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] **26**. Sect. III. 217—32. 1932. Ottawa.) G. Schmidt.

**Sze Shih-Yuan**, *Magnetisches Spektrum der β-Strahlen von Thorium B + C + C′ + C″ und Aktinium B + C + C′ + C″.* Zur Best. der Energien der β-Strahlen des akt. Nd. von Th u. Ac wird die magnet. Fokussierungsmethode angewandt. Die $H\varrho$-Werte ergeben sich unter der Annahme, daß für den intensivsten Strahl von ThB $H\varrho = 1398$ gesetzt wird. Die Intensität der Strahlung wird visuell geschätzt. Die Strahlen, die nicht dem ThB angehören, werden durch Verss. mit ThC + C′ + C″-Quellen festgestellt. Auf den Aufnahmen werden Strahlen erhalten, die nur 0,05 mm Breite besitzen. Diese Breite gestattet Multiplets festzustellen bei gewissen Strahlen, die bis jetzt als einfach betrachtet wurden. Das gesamte β-Spektrum von ThB wird tabellar. dargestellt. Die Strahlen des Dublets $H\varrho = 1122{,}5$ u. 1119 sind auf den Aufnahmen 0,025 cm voneinander entfernt, u. diejenigen des Dublets $H\varrho = 1762$ u. 1760 sind nur durch eine Entfernung von 0,009 cm voneinander getrennt. Die Strahlen $H\varrho = 952{,}3$, 949,4, 930,6, 929,8 bilden zwei enge Banden. Aus dem Vorhandensein der beiden Dublets $H\varrho = 1760$ u. $H = 1119$ wird geschlossen, daß die Wahrscheinlichkeit der internen Umkehr in den Elektronenniveaus $L_2$ für die γ-Strahlen mit Energien von 100 e-k-V. bis 240 e-k-V. nicht 0 ist. Die β-Strahlengruppe mit dem Ursprung $L_2$ ist beobachtet worden. Aus der äußerst geringen Breite für die β-Strahlengruppe $H\varrho = 1398$ des ThB wird gefolgert, daß die Energie dieser β-Strahlengruppe homogen ist, u. zwar bis auf angenähert 90 e-V. Die γ-Strahlung von 240,7 e-k-V. ist homogen bis auf 140 e. V. Weiter wird gefunden, daß ThB mehrere β-Strahlen emittiert, die die gleichen Energien besitzen wie gewisse β-Strahlen von RaB. Zur Unters. der β-Strahlen von ThC + C′ + C″ ist die gleiche Apparatur benutzt worden. Die Strahlenquellen besaßen ein Ra-Äquivalent von 7 mg. Während bis jetzt ein kontinuierliches Spektrum im Gebiet $H\varrho = 4000$—8000 festgestellt wurde, konnte der Vf. 3 neue Strahlen mit $H\varrho$ um 6000 nachweisen. Aus den Messungen folgt, daß in der Umwandlung von ThC zu ThC″ eine Emission von γ-Strahlen mit Energien von 40,6; 298,3; 303,0 u. 581,2 e-k-V. vorhanden ist. Diese Werte sind gleich den Energiedifferenzen, die zwischen den Gruppen der α-Teilchen von ThC gefunden worden sind. Bei der Unters. der β-Strahlen des akt. Nd. von Ac ist ebenfalls mit der gleichen Apparatur gearbeitet worden. In der Umwandlung von AcC zu AcC″ ist die Emission einer γ-Strahlung festgestellt worden, deren Energie gleich der Differenz der beiden α-Strahlengruppen von AcC ist. Durch diese Tatsache ist das Vorhandensein einer numer. Beziehung zwischen den γ-Strahlen u. der Feinstruktur der α-Teilchen bestätigt worden. Anschließend werden die aus den Ergebnissen abgeleiteten Schlüsse über die Kernniveaus u. den Ursprung der γ-Strahlemission besprochen. Zuerst werden die Kernniveaus in der Umwandlung ThB nach ThC behandelt, später die Kernniveaus der Umwandlung ThC″ nach ThD. (Ann. Physique [10] **19**. 59—84. Jan. 1933. Paris.) G. Schmidt.

**Arthur H. Compton**, *Eine geographische Untersuchung der Höhenstrahlung.* Einleitend werden die verschiedenen Theorien über die Natur der Höhenstrahlung be-

sprochen. Die Methoden zur Unterscheidung zwischen geladenen u. ungeladenen Strahlen beruhen auf Absorptionsmessungen der Höhenstrahlung. Die Absorption einer elektromagnet. Strahlung in verschiedenen Substanzen nach der Quantentheorie sowie die Absorption von Elektronen hoher Geschwindigkeit kann theoret. bestimmt werden. Die Höhenstrahlungen schwanken in bezug auf ihr Durchdringungsvermögen von langsamen Strahlen, die in großen Höhen gemessen wurden, zu sehr durchdringenden Strahlen, die in großen Wassertiefen gefunden wurden. Unter der Annahme, daß die Höhenstrahlen elektromagnet. sind, müssen ihre Energien zwischen $3 \cdot 10^7$ u. $2 \cdot 10^9$ e. V. liegen. Andererseits, wenn es sich um Elektronen hoher Geschwindigkeit handelt, entspricht ihr Durchdringungsvermögen Energien von $2 \cdot 10^9$ bis $7 \cdot 10^{10}$ e. V. Intensitätsmessungen der Höhenstrahlung haben ergeben, daß die Strahlen nicht senkrecht auf die Erdoberfläche auftreffen, sondern sich in allen Richtungen bewegen. Später ist durch Verss. von Bothe u. Kolhörster gezeigt worden, daß die Höhenstrahlen aus Elektronen bestehen. Durch magnet. Ablenkungsmethoden sind bis jetzt noch keine Ergebnisse erzielt worden, die die Natur der primären Höhenstrahlen bestimmen können. Zur weiteren Kenntnis der Höhenstrahlung werden folgende Verss. vorgeschlagen: I. Best. der Verteilung der Höhenstrahlung über die Erde. II. Unters. der Schwankungen der Höhenstrahlungen während der Tag- u. Nachtzeit u. III. Best. der Intensitätsschwankung der Höhenstrahlung mit der Höhe an verschiedenen Orten. Aus Intensitätsmessungen an verschiedenen Stellen der Erde ergibt sich eine bestimmte Veränderung in der Intensität der Höhenstrahlung für verschiedene Lagen im erdmagnet. Felde. Während in den nördlichen u. südlichen Breiten die Intensität nahezu gleichmäßig ist, tritt im Äquatorgebiet ein deutliches Minimum auf. (Sci. Monthly **36**. 75—87. Jan. 1933. Chikago, Univ.) G. Schmidt.

**L. F. Curtiss**, *Ablenkung der Höhenstrahlung durch ein Magnetfeld.* In Fortsetzung früherer Arbeiten des Vf. über die Ablenkung eines ungefilterten Höhenstrahlenbündels durch ein Magnetfeld von 7000 Gauss werden mittels 4 Geiger-Müller-Zählrohren Koinzidenzen mit u. ohne Magnetfeld beobachtet. Die Hauptschwierigkeit bei der Messung bestand in dem Vorhandensein einer relativ großen Anzahl von zufälligen Koinzidenzen u. in der Veränderung der Anzahl der Zählerausschläge durch Temperatureffekte. Die experimentelle Anordnung verhinderte, daß Elektronen im Strahlenbündel, die Energien von $10^9$ V. oder weniger besaßen, Koinzidenzen erzeugen konnten. Die Beobachtungen erstreckten sich über 615 Stdn. ohne Feld u. über 508 Stdn. mit dem Feld. Der Mittelwert der Koinzidenzen ohne Magnetfeld betrug $1{,}31 \pm 0{,}09$ pro Stde. u. mit Magnetfeld $0{,}88 \pm 0{,}14$ pro Stde. Daraus geht hervor, daß für angenähert 70% der Höhenstrahlung die Ablenkung geringer ist als für $10^9$ V. Elektronen. Wenn diese unabgelenkten Teilchen keine Ladung besitzen, so geben die Verss. keinen Aufschluß über ihre Energie. Die Ergebnisse können dann durch die Annahme erklärt werden, daß das primäre Höhenstrahlenbündel aus Neutronen besteht. (Bur. Standards J. Res. **9**. 815—23. Dez. 1932. Washington.) G. Schmidt.

**M. C. Neuburger**, *Krystallchemie der anorganischen Verbindungen.* Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist, „die große Zahl von Fachgenossen, welche nicht die Gelegenheit haben, die in den Abhandlungen der Norweg. Akademie erschienenen Veröffentlichungen von V. M. Goldschmidt zu studieren, mit diesem neuen u. interessanten Spezialgebiet bekannt zu machen". (Sammlg. chem., chem.-techn. Vortr. N. F. **17**. 109 Seiten. 1933.) Skaliks.

**S. E. Kamerling** und **C. P. Smyth**, *Die Möglichkeit einer Dipolrotation in einigen krystallinen Körpern.* Wenn die Moll. einer polaren Substanz im Krystallgitter so fest liegen, daß sich ihre Dipole in einem äußeren Feld nicht orientieren können, so besteht die Gesamtpolarisation der festen Substanz nur aus der Elektronen- + Atompolarisation ($P_E + P_A$), deren Summe von Temp. u. Frequenz unabhängig sein muß. Vff. untersuchen — was auf dasselbe herauskommt — ob die DE. einer fl. zwischen die Kondensatorplatten gebrachten u. dann ausgefrorenen Substanz sich beim Abkühlen mit der D. ändert oder nicht. Apparatur nach Smyth u. Kamerling (C. **1931**. II. 1986); Sinusstrom mit einer Frequenz von 200—50000. Gemessen wurde n. Heptylbromid, Hydrochinondimethyläther, Anisol, Phenol, Benzoylchlorid (Tempp. zwischen —91,0 u. +36,3°); bei den ersten drei ergab sich keine Andeutung einer Dipolrotation (weder der ganzen Moll., noch der einzelnen Dipole in den Moll.), bei den letzten beiden Substanzen wurde zwar ein gewisser Anstieg der DE. mit steigender Temp. u. sinkender Frequenz beobachtet — also in dem möglichen Sinne —, doch kann der Effekt auch auf Verunreinigungen durch Ionen zurückgeführt werden, die gerade bei Phenol u.

Benzoylchlorid durchaus möglich sind. Es werden folgende Werte angegeben: *Heptylbromid*, DE. bei einer Frequenz von 50000 2,8, daraus mit der D. 1,23 Gesamtpolarisation $P = 55$, daraus mit $P_E = 41{,}2$ Atompolarisation $P_A = 14$. *Hydrochinondimethyläther*, DE. 2,8. Dichte 1,13. $P = 46$. $P_E = 40{,}8$. $P_A = 5$. *Phenol* DE. 2,8. Dichte 1,07. $P = 33$. $P_E = 27{,}5$. $P_A = 5{,}5$. — Der abnorm hohe $P_A$-Wert für Heptylbromid stimmt gut mit dem von Smyth u. Rogers (C. **1930**. II. 1667) in Lsg. bestimmten (15,5) überein. Jedoch ist zu bemerken, daß, wenn die D. der festen Substanz nur 10% höher ist als angenommen, der $P_A$-Wert bereits auf 8 sinkt; ein solcher Fehler ist durchaus möglich. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 462—65. Febr. 1933. Princeton, New-Jersey-Univ.) Bergmann.

**L. Brillouin**, *Die freien Elektronen in einem Krystallgitter. Wellengleichung und magnetische Eigenschaften.* Die vom Vf. entwickelte Methode (**1933**. C. I. 1894) wird krit. behandelt u. auf das Problem der Elektronen in einem Metallgitter angewendet. (J. Physique Radium [7] **3**. 565—81. Dez. 1932. Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) G. Schmidt.

**J. Garrido**, *Krystallstruktur des Ammoniumjodats.* Die röntgenograph. Unters. des $NH_4JO_3$ zeigt, daß die Verb. kub. Struktur vom Perowskittyp besitzt, Kantenlänge des Elementarwürfels 4,51 Å ± 0,02. Das Ergebnis entspricht der Erwartung in Analogie mit den Alkalijodaten. (An. Soc. espan. Fisica Quim. **30**. 811—14. Nov. 1932. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. Müller.

**M. v. Stackelberg** und **F. Neumann**, *Die Krystallstruktur der Boride der Zusammensetzung $MeB_6$.* (Vgl. C. **1932**. I. 8.) Aus Pulveraufnahmen wird für $CaB_6$ eine kub. CsCl-Struktur aus Ca-Atomen u. $B_6$-Gruppen ermittelt. Die 6 B-Atome eines Komplexes besetzen die Ecken eines Oktaeders. $a = 4{,}15 \pm 0{,}01$ Å. $D_{röntg.} = 2{,}45 \pm 0{,}02$. 1 Formelgewicht im Elementarkörper. — Die nachstehend aufgeführten Verbb. haben ebenfalls ein kub. Gitter, mit 1 Formelgewicht im Elementarkörper. Wegen der Analogie der Formel, der Eigg. u. der Röntgendiagramme wird allen diesen Verbb. (ebenso auch dem $ThB_6$, vgl. Allard, C. **1929**. II. 2014) das $CaB_6$-Gitter zugeschrieben. Die Verbb. haben metall. Charakter, wie auch aus dem Leitfähigkeitsverh. hervorgeht. — $SrB_6$. $a = 4{,}19 \pm 0{,}01$ Å. $D_{röntg.} = 3{,}42 \pm 0{,}02$; $BaB_6$. $a = 4{,}28 \pm 0{,}01$ Å. $D_{röntg.} = 4{,}25 \pm 0{,}03$; $LaB_6$. $a = 4{,}145 \pm 0{,}004$ Å. $D_{röntg.} = 4{,}72 \pm 0{,}01$; $CeB_6$. $a = 4{,}129 \pm 0{,}004$ Å. $D_{röntg.} = 4{,}81 \pm 0{,}01$; $PrB_6$. $a = 4{,}121 \pm 0{,}004$ Å. $D_{röntg.} = 4{,}85 \pm 0{,}01$; $NdB_6$. $a = 4{,}118 \pm 0{,}004$ Å. $D_{röntg.} = 4{,}94 \pm 0{,}01$; $ErB_6$. $a = 4{,}102 \pm 0{,}004$ Å. $D_{röntg.} = 5{,}56 \pm 0{,}01$. (Z. physik. Chem. Abt. B. **19**. 314—20. Dez. 1932. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) Skaliks.

**H. S. Van Klooster** und **M. O. Debacher**, *Einkrystalle der intermediären Verbindung Antimon-Zinn.* Die Einkrystalle wurden nach der Methode von Obreimow u. Schubnikow (C. **1924**. II. 928) gezüchtet. Röntgenograph. Unterss. ergaben für die Verb. Sb-Sn einen einfachen kub. Aufbau, der für intermetall. Verbb. äußerst selten ist. Der Atomabstand in der Einheitszelle mit 4 Sb u. 4 Sn-Atomen an den Würfelecken ist 3,061 Å. Danach würde sich die D. zu 6,918 ergeben. Der tatsächlich gefundene Wert ist 6,9104 ± 0,005 bei 20°. Der Wert für die Atomabstände liegt zwischen denen für die einzelnen Elemente, Sn = 2,79 u. Sb = 3,37. (Metals and Alloys **4**. Nr. 2. 23—24. Febr. 1933. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Institute.) Goldbach.

**B. O. Koopman** und **J. v. Neumann**, *Dynamisches System eines kontinuierlichen Spektrums.* Der in Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **17** [1931]. 315 eingeführte Begriff des einem Spektrum entsprechenden dynam. Systems wird für den Fall eines kontinuierlichen Spektrums ausführlich diskutiert. Die Eigg. eines solchen Systems werden besprochen. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **18**. 255—63. März 1932. Columbia u. Princeton, Univ., Dep. of Math.) Boris Rosen.

**H. Kuhn**, *Diffuse Spektren und chemische Konstanten.* Zusammenfassender Vortrag. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 407—14. 1931. Göttingen.) Klever.

**H. Kuhn** und **O. Oldenberg**, *Beweis für die Richtungsquantelung der Atome bei Stößen.* Die Hg-Resonanzfluorescenz zeigt bei Edelgaszumischung nach langen Wellen von der 2537 Å-Linie eine kanellierte Bandenstruktur, die Polarisationsmoll. zugeschrieben wurde. Nach kurzen Wellen zu treten in Ar u. Kr zwei breite (in beiden verschieden gelegene) diffuse Intensitätsmaxima auf. Diese werden gedeutet: Das $^3P_1$-Hg-Atom kann mit einem stoßenden Edelgasatome 2 Arten von Moll. bilden, indem sich der Gesamtdrehimpuls des Hg: $J = 1$ senkrecht zur oder in der Kern-

verbindungslinie einstellt. Beiden Möglichkeiten entsprechen verschiedene Potentialkurven, von denen der Übergang zur unteren ($^1S_0$— Hg + Edelgas) verschiedenen Energiewerten entspricht. Die Emission erfolgt (oben) an der Stelle, wo die kinet. Stoßenergie in potentielle übergegangen ist. Um den Betrag der Relativenergie kann also die Ausstrahlung kürzerwellig sein als die 2537 Å-Linie. Wegen der beiden oberen Terme entstehen 2 diffuse Intensitätsmaxima. Entsprechend finden Tl-Edelgasbanden von Rompe (C. **1932**. II. 499) eine Deutung. — Beim Stoß findet also eine Quantelung der Richtung des Gesamtdrehimpulses von 2 $^3P_1$-Hg gegen die Kernverbindungslinie zum Edelgasatom statt. (Physic. Rev. [2] **41**. 72—78. [2] **42**. 312. Göttingen, 2. Physik. Inst., u. Harvard Univ., Physic. Res. Labor.) Beutler.

**Rudolf Frerichs**, *Zum Bogenspektrum des Schwefels.* Als Lichtquelle zur Erzeugung des S I-Spektrums diente ein Entladungsrohr aus Quarz mit etwa 10 cm langer Capillare von 4×8 qmm Querschnitt. Das mit großen Ni-Elektroden versehene Rohr wurde mit 3000 V. betrieben u. konnte mit bis zu 15 Amp. belastet werden. Ein 4-m-Gitter wurde benutzt (mittlere Dispersion 4,3 Å/mm) für das Gebiet bis 10635 Å. Oberhalb 10635 Å bis 11472 Å wurde ein Hilger-Littrow-2-Prismenspektrograph (Dispersion 75 Å/mm) verwendet. Ca. 150 Linien mit relativer Intensität u. Einordnung sind in Tabellen angegeben. Eine Reihe von neuen Termen wurde festgelegt. Das zur Grenze $^4S$ des Ions gehörige Quintettsystem wurde durch Auffindung der $nf\,^5F$-Terme vervollständigt. Von den Triplettermen der Grenze $^4S$ wurde $4p\,^3P$ (teilweise verkehrt in Analogie zu $3p\,(^4S)\,^3P$ des O I-Spektrums) gefunden. Von den der Grenze $^2D$ gehörigen Termen konnten nur die $4s\,^3D$, $4p\,^3P$ u. $4p\,^3F$ festgelegt werden. Mehrere S I-Linien bleiben uneingeordnet. (Z. Physik **80**. 150—60. 23/1. 1933. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) Boris Rosen.

**J. A. Duncan**, *Das Absorptionsspektrum des Schwefeldioxyds.* Das Absorptionsspektrum des $SO_2$ wurde zwischen 2165—2410 Å mit Hilger-E 185 (Dispersion 1 Å/mm) aufgenommen. Die Rotationsanalyse ist durchgeführt worden u. soll demnächst ausführlich veröffentlicht werden. (Physic. Rev. [2] **41**. 388. 1/8. 1932. Columbia, Univ.) Boris Rosen.

**G. E. Gibson** und **Noel S. Bayliss**, *Das kontinuierliche Absorptionsspektrum des Chlors.* Das kontinuierliche Absorptionsspektrum des Chlors wurde bei verschiedenen Tempp. aufgenommen. Bei Temp.-Erhöhung wird das Absorptionsmaximum schwächer, der Absorptionsverlauf flacher. Der Absorptionsverlauf vom tiefsten Zustand ($v'' = 0$) aus entspricht der Gaussschen Fehlerkurve, derjenige vom $v'' = 1$ hat entsprechend den theoret. Erwartungen 2 Maxima. (Physic. Rev. [2] **41**. 388. 1/8. 1932. Berkeley, California Univ.) Boris Rosen.

**Louis R. Maxwell**, *Absorption der Strahlung, die auf dem Wege eines Elektronenstrahls in Helium emittiert wird: Bemerkung über die Elektronenanregungsfunktion für die scharfen Serien des Orthoheliums.* (Vgl. C. **1933**. I. 2051.) Ein schmaler Elektronenstrahl in He wurde scharf auf den Spektrographenspalt abgebildet u. die Verlängerung einiger Linien außerhalb des eng begrenzten Strahles („Ausbreitung" der Linien) wurde untersucht. Vgl. ähnliche Unters. von Lees u. Skinner (C. **1932**. II. 3056). Die Resultate sind mit den dort beschriebenen ident. Vf. glaubt aber, daß die von Skinner u. Lees gegebene Deutung noch nicht genügend experimentell gesichert ist. (J. Franklin Inst. **214**. 533—42. Nov. 1932. Bartol Res. Found.) Boris Rosen.

**William W. Watson**, *Zeemaneffekt und Störungen in den CO-Ångström- und den $N_2^+$-Banden.* Der Zeeman-Effekt im $^1\Sigma$—$^1\Pi$ (Ångström) System des CO wurde untersucht. Nur die gestörten Linien (vgl. Rosenthal u. Jenkins, C. **1930**. I. 1587) werden magnet. beeinflußt. Die Zeeman-Aufspaltung steigt mit der Größe der Verschiebung der gestörten Linien an. Es wird gezeigt, daß der die Störung des $^1\Pi$-Terms verursachende Term kein Singuletterm sein kann. Dies bedeutet eine Ausnahme zu der Regel von Kronig über die gleiche Multiplizität der sich störenden Terme. In CO, in dem Singulett-Triplett-Interkombinationen vorkommen, ist eine solche Ausnahme möglich. Es wird vermutet, daß die Störung vom $d\,(^3\Pi)$-Term verursacht wird. Auch im $^2\Sigma$—$^2\Sigma$-System des $N_2^+$ ist das Magnetfeld nur in der Nähe der Störung (die bei $J = 13^1/_2$ für alle Banden $v' = 1$ vorkommt) wirksam (Verbreiterung oder Verdopplung der Linien). Ausführliche Beschreibung u. Deutung wird angekündigt. (Physic. Rev. [2] **41**. 378. 1/8. 1932. Yale Univ., Sloane Phys. Lab.) Boris Rosen.

**L. S. Ornstein** und **J. A. Vreeswijk jr.**, *Messung des Intensitätsverhältnisses der Borisotope $B_{10}$ und $B_{11}$.* Fortsetzung zu C. **1932**. I. 3383. Als Lichtquelle wurde ein Bogen zwischen Kupferelektroden mit Boraxverunreinigungen, der die Linie 2497,7

umkehrfrei lieferte, benutzt. Die Aufnahme erfolgte in 3. Ordnung eines großen Gitters. Der Abstand der Isotopenlinien wurde durch Analyse der Form der nichtaufgel. Linie 2497,7 zu 0,054 ± 0,003 Å berechnet. Das Verhältnis der Isotope wurde zu $B_{10} : B_{11} = 1 : 4,43$ bestimmt, entsprechend dem Atomgewicht 10,816. (Z. Physik **80**. 57—58. 6/1. 1933. Utrecht, Phys. Labor. d. Rijksuniv.) Boris Rosen.

**E. Walles**, *Die Chappuisbanden des Ozons und das Borsäurespektrum.* Das sogenannte „Borsäurespektrum" (diffuse Banden zwischen 6016—4048 Å) wurde im Kohlenbogen in $O_2$ von 60 mm Druck angeregt u. mit kleinem Plangitter (Dispersion 32 Å/mm) untersucht. Dieses Spektrum wurde mit den zunächst von Wulf (C. **1930**. II. 1829) untersuchten „Chappuis-Absorptionsbanden" des Ozons verglichen, wobei eine weitgehende Übereinstimmung festgestellt werden konnte. Die in den Chappuis-Absorptionsbanden fehlende, im „Borsäurespektrum" dagegen recht intensive Bande bei 6403 Å wird als Übergang vom $v' = 0$ der Chappuis-Banden zu dem aus dem Ultrarotspektrum des Ozons bekannten Kernschwingungsniveau $\nu = 1015$ cm$^{-1}$ betrachtet. Im oberen Zustand wird die Existenz einer Kernschwingungsfrequenz 840 cm$^{-1}$ angenommen. Ein Bogen mit Elektroden aus reinem Graphit mit sehr geringem B-Geh. emittiert die „Borsäurebanden" mit üblicher Intensität, so daß B wahrscheinlich für das Zustandekommen der Banden nicht unbedingt erforderlich ist. Die Begünstigung der Banden durch Spuren von B wird durch Stöße mit Molekülen einer B-Verb. gedeutet, die Ozon in den oberen Zustand dieser Banden versetzen sollen. Das im Emissionsspektrum des Kohlenbogens an das rote Ende der Chappuis-Banden anschließende neue, bis ins Ultrarot reichende, aus vielen Liniengruppen bestehende System wurde in 2. Ordnung eines Plangitters (Dispersion 5 Å/mm) untersucht. Die Liniengruppen bilden schwache Kanten, deren Abstand voneinander ca. 25 cm$^{-1}$ beträgt. Weitere Unters. zur Klärung der Frage, ob diees Spektrum ebenfalls dem $O_3$ zugehört, wird angekündigt. (Z. Physik **80**. 267—72. 23/1. 1933. Stockholm, Phys. Inst. d. Univ.) Boris Rosen.

**Robert Döpel**, *Untersuchung des negativ geladenen H-Atoms auf Lichtemission im photographisch erfaßbaren Gebiet.* Ein H-Kanalstrahl wurde elektrisch in seinen positiven, neutralen u. negativen Anteil zerlegt. Die Intensität des negativen Anteils wurde thermoelektr. zu ca. 2—4% des neutralen gemessen. Spektroskop. Unters. zeigte im Gebiet der Glas- u. Quarzoptik keine Andeutung eines Spektrums von $H^-$. Aufnahmen ohne spektrale Zerlegung (auf rotempfindlichen, gewöhnlichen u. Schumann-Platten) zeigten keine Spur einer Lichtemission des $H^-$, so daß gefolgert werden konnte, daß, wenn ein $H^-$ im photograph. wirksamen Gebiet emittiert, diese Emission weniger als einige % der Emission des neutralen H-Atoms im selben Gebiet beträgt. Dieses Resultat ist theoret. zu erwarten, da die Elektronenaffinität des $H^-$ weniger als 1 V. beträgt u. somit eine etwaige Emission im Ultrarot zu suchen ist. (Physik. Z. **34**. 199—200. 1/3. 1933. Würzburg, Phys. Inst. d. Univ.) Boris Rosen.

**A. S. Roy**, *Spektrum der Entladung durch Sauerstoff-Wasserstoffgemische.* Das Spektrum einer Entladung (15 000 V.) im $O_2$ mit geringen Mengen von $H_2$ wurde mit Hilger E 1 im Gebiet 8000—4790 u. 5020—3800 Å untersucht. Das Spektrum wurde verglichen mit dem Spektrum im reinen $H_2$. Die Balmer-Linien zeigen im Gemisch relativ zum Vielliniensspektrum eine wesentliche Verstärkung, wobei die Verstärkung für höhere Glieder der Serie größer ist. Dies wird als Folge von Stößen 2. Art zwischen $O^+$ (oder $O_2^+$) u. H-Atomen gedeutet. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 421—26. Febr. 1933. St. Andrews Univ.) Boris Rosen.

**William W. Watson**, *Ein neues Bandensystem des Bariumhydrids im Ultrarot.* Ein Bandensystem des BaH mit starken Kanten zwischen 9020—10 000 Å wurde mittels neuer „Eastman Infrared Sensitive"-Platten aufgefunden. Die Anregungsbedingungen waren dieselben, wie bei der Unters. der sichtbaren $^2\Pi$-$^2\Sigma$-Banden des BaH (C. **1932**. II. 1889). Das neue System stellt ebenso ein $^2\Pi$-$^2\Sigma$-System dar. Der $^2\Sigma$-Term ist beiden Systemen gemeinsam. Die $^2\Pi$-Aufspaltung beträgt 1000 cm$^{-1}$ im ultraroten System, gegenüber 462 cm$^{-1}$ im sichtbaren. Ausführliche Darst. u. eine Diskussion der Ergebnisse wird angekündigt. (Physic. Rev. [2] **41**. 377. 1/8. 1932. Yale Univ. Sloane Phys. Labor.) Boris Rosen.

**N. G. Whitelaw** und **J. H. Van Vleck**, *Theorie des durch Polarisation verursachten Quantendefekts, mit Anwendung auf die Multiplettanomalien in Al II.* Eine Störungsrechnung führt zur Ableitung eines Ausdruckes für den Quantendefekt, der die Elektronenwechselwrkg. explizite berücksichtigt. Die Rechnung ermöglicht es, die Störungen, die bei guter Resonanz zwischen den Absorptionslinien des Atomrumpfes u.

den Übergängen des Valenzelektrons auftreten, zu bestimmen. Die Theorie wird auf die durch den $3p\,3d\,^3F$-Term gestörten $3\,s\,m\,f\,^3F$-Serien in Al II mit Erfolg angewandt. (Physic. Rev. [2] **41**. 389—90. 1/8. 1932. Wisconsin, Univ.) Boris Rosen.

**P. Gerald Kruger** und **R. C. Wagner**, *Bemerkung über die Hyperfeinstruktur der Berylliumlinien.* Das Be-Spektrum wurde in einer Hohlkathode angeregt u. die Hyperfeinstruktur einiger Linien mit Fabry-Perot untersucht. Die einzige Andeutung einer Feinstruktur besteht darin, daß die Linie 2348 Å ($2\,^1S - 2\,^1P$) ca. 0,030 Å breit ist. Weitere Unters. mit größerer Dispersion wird angekündigt. (Physic. Rev. [2] **41**. 373. 1/8. 1932. Univ. of Illinois, Departm. of Phys.) Boris Rosen.

**D. A. Jackson**, *Das Kernmoment des Indiums.* Wegen der Unsicherheit der früheren Resultate des Vf. (C. **1931**. I. 422) wurde das Kernmoment des In durch Unters. des Intensitätsverhältnisses der Feinstrukturkomponenten der Linie 4101 Å neu bestimmt. Als Lichtquelle diente ein mit 3 mm He gefülltes Entladungsrohr mit Außenelektroden, das $InCl_3$ enthielt u. im hochfrequenten Schwingungskreis erregt wurde. Zur Auflsg. diente ein reflektierendes Stufengitter, das mit Perot-Fabry gekreuzt wurde. Die Best. der Intensitäten der vollständig in 4 Komponenten aufgel. Linie 4101 Å wurde nach einer neuen photometr. Technik durchgeführt. Sie besteht im wesentlichen darin, eine kontinuierliche Lichtquelle auf jeder verwendeten Platte mit einem Spektrographen aufzunehmen, dessen Spalt keilförmig ist u. mit 2 dünnen Querdrähten versehen ist. Kennt man den Abstand der Drähte voneinander, so kann man die Intensitäts/Schwärzungskurve für jede Platte genau festlegen. Die Intensitätsverhältnisse der 4 Komponenten sind vom Druck des $InCl_3$ unabhängig, daraus wird gefolgert, daß das gemessene Intensitätsverhältnis das wahre ist u. von allen Fehlern (Selbstabsorption) frei ist. Dies Verhältnis beträgt im Mittel 2,72 : 1,82 : 1,00 : 2,74 (wahrscheinliche Genauigkeit ca. 1,5%). Es folgt, daß das Kernmoment nicht 1 wie früher (l. c.) angenommen, sondern $^9/_2$ beträgt. Die gute Übereinstimmung mit dem theoret. Wert für $i = {}^9/_2$ : 2,74 : 1,83 : 1 : 2,74 wird als Folge der Vermeidung von Selbstabsorption (nur wenige unangeregte In-Atome in der Lichtquelle) u. des Fehlens von starken elektr. Feldern in der positiven Säule der He-Entladung gedeutet. (Z. Physik **80**. 59—66. 6/1. 1933. Oxford, Univ.) Boris Rosen.

**J. Gibson Winans**, *Ursprung der Quecksilberbanden bei 2480 Å.* Die Hg-Banden bei 2480 Å wurden in einem Entladungsrohr aus Quarz mit Außenelektroden bei verschiedenen Bedingungen mit niedergespanntem Tesla-Transformator angeregt. Die Analyse der mit 6,5 m Gitter aufgenommenen Bande bei 2476 Å bestätigt die Ergebnisse von Brzozowska (C. **1930**. II. 2997). Die Banden werden durch Erwärmung abgeschwächt. Es wird vermutet, daß sie den Molekülen $Hg_2$ oder $Hg_2^+$ zugehören, wobei eine Reihe von Gründen angegeben wird, die für die zweite dieser Möglichkeiten sprechen. (Physic. Rev. [2] **41**. 388. 1/8. 1932. Wisconsin, Univ.) Boris Rosen.

**E. Matuyama**, *Bandenspektren, die in der Nähe der sichtbaren Triplettlinien des Quecksilbers erscheinen.* Bei elektrodenloser Anregung im Hg bei ca. 1 cm Druck wurden neben den Linien des sichtbaren Tripletts 5461, 4358, 4047 Å Banden beobachtet, die in Analogie zu den in Alkalidämpfen beobachteten, den schwach durch van der Waalssche Kräfte gebundenen Molekülen zugeordnet werden. Die Banden auf der langwelligen Seite der Triplettlinien liegen bei 5467,7, 4362,6 u. 4049,1 Å, auf der kurzwelligen bei 4377,4 u. 4053,1 Å. Weitere Banden liegen bei 5492,7, 5483,6, 5473,5, 4364,8, 4064,1, 4060,8, 4050,4, 4032,8 u. 4038,1. Im k. Hg-Bogen fehlen die Banden völlig. (Nature, London **131**. 58. 14/1. 1933. Sendai, Japan.) Boris Rosen.

**W. Cram** und **J. G. Winans**, *Betrachtungen über Fluorescenzspektren des Cadmiumdampfes.* Die Fluorescenz des Cd-Dampfes wurde mit Cu-Funken angeregt. Die von Kapuscinski (C. **1927**. I. 2708) untersuchte kontinuierliche Bande im Ultraviolett erstreckt sich von 3050—2212 Å. Anregende Linien unterhalb 2288 Å wurden vom Dampf reemittiert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kapuscinski. In der elektrodenlosen Entladung hat die Bande eine veränderte Intensitätsverteilung. Die Beobachtungen können auf Grund der von Winans (C. **1929**. I. 2622) angegebenen Potentialkurven befriedigend gedeutet werden. (Physic. Rev. [2] **41**. 388. 1/8. 1932. Wisconsin, Univ.) Boris Rosen.

**W. L. Lewschin**, *Übereinstimmung der Fluorescenz- und Absorptionsspektren von Lösungen und Einfluß der Temperatur.* Inhaltlich ident. mit den beiden C. **1932**. I. 188. 189 referierten Arbeiten. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 641—61. 1931. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) Klever.

**Otto Deutschbein**, *Über die Spektren des Chroms in Krystallen.* Bericht über die C. **1932**. II. 3203 u. **1933**. I. 905 ref. Arbeiten, ergänzt durch Mitt. neuer Vers.-Ergebnisse. — Als Grundmaterial für Cr-Phosphore sind auch Ga-Spinelle geeignet ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, regulär u. isomorph mit $MgCr_2O_4$ u. $ZnCr_2O_4$). Die Tatsache, daß $BeGa_2O_4$ nicht leuchtfähig ist, deutet darauf hin, daß diese Verb. mit $BeCr_2O_4$ (rhomb.) nicht isomorph ist. — Leuchtfähig ist auch das mit $MgCr_2O_4$ isomorphe $TiMg_2O_4$. (Physik. Z. **33**. 874—77. 15/11. 1932. Marburg.) Kutzelnigg.

**Hans Murmann**, *Die optischen Konstanten durchsichtigen Silbers.* Durch Verdampfung von Ag im Hochvakuum wurden auf einer durchsichtigen Unterlage dünne Ag-Schichten hergestellt. Die Abmessungen der Verdampfungsapparatur wurden so gewählt, daß die Schichtdicke auf einer Trägerplatte von 5 bis über 100 m$\mu$ variierte. Dies ermöglichte eine Unters. der Dickeabhängigkeit der opt. Eigg. an einer einheitlichen Folie. Die Dicken oberhalb 15 m$\mu$ wurden aus Jodsilberfarben festgestellt, unterhalb 15 m$\mu$ aus den geometr. Verhältnissen berechnet. Die Best. der opt. Eigg. erfolgt mittels Messungen der Intensität des reflektierten u. durchgelassenen Lichtes an verschiedenen Stellen der Folie. Formeln, die daraus den Brechungsindex $n$ u. den Absorptionskoeff. $k$ zu berechnen gestatten, werden abgeleitet u. ausführlich diskutiert. Die opt. Konstanten zeigen denselben Verlauf, wie der früher an chem. u. kathod. hergestellten Folien beobachtete: $k$ weist ein schwaches Maximum bei ca. 15 m$\mu$ auf, $n$ fällt sehr steil mit steigender Dicke bis 15 m$\mu$, bleibt dann von der Dicke ziemlich unabhängig. Es wird aus den Messungen gefolgert, daß die D. des Ag in einer Dicke von 15 m$\mu$ nicht von der des massiven Ag abweicht. (Z. Physik **80**. 161—77. 23/1. 1933. Breslau, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) Boris Rosen.

## $A_2$. Elektrochemie. Thermochemie.

**Werner Fischer**, *Kryoskopische Regeln und Dipoltheorie.* Zwischen dem aus kryoskop. Messungen geschlossenen Assoziationsgrad u. dem Dipolmoment ist bisher noch kein allgemeiner Zusammenhang gefunden worden. Doch lassen sich die empir. kryoskop. Regeln von Auwers nach der Dipoltheorie deuten: Assoziation u. Vorhandensein einer OH-Gruppe; Einfluß der Konst. (primär, sekundär, tertiär), der Kettenlänge, von Substitution in o-, p-, m-Stellung, des Lösungsm. Die Abschirmung des Dipols durch andere Gruppen erklärt den Einfluß der Konst. (primär etc.) u. den überragenden Einfluß der OH-Gruppe. Auch die Abschwächung der Assoziation durch Substitution in o-Stellung ist ster. leicht zu erklären: freie Dipole in o-Stellung sind sich ebenso nahe, wie die Dipole von Nachbarmoll. herankommen können; es tritt also Absättigung innerhalb des Mol. auf. Daß die Assoziation verschwindet, wenn der Stoff in einem OH-haltigen Lösungsm. (dieses in großem Überschuß) gel. wird, ist verständlich. Vf. gibt eine Tabelle der assoziierenden u. nichtassoziierenden Lösungsmm. mit ihren Dipolmomenten. Unter den assoziierenden ist keine OH-Verb., das Dipolmoment ist außer beim Dimethylanilin Null oder sehr klein; beim Dimethylanilin ist es stark abgeschirmt: nicht die Größe, sondern die wirksame Feldstärke bestimmt den Charakter als Lösungsm. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 257—62. Febr. 1933. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorg. Chem.) W. A. Roth.

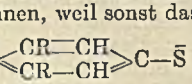
**Stanisław Dobiński**, *Die elektrische Polarisation von Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst.* Vf. macht genaue Messungen der DE. von S gel. in $CS_2$. Es wird mit einiger Änderung die von Rosental (C. **1929**. I. 975; **1930**. II. 3374) beschriebene Apparatur benutzt. Die Polarisation des gel. S ist unabhängig von der Konz. Das Dipolmoment der S-Moleküle in $CS_2$ gel. ist Null. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1932**. 239—47.) Gaede.

**Walter Theilacker**, *Das Dipolmoment des Wasserstoffperoxyds.* Linton u. Maasz (C. **1932**. II. 2600) haben aus dem hohen Dipolmoment 2,13 des Wasserstoffperoxyds geschlossen, daß es eine semipolare Doppelbindung $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O \longrightarrow O$ besitzt. Vf. zeigt, daß das Moment mit der üblichen Formel gut gedeutet werden kann. Nimmt man den Sauerstoffwinkel im W. zu 110° an, so ist das Teilmoment der OH-Bindung $\mu_{H_2O}/2 \cdot \cos 55°$. Ist auch der O-Winkel im $H_2O_2$ 110°, so bilden die OH-Valenzen mit der O—O-Bindung einen Winkel von 70°. Möglich ist eine trans-Form ($\mu = 0$) u. eine cis-Form ($\mu = \mu_{OH} \times \sin 70°$). In Wirklichkeit wird wie beim Äthan freie Drehbarkeit um die O—O-Achse vorhanden sein, so daß sich das Moment des $H_2O_2$ zu $\mu_{OH}\sqrt{2}\sin 70°$ berechnet. Mit den für W. in Äther u. Dioxan gemessenen Momenten 1,71 u. 1,90

berechnet sich das Moment des Wasserstoffsuperoxyds in Dioxan zu 2,20 (gef. 2,13), in Ä. zu 1,98 (gef. 2,06). Mit dem wahrscheinlicheren Wert 1,84 für das Dipolmoment des W. wird die Übereinstimmung zwischen Rechnung (2,13) u. Messung noch besser. In Ä. ist keine besonders gute Übereinstimmung zu erwarten, da Ä. eine Dipolfl. ist. Auch die anderen physikal. Eigg. des $H_2O_2$ sprechen zumindest nicht für die semipolare Formel. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 142—44. Febr. 1933. Tübingen, Univ.) BERGMANN.

**K. B. Mac Alpine** und **C. P. Smyth**, *Polarität bei den Dämpfen einiger Kohlenwasserstoffe.* Die Gesamtpolarisation eines idealen Gases ist gegeben durch die Gleichung $P = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)\ R\ T/p'$, wo sich $p'$ aus dem wirklichen Druck $p$ nach der bekannten Formel $p' = p\ [1 + p/R\ T\ (a/R\ T - b)]$ berechnet. Vff. messen die Dielektrizitätskonstante von gasförmigem Bzl., Toluol, Propan u. Propylen in einer Apparatur, die der von ZAHN (C. **1925**. I. 465) angegebenen ähnlich ist (Einzelheiten im Original) u. mit $CO_2$ u. Luft geaicht wurde. Die von den Vff. gefundenen Werte sind durchweg um etwa 1,5% höher als die von ZAHN, was auf die verschiedene Art der Aichung zurückgeführt wird. An den Aichsubstanzen ergibt sich, daß $\varepsilon - 1$ für $CO_2$ u. Luft (989; 581 × $10^{-6}$) deutlich etwas größer ist als $n^2_\infty - 1$ (975; 575 × $10^{-6}$), während die entsprechenden Werte für dipolfreie Substanzen gleich sein sollten. Gefunden wurde in der üblichen Weise die Atompolarisation $P_A$ (das Dipolmoment) bei Benzol zu 1,9 (0), bei Toluol zu 2,7 (0,37), bei Propan 0,3 (0), bei Propylen 0,6 (0,35). Die Messungen erstreckten sich bei Benzol von 325,9—480,1° abs., bei Toluol von 357,3 bis 481,7, bei Propan von 226,7—485,9 u. bei Propylen von 245,5—476,2. — Daß bei Bzl. u. Propan keine Temp.-Abhängigkeit der Polarisation gefunden wurde, steht im Widerspruch mit den Beobachtungen an fl. Benzol u. fl. Paraffinen. Das Ansteigen mit der Temp. kann letzterenfalls also nicht auf eine intramol. Temp.-Wrkg. zurückgeführt werden. — Die $P_A$-Werte sind natürlich recht ungenau. Aus den besten vorliegenden Messungen über den Brechungsindex von Bzl.-Dampf u. gasförmigem Propylen ergibt sich $P_A$ zu 0,8 bzw. 1,0. Für Propan ist theoret. Momentfreiheit nicht unbedingt zu erwarten; ein Moment könnte sich ergeben aus Polarität in den C,C-Bindungen, aus der Ungleichheit der Momente der C—H-Bindungen an primären u. sekundären C-Atomen oder aus der Verzerrung des mittleren Kohlenstofftetraeders. Offensichtlich sind solche Effekte, wenn sie existieren, mittels Dipolmessungen nicht zu erfassen (Propan kann — bei Abschätzung der erreichten Meßgenauigkeit — höchstens das Moment 0,05 haben). Bemerkenswert ist, daß ein $CH_3$ im Benzol u. im Äthylen (im Gegensatz zu Paraffinen) dasselbe endliche Moment erzeugt. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 453—62. Febr. 1933. Princeton, New Jersey, Univ.) BERGMANN.

**Eric C. E. Hunter** und **James R. Partington**, *Untersuchungen über dielektrische Polarisation.* 5. Mitt. *Benzollösungen von Pyronen, Thiopyronen und Thioketonen. Dioxanlösungen von Harnstoffen und Thioharnstoffen.* (4. Mitt. vgl. C. **1933**. I. 1247.) Nach einer eingehenden Literaturübersicht über die Salzbldg. der $\gamma$-Pyrone werden die Dipolmomente folgender Verbb. bestimmt: Dimethyl-$\gamma$-pyron in Bzl. (4,051; Diphenylpyron in Bzl. 3,82; Dimethylthio-$\gamma$-pyron in Bzl. (5,05), Thiobenzophenon in Bzl. (3,37); Dimethylharnstoff in Dioxan (4,8), sym. Diäthylthioharnstoff in Dioxan (4,9), Diphenylharnstoff in Dioxan (4,6), Diphenylthioharnstoff in Dioxan (4,85). Aus den Werten für die Pyrone ergibt sich, daß sie nicht die klass. Formeln haben können, weil sonst das Dipolmoment gleich der algebraischen Summe der Äthergruppe u. der Keton- bzw. Thioketongruppe wäre (ber. 1,75 bzw. 2,20). Man muß also die Pyrone u. Thiopyrone als innere Salze (z. B. nebenstehend) formulieren, wie das schon ARNDT, SCHOLZ u. NACHTWEY (C. **1925**. I. 83) vorgeschlagen haben. — Vff. weisen auf die allgemeine Regel hin, daß das Moment einer C—S-Bindung stets größer ist als das einer entsprechenden C—O-Bindung; zweifellos hängt das mit der größeren Deformierbarkeit des Schwefels zusammen. — Für Dioxan wurde in Bzl. das Moment 0,40 gefunden. (J. chem. Soc. London **1933**. 87—90. Jan. East London College, Univ. of London.) BERGMANN.



**Kristian Højendahl**, *Über eine Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Pulvern.* Während man bisher zur Best. der DE. von Pulvern die Luft zwischen den Körnern durch eine Fl. verdrängte, deren DE. durch *Mischen* mit anderen Fll. solange variiert wurde, bis DE. von Pulver u. Verdrängungsfl. gleich war (die letztere allein u. die Suspension des Pulvers in ihr rufen in einem Kondensator dieselbe Kapazität hervor), verwendet Vf. mit Erfolg *eine reine* Fl. u. variiert ihre DE. durch Temperatur-

änderung (Temp.-Koeff. von Fll. ca. $^1/_{273}$, von festen Salzen ca. $2 \times 10^{-4}$; DIETERICH, C. **1927**. I. 243). Die erwähnte Kapazität des Kondensators wird in einer Schwebungsapparatur gemessen (Einzelheiten im Original). Wichtig ist, daß die Leitfähigkeit des Kondensatorinhalts durch Auflösung des Salzes steigen kann. Da die Halbwertszeit des Spannungsverlustes eines sich selbst überlassenen Kondensators $t = 4\pi/9 \cdot 10^{-11} \ln 0{,}5 \cdot \varepsilon/\varkappa$ ist, wo $\varepsilon$ die DE., $\varkappa$ die spezif. Leitfähigkeit bedeuten, ergibt sich, daß die Leitfähigkeit kleiner als $10^{-7}$ sein muß, wenn sie nicht stören soll. Als Verdrängungsfll. wurden verwendet Äther (Leitfähigkeit $2 \times 10^{-10}$ reziproke Ohm), Chloroform ($1 \times 10^{-10}$), Chlorbenzol ($1 \times 10^{-11}$), Äthylenchlorid ($3 \times 10^{-8}$). Die DDE. dieser Substanzen wurden bei mehreren Tempp. bestimmt, wobei als Standardwerte angenommen wurden $\varepsilon_{20} = 4{,}34$ für Äther u. $= 10{,}5$ für Äthylenchlorid. Für die Messungen (Kompensationsmethode) an festem Äthylenchlorid u. Chlorbenzol wurde mit Luft, Äther u. Bzl. ($\varepsilon_{20} = 2{,}28$) geaicht. Es ergeben sich folgende empir. Gleichungen für die Abhängigkeit der DE. $\varepsilon$ von der Temp. $t$ (in Celsiusgraden): Äther: $\varepsilon = 4{,}80\ (1 - 5{,}22 \times 10^{-3} t + 2{,}3 \times 10^{-5} t^2)$; Chloroform: $\varepsilon = 5{,}23\ (1 - 4{,}09 \times 10^{-3} t + 1{,}0 \times 10^{-5} t^2)$; Chlorbenzol (fl.): $\varepsilon = 6{,}10\ (1 - 3{,}24 \times 10^{-3} t + 6{,}6 \times 10^{-6} t^2)$; Äthylenchlorid (fl. zwischen F. u. 50°): $\varepsilon = 11{,}95\ (1 - 6{,}07 \times 10^{-3} t + 4{,}2 \times 10^{-7} t^3)$; Chlorbenzol (fest): $\varepsilon = \sim 2{,}55$; Äthylenchlorid (fest): $\varepsilon = 2{,}52 + 4{,}926 \times 10^{-9} \cdot e^{0{,}0815\,(t+273)}$. Die DE.-Erhöhung bei festem Äthylenchlorid in der Nähe des F. ist natürlich durch „Umkippen" der Dipolmoll. bedingt. Als Eichfll. eignen sich von diesen Substanzen weitaus am besten Bzl. u. Chlorbenzol. — Es werden nun eine Reihe von Salzen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß die spezif. Leitfähigkeit stets kleiner als $10^{-7}$ war; die größte Leitfähigkeit zeigte RbJ in Äther; doch hingen weder Löslichkeit noch Leitvermögen in durchsichtiger Weise von der DE. ab. *Natriumchlorid* (Chlorbenzol; 14°) $\varepsilon = 5{,}83$. *Kaliumchlorid* (Chlorbenzol, 80°) 4,80; (Chlf., 29,5°) 4,64 [die Abweichung ist vielleicht kein Versuchsfehler, sondern durch die Temperaturabhängigkeit der DE. bedingt]. *Rubidiumchlorid* (Ä., 1°) 4,78. *Rubidiumbromid* (Ä., —14°) 5,16. *Rubidiumjodid* (Ä., 12°) 4,51. *Cäsiumchlorid* (Chlorbenzol, —51°) 7,20. *Cäsiumbromid* (Chlorbenzol, —20°) 6,51. *Cäsiumjodid* (Chlorbenzol, 25°) 5,65. *Cuprooxyd* (Äthylenchlorid, 21°) 10,5. *Silberoxyd* (Äthylenchlorid, 54°) 8,8. Der Vergleich mit bekannten Zahlen zeigt bis auf die Fälle CsCl u. $Cu_2O$ befriedigende Übereinstimmung. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 54—64. Febr. 1933. Würzburg, Univ., Physik.-chem. Abt. des Chem. Inst.) BERGM.

**Otto Zeier**, *Durchschlaguntersuchungen in komprimierten Gasen und in flüssiger Kohlensäure.* Gekürzte Fassung der C. **1932**. II. 2602 ref. Arbeit. (Physik. Z. **33**. 932—34. 1/12. 1932. München, Elektrophysikal. Lab. d. Elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochsch.) WOECKEL.

**J. D. Stephenson**, *Theorien der elektrischen Entladung in Gasen bei normalen Drucken und Temperaturen.* Nach krit. Besprechung der bestehenden Theorien über die Korona- u. die Funkenentladung gibt Vf. eine neue Formel für die Entladungsvorgänge in Gasen bei n. Drucken u. Tempp. an. Er geht dabei von dem Resultat eigener Durchschlagsmessungen aus, die ergeben hatten, daß die Durchbruch-Feldstärke in Gasen umgekehrt proportional zur freien Weglänge der Elektronen in den betreffenden Gasen ist u. nicht merkbar vom Ionisierungspotential abhängt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 241—62. Febr. 1933. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong-College.) KOLLATH.

**G. D. Yarnold**, *Elektrodenlose Entladungen im homogenen Feld.* Vf. mißt mit Hilfe einer Photozelle die gesamte Lichtemission einer elektrodenlosen Ringentladung in Kugelgefäßen mit Ne-Füllung u. in zylindr. Gefäßen mit He-Füllung bei verschiedenen Drucken. Die Messungen stimmen mit einer von TOWNSEND für diesen Fall abgeleiteten Formel bei kleinen Stromstärken überein, bei größeren Stromstärken ergeben sich wachsende Abweichungen. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 294—300. Febr. 1933. Oxford, Univ.) KOLLATH.

**W. Koch**, *Über den Zündvorgang von Entladungen mit Glühkathode bei niedrigen Gasdrucken.* Beim Durchschlag zwischen k. Elektroden müssen während des Zündungsvorganges fast alle Ladungsträger erst geschaffen werden, bei Verwendung einer geeigneten Glühkathode hingegen stehen von vornherein genügend Elektronen für den Stromtransport zur Verfügung. Bei den in der Technik verwandten gittergesteuerten Entladungsgefäßen ist es in ganz einfacher Weise möglich, den Zündvorgang zu beeinflussen. Durch Veränderung der Gitterspannung oder des Gitterwiderstandes läßt sich die Verzögerungszeit verlängern oder verkürzen. Die Aufbauzeit läßt sich durch Wahl des Gases, des Gasdruckes u. der Gefäßgeometrie in weiten

Grenzen willkürlich festlegen. Die Messungen erfolgten oszillograph. unter Verwendung besonderer Schaltung. Zur Unters. gelangten Röhren mit Oxyd- bzw. W-Glühkathoden u. Hg-Dampf-, Ar- oder He-Füllung. (Physik. Z. **33**. 934—37. 1/12. 1932. Berlin-Reinickendorf.) WOECKEL.

**W. Fucks**, *Zur Erklärung von Lichterscheinungen beim elektrischen Gasdurchschlag.* Die Entstehung der Lichterscheinung u. das Auftreten der Spannungsabsenkung beim Zünden einer Funkenstrecke werden auf Grund neuerer Vorstellungen zueinander in Beziehung gesetzt. (Z. techn. Physik **14**. 59—61. 1933. Aachen, Elektr. Inst. d. Univ.) KOLLATH.

**Hans Fricke**, *Die Zündspannung von Leuchtröhren (Stickstoff) bei veränderlichem Elektrodenabstand.* I. Die Zündspannung u. die Brennspannung einer mit $N_2$ gefüllten Leuchtröhre bei Wechselstrom steigt bei konstanter Steilheit der angelegten Wechselspannung u. konstanter Dauer der in jeder Periode auftretenden Stromlosigkeit proportional zum Elektrodenabstand an. (Physik. Z. **34**. 168—72. 15/2. 1933. Dresden, Inst. f. Allg. Elektrotechn. d. T. H.) KOLLATH.

**V. Dolejšek** und **K. Dráb**, *Kinematographische Untersuchung der Entladung in einem Ionenrohr.* Vff. haben nach dem Vorgang von DOLEJSEK u. KUNZL (C. **1932**. II. 2288) ein Ionenrohr für kleine Spannungen gebaut u. das in dieser Röhre auftretende Umschlagen der Entladung bei Überheizung mit Hilfe eines Zeitlupenapp. (240 Bilder/sec) studiert. Es zeigte sich, daß außer der von GÜNTHERSCHULZE angegebenen krit. Temp. für das Umschlagen der Entladung auch der Gasdruck u. besonders die geometr. Bedingungen eine Rolle spielen. Vff. arbeiten daran, die geometr. Bedingungen für eine bei möglichst hohem Druck u. möglichst hoher Intensität arbeitende Röhre zu finden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 334—36. 30/1. 1933.) KOLLATH.

**J. S. Townsend** und **F. Llewellyn Jones**, *Ionisation durch positive Ionen.* In bezug auf Ladung u. Geschwindigkeit inhomogene Wasserstoffionen lösen an einer Zinkelektrode unter sonst gleichen Bedingungen erheblich mehr Sekundärelektronen aus als an einer Kupferelektrode. Die Zahl der in einer $H_2$-Atmosphäre bei 0,25—1 mm Druck von diesen Ionen gebildeten Ionisationselektronen steigt mit wachsender Ionengeschwindigkeit an. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 282—94. Febr. 1933. Oxford, Univ.) KOLLATH.

**S. Ramachandra Rao**, *Gesamte sekundäre Elektronenemission aus Metallflächen.* Es wird eine kurze Zusammenstellung der neueren Arbeiten über die Auslösung sekundärer Elektronen aus Metalloberflächen gegeben. (Vgl. RAO, C. **1930**. II. 2741, u. COPELAND, C. **1932**. II. 29.) Es wird gezeigt, daß das Vorhandensein eines Maximums in der Ausbeute/Primärgeschwindigkeitskurve durch die Absorption der aus tieferen Schichten kommenden langsamen sekundären Elektronen verursacht wird. Abgesehen von dieser Absorption würde die Ausbeute einem Sättigungwert zustreben, dessen Größe von der Art u. von der Orientierung der Metalloberfläche abhängt. (Physic. Rev. [2] **41**. 374—75. 1/8. 1932. Annamalainagar, S. India, Annamalai Univ.) BORIS ROSEN.

**H. Seemann**, *Schiefe Initialemission von Glühelektronen aus krystallinisch rauhen Metalloberflächen.* Lochkameraaufnahmen des Elektronenbündels eines Glühdrahtes sowie des Röntgenbrennfleckes, der von schnellen Elektronen eines Glühdrahtes auf einer gegenüberstehenden ebenen Anode hervorgerufen wird, zeigen, daß Wolframglühdrähte hauptsächlich von solchen Mikrokrystallflächen emittieren, die gegen die Drahtachse stark geneigt sind. (Z. Physik **79**. 742—52. 30/12. 1932. Freiburg i/Br.) KOLLATH.

**M. Hłasko** und **W. Klimowski**, *Über die elektrische Leitfähigkeit gewisser Mineralsäuren und die Beweglichkeit des Wasserstoffions.* (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1932**. 257—66. — C. **1932**. II. 1755.) GAEDE.

**M. Ussanowitsch**, *Elektrochemie der ätherischen Lösungen.* V. Mitt. *Die elektrische Leitfähigkeit der ätherischen Lösungen in Beziehung zur Komplexbildung.* (Vgl. C. **1929**. I. 2018.) Bei der Betrachtung von Systemen, deren Komponenten keine elektr. Leitfähigkeit aufweisen u. nur eine geringe DE. besitzen, zeigte sich, daß die Lsgg. von $SbCl_3$ u. $SbBr_3$ in *Ä.* u. von $AsBr_3$ in $CH_3OC_2H_5$ leitend werden, woraus auf die Bldg. einer Verb. vom Oxoniumtyp geschlossen werden kann, bei der das Sb an das O-Atom des Ä. gebunden ist. Mit *Anisol* dagegen bilden dieselben Halogenide nichtleitende Lsgg., die Komplexverbb., bei denen die Halogenide direkt an den Bzl.-Kern gebunden sind, enthalten. Dieses verschiedene Verh. des $SbCl_3$ u. der analogen Verbb. kann durch die Oktett-Theorie erklärt werden. Die freiwerdenden Elektronen vervollständigen das Oktett eines C-Atoms, wodurch sich die Bindung des Sb mit den restlichen Elektronen

verstärkt u. eine elektrolyt. Dissoziation nicht stattfindet. Daher ist es auch verständlich, daß die Mol.-Verbb. der Bzl.-Abkömmlinge mit $SbCl_3$ nicht leitend werden. Eine Ausnahme bilden die Nitroverbb., z. B. *Nitrobenzol* u. *Nitromethan*, die mit $SbCl_3$ u. $SbBr_3$ leitende Lsgg. ergeben. Die Bindung der Halogenide erfolgt hier nicht an das C-Atom, sondern an den O der Nitrogruppe. Dieselben Halogenide bilden mit den phenylsubstituierten Äthern der Fettreihe (Benzylmethyl- u. Benzyläthyläther) leitende Lsgg. nur in dem Falle, wenn die Einführung der $CH_2OC_2H_5$-Gruppe in den Bzl.-Kern die Fähigkeit des letzteren zur Komplexbldg. zerstört. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 443—46. 1932. Sibir. Physikal.-Techn. Inst., Lab. f. physikal. Chem.) Klever.

**M. Ussanowitsch** und **F. Terpugow**, *Elektrochemie der ätherischen Lösungen.* VI. Mitt. *Das System: Antimontrichlorid-Diäthyläther.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die spezif. elektr. Leitfähigkeit des Systems $SbCl_3$-Ä. weist bei 18° ein Maximum von $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ bei einer Konz. von 95% $SbCl_3$ auf. Mit Temp.-Erhöhung verschiebt sich das Maximum in Richtung der geringeren Konzz. Die ermittelte Zers.-Spannung einer 81%ig. $SbCl_3$-Lsg. ergab den Wert von 0,97 Volt. Elektrolyseverss. der äth. Lsgg. zeigten, daß die abgeschiedene Sb-Menge der vom Faradayschen Gesetz geforderten entspricht. Die molekulare Leitfähigkeit weist, in Abhängigkeit von der Verdünnung, ein steiles Maximum bei sehr geringer Verdünnung auf. Bei weiterer Verdünnung tritt nach einem Minimum noch ein weiteres flaches Maximum auf. — Die Diskussion der Ergebnisse führte zu der Annahme, daß als Elektrolyt im gegebenen System nur die Verb. $(C_2H_5)_2O \cdot 2\,SbCl_3$ in Frage kommt, wobei die Dissoziation nach dem Schema:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbCl_3 \end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} SbCl_2 \\ SbCl_2 \end{matrix}\right]^{++} + 2\,Cl^-$$

erfolgt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 447—54. 1932. Sibir. Physikal.-Techn. Inst.) Klever.

**P. Vigoureux** und **S. Watts**, *Der Temperaturkoeffizient des gesättigten Westonelementes.* Es wird der Einfluß der Temp. auf die Eigg. des Westonelementes im Bereich von — 24 bis + 40° untersucht. Die Elemente, die teils 6, teils 10%ig. Cd-Amalgam enthalten, u. die Vers.-Methode sind beschrieben, die Ergebnisse tabelliert. Das Maximum der EK. liegt bei 3°. Bis — 16° verhalten sich die Elemente n., unterhalb dieser Temp. beginnen sie zu erstarren. Bei völliger Erstarrung bei — 24° ist die EK. um 12 Millivolt kleiner als bei 3°. Bei Zimmertemp. regeneriert sich das erstarrte Element allmählich vollständig. Es wird eine Formel aufgestellt, die das Verh. des Elementes in dem Temp.-Intervall gut wiedergibt. $e = 363 - 1{,}5\,(t-3)^2 + 1{,}68 \cdot 10^{-2}\,(t-3)^3 - 1{,}5 \cdot 10^{-4}\,(t-3)^4$. Der innere Widerstand des Elementes wächst von + 20 bis — 24° von ca. 800 auf 40000 $\Omega$. (Proc. physic. Soc. **45**. 172—79. 1/3. 1933.) Gaede.

**Otto Erbacher**, *Über die Vorgänge beim Austausch zwischen Metallatomen und edleren Ionen.* Bei der elektrochem. Abscheidung von edleren Ionen an einem Metall sind zwei prinzipiell verschiedene Abscheidungsvorgänge möglich: die Abscheidung durch Bldg. von Lokalelementen u. die Auswrkg. von „Löslichkeits-Lokalelementen", bei denen, wie v. Hevesy u. Mitarbeiter (C. **1929**. II. 1140) bei Pb in Pb-Salzlsg. feststellten, an besonders reaktionsfähigen Stellen Metall in Lsg. geht u. die äquivalente Metallmenge sich an anderer Stelle ausscheidet. Vf. untersucht, welche Rolle diese „Löslichkeits-Lokalelemente" bei der Abscheidung edlerer Ionen neben den n. Lokalelementen spielen u. ob das Auftreten der ersteren sich durch geeignete Vorbehandlung des Metalles vermindern bzw. beseitigen läßt. Untersucht wurden 16 Systeme mit Bi, Po, Pb, Au, Pt als Ionen u. Ni, Au, geglühtem Pt, mit $H_2$ beladenem Pt, Ag u. Pb als Metalle. Um die Abscheidung auch sehr geringer Mengen ermitteln zu können, wurden den inakt. Ionen radioakt. Indicatoren zugesetzt. Es wurde festgestellt, daß die „Löslichkeits-Lokalelemente" auch bei der Abscheidung von edleren Ionen wirksam sind, daß diese aber durch Vorbehandlung des Metalls im Lösungsm. beseitigt werden können. Nach Ausschaltung der „Löslichkeits-Lokalelemente" zerfallen die untersuchten Systeme in 2 Gruppen, bei der einen kommt es zu einer maximalen Abscheidung entsprechend einer einatomaren Belegung, bei der anderen werden größere u. wechselnde Mengen Metall elektrochem. abgeschieden. Die Abscheidung in einatomarer Belegung in der ersten Gruppe ist durch einen einfachen Austausch zwischen Metallatomen u. gel. Ionen bedingt; daß hier die Lokalelemente nicht wirksam sind, dürfte daran liegen, daß ihre EK. einen niedrigeren Wert besitzt als die zur elektrolyt. Abscheidung des edleren Ions erforderliche Zers.-Spannung. Eine Berechnung der maximal zu erwartenden EK. der n. Lokalelemente $L$ u. der zur elektrolyt. Abscheidung des

Ions erforderlichen niedrigsten Zers.-Spannung $Z$ bestätigt diese Ansicht; es erfolgt die Abscheidung einer einatomaren Belegung nur bei den Systemen, wo $L$-$Z$ einen negativen Wert besitzt. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 196—214. Febr. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) GÜNTHER.

**Otto Erbacher**, *Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. **1933**. I. 1419.) Der unter gewissen Bedingungen erfolgende, zu einer einatomaren Belegung führende Austausch zwischen den Atomen eines Metalls u. den edleren Ionen in der Lsg. ermöglicht die Best. der absol. Oberfläche von Metallen. Voraussetzung ist, daß der der Adsorption zukommende Anteil der Gesamtabscheidung bekannt ist, daß eine vollständige Belegung des Metalles eintritt u. daß diese Belegung in einatomarer Schicht erfolgt. Die Ionenadsorption, untersucht mit unedleren Ionen, ist bei Ggw. eines Überschusses fremder Ionen proportional der gel. Menge u. beträgt etwa 0,1% der in Lsg. gebliebenen Menge; bei Fehlen eines Überschusses fremder Ionen nähert sich die adsorbierte Ionenmenge mit steigender Ausgangsmenge in der Lsg. einem Grenzwert. Diese Ergebnisse wurden bei den Abscheidungsverss. in Rechnung gesetzt. Über die vollständige Belegung der Metalloberfläche mit dem edlen Metall wurde gefunden, daß mit zunehmender Menge der edlen Ionen in Lsg. die abgeschiedenen Mengen ein Maximum erreichen. Daß diese Sättigung des Metalls gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche u. nicht an bevorzugten Stellen stattfindet, wurde dadurch sichergestellt, daß eine Abdeckung der Ecken u. Kanten des Metallbleches keinen Unterschied in der abgeschiedenen Menge herbeiführte; bei der Verwendung von radioakt. Indicatoren zeigten Radiographien eine gleichmäßige Schwärzung. Die Belegung der Metalloberfläche mit einer einatomaren Schicht darf deshalb angenommen werden, weil die Entladung der edlen Ionen nur durch Auflsg. von Atomen des kompakten Metalls oder von schon abgeschiedenen edlen Atomen an der Oberfläche erfolgt u. der wechselnde Vorgang der Entladung der Ionen u. Rücklsg. der Atome sehr rasch vor sich geht. Die Berechnung der Oberfläche auf Grund der abgeschiedenen Mengen wurde unter der Annahme gemacht, daß sich die Atome in dichtester Kugelpackung aneinanderlagern; gerechnet wurde mit einem Atomradius unter Berücksichtigung einer Koordinationszahl [12]. Das Ergebnis der Oberflächenbest. bei verschieden mechan. vorbehandelten Metallen ist folgendes: bei geschmirgelten Metallen ist die Oberfläche unabhängig von der Korngröße des benutzten Schmirgelpapiers, bei polierten Metallen ist sie merklich kleiner. Die Oberflächen der Metalle plan (ausgemessen): poliert: geschmirgelt verhalten sich wie 1 : 1,718 : 2,526. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 215—30. Febr. 1933. Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) GÜNTHER.

**Otto Erbacher**, *Eine Methode zur absoluten Bestimmung der aktiven Fläche von Edelmetallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Wenn das Edelmetall mit $H_2$ beladen wird, so wird dieser an den akt. Stellen als metall. Wasserstoff elektrochem. wirksam; nur an diesen Stellen erfolgt eine Abscheidung von gegenüber dem H edleren Ionen durch Austausch mit H-Atomen. Die Best. der akt. Fläche wurde mit Pt, das verschieden bearbeitet worden war, durchgeführt (Behandlung mit feinem u. grobem Schmirgelpapier, Polieren u. Platinieren). Es wurde gefunden, daß die akt. Fläche von geschmirgeltem Pt mehr als doppelt so groß ist wie die ausgemessene u. etwa 85% der wahren Metalloberfläche beträgt. Nach dem Polieren ist die Oberfläche eine Größenordnung kleiner, nach dem Platinieren eine Größenordnung größer als nach dem Schmirgeln. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 231—39. Febr. 1933. Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) GÜNTHER.

**M. Centnerszwer** und **J. Szper**, *Elektrolyse geschmolzener Alkalicyanide.* (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1932**. 267—70. — C. **1932**. II. 2298.) GAEDE.

**L. Sibaiya** und **H. S. Venkataramiah**, *Die Susceptibilität von flüssigen Gemischen gemessen mit einem neuen Apparat.* Ausführliche Darst. der C. **1933**. I. 912 referierten Arbeit. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **7**. 393—404. 1/12. 1932. Bengalore, Univ. of Mysore, Central Coll.) L. ENGEL.

**William T. Richards** und **James A. Reid**, *Die Schalldispersion in Stickstofftetroxyd und ihre Deutung auf Grund der Dissoziationsgeschwindigkeit.* (Vgl. C. **1933**. I. 743. **1932**. II. 2785.) Es wird gezeigt, daß von den verschiedenen Arten von Schalldispersion, die in einem dissoziierenden Gas auftreten können, unter geeigneten Bedingungen nur die Wärmekapazitäts- u. die Dissoziationsdispersion zu berücksichtigen sind. Die von EINSTEIN abgeleitete Dispersionsformel wird entsprechend modifiziert. Als Oscillator (durch Magnetostriktion erregt) diente für höhere Frequenzen (bis 92 kc) ein Cr—Ni-Zylinder, der durch einen in das Vers.-Rohr (Durchmesser 2,5 cm) eingeschmolzenen W-Stab gehalten wurde, für niedrige Frequenzen (9 kc) ein Ni-Rohr

mit aufgelöteten Verschlußscheiben. Der Reflektor war zwischen den zwei Oscillatoren angeordnet, bestand aus Glas u. enthielt einen Fe-Kern. Seine Lage konnte mit Hilfe eines Elektromagneten mit einer Genauigkeit von 0,05 mm eingestellt werden. Für noch höhere Frequenzen (92—451 kc) wurde ein besonderes Vers.-Rohr von 0,933 cm Querschnitt gebaut. Die Apparatur war in einem Thermostaten untergebracht. Der $N_2O_4$-Druck wurde durch Eintauchen eines Ansatzrohres in W. von geeigneter Temp. eingestellt u. mit einem Quarzspiralenmanometer gemessen. Die Schallgeschwindigkeit wurde in der üblichen Weise bestimmt. Einer „Rohr"-Dispersion wurde durch Vergleichsmessungen an nichtdissoziierenden Gasen Rechnung getragen. Es wurde die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von Temp. (1—30°), Druck (132—668 mm Hg) u. Frequenz (9—450 kc) untersucht. Die Meßgenauigkeit betrug 0,15% entsprechend 0,1 $msek^{-1}$. Die Dispersion nimmt mit steigender Temp. u. steigendem Druck ab. Die größten Unterschiede in der Schallgeschwindigkeit betrugen 3—4 $msek^{-1}$ z. B. war bei 30° u. 235 mm Druck die Schallgeschwindigkeit bei 94,0 kc 202,8 $msek^{-1}$, bei 450,7 kc 208,1 $msek^{-1}$. Aus den erhaltenen Daten wurde die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation im untersuchten Temp.-Gebiet berechnet. Sie beträgt bei 25° u. 260 mm Druck $4{,}8 \cdot 10^4 \pm 10\%$. Aus der Temp.-Abhängigkeit ergibt sich eine Aktivierungswärme von $13{,}9 \pm 0{,}9$ kcal, diese Zahl ist in Übereinstimmung mit der Dissoziationswärme von 13 bis 14 kcal, woraus man folgern kann, daß die Assoziation ohne Aktivierungswärme vor sich geht. Über die Ordnung läßt sich nichts bestimmtes sagen, sie beträgt vermutlich eins. Die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation nehmen mit sinkendem Druck etwas ab. (Eine kinet. Berechnung der Aktivierungsprozesse u. ein Vergleich mit der Dissoziationsgeschwindigkeit ergibt, daß der Aktivierungsprozeß auf einem erhöhten Wirkungsquerschnitt vor sich geht, der mindestens das Dreifache des gaskinet. beträgt.) (J. chem. Physics **1**. 114—28. Jan. 1933. Princeton Univ.) Farkas.

**N. Kürti** und **F. Simon**, *Calorimetrischer Nachweis einer Termaufspaltung im Gadoliniumsulfat.* Messungen der spezif. Wärme wurden am Gadoliniumsulfat im Temp.-Gebiet des fl. He nach der Methode von Simon, Mendelssohn u. Ruhemann (C. **1930**. I. 2513) zum Nachweis der Termaufspaltung des $^8S$-Grundterms des $Gd^{+++}$-Ions durchgeführt. Die spezif. Wärme fällt zwischen 10 u. 6° absol. annähernd wie $T^3$ ab, geht dann aber in einen sehr steilen Anstieg über, so daß bei der tiefsten Meßtemp. (1,6°) der 500-fache Wert des n. erreicht wird. Unter der Annahme, daß die Aufspaltungen des Grundterms alle gleich groß sind, wurde aus den Messungen berechnet, daß eine Energiestufe ungefähr $0{,}5_2$ cal. beträgt ($0{,}1_8$ $cm^{-1}$). Das Maximum der Anomalie liegt bei ca. 0,26° absol. Da bei 1,3° absol. die einer völligen Gleichverteilung entsprechende Entropie bereits zu 95% erreicht ist, so ist es verständlich, daß bei dieser Temp. die Magnetisierung dem Curie-Langevinschen Gesetz gehorcht. Einige Überlegungen in bezug auf die von Debye u. von Giauque vorgeschlagene Benutzung der adiabat. Entmagnetisierung des Gadoliniumsulfats zur Erreichung von Tempp. unterhalb 1° absol. werden diskutiert. Infolge der zusätzlichen Anomalie der spezif. Wärme ist die Temp.-Erniedrigung geringer als die von Giauque u. Clark (C. **1932**. II. 2604) berechnete. Um die Temp. von 4° auf 0,5° absol. zu senken, braucht man nach Rechnungen der Vff. statt 1100 Gauss wie dort berechnet 17 000 Gauss. Man kann mit einiger Sicherheit berechnen, daß von 1° ausgehend man mit 5000 Gauss 0,35°, mit 10 000 Gauss 0,18,° mit 20 000 Gauss 0,09° absol. erreichen kann. (Naturwiss. **21**. 178—79. 24/2. 1933. Breslau, Phys.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Boris Rosen.

**Valentin Kirejew**, *Über die Dampfspannung von gesättigten Salzlösungen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. I. 195 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 670—73. 1931. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) Klever.

**Bernard Lewis** und **C. D. Kreutz**, *Der Einfluß der Ionisation auf die Entzündungstemperatur von brennbaren Gasen.* Es wurde der Einfluß einer kondensierten Entladung auf die Entzündung von $CH_4$-„Luft"-Gemischen („Luft" = $^1/_5 O_2 + {}^4/_5$ eines der Gase $N_2$, $H_2$, He, $O_2$) im strömenden System untersucht, indem die Entzündungstemp. des Gemisches zunächst ohne, dann mit Entladung bestimmt wurde. Die einzelnen Gase wurden auf 500° vorgewärmt u. eines der Gase strömte durch den Entladungsraum (Ni-, Stahl-, Al- oder C-Elektroden, 15 KV, $3 \times 0{,}004$ MF-Kondensatoren). Die Entzündung trat 50 cm stromabwärts in einem Quarzrohr nach entsprechender Einregulierung der Temp. ein. Bei 8%ig. $CH_4$-Luftgemischen lag die

Entzündungstemp. ohne Entladung je nach Zusatzgas bei 825—852°, bei eingeschalteter Entladung wurde sie um 28° (A durch die Entladung) bis 234° ($O_2$ durch die Entladung) erniedrigt. Während die verschiedenen $CH_4$-Luftgemische im Konz.-Bereich von 2 bis 20% $CH_4$ ohne Entladung eine kontinuierlich von 780 bis 911° ansteigende Entzündungstemp. zeigten, wurde bei eingeschalteter Entladung bei 6% $CH_4$-Geh. ein Minimum der Entzündungstemp. von 685° (entsprechende Temp. ohne Entladung 811°) beobachtet. Wurde der Gasstrom, nicht aber die Entladung abgestellt, dann die Entladung ausgeschaltet, so zeigte sich nach Wiederanstellen des Gasstromes selbst nach 2,5 Min. eine niedrigere Entzündungstemp. In den Gasstrom gelegte Metallnetze zerstörten die entzündungsbegünstigende Wrkg. der Entladung. Es wird gezeigt, daß weder NO (zu niedrige Konz.), noch akt. $N_2$ oder $O_2$ oder $O_3$ (Zers. bei 500°) u. auch keine Zerstäubung von Elektrodenmaterial (wirkt hemmend), vielmehr geladene Partikel oder Ionen für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht werden können. (J. chem. Physics **1**. 89—94. Jan. 1933. Pittsburgh [Pa.], Experim. Stat. of the U. S. Bur. of Mines.) FARKAS.

**A. E. Malinowski** und **F. A. Lawrow**, *Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse in Gasen.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 530—34. 1931. Dnepropetrowsk, Physikal.-Chem. Inst. — C. **1930**. I. 2525.) KLEVER.

## $A_3$. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**N. M. Tschujko**, *Quecksilber als disperses Medium. Die kolloide Natur des Eisenamalgams.* II. (I. vgl. RABINOWITSCH u. SHIWOTINSKI, C. **1930**. II. 2110. **1931**. II. 2578.) In der 1. Arbeit wurde gezeigt, daß das Fe-Amalgam ein Kolloidsystem darstellt, welches einer Suspension oder einem Sol entspricht. Um festzustellen, inwieweit die Änderung der Entmischungsgeschwindigkeit von der Änderung der Viscosität des Systems bei Zusatz wahrer Amalgame abhängt, wurden Viscositätsmessungen der Fe-Suspensionen vor u. nach der Sedimentation in Abwesenheit u. bei Ggw. von Zn- u. Sn-Amalgamen ausgeführt. Die Viscosität des Systems erwies sich vor der Entmischung stets als größer als nachher. Die Viscosität eines verd. wahren Amalgams unterscheidet sich dagegen von der des reinen Hg nur sehr wenig. Die starke Beschleunigung der Sedimentation des Fe in Ggw. von Zn beruht daher nicht auf einer Änderung in der Viscosität, sondern auf einer Vergrößerung der Fe-Teilchen. Die Stabilität der Suspensionen bzw. der Sole des Fe in Hg kann aus der Potentialdifferenz zwischen Fe u. Hg bestimmt werden, die ihrer Größe nach gleich der Differenz der RICHARDSON-Konstanten sein muß. Einige vorläufige Kataphoreseverss. zeigten, daß das Fe positiv geladen sein muß. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **6**. Wiss. Teil. 229—40. 1931.) KLEVER.

**D. N. Ghosh**, *Bestimmung der Flockungswerte aus Messungen der Koagulationsgeschwindigkeit eines Arsensulfidsols.* Es wird ein Trübungsmesser beschrieben, in dem Mischungen von $As_2S_3$-Sol mit verschiedenen Konzz. $c$ von Elektrolyten (HCl, Alkali- u. Erdalkalichloride) untersucht werden. Bestimmt wird die Zunahme der Intensität $I$ des Tyndallichtes mit der Zeit $t$, die der Zunahme der Teilchengröße mit der Zeit proportional gesetzt wird. Trägt man $dI/dt$ als Funktion von $c$ auf, so erhält man für die verschiedenen Elektrolyte Kurven, die analoge Gestalt haben: sie steigen zuerst langsam, dann steiler an u. überschneiden sich nirgends. Legt man bei einem beliebigen Wert von $dI/dt$ eine Gerade parallel zur Abszissenachse, so ist die Abszisse $c$ des Schnittpunktes dieser Geraden mit der $dI/dt = f(c)$-Kurve irgendeines Elektrolyten ein Maß für den Flockungswert dieses Elektrolyten. Auf diese Weise ergibt sich für die Flockungswerte der einwertigen Kationen: $H < NH_4 < K < Na < Li$, für die der zweiwertigen: $Ba < Sr < Ca < Mg$. (J. Indian chem. Soc. **9**. 591—97. Nov. 1932. Patna, Science Coll., Physic. Chem. Lab.) ERBE.

**R. M. Joshi**, *Eine Notiz über die Gestalt der Elektrocapillarkurve von Quecksilber in capillarinaktiven Elektrolyten.* Vf. mißt die Elektrocapillarkurve von Hg in 1-n. $NaNO_3$-Lsg. Die Kurve weicht ein wenig von der Gestalt einer Parabel ab, die nach der LIPPMANN-HELMHOLTZschen Theorie zu erwarten wäre. Die Abweichung ist durch Elektrolyse bedingt, die bei Überschreitung des Kontaktpotentials knapp vor Erreichung des Maximums der Elektrocapillarkurve einsetzt. Die Elektrolyse bewirkt nämlich infolge von Amalgambldg. eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Hg. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **7**. 427—30. 1/12. 1932. Bombay, Royal Inst. of Science, Physics Lab.) L. ENGEL.

**W. Kern**, *Polyoxymethylenfilme und -fasern.* Auszug aus der C. **1932**. II. 1905 referierten Arbeit. (Kolloid-Z. **61**. 308—10. Nov. 1932. Freiburg i. Br.) Leszynski.

**F. A. H. Schreinemakers**, *Osmose in binären Systemen mit zwei Membranen.* I. (Vgl. C. **1932**. II. 2610.) Vf. behandelt die Erscheinungen theoret., die auftreten, wenn eine Fl. durch 2 Membrane von 2 verschiedenen Lsgg. getrennt ist, die in so großer Menge vorhanden sind, daß sich ihre Zus. bei dem Vorgang nicht ändert. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Zus. der Fl. nach entsprechender Zeit einen konstanten Wert annehmen wird, während sich ihre Menge weiter verändert. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **34**. 1380—87. 1931.) L. Engel.

**F. A. H. Schreinemakers** und **H. H. Schreinemakers**, *Osmose in Systemen, die aus Wasser und Weinsäure bestehen und drei Flüssigkeiten enthalten, die durch zwei Membrane getrennt sind.* I. (Vgl. vorst. Ref. u. C. **1932**. II. 3688.) Vff. beobachten die zeitliche Änderung der Zus. einer Lsg., die durch 2 Schweinsblasen von W. u. einer 14,35%ig. Lsg. von Weinsäure getrennt ist, wobei die Änderung der Zus. der beiden letztgenannten Fll. durch Spülen verhindert wird. Ausgehend von W. u. von 40%ig. Weinsäurelsg. nähert sich die Zus. der Lsg. demselben Wert. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1241—50. 1932.) L. Engel.

**F. A. H. Schreinemakers**, *Osmotische Systeme, die auch nichtdiffundierende Substanzen enthalten.* I. *Gleichgewichte.* Vf. betrachtet 2 durch eine Membran getrennte Lsgg., die diffundierende u. nichtdiffundierende Substanzen enthalten u. berechnet die Zahl der Freiheitsgrade eines solchen Systems im Gleichgewicht. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1038—45. 1932.) L. Engel.

**F. A. H. Schreinemakers**, *Osmotische Systeme, die auch nichtdiffundierende Substanzen enthalten.* II. *Gleichgewicht und die Änderung der Permeabilität der Membran.* (I. vgl. vorst. Ref.) Der in der I. Mitt. behandelte Fall wird durch Annahme der Veränderlichkeit der Permeabilität der Membran während der Einstellung des Gleichgewichtes verallgemeinert. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1131—39. 1932.) L. Engel.

**F. A. H. Schreinemakers**, *Osmotische Systeme, die auch nichtdiffundierende Substanzen enthalten.* III. *Gleichgewichte mit einer Flüssigkeit unveränderlicher Zusammensetzung.* (II. vgl. vorst. Ref.) (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35**. 1235—41. 1932. Leiden, Lab. of Inorg. Chem.) L. Engel.

**Irving Langmuir**, *Die Erweiterung der Phasenregel auf die Adsorption unter Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen.* Als Adsorptionsfelder werden homogene Teile der Oberfläche von festen Körpern u. Fll. bezeichnet, an welchen Adsorption stattfinden kann. (Beispiel für ein Zweifeldsystem: Krystalle mit zwei verschiedenen Typen von Krystallflächen.) Eine Oberflächenphase ist ein homogener Teil des Systems, der sich über ein Feld erstreckt u. von anderen durch Grenzen getrennt ist. Mit dem Begriff der Phase kann auch im Nichtgleichgewicht operiert werden, sofern die Adsorptionsschicht dem Oberflächenphasenpostulat $C + E + 1 =$ Zahl der Freiheitsgrade entspricht ($C =$ Zahl der Komponenten, wobei das Adsorbens, das das Feld liefert, nicht mitzurechnen ist, $E$ bezeichnet den Freiheitsgrad, der bei einem variablen elektr. Feld den Wert 1, bei einem konstanten Feld den Wert $= 0$ hat). Als die $C + E + 1$-unabhängigen Variabeln können gewählt werden die Temp., das elektr. Feld, die Konz. in der Adsorptionsphase usw. Werden alle diese Variablen festgelegt, so sind auch alle anderen Eigg. der Phase (Kontaktpotential, Verdampfungsgeschwindigkeit usw.) gegeben. Als Beispiel für zwei Phasen in einem Feld wird die Adsorption von Cs an W angeführt. Die Cs-Adsorptionsschicht zerfällt in zwei Phasen, von denen die eine die sehr niedrige Konz. von 0,001 (= Bruchteil der Sättigung) aufweist u. beim Verdampfen Cs-Ionen liefert u. von denen die andere bei einer Konz. von 0,15 Cs-Atome verdampft. Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen besteht nur unter bestimmten Bedingungen (Temp., Cs-Dampfdruck, elektr. Feld), sind diese nicht erfüllt, so wandert die Phasengrenze, die bei 1000° K z. B. eine Dicke von 0,05 cm hat, bis die eine Phase verschwindet. Die Phasenregel lautet für $P_v$ Vol.-Phasen u. $P_s$ Oberflächenphasen in $S$ Feldern im Falle des Gleichgewichtes für $E = 0$, d. h. bei konstantem elektr. Feld $F_0 = C + S - P_v - P_s + 2$ ($F_0 =$ Zahl der Freiheitsgrade). Diese Regel kann auch auf partielle Gleichgewichte (z. B. Vol.-Phasen u. Oberflächenphasen auf verschiedener Temp.) angewendet werden. In diesem Falle beträgt die Zahl der Freiheitsgrade $F = F_0 + \Delta F$, wobei zu beachten ist, daß im System nur mit Hilfe von $\Delta F$ stationären Energiequellen (z. B. Wärmezufuhr) dieser Zustand aufrechtzuhalten ist. Die Gültigkeit der Phasenregel auf Nichtgleichgewichtszustände

setzt eine gewisse Beweglichkeit der adsorbierten Atome voraus. Ein Kriterium dafür, daß die Oberflächenphasen in Gleichgewicht sind, ist, daß die der Beweglichkeit der Oberflächenphase entsprechende Relaxationszeit sehr klein gegenüber der Relaxationszeit für den Austausch zwischen Vol.-Phase u. Oberflächenphase ist. Kann man bei diesen Zuständen $F$ bestimmen, so läßt sich auch die sonst unbekannte Zahl der Felder ermitteln. (J. chem. Physics **1**. 3—12. Jan. 1933. General Electric Co.) Farkas.

**B. W. Iljin** und **S. G. Pinsker**, *Zum Problem der Benetzung und der Ultraporosität. Adsorption und Stabilisation hydrophober und hydrophiler Kohlen in Farbstofflösungen.* (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 433—35. 1932. Moskau, Inst. f. Baumaterialien, Lab. f. Physik u. physikal. Chem. — C. **1932**. II. 1144.) Klever.

**B. Bruns, E. Pos, A. Gordetzkaja** und **F. Perelman**, *Über die aktiven Zentren auf der Oberfläche aktivierter Kohle.* Es wurde der Einfluß der Einführung von Metallen, der Aktivierung u. der Desaktivierung auf die Adsorption von Elektrolyten an Kohle untersucht. Eine metallfreie Zuckerkohle, die mit Luft in Berührung war, adsorbiert in einer $O_2$- u. in einer $H_2$-Atmosphäre nur Anionen, dagegen keine Kationen. Pt-Zusatz (bereits 0,02%) erhöht die Anionenadsorption in $O_2$, verhindert sie in $H_2$ u. bewirkt in $H_2$ eine Kationenadsorption. Os, Pd wirken ähnlich, doch etwas schwächer, Au ist noch weniger wirksam. Ni u. Fe sind ohne Einfluß. Die Edelmetalle wurden als Chloride der Kohle zugesetzt, Fe u. Ni als die komplexen Cyanwasserstoffsäuren. Einfluß der Aktivierung (Abbrennen im $CO_2$-Strom bei 850—900°): Mit steigendem Abbrand nimmt die Aktivität zu (erhöhte Phenoladsorption) u. die Anionenadsorption in $O_2$ steigt stärker an als die in $H_2$. Bei den höchsten Abbränden (bis zu 98,2%) nimmt die Anionenadsorption in $O_2$ noch weiter zu, die in $H_2$ dagegen schon ab, d. h. die Kohle verhält sich so, als ob sie geringe Mengen von Edelmetallen enthielte. Aus Bakelit hergestellte Kohlen von außerordentlich hohem Reinheitsgrad (Aschengeh. 0,001%) verhielten sich ähnlich wie die Zuckerkohlen. Bei der Desaktivierung der Kohle durch Erhitzen auf 900—1400° im Graphittiegel im Vakuum nimmt die Adsorption von Elektrolyten stärker ab als die von Nichtelektrolyten. Ein Pt-Zusatz beeinflußt um so weniger die Elektrolytadsorption, je stärker die Kohle desaktiviert ist. (Physik. Z. Sowjetunion **2**. 497—510. 1932. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chem., Lab. f. Oberflächenerscheinungen.) Farkas.

**N. I. Kobosew**, *Bestimmung der energetischen Niveaus des adsorbierten Wasserstoffs und Sauerstoffs nach der Methode des Elektronenstoßes.* Inhaltlich ident. mit der C. **1931**. II. 1835 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 553—84. 1931. Moskau, I. Staatsuniv., Lab. f. physikal. Chem.) Klever.

**J. W. Alexejewski** und **J. S. Pikasin**, *Der Einfluß einiger chemischer und physikalischer Faktoren auf die Aktivität von Kohle.* 3. Mitt. *Der Einfluß einer basischen Durchtränkung auf die aktiven Eigenschaften der Kohle.* (2. vgl. C. **1931**. I. 912.) Zur Unters. des Einflusses der bas. Durchtränkung wurde gewöhnliche Holzkohle verwandt, welche mit 1,0- u. 0,1-n. Lsgg. von *NaOH*, *KOH*, *LiOH* u. $NH_4OH$, sowie mit gesätt. $Ca(OH)_2$-, $Sr(OH)_2$- u. $Ba(OH)_2$-Lsgg. durchtränkt u. darauf bei 450° im Vakuum entgast wurde. Als Vergleichskohle diente die nicht behandelte u. eine käufliche akt. Kohle (Kahlbaum). Am stärksten werden $NH_4OH$ u. die Alkalihydroxyde mit Ausnahme des LiOH, am wenigsten die Erdalkalihydroxyde adsorbiert. Die so behandelten Kohlen wurden daraufhin auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber *Bzl.*- u. *Chlorpikrin*dämpfen, gasförmigem *Acetylen* u. Lsgg. von *Isoamylalkohol* u. *Phenol* untersucht. Als Regel zeigte sich, daß eine Durchtränkung der Kohle mit Basen keine Entw. von besonderen Adsorptionszentren in der ursprünglichen Kohle hervorruft. Im Falle der Adsorption aus der Dampfphase wird die Sättigungsperiode bis zur Einstellung des Gleichgewichts stark verlängert. Beim Chlorpikrin findet dabei ein parallel vor sich gehender katalyt. Prozeß der Verseifung statt. Nur die Behandlung mit $NH_4OH$ übt einen aktivierenden Einfluß dank dem Umstand aus, daß bei der Entgasung der Kohle bei 450° sich das $NH_3$ vollständig verflüchtigt u. dadurch die Adsorptionszentren freigelegt werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 327—34. 1932. Leningrad, Chem.-Technol. Inst., Lab. f. quantitat. Analyse.) Klever.

**J. W. Alexejewski** und **J. S. Pikasin**, *Der Einfluß einiger chemischer und physikalischer Faktoren auf die Aktivität von Kohle.* 4. Mitt. *Der Einfluß der Durchtränkung der Kohle mit Ammoniumsalzen auf die Aktivität derselben.* (3. vgl. vorst. Ref.) Die

Unters. wurde ausgeführt mit einer Holzkohle, die mit gesätt. Lsgg. von $NH_4Cl$, $(NH_4)_2CO_3$, $NH_4$-*Oxalat*, -*Acetat*, -*Tartrat*, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4CNS$, $(NH_4)_2MoO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NH_4NO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ u. $NH_4ClO_4$, u. zum Vergleich mit einer 25%ig. $NH_3$-Lsg. durchtränkt waren. Bei der Veraschung dieser Kohlen wurde gefunden, daß die mit $NH_4$-Salzen mit nichtflüchtigen Anionen, besonders mit $(NH_4)_2HPO_4$ u. $(NH_4)_2MoO_4$ getränkten Kohlen einen erhöhten Aschegeh. aufwiesen. Zur Feststellung der Natur der erhaltenen Kohlen u. des Grades der Abweichung von der Neutralität wurde die Adsorption von 0,1-n. $H_2SO_4$-Lsg. u. *KOH*-Lsg. bestimmt, wobei sich bei den meisten Kohlen eine starke Aufnahmefähigkeit für das KOH ergab, d. h. daß die Kohlen vorwiegend „azidoid" u. nur in einigen Fällen „ampholytoid" sind. Die Unters. der Adsorptionsfähigkeit der $NH_4$-Kohlen für *Bzl.*-Dampf u. gasförmiges *Acetylen* zeigte, daß die Durchtränkung entweder die Kohle gar nicht aktiviert, oder die Aktivität herabsetzt. Die Adsorptionsfähigkeit für *Phenol* u. *Isoamylalkohol* aus 0,1-mol. Lsgg. ist gleichfalls, mit Ausnahme der mit $NH_4NO_3$ getränkten Kohle, stark herabgesetzt, wobei die Kohlen in 2 Gruppen in hydrophobe, die besser den Isoamylalkohol, u. in hydrophile, die das W. besser adsorbieren, eingeteilt werden können. — Die stärkste Herabsetzung der Adsorptionsfähigkeit zeigen die mit $NH_4CNS$ getränkten Kohlen, obgleich der Aschegeh. im Vergleich zur nichtgetränkten Kohle nicht ansteigt, so daß eine Giftwrkg. des $NH_4CNS$ angenommen werden muß. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 335—40. 1932. Leningrad.) Klever.

# B. Anorganische Chemie.

**F. W. Bergstrom** und **W. Conard Fernelius**, *Chemie der Alkaliamide.* Monographie mit vollständigem Literaturnachweis. (Chem. Reviews **12**. 43—179. Febr. 1933. Stanford [Calif.], u. Columbus [Ohio], Univ.) Lindenbaum.

**R. Scholder** und **M. Wolf**, *Brenzcatechinatoverbindungen der Erdalkalien.* Der Satz von Meerwein u. Bersin (C. **1930**. I. 1759), daß Alkoxosalze um so beständiger sind, je mehr sich die sie aufbauenden Alkoxyde in ihrem elektrochem. Charakter unterscheiden, gilt entsprechend für alle Verbb. mit komplexem Anion. Daher geben komplexe Anionen oft keine Schwermetall-, aber Alkali- u. Erdalkalisalze, u. komplexe Anionen mit Erdalkalien als Zentralatomen sind kaum existenzfähig, wie Scholder, Gadenne u. Niemann (C. **1927**. II. 1551) an den Oxalatoverbb. der Erdalkalien gezeigt haben. Da aber komplexe Brenzcatechinatoanionen beständiger sind als komplexe Oxalatoanionen (Rosenheim u. Lehmann, C. **1925**. I. 1055; Weinland u. Denzel, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 737), untersuchen Vff. die Brenzcatechinverbb. der Erdalkalien. *Saures Ca-Brenzcatechinat*, $Ca(OC_6H_4OH)_2 \cdot 3^1/_2 H_2O$. Aus $CaCl_2$ u. Brenzcatechin in W. mit Ammoniak. Nadeln (vgl. Böttinger, Chem.Ztg. **19** [1895]. 23). *Saures Sr-Brenzcatechinat*, $Sr(OC_6H_4OH)_2 \cdot 4^1/_2 H_2O$. Aus Strontiumhydroxydlsg. u. Brenzcatechin. Nadeln. — *Saures Ba-Brenzcatechinat*, $Ba(OC_6H_4OH)_2 \cdot 6 H_2O$. Analog. Stäbchen. Beim Vers. der Entwässerung (110°) sublimierte bei diesen 3 Verbb. Brenzcatechin ab. — *Übersaures Ba-Brenzcatechinat*, $Ba(OC_6H_4OH)_2 \cdot 2 C_6H_4(OH)_2 \cdot 5 H_2O$. Aus BaO u. Brenzcatechin in W. Rhomboedr., gestreifte Plättchen. — Analog die *Sr-Verb.*, rhomboedr. Plättchen. In diesen Typen übernimmt Brenzcatechin wahrscheinlich die Stelle von W. in einem Aquokation. Dasselbe dürfte in der *Verb.* $CaCl_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot 2{,}5 H_2O$ der Fall sein, die beim Stehen einer Lsg. von Brenzcatechin u. $CaCl_2$ in Nadeln ausfällt. — *Ca-Brenzcatechinat*, $CaC_6H_4O_2 \cdot 1 H_2O$. Aus $CaCl_2$ u. Brenzcatechin mit viel überschüssiger Lauge. Glitzernde Plättchen. — *Sr-Brenzcatechinat*, $SrC_6H_4O_2 \cdot 3{,}5 H_2O$. Aus Strontiumoxyd u. Brenzcatechin in W. Rosetten von Plättchen. — *Ba-Brenzcatechinat*, $BaC_6H_4O_2 \cdot 0{,}5 H_2O$. Aus Ba-Hydroxyd u. Brenzcatechin in sd. W. In der Kälte entsteht ein Tetrahydrat, das bei der Entwässerung ein 1,5-Hydrat liefert. — Es wurde weiter eine Reihe von Alkali-Calciumbrenzcatechinaten isoliert, u. zwar unter analogen Bedingungen wie bei den bisherigen Verss., aber durch Zusatz von viel 50%ig. Lauge oder von festem Alkali. Die Präparate können nicht gewaschen, sondern müssen durch Abpressen von der Lauge befreit werden. Die Verbb. sind — besonders in feuchtem Zustand — sehr luftempfindlich: Schwarzfärbung u. Erhitzung. *Kalium-Calciumdibrenzcatechinat*, $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 \cdot 2 H_2O$. Aus Ca-Nitrat; Brenzcatechin u. viel Kalilauge. Plättchen. Unter etwas anderen Bedingungen wurden stabförmige, sechseckige Krystalle eines Tetrahydrats erhalten. — *Kalium-Calciumtribrenzcatechinat*, $[Ca(C_6H_4O_2)_3]K_4 \cdot 6 H_2O$. Ähnlich wie das vorige. Verfilzte Nadeln.

Weiter scheint ein Dekahydrat zu existieren. — *Natrium-Calciumtribrenzcatechinat*, $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 \cdot 8\,H_2O$. Nadeln. Bei starker Kühlung erhält man ein Dodekahydrat. — Weiter werden beschrieben: *Verb.* $[Ca(C_6H_4O_2)_2]K_2 + [Ca(C_6H_4O_2)_3]K_4 + 10\,H_2O$. — *Verb.* $[Ca(C_6H_4O_2)_2]Na_2 + [Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + 24\,H_2O$. Würfel. — *Verb.* $8\,Ca(C_6H_4O_2) \cdot 7\,K_2(C_6H_4O_2) \cdot 28\,H_2O$. Mkr., sechseckige Plättchen. — *Verb.* $[Ca(C_6H_4O_2)_3]Na_4 + [Ca(C_6H_4O_2)_4]Na_{5,5}H_{0,5} + aq$. Bei anderen Verss. wurden andere Verhältnisse Na : Ca gefunden; auf 1 Ca kommen jedoch nie mehr als 5 Na. — Die sauren Erdalkalibrenzcatechinate sind zwar als Dibrenzcatechinatosäuren $[Me(C_6H_4O_2)_2]H_2$ zu formulieren, werden aber (alkal. Rk.!) leicht hydrolysiert zu 2 Brenzcatechin + $Me(OH)_2$. Die Alkali-Calciumbrenzcatechinate enthalten recht stabile Brenzcatechinato-Calciumanionen. — Da das koordinative Verh. des Brenzcatechins noch nicht klar ist, läßt sich die Koordinationszahl des Ca nicht sicher angeben. Die Regel von Reihlen (C. **1923**. I. 1492), daß Brenzcatechin, wenn der Wasserstoff kation. durch Metall ersetzt ist, koordinativ einzählig ist, ist durch Weinland u. Walter (C. **1923**. I. 1496) als nicht allgemeingültig erwiesen worden. Ca kann vier- oder sechszählig sein: vierzählig in den Verbb. vom Typ des Kalium-Calciumdibrenzcatechinats u. im Tetrabrenzcatechinatoanion, sechszählig im Tribrenzcatechinatoanion. Unsicher wird die Sachlage durch die W.-Moll. Bezieht man sie z. T. in den Komplex ein, so könnte Ca stets sechszählig sein. — In sd. Lsgg. zerfallen die Alkalicalciumbrenzcatechinate unter Abscheidung von Ca-Brenzcatechinat. Nur bei Ggw. von überschüssigem Brenzcatechin u. Alkali sind sie gegen Ca-Fällungsreagentien beständig. Umgekehrt löst sich frisch gefälltes $CaCO_3$ in Alkali + Brenzcatechin. Schwermetallsalze durch doppelte Umsetzung mit den Alkalisalzen herzustellen, gelang nicht. Nur mit $SrCl_2$-Lsg. fiel aus K-Calciumtribrenzcatechinatlsg. ein Nd. mit dem Verhältnis Ca : Sr = 1 : 1 aus: Sr-Salz der Dibrenzcatechinatosäure des Ca. Es existiert also folgendes Gleichgewicht: $[Ca(C_6H_4O_2)_3]'''' \rightleftharpoons [Ca(C_6H_4O_2)_2]'' + C_6H_4O_2''$. Die neutralen Erdalkalibrenzcatechinate sind wohl als Nichtelektrolyte zu formulieren: $[H_2O \ldots Ca : (C_6H_4O_2)]$. — Alkali-Strontium- u. -Bariumbrenzcatechinate herzustellen, gelang nicht — wohl wegen der Schwerlöslichkeit der neutralen Brenzcatechinate. — Es wird schließlich ein Na-Ca-Carbonatdibrenzcatechinat beschrieben, das durch Schütteln von frisch gefälltem $CaCO_3$ mit NaOH u. Brenzcatechin erhalten wird u. die Struktur $\left[(OC_6H_4O)_2 : Ca : \begin{matrix} H_2O \\ CO_3 \end{matrix}\right]Na_{3,5}H_{0,5} + 6^1/_2\,H_2O$ besitzt. Bei 150—160° verliert die Verb. 6,5 $H_2O$. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 184—94. 25/1. 1933. Erlangen, Chem. Labor.) Bergmann.

**A. Perret**, *Untersuchungen über die Darstellung der Verbindungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs mit metallischen Elementen.* Vf. untersucht die Darst. von $CaCN_2$ durch Überleiten von $NH_3$ über $CaCO_3$. Die Ausbeute nimmt mit der Temp. zu; bei 750° kann eine Ausbeute von 68% $CaCN_2$ erzielt werden, gleichzeitig wird $CO_2$ abgegeben. Fe u. Ni wirken negativ katalyt. Die Cyanamidbldg. aus $SrCO_3$ u. $BaCO_3$ bei 750° ist geringer (57 bzw. 43%), bei $MgCO_3$ wird keine Cyanamidbldg. beobachtet. Als Zwischenprod. der $CaCN_2$-Bldg. dürfte Carbamat nur in geringerem Maße in Betracht kommen; Vf. nimmt an, daß Ca-Cyanurat als Zwischenprod. auftritt, dieses geht bei 750° im $NH_3$-Strom fast quantitativ in $CaCN_2$ über. Auch Alkalicarbonate bilden unter denselben Bedingungen Cyanamid, $Li_2CO_3$ schon bei 600°. — Die ebenfalls endotherme Rk. $CaO + 2\,NH_3 + CO \longrightarrow CaCN_2 + 2\,H_2O + H_2$, die wahrscheinlich unter Zwischenbldg. von HCN u. Ca-Cyanurat verläuft, führt bei 750° (25 l/Stde.) innerhalb 6 Stdn. zu einem Prod. mit 50% $CaCN_2$. Aus BaO werden neben $BaCN_2$ merkliche Mengen Ba-Cyanurat gebildet. Mit MgO u. BeO werden keine Rkk. beobachtet. — Für eine techn. Verwendung der beiden Methoden ist die geringe Rk.-Geschwindigkeit hinderlich. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **99**. 10—20. Jan. 1933. Mülhausen, Höhere Chemieschule.) R. K. Müller.

**W. D. Treadwell** und **L. Terebesi**, *Zur Kenntnis der Chlorierung von Aluminiumoxyd mit Chlor und Kohlenoxyd.* (Vgl. C. **1933**. I. 1730.) Die Chlorierung von $\gamma$-Tonerde mit CO u. $Cl_2$ verläuft oberhalb von ca. 800° proportional mit der Zeit u. verlangsamt sich nur in dem Maße, wie die Rk.-M. aufgebraucht wird. Je tiefer die Temp. der Chlorierung gewählt wird, desto deutlicher verläuft sie mit autokatalyt. Beschleunigung. Als Ursache hierfür könnte die Entstehung einer minimalen Schicht von akt. C in Betracht kommen, der sich durch Zers. von CO auf dem $Al_2O_3$ bildet. Der zeitliche Anstieg der Chlorierungsgeschwindigkeit würde dann durch das Anwachsen der reaktionsfähigen Grenzschicht: $Al_2O_3$/C verursacht. — Es wurde gezeigt, daß die Chlo-

rierung von $\gamma$-Tonerde in der Nähe von 550° ein Maximum u. etwa bei 650° ein Minimum der Rk.-Geschwindigkeit aufweist. Das Minimum fällt in das Temp.-Gebiet, in welchem die Umwandlung der $\gamma$-Tonerde in die reaktionsträge $\alpha$-Modifikation besonders unter dem Einfluß der Chlorierung einsetzt. — Mit Phosgen verläuft die Chlorierung wesentlich schneller als mit CO u. $Cl_2$. Das Maximum der Chlorierungsgeschwindigkeit liegt im Existenzgebiet des $COCl_2$, wiederum bei ca. 550°. Bei höheren Tempp. sinkt dann die Rk.-Geschwindigkeit wieder u. nähert sich bei ca. 700° derjenigen mit CO u. $Cl_2$. (Helv. chim. Acta **15**. 1353—62. 1932. Zürich, Lab. f. anorgan. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochsch.) Woeckel.

**E. S. Kronman**, *Das Element Rhenium.* Übersicht. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 5. 28—34.) Schönfeld.

**Carl Renz**, *Zur Reaktion von Ammoniak auf Mercurochlorid.* (Vgl. C. **1933**. I. 1411.) Beim Behandeln des durch $NH_4OH$ geschwärzten HgCl mit Mineralsäuren oder $CH_3COOH$, die den Präzipitat lösen, wird eine graue Adsorptionsverb. von Hg u. HgCl erhalten, die sich nach den Unterss. des Vf. als synthet. Photochlorid herausstellt. (Helv. chim. Acta **15**. 1316—20. 1932. Zürich, Physikal.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochsch.) Woeckel.

**H. Remy** und **G. Laves**, *Über Chlorokomplexsalze des zweiwertigen Kupfers.* Vff. berechnen auf Grund des Coulombschen Gesetzes u. der Ionenradien die relative Bildungsenergie für einkernige Chlorokomplexe des 2-wertigen Cu. Sie finden durch systemat. Unterss. über die Existenzbedingungen der Cu-Chlorokomplexe die von Remy u. Pellens (C. **1928**. I. 2590) an Chlorobismutiaten gewonnene Beziehung bestätigt, wonach diejenigen Komplexe das größte Existenzgebiet besitzen, für die sich das Maximum der Bildungsenergie ergibt. Das Maximum der Bildungsenergie ergibt sich für den Komplex $[CuCl_4]''$, der bei den Verss. mit organ. substituierten Ammoniumverbb. im Molverhältnis der Komponenten von 1 : 1 bis 1 : 6 in 75% der untersuchten Fälle auftritt. Der Komplex $[CuCl_3]'$ mit der nächsthohen Bildungsenergie tritt in 14%, der Komplex $[CuCl_5]'''$ in 11% der untersuchten Fälle auf. Für den Komplex $[CuCl_6]''''$ ergibt sich die Bildungsenergie erheblich kleiner als für die einfache Verb. $CuCl_2$, er wird, wie zu erwarten ist, gar nicht gebildet. Auch die statist. Auswertung der in der Literatur beschriebenen Doppelchloride des Cu, die sich als einkernige Chlorokomplexe mit 2-wertigem Cu als Zentralatom formulieren lassen, bestätigen die Vorstellung über die zu erwartenden Stabilitätsverhältnisse der Kupfer(II)-chlorokomplexe. — Die Darst. der Komplexverbb. mit organ. substituiertem Ammoniumradikal erfolgt im allgemeinen aus wss. Lsgg., da die Existenzbereiche in wss. Lsg. untersucht werden. Um größere Mengen für analyt. Zwecke rein zu erhalten, wird manchmal mit anderen Lösungsmm., vor allem A., gearbeitet. — *Methylammoniumtetrachlorocuproat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_2[CuCl_4]$, aus wss. Lsg. im Molverhältnis $CuCl_2$ zu $CH_3NH_3Cl$ von 1 : 1 bis 1 : 6 oder aus alkoh. Lsg. im Molverhältnis 1 : 2, goldgelbe Blättchen, F. unscharf 248°. — *Äthylammoniumtetrachlorocuproat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_2 \cdot [CuCl_4]$, bereits von Topsoe (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] **8** [1884]. 246) beschrieben. Darst. wie die Methylammoniumverb. F. bzw. Zers.-Punkt 249°, goldgelbe Blättchen. — *Propylammoniumtetrachlorocuproat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2[CuCl_4]$. Darst. wie die Methylammoniumverb.; aus alkoh. Lsg. durch Fällen mit Ä., goldgelbe Blättchen, F. unscharf 242 bzw. 240°. — *Butylammoniumtetrachlorocuproat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2[CuCl_4]$, Darst. wie die Methylammoniumverb., goldgelbe Blättchen, F. 250 bzw. 251°. — *Dimethylammoniumchlorocuproate*, bereits von Topsoe (l. c.) dargestellt. Aus wss. Lsg. im Molverhältnis $CuCl_2 : (CH_3)_2NH_2Cl = 1 : 1$ krystallisiert $[(CH_3)_2NH_2]\,[CuCl_3]$, im Molverhältnis 1 : 2 $[(CH_3)_2NH_2]_2[CuCl_4]$, im Molverhältnis 1 : 3 u. 1 : 6 $[(CH_3)_2NH_2]_3[CuCl_5]$. — *Trimethylammoniumchlorocuproate.* Aus h. wss. Lsgg. im Molverhältnis $CuCl_2 : (CH_3)_3NHCl = 1 : 1$ bis 1 : 3 u. aus k. Lsg. im Verhältnis 1 : 4 wird $[(CH_3)_3NH]\,[CuCl_3] \cdot 2\,H_2O$ erhalten, hellgrüne Krystalle, F. 76°, die im Vakuum über $H_2SO_4$ in hellbraunes $[(CH_3)_3NH]\,[CuCl_3]$ übergehen, F. etwa 158°. Aus wss. Lsg. im Verhältnis der Komponenten 1 : 6 oder beim Eindampfen auf dem Wasserbade einer Lsg. im Molverhältnis 1 : 4 entsteht $[(CH_3)_3NH]_3[CuCl_5]$, hellorangegelbe Krystalle, F. 201°. Aus absol.-alkoh. Lsg. im Komponentenverhältnis 1 : 3 u. aus Acetonlsg. im Verhältnis 1 : 2 krystallisiert $[(CH_3)_3NH]_2[CuCl_4]$, feine hellgelbe Nadeln, F. etwa 198°. Aus alkoh. Lsgg. im Komponentenverhältnis 2 : 1, 1 : 1 u. 2 : 3 scheidet sich $[(CH_3)_3NH]_3[Cu_2Cl_7]$ ab, gelbe bis gelbbraune Krystallnadeln, F. 140—141°. — *Tetramethylammoniumtetrachlorocuproat*, $[(CH_3)_4N]_2[CuCl_4]$. Darst. wie die Methylammoniumverb., hellgelbe Kry-

stalle. — *Isopropylammoniumchlorocuproate.* Aus alkoh. Lsg. im Verhältnis $CuCl_2$: $(CH_3)_2CH \cdot NH_3Cl$ etwa 2:1 durch Ä.-Zusatz krystallisiert $[(CH_3)_2CH \cdot NH_3]\,[CuCl_3]$, dunkelbraune Krystalle, F. unter Zers. etwa 190°. Aus alkoh. Lsg. im Komponentenverhältnis 1:2 wird durch Ä. $[(CH_3)_2CH \cdot NH_3]_2[CuCl_4]$ erhalten; hellgrüne Krystalle, F. ca. 154°. Aus Lsgg. im Molverhältnis 1:1 krystallisiert ein Gemisch beider Salze. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 401—07. 1/3. 1933. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst.) LEYSER.

# C. Mineralogische und geologische Chemie.

**K. K. Matwejew**, *Untersuchung von Röntgenspektren von Monaziten des Bortschowotschny-Massivs (Transbaikalien).* (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] **1931**. 1329—46. Göttingen u. Swerdlowsk.) KLEVER.

**B. Goßner** und **K. Drexler**, *Über die strukturelle und molekulare Einheit voltaitartiger Sulfate.* (Vgl. GOSSNER u. BÄUERLEIN, C. **1932**. II. 3692.) Ein Rb-Mn-Voltait in verschiedener Zus. aus verschiedenartigen Lösungsmm., ein $NH_4$-Zn-Voltait, zwei verschieden gefärbte Rb-Zn-Voltaite fast gleicher Zus. u. ein Tl-Zn-Voltait wurden neu dargestellt. Die Bldg. voltaitartiger Sulfate ist nicht an das Vorhandensein von $Al_2O_3$ gebunden, so konnte jetzt auch ein $Al_2O_3$-freier $NH_4$-Mn-Voltait u. ein $Al_2O_3$-freier Tl-Mn-Voltait dargestellt werden. Nur die Gruppe der Ferrovoltaite ließ sich bis jetzt nur bei Ggw. u. nach Aufnahme von $Al_2(SO_4)_3$ in das Gitter darstellen. Auch nur letztere zeigen opt. Isotropie. Die Gitterkonstanten der Voltaite betragen in Å:

| | K | Rb | $NH_4$ | $Tl^I$ |
|---|---|---|---|---|
| $Fe^{II}$ . . . . . | 27,33 | 27,39 | 27,35 | 27,30 |
| Mn . . . . . | 27,25 | 27,60 | 27,55 | 27,65 |
| Zn . . . . . | 27,10 | 27,15 | — | 27,01 |
| Cd . . . . . | 27,54 | 27,80 | 27,85 | 27,69 |

Aus den Analysen läßt sich auch aus den neu dargestellten Verbb. keine Grundformel ableiten. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. **1933**. 83—91. München.) ENSZLIN.

**Georg O. Wild**, *Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Edelsteinen. Zirkon.* Blauer u. rotbrauner Siamzirkon wurden spektrograph. untersucht, was infolge der Verbreiterung der Linien durch die Neigung des Zirkons, mit sprühender großer „Flamme" zu brennen, sehr schwierig ist. In beiden konnten weder Y noch Ce, Th u. Cr gefunden werden. Nur die Linien des Zr u. Fe konnten nachgewiesen werden. Die Spektren beider Varietäten sind vollkommen gleich. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. **1933**. 75—77. Idar a. N., Inst. f. Edelsteinforschung.) ENSZLIN.

**Eppler**, *Edler Labrador, ein neuer Labradorit.* Der von CHUDOBA u. JAKOB (C. **1933**. I. 1600) beschriebene Labrador von Madagaskar eignet sich zu Schmuckgegenständen durch seinen kräftigen Lichtschimmer u. seine prächtig blaue Farbe. Als Bezeichnung für die Schmuckwarenindustrie schlägt Vf. den Namen „Edler Labrador" vor. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **36**. 109—10. 11/3. 1933.) ENSZLIN.

**Eppler**, *Über das Brennen und Färben von Edelsteinen.* Achate u. Chalcedone können durch Brennen nach „Beizung" mit Fe-Salzlsgg. rote, mit Honig- oder Zuckerlsg. schwarze, mit $H_2CrO_4$ grüne Färbung erhalten. Mit Cr-Salzlsg. gebeizter Jaspis liefert beim Brennen grünen Chrysojaspis. Von dieser echten Färbung sind zu unterscheiden die unechten Färbungen durch Teerfarben, auch Fälschungen von Lapis lazuli mit Berlinerblau oder von Türkis. Echte Färbungen werden auch erhalten durch Brennen (ohne Zusätze) von Quarzen, Aquamarinen, Kunzit, Edeltopas u. Zirkon. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **36**. 46—48. 28/1. 1933. Idar.) R. K. MÜLLER.

**J. Tokarski**, *Neue mikroskopisch-chemische Analysen der Phosphorite aus der Umgebung von Grodno (Polen).* (Vgl. MOROZEWICZ, C. **1924**. II. 1327; TOKARSKI, C. **1927**. II. 1748.) Es wird eine genaue Beschreibung der Unters. von Phosphoriten der Grodnoschichten gegeben. Die Ergebnisse der mkr., opt. u. chem. Analyse sind tabellar. u. photograph. dargestellt. Das spezif. Gewicht der Grodnophosphorite wird bestimmt. Es wird eine dem Frankolith ähnliche Formel $2[3Ca(PO_4)_2 \cdot CaF_2] \cdot 3CaCO_3$ aufgestellt, die Best. des $H_2O$-Geh. ist noch nicht eindeutig durchgeführt. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1932**. 300—17. Lwow, Min.-petrogr. Inst. d. Univ.) GAEDE.

**Ernst Jänecke**, *Ist das Erdinnere fest?* Es liegt gar keine Veranlassung vor, feste Stoffe, die bei 3000° u. unter Drucken ähnlicher Größenordnung wie bei den

BRIDGMANschen Verss. ihren Aggregatzustand durch Wärmezufuhr ändern, anders als fl. aufzufassen. Es muß also angenommen werden, daß unmittelbar unterhalb der festen Erdkruste eine wirklich fl. M. liegt, die sich aber nicht bis zum Erdinnern erstreckt. Aus der Form der Schmelzkurve (mit hypothet. Zahlenwerten) ergibt sich, daß die Erde in einer Tiefe von 1200 km fest wird. Eine weitere scharfe Unstetigkeit liegt bekanntlich nach den seism. Unterss. bei 2900 km. Die Erstarrung der Erde aus dem fl. Zustand erfolgte, nachdem sie sich in zwei Fll. zerlegt hatte, von innen heraus. Nachdem die innere Fl., der Erdkern, u. ein Teil der darüberliegenden zweiten Fl. erstarrt war, schloß die Bldg. der Erdkruste die Erstarrung von innen heraus ab. Der feste Erdkern besteht aus Metall, der darüberliegende feste u. fl. Mantel in der Hauptsache aus Silicaten. Ein fester Mantel aus Sulfiden von geringerem Umfang kann den Erdkern umschließen. — Die Verfestigung von Mond u. Merkur, die in gleicher Weise von innen heraus geschah, ergibt eine Erklärung dafür, daß diese Weltkörper ihrem Zentralkörper stets die gleiche Seite zuwenden. Die Bldg. des spezif. schwereren Kernes der Trabanten, der infolge der Gravitationswrkg. des Zentralkörpers verlagert wurde, veranlaßt eine Bremswrkg. u. damit die Vernichtung vorhandener eigener Rotation. (S.-B. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. **1932**. Nr. 8. 14 Seiten.) SKALIKS.

**Alfred Brammall**, *Syntexis und Differentiation.* (Geol. Mag. **70**. 97—107. März 1933.) ENSZLIN.

**Arthur Holmes**, *Der Ursprung der Leuzit- und Melilitgesteine.* Erwiderung auf die Kritik von SHAND (vgl. **1933**. I. 922) mit einem Anhang von **F. H. Harwood** sowie einem solchen von **E. Golding**. (Geol. Mag. **70**. 140—42. März 1933.) ENSZLIN.

**Kenneth K. Landes**, *Ursprung und Einteilung der Pegmatite.* Einleitend wird die Ausbldg. u. das Vork. der Pegmatite in den Eruptivgesteinen beschrieben. Dann geht Vf. auf die älteren u. jüngeren Theorien der Entstehung der Pegmatite ein. Die Pegmatite sind ein Nebenprod. der Krystallisation großer Komplexe von Intrusionsmagmen. Ihre Krystallisation vollzog sich infolge der Anwesenheit größerer Mengen Mineralisatoren u. flüchtiger Bestandteile bei niedrigerer Temp., wodurch sich größere Krystalle ausbilden konnten. Außerdem ist die Möglichkeit der Rk. der zuerst entstandenen Mineralien in diesen Magmen größer, als in Magmen mit weniger W. (Entstehung der Perthite). Später werden die primären Pegmatitmineralien häufig durch hydrothermale Lsgg. unter Bldg. neuer Mineralien verdrängt. Dieser Vorgang spielt sich vornehmlich auf Spalten u. Gängen ab. Die hydrothermalen Lsgg. können aus dem Magma des Hauptgesteins u. des Pegmatits selbst stammen. (Amer. Mineralogist **18**. 33—56. Febr. 1933.) ENSZLIN.

**Hans Klähn**, *Sedimentation subaerischer Sedimente (Sand und Löß).* An Sanden u. Lößen wurden mit einem besonders konstruierten App. die Elektrisierung beim Herabrieseln mit einem Elektroskop gemessen. Der Aufladungssinn des Sandes ist vom Material der durchrieselten Röhre abhängig, ebenso die erzeugte Spannung. Eine große Rolle spielt auch die Auslaufform des Sandes, während die Luft keinen Einfluß auf die Elektrifizierung ausübt. Als Ursache der elektr. Aufladung der Teilchen ist die Reibung derselben an dem Trichtermaterial u. untereinander aufzufassen. Die erzeugte Spannung ist weitgehend von der Feuchtigkeit des Sandes abhängig. Die erzeugte Spannung steigt mit Abnahme der Korngröße u. steigt mit Zunahme der Temp. Sand, Löß, Feldspat u. Kaolin sind negativ, Kalk positiv elektr. Sande, Kalke, Feldspat u. Kaolin lassen sich sehr hoch aufladen, Löß zeigt nur geringe Potentiale. Weiter wird die Abhängigkeit des Primärvol., des Vol., welches beim Absatz ohne Stoßen u. Rütteln erhalten wird, in Abhängigkeit von der Korngröße, der Fallhöhe, der Staubfalldichte, der Luftadsorption u. der elektr. Aufladung behandelt. (Z. dtsch. geol. Ges. **85**. 14—45. 25/2. 1933. Rostock.) ENSZLIN.

---

[russ.] **A. G. Betechtin, A. K. Boldyrew, M. N. Godlewski**, Arbeitsbuch der Mineralogie. Tl. II. Leningrad-Moskau: Georaswedisdat 1932. (248 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] **Iwan Georgjewitsch Kusnetzow**, Geolog.-petrograph. Studie über die Magnetit-Quarzitlagerstätten des Flusses Sap. Liza auf der Kola-Halbinsel. Moskau-Leningrad: Wiss.-Techn. Geolog. Verlag 1932. (42 S.) Rbl. 2.75.

# D. Organische Chemie.

**Arnold Weissberger** und **Rudolf Sängewald**, *Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen.* 12. Mitt. (11. Mitt. vgl. C. **1932**. I. 3401.) Für Tolan fanden Vff. das

Dipolmoment 0, ebenso für 2,6-Dichlornaphthalin (Darst. nach CLAUS u. ZIMMERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **14** [1881]. 1483, aus $\beta$-naphtholsulfosaurem Na mit $PCl_5$, (aber 8 Moll.) durch Erhitzen am Rückfluß; Wasserdampfdest.; aus Lg. u. Hexan F. 136—136,5° [korr.]) in Übereinstimmung mit WILLIAMS u. FOGELBERG (C. **1931**. II. 1107), während BERGMANN u. ENGEL (C. **1931**. II. 1985; vgl. NAKATA, C. **1931**. II. 2701) 0,6 angeben. p-Chlorbenzylchlorid hat nach den Messungen der Vff. das Moment 1,74 (BERGMANN u. ENGEL, C. **1932**. I. 1093: 2,11), woraus sich das Moment des p-Xylylenchlorids zu 2,29 bei freier Drehbarkeit der $CH_2Cl$-Gruppen, also in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Erfahrung (2,23) ergibt. — Die beiden diastereomeren 1,4-Bis-($\alpha$-chlorbenzyl)-benzole $C_6H_5CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ besitzen die Momente 2,28 u. 2,48; diese sind erheblich weniger verschieden als die (1,27 u. 2,75) der beiden Stilbendichloride. Das ist so zu deuten, daß durch Zwischenschaltung des Benzolkerns die rotationsfähigen Gruppen ($C_6H_5CHCl$—) entkoppelt werden, daß also die freie Drehung fast ungehindert wird. Das theoret. Moment der Verbb. errechnet sich folgendermaßen: Die Größe des Vektors $C_6H_5CHCl$— ergibt sich — unter der üblichen Annahme des Wertes 0 für die C-Phenylbindung — aus dem Moment des Benzhydrylchlorids (1,89), seine Neigung gegen die verlängerte Achse des Benzolringes aus dem Moment 1,89 des p-Chlorbenzhydrylchlorids (Darst. aus p-Chlorbenzhydrol nach NORRIS u. BANTA, C. **1928**. II. 555) zu 65,5°. Für das Moment der 1,4-Bis-($\alpha$-chlorbenzyl)-benzole erhält man unter der Annahme freier Drehbarkeit den Wert 2,43, der besonders gut mit dem gemessenen Moment der „Isoverb." 2,48 übereinstimmt, die sehr wahrscheinlich die Racemform ist. In der Tat ist bei der Racemform freie Drehbarkeit eher zu erwarten als bei der meso-Form. Denn nur bei letzterer ist eine *gleichzeitige* trans-Stellung aller Substituentenpaare möglich, die zweifellos einem Minimum der potentiellen Energie entspricht. — Vff. berichten schließlich über Momentmessungen an Biphenylderivaten: das Biphenyl ist sicher gestreckt gebaut; bei mindestens zwei o-Substituenten sind die beiden Ringe nicht mehr koplanar. Bei nur zwei solchen Substituenten ist nach Annahme der Vff. — mit der einzigen Ausnahme des Benzidin-2,2'-disulfosäurediphenylesters (LESSLIE u. TURNER, C. **1932**. II. 2054) — ebener Bau, u. zwar wahrscheinlich trans-Lage der Liganden, gewährleistet. Jedenfalls wird wegen der Abstoßung zwischen den Liganden die cis-Konfiguration benachteiligt sein. o,o'-Dichlorbiphenyl hat das Moment 1,77 (BRETSCHER, C. **1929**. I. 725. 2155: 1,72). Bei freier Drehbarkeit ist zwar das Moment 1,92 zu erwarten, doch halten Vff. diese Differenz nicht für eine Andeutung einer ster. Hinderung, da beim m,m'-Dichlorbiphenyl die Abweichung des gemessenen Wertes 1,68 vom berechneten (1,92) noch größer ist u. hier gewiß keine stärkere ster. Hinderung als in der o-substituierten Verb. angenommen werden kann. Vff. zeigen vielmehr, daß die stets stillschweigend gemachte Annahme, die Bindungsmomente übten im allgemeinen (mit Ausnahme des ortho-Effekts) auf die tragenden Kohlenwasserstoffreste keinen merklichen polarisierenden Einfluß aus, zwar für aliphat. Verbb. bewiesen ist, keineswegs aber allgemein gilt. Ein solcher Effekt, der auch schon bei Benzolderivv. vorhanden zu sein scheint (TIGANIK, C. **1931**. II. 1987), ist natürlich beim Biphenyl noch stärker zu erwarten, u. zwar auch bei mono-Derivv. u. in verschiedenen Stellungen zur Biphenylbindung verschieden. In der Tat fanden Vff. für o-, m- u. p-Chlorbiphenyl die Werte 1,30; 1,79; 153; ein Unterschied, der nicht durch eine Wechselwrkg. zwischen Lösungsm. u. gel. Stoff bedingt sein kann, da sich in $CCl_4$ derselbe Gang der Momentwerte ergab wie in Bzl. (m-Verb. 1,60; m,m'-Verb. 1,71; o-Verb. 1,42; o,o'-Verb. 1,71). — m-Chlorbiphenyl, nach GOMBERG u. BACHMANN (C. **1924**. II. 2847) dargestellt, war zunächst ein Öl, das in 96%ig. A. bei 18° aufgel., beim Reiben krystallisierte. Aus A. F. 16°; $Kp._{0,15}$ 87°. p- u. o-Chlorbiphenyl (aus p- bzw. o-Chloranilin analog gewonnen) zeigten nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. F. 77,5 u. 34°. — 3,3'-Dichlorbiphenyl, aus m-Chlorjodbenzol u. Kupferpulver im Bombenrohr bei 250—270° dargestellt, zeigte F. 29°, die 2,2'-Verb., analog erhalten, F. 61°. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 145—57. Febr. 1933. Leipzig, Univ., Chem. Laboratorium u. Physikal. Inst.) BERGMANN.

**Karl Kindler** und **Wilhelm Peschke**, *Über den Mechanismus chemischer Reaktionen.* IV. *Über spezifische Hydrierungen mittels gebundenen Wasserstoffs.* (III. vgl. C. **1932**. II. 2810.) Wie sich die spezif. Abgestimmtheit von Dehydrasen nicht nur auf das Substrat, sondern auch auf den Acceptor bezieht, so konnten (III. Mitt.) mit Tetralin als Donator bestimmte Stellen von mehreren vorhandenen in geeigneten organ. Verbb. selektiv hydriert werden. Vff. zeigen nunmehr, daß mit Palladium als Katalysator Dihydrophellandren aus einer Reihe verwandter Stoffe nur bestimmte selektiv zu

hydrieren vermag. Zimtsäure, ihr Äthyl-, Methyl- u. Isoamylester sowie 4-Nitrozimtsäureäthylester wurden nicht hydriert, wohl aber 4-Methylzimtsäure, 4-Methoxyzimtsäure u. die Methylester von 4-Methoxyzimtsäure, 3,4-Methylendioxyzimtsäure u. 3,4-Dimethoxyzimtsäure. Bei den positiven Verss. entweicht ungefähr ebensoviel $H_2$ als solcher, wie vom Acceptor verbraucht wird, bei den negativen wird kaum mol. $H_2$ entbunden. Die positiv reagierenden Acceptoren werden bei Ggw. der negativ ansprechenden Acceptoren gleichfalls nicht angegriffen. Die Tatsachen lassen sich so verstehen, daß die hydrierbaren Stoffe kleine, die nicht hydrierbaren große Affinität zum Katalysator besitzen. Ersterenfalls entsteht ein Adsorbat, das noch den Donator aufnehmen kann u. die hydrierbare Stelle des Acceptors ebenso wie den $H_2$ des Donators aktiviert, letzterenfalls vermag das Adsorbat Katalysator-Acceptor den Donator nicht mehr zu binden u. weiterhin nicht ihm in irgendeiner Form $H_2$ zu entziehen. Bei Ggw. von zwei Acceptoren wird natürlich der nicht hydrierbare den Katalysator mit Beschlag belegen u. eine Wasserstoffübertragung überhaupt verhindern. — Weiter wird berichtet, daß benzoylierte Mandelsäurenitrile von Palladium u. Dihydrophellandren an der benzoylierten Gruppe unter Bldg. von Benzoesäure u. Arylacetonitrilen aufgespalten werden, wobei die Geschwindigkeit der Hydrierung wie der Entbindung von mol. Wasserstoff von den Substituenten des Benzolkerns im Mandelsäurenitril abhängt. — Das Benzoylderiv. des 3,4-Dimethoxymandelsäurenitrils wurde nach der Methode von Francis (J. chem. Soc. London **95** [1909]. 1404) dargestellt, F. 61°. Es wird etwa 8-mal so schnell hydrierend gespalten wie das benzoylierte Mandelsäurenitril. (Liebigs Ann. Chem. **501**. 191—98. 8/3. 1933. Hamburg, Univ.) Bergmann.

**Walter Hückel** und **Paul Ackermann**, *Änderungen des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen.* II. Mitt. *Umlagerung der Butylbromide.* (I. Mitt. vgl. C. **1930**. I. 1127.) Die therm. Isomerisation von Isobutylbromid zu tertiärem Butylbromid ist sicher eine intramol. Umlagerung u. nicht eine Abspaltungs- u. anders gerichtete Anlagerungsrk., da der therm. Zerfall von Isobutylbromid in Isobutylen u. HBr langsamer geht als die Isomerisation. 1-Brombutan entsteht sehr wahrscheinlich nicht, da sein viel höherer Kp. bei den zahlreichen vorliegenden Unterss. nicht hätte übersehen werden können. Hingegen läßt sich 2-Brom-n-butan vom Isobutylbromid auf Grund des Kp. nicht unterscheiden. Zur Charakterisierung der beiden letzteren Verbb. — tert. Butylbromid läßt sich durch gründliches Schütteln mit W. eliminieren (Michael u. Leupold, Liebigs Ann. Chem. **379** [1910]. 263; Dienger, C. **1928**. II. 1758) — eignet sich die Rk. mit Ag-Acetat, die bei Abwesenheit von Lösungsmm. ohne Strukturänderung zu Butylacetaten führt, neben denen noch Butylene entstehen. Die Butylacetate durch Best. der Verseifungsgeschwindigkeit in ihrem Gemisch zu bestimmen, geht nicht an, weil Isobutylbromid sich nicht quantitativ umsetzt; die zu beantwortende Frage muß also an Hand der Butylene untersucht werden. Die bisherigen Methoden (Absorption in verschieden konz. $H_2SO_4$, Fraktionierung der Dibromide) sind für kleine Mengen ungeeignet. Ausgezeichnet bewährte sich die Messung der Dampfdrucke der aus den Butylenen durch katalyt. Hydrierung erhältlichen Butane. (Die Butylene sind nicht günstig, weil es vier Isomere gibt: Isobutylen Kp. —7°, n-Buten-(1) Kp. —5°, cis-n-Buten-(2) Kp. +3°, trans-n-Buten-(2) Kp. 0,4°, während nur zwei Butane existieren, die sehr verschiedenen Dampfdruck besitzen.) Sek. 2-Brombutan gibt vor u. nach dem Erhitzen das gleiche Butan (Dampfdruck bei —14° 440 mm), das Isobutylbromid hingegen vor dem Erhitzen ein Butan vom Dampfdruck 677 mm bei —14°, nach dem Erhitzen ein solches von wesentlich niedrigerem, was eben durch die Umlagerung bedingt ist, die neben der zu tert. Butylbromid einherläuft, während 1-Brom-n-butan nicht entsteht. — Zur Prüfung der Methode wurden die Butene aus Isobutylalkohol u. sek. n-Butylalkohol durch katalyt. W.-Abspaltung dargestellt. Aus ersterem entsteht reines Isobutylen, letzteres lieferte hingegen ein Gemisch von viel trans-Buten-(2) mit wenig cis-Buten-(2) u. ca. 10% n-Buten-(1). Daß das Skelett erhalten geblieben ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß das erhaltene Butengemisch beim Hydrieren ein einheitliches Butan ergab. Das 2-Brom-n-butan gibt mit Ag-Acetat in sd. Eg. ein Butylen, das dem Dampfdruck nach mehr n-Buten-(2) u. weniger n-Buten-(1) enthält als das aus Isobutylalkohol gewonnene; Hydrierung liefert ein gleiches Butan. Isobutylbromid gibt ein Butylen mit niedrigerem Dampfdruck als dem von reinem Isobutylen. Da Hydrierung aber reines Isobutan liefert, dürften Polymerisationsprodd., die beim Hydrieren am Katalysator zurückgehalten werden, nicht aber ein Geh. an n-Buten-(2) den niedrigeren Dampfdruck bedingen. Während der Dampfdruck von Butan ident. von Borrell u. Robertson (J. Amer. chem. Soc. **37** [1915]. 2192)

gefunden wurde, sind beim Isobutan in den Verss. dieser Autoren (J. Amer. chem. Soc. **37** [1915]. 2484) erhebliche Differenzen von den Werten der Vff. vorhanden. Die Angaben über die Umlagerung der Butylbromide sind davon unabhängig.

Versuche. *Isobutylalkohol* wurde über das saure Phthalat vom F. 65° gereinigt, nach Verseifen als konstant sd. Gemisch (Kp. 90,5°) mit W. abdest. u. mit $K_2CO_3$, $CuSO_4$, Mg-Spänen entwässert. Kp.$_{737}$ 106,6. $d^{19,8}_4 = 0,8021$. $n^{19,6}_{He} = 1,39631$. Viscosität (Wasser = 1) $\eta_{20,0} = 3,840$; $\eta_{30,8} = 3,140$; $\eta_{59,75} = 2,595$. Phenylurethan, $C_{11}H_{15}O_2N$, F. 86° (aus PAe.). Isobutylacetat, Kp.$_{739}$ 115—115,8°; $d^{25,5}_4 = 0,8667$, $n^{25,5}_{He} = 1,38843$. $\eta_{20,0} = 0,683$. — *sek. Butylalkohol* wurde über das saure Phthalat, aus Aceton, dann PAe. F. 59°, gereinigt u. wie oben getrocknet. Kp.$_{740}$ 98,5°. $d^{25,4}_4 = 0,8025$; $n^{25,4}_{He} = 1,39587$. $\eta_{20,0} = 3,536$; $\eta_{39,8} = 2,644$. $\eta_{59,75} = 2,094$. Phenylurethan, $C_{11}H_{15}O_2N$, aus Bzn. F. 64,5°. (Die beiden Phenylurethane geben ein Eutektikum, F. 60°, mit 25% Iso- u. 75% sek. Urethan.) *sek. Butylacetat*, Kp.$_{738}$ 110,5—110,8°. $d^{25,8}_4 = 0,86580$; $n^{25,9}_{He} = 1,38708$; $\eta_{20} = 0,655$. — Isobutylbromid hat Kp.$_{766}$ 90,5 bis 91°, sek. Butylbromid Kp.$_{765}$ 90,3—90,5°. — *Nitrosochlorid des Isobutylens*, aus Isobutylen, Äthylnitrit u. konz. HCl bei —80°, Krystalle vom F. 98° (aus Aceton). Daraus mit Piperidin *Nitrolpiperidid*, $C_9H_{18}ON_2$, aus PAe. F. 137—138°. — Das Nitrosochlorid des n-Buten-(2) ist eine blaue, nicht krystallisierende Fl. — Apparatur zur Messung der Dampfdrucke u. Meßergebnisse siehe im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 15—29. 20/1. 1933. Greifswald u. Freiburg i. Br., Univ.) BERGMANN.

**Henry R. Henze** und **Charles M. Blair**, *Die Anzahl strukturisomerer Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe.* Zur Berechnung der Zahl strukturisomerer Äthylen-KW-stoffe mit $N$ C-Atomen werden die vier Gruppen mono-, di-, tri- u. tetrasubstituierte Äthylene getrennt behandelt. Bei den monosubstituierten Äthylenen ist naturgemäß $A_N = T_{N-2}$, wobei $T_{N-2}$ die Gesamtzahl aller Alkylradikale mit $N-2$ C-Atomen ist. In der zweiten Gruppe, wo wieder danach zu unterteilen ist, ob die beiden Liganden gleichen oder verschiedenen C-Geh. haben u. ob sie an einem oder an zwei C-Atomen sitzen, ergeben sich folgende Formeln: Bei ungeradem $N$:

$$B_N = 2[T_1 T_{N-3} + T_2 T_{N-4} \cdots + T_{(N-3/2)} T_{(N-1/2)}],$$

wobei die Zahl der Summanden $N-3/2$ ist. Bei geradem $N$ ist:

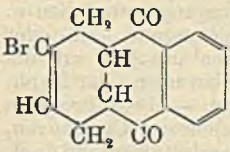
$$B_N = 2[T_1 T_{N-3} + T_2 T_{N-4} + \cdots T_{(N-4/2)} T_{N/2} + T_{(N-2/2)} (1 + T_{(N-2/2)})/2],$$

Zahl der Summanden ($N-2/2$. — Analog erhält man in der dritten Gruppe (trisubstituierte Äthylene) drei Unterklassen: Haben $R$, $R'$ u. $R''$ verschiedene C-Zahl, so ist die Gesamtzahl der Isomeren $3 \Sigma T_i T_j T_k$ ($i + j + k = N - 2$; $i > j > k \neq 0$). Haben $R$ u. $R'$ gleichen, von $R''$ verschiedenen C-Geh., so ist die Gesamtzahl $\frac{1}{2} \Sigma T_i T_j (1 + 3 T_i)$, wobei $2 i + j = N - 2$. Haben endlich alle 3 Liganden gleiche C-Zahl, so ist die Gesamtzahl $\frac{1}{2} \Sigma (T_i)^2 (1 + T_i)$, wobei $3 i = N - 2$ ist. — In der Reihe der tetrasubstituierten Äthylene gibt es sogar fünf Untergruppen: 1. Alle Liganden haben ungleiche C-Zahl. Die gesuchte Anzahl ist $3 \Sigma T_h T_i T_j T_k$, wobei $h > i > j > k \neq 0$, $h + i + j + k = N - 2$. 2. $R$ u. $R'''$ haben gleiche C-Zahl, $R'$ u. $R''$ andere, aber untereinander verschiedene. Gesamtzahl: $\frac{1}{2} \Sigma T_i T_j T_k (1 + 3 T_i)$, wo $2 i + j + k = N - 2$; $j > k$. 3. Drei Radikale haben gleiche C-Zahl. Gesamtzahl $\frac{1}{2} \Sigma (T_i)^2 T_j (1 + T_i)$; dabei ist $3i + j = N - 2$. 4. Alle Reste haben gleiche Zahl. Gesamtzahl $\frac{1}{8} [T_i (1 + T_i)] \cdot [2 + T_i (1 + T_i)]$; $4 i = N - 2$. 5. $R$ u. $R'''$ haben gleichen C-Geh., $R'$ u. $R''$ auch, aber der C-Geh. des ersten Paares ist von dem des zweiten verschieden. Gesamtzahl $\frac{1}{4} \Sigma T_i T_j (3 T_i T_j + 3 + T_i + T_j)$; $2 i + 2 j = N - 2$, $i > j$. — Es wird die Berechnung im einzelnen ausführlich demonstriert u. die Zahl der Äthylene mit 2—20 C-Atomen tabellar. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 680—86. Febr. 1933. Austin, Texas, Univ.) BERGMANN.

**Donald D. Coffman**, *Die Zahl stereoisomerer und nicht stereoisomerer Acetylenverbindungen.* Die Zahl der strukturisomeren Acetylene von gegebener C-Zahl ist kürzlich (C. **1933**. I. 2385) abgeleitet worden. Die Zahl der stereomeren Acetylene kann aus der Berechnung (BLAIR u. HENZE, C. **1932**. I. 2566) der Zahl der stereomeren u. nicht stereomeren primären, sekundären u. tertiären Monosubstitutionsprodd. der Paraffine abgeleitet werden, wobei man die Gesamtzahl für jedes Paraffin mit kleinerer C-Zahl kennen muß. Beim Typus R·C≡CH mit $N$ C-Atomen ist natürlich die Gesamtzahl der stereomeren (nicht-stereomeren) Möglichkeiten gleich der Zahl der stereomeren (nicht stereomeren) monosubstituierten Paraffine aller Typen mit $N-2$ C-Atomen. Beim Typus R·C≡C·R′ mit $N$ Kohlenstoffatomen ist die Zahl der Isomeren gegeben durch die Anzahl der Schemata, nach denen man R u. R′ mit dem Rest —C≡C— vereinigen kann, wobei die Zahl der C-Atome in R u. R′ $N-2$ sein muß.

Hier gibt es zwei Gruppen: a) R u. R′ haben ungleiche C-Zahl. Die fragliche Anzahl der Schemata ist $A_{s_i} + A_{s_j} + A_{s_i} + A_{n_j} + A_{n_i} + A_{s_j}$, wobei $A_{s_i}$ u. $A_{s_j}$ ($A_{n_i}$ u. $A_{n_j}$) die Gesamtzahl aller stereomeren (nicht stereomeren) monosubstituierten Paraffine RX u. R′X mit $i$ u. $j$ C-Atomen ist. Dabei ist $i > j \neq 0$, $i + j = N - 2$. Definiert man $T_i = A_{s_i} + A_{n_i}$; $T_j = A_{s_j} + A_{n_j}$, so ist die Gesamtzahl der stereomeren Verbb. R·C≡C·R′ der Gruppe (a) $\Sigma (T_i T_j - A_{n_i} A_{n_j})$ — bei geradem $N$ Termzahl $(N - 4)/2$, bei ungeradem $(N - 3)/2$ —, die Gesamtzahl der nicht stereomeren $\Sigma A_{n_i} A_{n_j}$-Termzahlen ebenso. — b) R u. R′ haben gleiche C-Zahl. (Diese Gruppe existiert natürlich nicht bei KW-stoffen mit ungerader C-Zahl. Sind R u. R′ strukturell u. ster. ident., so ist die fragliche Zahl $A_{s_i}$, sind sie nicht ident., so ist die Zahl $A_{s_i} A_{n_i} + A_{s_i} (A_{s_i} - 1)/2$. Im ganzen umfaßt Gruppe (b) also $A_{s_i}$. $(2 A_{n_i} + A_{s_i} + 1)/2$ Möglichkeiten, wobei $i = (N - 2)/2$ ist. Es wird die Gesamtzahl aller Acetylene mit 3—22 C-Atomen tabellar. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 695—98. Febr. 1933. Wilmington, Delaware.) BERGMANN.

**Wallace H. Carothers, Arnold M. Collins** und **James E. Kirby**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 4. Mitt. *Die Addition von Bromwasserstoff an Vinylacetylen, Bromopren und Dibrombuten.* (3. Mitt. vgl. C. **1933**. I. 402.) HBr reagiert auch in Ggw. von Kupferbromür mit Vinylacetylen langsamer als HCl. Es bildet sich Bromopren [2-Brombutadien-(1,3)] u. 2,4-Dibrombuten-(2). Zweifellos ist auch hier das primäre Rk.-Prod. 4-Brom-butadien-(1,2), doch konnte es nicht gefaßt werden. Die Bldg. von 2,4-Dibrombuten-(2) ist hier sehr begünstigt; es ist schon vorhanden, bevor alles Vinylacetylen aus dem Rk.-Gemisch verschwunden ist. Während für 2,4-Dibrombuten-(2) ein Konstitutionsbeweis nicht geführt wird, erhellt die Struktur des Bromoprens daraus, daß durch Kondensation mit Maleinsäureanhydrid u. anschließende Hydrolyse 6-Brom-5-cyclohexen-2,3-dicarbonsäure, durch Kondensation mit α-Naphthochinon 2-Brom-1,4,4a,9a-tetrahydroanthrachinon (nebenst. Formel) gebildet wird; letztere Verb. wird in alkal. Lsg. durch Luft in 2-Bromanthrachinon umgewandelt.




Versuche. *Bromopren*, $C_4H_5Br$. Aus Vinylacetylen u. $Cu_2Br_2$ in HBr. Gelbgrünes, wie Butylbromid riechendes Öl. Kp.$_{165}$ 42—43°. $d^{20}_4 = 1{,}397$. $n_D^{20} = 1{,}4988$. — *2,4-Dibrombuten-2*, $C_4H_6Br_2$. Neben dem vorigen. Reizt zu Tränen. Kp.$_{760}$ 168 bis 169°; Kp.$_{23}$ 73°; $d^{20}_4 = 1{,}8768$; $n_D^{20} = 1{,}5485$. — *6-Brom-5-cyclohexen-2,3-dicarbonsäure*, $C_8H_9O_4Br$. Darst. siehe oben. Aus W. Platten u. Nadeln, F. 186,5—187°. — *Bromtetrahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{11}O_2Br$. Darst. siehe oben. Aus A. Krystalle, die von 115° an blau werden, F. 138°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 786—88. Febr. 1933. Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours u. Co.) BERGMANN.

**Wallace H. Carothers, James H. Kirby** und **Arnold M. Collins**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 5. Mitt. *Die Polymerisation von Bromopren.* (3. Arbeit über neue synthet. Kautschuke.) (4. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Bromopren verhält sich bei der Polymerisation nicht wesentlich anders als Chloropren. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist etwas größer. Nach einer Übersicht über die Erfahrungen in der Chloroprenreihe, die in folgendem Schema zusammengefaßt sind:

flüchtiges β-Polymeres ←— Monopren —→ plast. α-Polymeres

körniges ω-Polymeres  nicht plast. μ-Polymeres

(die Rkk. hängen von den äußeren Bedingungen ab; das α-Polymere entspricht unvulkanisiertem, das μ-Polymere vulkanisiertem Kautschuk) wird über die Ergebnisse am Bromopren berichtet. Beim Stehen in verschlossenen, noch etwas Luft enthaltenden Gefäßen, bildet sich das μ-Polymere (D. 1,74), das dem μ-Polychloropren entspricht, beim Stehen aber härter u. weniger dehnbar wird — u. zwar infolge von Oxydationsvorgängen, die durch Behandlung der Oberfläche mit Antioxygenen unterbunden werden können. Chlf., $CCl_4$, aromat. KW-stoffe bewirken Quellung, A., Ä., Gasolin sind ohne Einfluß. — Im Licht bildet Bromopren das gelbe, sirupöse α-Polymere, das, mit A. angerieben, in eine plast. M. übergeht. Zusatz von 2% Phenyl-β-naphthylamin verhindert auch hier die Umwandlung in ein elast. Polymeres. — Die Polymerisation einer wss. Suspension von Bromopren verläuft sehr rasch; die gebildeten Partikeln ähneln mehr dem μ- als dem α-Polymeren; sie können mit Säuren koaguliert werden.

Läßt man aus dem fl. Latexpräparat in dünner Schicht das W. auf einer porösen Tonplatte verdunsten, so erhält man einen homogenen Film von größerer Kohäsion als beim Chloropren. — Das $\beta$-Polymere entsteht hier wie beim Chloropren aus einem Dien, das 5% Thiodiphenylamin enthält. $Kp._{11}$ 104—110°; terpenartig riechendes, gelbes Öl. — Das $\omega$-Polymere bildet sich bei sehr langsamer Polymerisation, z. B. aus Bromopren, das 0,2% Phenyl-$\beta$-naphthylamin oder 0,5% Tetramethylthiuramdisulfid u. 0,3% Schwefel enthält, bei 2—6 Wochen langem Stehen. Das Prod. ist opak u. zeigt keinen Zusammenhalt; in Bzl. quillt es nicht. — Gerecktes Polybromopren zeigt wie $\mu$-Polychloropren ein Faserdiagramm, aber noch schärfer als die Chlorverb. Zweifellos entspricht es sehr weitgehend dem Strukturschema:

$$\ldots CH_2-\underset{Br}{CH=C}-CH_2-CH_2-\underset{Br}{CH=C}-CH_2-CH_2-\underset{Br}{CH=C}-CH_2\ldots$$

(J. Amer. chem. Soc. **55**. 789—95. Febr. 1933. Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours & Co.) BERGMANN.

**Charles D. Hurd** und **Harry T. Bollman**, *Die thermische Zersetzung $\alpha$-ungesättigter Kohlenwasserstoffe.* Diallyl, 4-Methylpenten-(1), Allylcyclohexan u. 4-Phenylbuten-(1) — alles Verbb. der allgemeinen Formel $R\cdot CH_2\cdot CH=CH_2$, wo R ein Rest mit geringer Anziehung für Elektronen ist — zers. sich schon im Temp.-Bereich von 425—500°, während Propylen u. Isobutylen, die kein zur Doppelbindung $\beta$-ständiges C besitzen, erst bei 700° zers. werden. Die Zers. setzt danach wohl zwischen dem $\alpha$- u. dem $\beta$-ständigen C-Atom ein. In der Tat war in den Zersetzungsgasen viel Propylen, aber kein Äthylen enthalten, ebenso kein Allen, aber gesätt. KW-stoffe u. $H_2$. In den niedrigsd. fl. Prodd. lagen Verbb. vor, die etwas höher siedeten als die Ausgangsmaterialien u. höhere $n_D$-Werte besaßen. Es handelt sich wohl um Isomerisationsprodd. (1,4- oder 2,4-Hexadien aus Diallyl, 4-Phenyl-2-buten aus 4-Phenyl-1-buten usw.) u. um dehydrierte Prodd. (in den beiden Fällen 1,3,5-Hexatrien u. Phenylbutadien oder Naphthalin, welch letzteres auch in geringeren Mengen isoliert wurde). — Dem Propylen entsprechend bildete sich aus Phenylbuten Toluol, aus Allylcyclohexan Cyclohexan, ferner Bzl. u. Cyclohexen. Außerdem treten undefinierte Polymerisationsprodd. auf. — Vff. nehmen als Primärrk. an: $R\cdot CH_2\cdot CH=CH_2 \longrightarrow R\ldots + C_3H_5\ldots$, die beide auf Kosten von Ausgangsmaterial hydriert werden (zu RH u. $C_3H_6$). Da kein Allen entsteht, ist auch die von WITTIG u. LEO (C. **1930**. I. 3038) für die therm. Zers. von 1,1,6,6-Tetraphenylhexadien-(1,5) gegebene Erklärung nicht richtig (nach der sich asymm. Diphenylallen bilden u. polymerisieren sollte). — Die verwendeten Verbb. wurden aus Allylbromid u. geeigneten GRIGNARD-Verbb. dargestellt. *Diallyl*, Kp. 58 bis 60°. — *Allylcyclohexan*, Kp. 148—150°. $d^{20}_4 = 0,8160$. $d^{28,5}_4 = 0,8117$. $d^{41,5}_4 = 0,8010$. $n_D^{15} = 1,4528$. $n_D^{25} = 1,4483$. *Dibromid*, $Kp._{11}$ 129—131°; $n_D^{15} = 1,5293$. $n_D^{20} = 1,5271$. $n_D^{25} = 1,5251$. — *4-Phenyl-1-buten*, Kp. 175—178°; $n_D^{20} = 1,5090$. — *4-Methyl-1-penten*, $C_6H_{12}$. Aus Isopropyl-MgBr u. Allylbromid. Reinigung über das Dibromid. Kp. 52,5—54,5°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 699—702. Febr. 1933. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.) BERGMANN.

**Irene Stephanie Neuberg**, *Untersuchungen in der Dreikohlenstoffreihe.* I. *Neue Synthese des Glycerinaldehyds und Glycerins.* II. *Chemische und biochemische Gewinnung von Dioxyacetonmonoalkyläthern.* III. Anhang: *Über krystallisiertes $\alpha$-Phenylglycerin, über einen Nachweis von Acrolein sowie über Methylglyoxal.* I. Ausführliche Mitt. der C. **1930**. II. 3533 referierten Arbeit. Darst. von *Glycerinaldehyd* (I) durch Versetzen von frisch dest. *Acrolein* (II) bei — 8° mit einer konz. wss. Lsg. von $NaClO_3$ oder $Ba(ClO_3)_2$ (150—300% der Theorie) + 1—5‰ vom benutzten II an $OsO_4$. Im geschlossenen Gefäß wurde das Gemisch 12 Stdn. bei — 8°, 4 Tage bei 0° u. schließlich 2 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. II war dann verschwunden. Nach Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ wurde die Fl. bei 25—30° im Vakuum eingedickt u. die Mineralstoffe durch A. + Ä. entfernt. Aus der alkoh.-äth. Lsg. wurden 64% der Theorie an I in sirupöser Form, 22% davon krystallisiert erhalten. — Die Red. von I zu *Glycerin* (III) gelang mit *Natriumamalgam* in neutral gehaltener Lsg. sowie mit *Aluminiumamalgam.* Isolierung von III zu 60% der theoret. möglichen Menge. — II. Ausführliche Angaben bzgl. der C. **1931**. II. 3457 referierten Arbeit. Die biol. Oxydation der *Glycerinäther* vollzieht sich nicht so glatt wie die des einfachen *Glycerins.* Die Ausbeuten betrugen mit den zur Verfügung stehenden Mikrobenstämmen nur 20% der Theorie u. waren bei der chem. Oxydation noch geringer. Außer den bereits beschriebenen 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (l. c.) wurden auch die 2,4-Dinitrophenylosazone der Dioxyacetonäther dargestellt. *Dioxyaceton-$\alpha$-monomethyläther-2,4-dinitrophenylosazon* nach Um-

krystallisieren aus Benzonitril + A. F. 272—280° unter Zers., orangerot gefärbt. F. des äußerlich ähnlichen *Dioxyaceton-α-monoäthyläther-2,4-dinitrophenylosazons* 265 bis 275° unter Zers. Die *2,4-Dinitrophenylhydrazone* der *Dioxyacetonalkyläther* sind in alkoh. KOH mit blutroter Farbe, die entsprechenden *Osazone* mit tiefblauer Farbe l. — Aus den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen wurden die freien Zucker erhalten durch Zusammenbringen von 10 g Hydrazon mit 140 ccm frisch dest. *Acetaldehyd* + 20 ccm W. u. 6-tägiges Aufbewahren der Gemische in Druckflaschen bei 37°. Dabei bildete sich *Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* (IV) u. freier Zucker; nach Abfiltrieren von IV, Einengen des Filtrates bei Zimmertemp., wobei sich weiteres IV ausschied, wurden noch gel. Dinitrophenylhydrazinverbb. durch Ausschütteln mit *Essigester* entfernt u. die wss. Lsg. nach Schütteln mit Tierkohle eingeengt. Die Zucker wurden als Sirup mit wenig Krystallen durchmischt erhalten. — III. Die Krystallisation des als nicht erstarrendes Öl beschriebenen *α-Phenylglycerins* (V) gelang nach 8-monatigem Stehen des im Hochvakuum dest. Prod. (Kp.$_4$ 182°) im Exsiccator. Nach Abpressen auf Ton u. Umkrystallisieren aus Essigester sechsseitige Prismen von F. 100,5° (korr.) Acetobacter suboxydans u. Bact. Xylinum bilden aus V langsam u. in geringer Ausbeute eine reduzierende zuckerartige Substanz. — Durch Fällung von wss. Acrolein-(VI)-Lsg. mit einer salzsauren Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird auch bei einer Verdünnung von 1 : 10000 VI quantitativ als *Acrolein-2,4-dinitrophenylhydrazon* (VII) gefällt. Nach Umkrystallisieren aus Essigester flache, sechseckige, orangefarbene Prismen von F. 168° (Zers.). VII wird durch HCl oder $H_2SO_4$ zers.; l. in alkoh. KOH mit braunroter Farbe. — Die *2,4-Dinitrophenylhydrazone* von *Glycerinaldehyd* u. *Dioxyaceton* liefern beim Erhitzen mit verd. $H_2SO_4$ freies *Methylglyoxal* (VIII) neben seinem *Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon*. Ausbeute an VIII 44 bzw. 31% der Theorie. — Reines *Methylglyoxalnatriumbisulfit* (IX) wurde erhalten durch Versetzen einer Lsg. von 1,44 g wasserfreiem VIII in 3 ccm Eiswasser mit einer Lsg. von 4,15 g reinem $NaHSO_3$ in 12 ccm W., Fällung mit der 20-fachen Menge absol. A., Versetzen mit 10% Ä. u. Absaugen nach mehrstd. Stehen. IX ist ll. in W. mit schwach saurer Rk. Red. bei Zusatz von überschüssiger Fehlingscher Mischung zu sd. Lsg. von IX; überschüssige Ostsche Lsg. wird in Kälte u. Wärme reduziert. (Biochem. Z. **255**. 1—26. 10/11. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) Kobel.

**Paul D. Bartlett,** *Über Semicarbazonbildung und die unvollständige Dissoziation eines Salzes vom Ammoniumtypus.* Wenn die Semicarbazonbldg. wirklich die durch eine Säure katalysierte Rk. einer Base mit einer neutralen Verb. ist, so sollte die Reaktionsgeschwindigkeit proportional sein der Konz. an allen drei Komponenten, insbesondere auch bis zu 0,5-m. der Säurekonz. Nach Conant u. Bartlett (C. **1932**. II. 3077) gilt das für den Fall des Furfurols jedoch nur bis zu 0,05 m.; bei 0,42 m. ist die Geschwindigkeitskonstante nur $^1/_5$ von der aus den bei sehr tiefen Säurekonzz. erhaltenen Werten berechneten. Der Kurventyp läßt sich dahin deuten, daß das verwendete Semicarbacidacetat in undissoziiertem Zustand vorhanden ist u. zwar mit steigender Konz. der freien Säure in steigendem Maße. Zwischen der bimol. Konstante $k$ u. der Säurekonz. $[HA]$ muß dann die Beziehung bestehen:

$$k = k_h + b[HA]/(HA] + K_m),$$

in der $K_m$ die Dissoz.-Konstante des Salzes in Säure u. Base, $k_h$ die durch H-Ionen bedingte Reaktionsgeschwindigkeit u. $b$ der obere Grenzwert ist, den der zweite Term der Gleichung erreichen kann. $k_h$ läßt sich schwer messen, weil die Lsgg. gepuffert sein müssen; aus den ersten zwei Punkten der Kurve ergibt sich $k_h$ zu 8,8. Mit diesem Wert, $b = 149$ u. $K_m = 0{,}119$ paßt sich obige Gleichung gut den Verhältnissen an. Die Hydrolyse von Acetonsemicarbazon, bei der Semicarbazid sich nicht unter den Reaktionsteilnehmern befindet, zeigt bei verschiedenen Konzz. von Acetatpuffer ($p_H = 4{,}60$) Linearität zwischen Geschwindigkeit u. Säurekonz. bis zu 0,5 m. Der nur partiell dissoziierte Komplex könnte an sich auch eine Verb. zwischen Furfurol u. Essigsäure sein; doch ist das an sich unwahrscheinlich, ferner auch deshalb, weil für das System Brenztraubensäure—Semicarbazid $K_m$ fast ebenso groß ist wie für Furfurol (0,108; $k_h = 64$; $b = 1060$), was einen wesentlichen Einfluß der Carbonylkomponente ausschließt. — Semicarbazidacetat ist das erste Ammoniumsalz, das entgegen der herrschenden Meinung in wss. Lsg. nicht vollständig dissoziiert ist. Wegen der weitgehenden Hydrolyse läßt sich die Dissoz.-Konstante nicht durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteln. Da bei einer Ionenstärke von $\mu = 0{,}08$ das positive Ion des Semicarbazids $pK_A = 3{,}66$, Essigsäure = 4,63 (bei 25°) hat (Bartlett, C. **1932**. II. 3126; Cohn, Heyroth u. Menkin, C. **1928**. I. 2581), ist für eine Lsg. von Semicarbazid-

acetat [Sem] [$CH_3COOH$] / [Sem$H^+$] [$CH_3COO'$] = 10. Da weiter die Konstante der Dissoziation in Moll. [Sem] [$CH_3COOH$] / [Sem.-Acetat] = $K_m$ = 0,12 ist, ist die der Dissoziation in Ionen [Sem$H^+$] [$CH_3COO'$] / [Sem.-Acetat] = $k_i$ = 0,012. Es ergibt sich prakt. daraus, daß das Hydrolysegleichgewicht eines Semicarbazons nicht nur vom $p_H$, sondern auch von der Konz. undissoziierter Säure im Acetatpuffer (wohl auch in anderen Puffern) abhängt. Ist $c$ die Konstante der spezif. Katalyse einer Säure bei der Semicarbazonhydrolyse, so gilt etwa für deren Gleichgewichtskonstante

$$K = c/b \cdot (K_m + [HA]).$$

Die Ausbeute bei der Semicarbazonbldg. sinkt, wenn die Konz. an Säure über $K_m$ = 0,12 steigt. — Der auffallend niedrige Temp.-Koeff. der Semicarbazonbldg. (Aceton, Semicarbazid, Phosphatpuffer von $p_H$ = 7: Aktivierungswärme 2,5 Cal) kann so gedeutet werden, daß einer von den Reaktionsteilnehmern mit einem binären Gleichgewichtskomplex aus den beiden anderen reagiert. Denn wenn dieser Komplex sich unter Wärmeentw. bildet, so würde seine größere Dissoziation bei höheren Tempp. seiner erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit bei der Semicarbazonbldg. entgegen wirken. Semicarbazidacetat kann dieser Komplex jedoch nicht sein, da $K_m$ bei 0 u. 25° denselben Wert hat. Vf. weist darauf hin, daß jede Formulierung einer Rk. als Säurekatalyse einer schwachen Base ersetzt werden kann durch eine Formulierung als Basenkatalyse der „konjugierten Säure" des Substrats, hier also als eine durch Acetationen katalysierte Rk. des Ions $H_2N{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_3^+$. Diese beiden Möglichkeiten lassen sich kinet. nicht unterscheiden. Wenn die letztere Deutung angewandt wird, ergibt sich die Aktivierungswärme zu 14 Cal, also in einer vernünftigen Größenordnung, wegen der Änderung der relativen Säurekonstanten des Semicarbazidions u. Essigsäure mit der Temp. Das *Ionenpaar* [Sem $H^+$] u. [$CH_3COO'$] kann thermodynam. als das obengeforderte Zwischenprod. aufgefaßt werden; doch ermöglicht auch das keinen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 741—49. Febr. 1933. Columbia Univ. New York.) Bergmann.

**John W. Baker**, *Die Darstellung von Äthyl-β-jodpropionat.* Man kocht 254 g $CH_2Cl{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2C_2H_5$ 24 Stdn. mit 350 g NaJ in 300 ccm A., verd. mit viel Ä., filtriert u. wäscht mit W., Sodalsg. u. $Na_2S_2O_3$-Lsg., trocknet u. fraktioniert. Ausbeute 344 g (ca. 81%). Aus dem Sodaextrakt erhält man ca. 25 g *β-Jodpropionsäure*, F. 80—82°. — Der Ester gibt mit Na-Äthantricarbonsäureester 80% *Butan-α,β,β,δ-tetracarbonsäure-tetraäthylester.* (J. chem. Soc. London **1933**. 216. Febr. Leeds, Univ.) Ostertag.

**Ernst Eigenberger**, *Isomerieerscheinungen in der β-Reihe der Eläostearinsäure.* β-Eläostearinsäure ist nicht einheitlich, sondern es existieren 4 Typen von β-Formen, die Umwandlungen ineinander zeigen. Vf. geht von leicht rein zu erhaltendem β-Eläostearin aus; das daraus zu gewinnende K-Salz konnte in drei reproduzierbaren krystallisierbaren Formen erhalten werden. Jedoch ist es schwierig, den einzelnen K-Salztypen klar definierte Säureformen zuzuordnen, da β-Eläostearinsäure mikrokrystallin u. stark autoxydabel ist u. auch Polymorphieerscheinungen auftreten. Ferner bewirkt W. eine Umlagerung, auch schon bei den Alkalisalzen. — Die Umlagerungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Solche durch oxydative oder therm. Alterung; 2. rückläufige, die mit oder ohne Einfluß von W. verlaufen. — Das K-Salz der *β-Eläostearinsäure* krystallisiert aus nicht zu verd. Lsgg. in Bündeln von Spießen; es wird bei der Verseifung von frischem β-Eläostearin in Abwesenheit störender Wassermengen erhalten. Auslöschungsschiefe 28°, Leitfähigkeit 4,55 × $10^{-5}$ (0,05 g in 100 ccm 94,6%ig. A.; 25°), also am größten von allen Salztypen. Löslichkeit: 0,403 g in 100 g Lsg. in 94,6%ig. A. bei 20°. Die Säure aus diesem Salz bildet rhombenförmige Blättchen vom F. 71—71,5°, Auslöschungsschiefe 25—30°, aber auch niedriger. Aus der Säure läßt sich das unveränderte K-Salz wiedergewinnen, wenn Autoxydation oder Wassereinw. ferngehalten werden. Von W. wird das β-K-Salz, für dessen Einheitlichkeit vor allem die konstatierte Maximalleitfähigkeit spricht, langsam in den $\beta_1$-Typ umgewandelt: Anwachsen der Auslöschungsschiefe zur Längskante der flachen Spieße bis auf 30°. Zwischen β- u. $\beta_1$-Salz besteht ein von der Wasserkonz. abhängiges Gleichgewicht, das in A. reversibel ist. Alterung des β-Salzes führt zum $\beta_2$-Typ über unklare Zwischenformen mit allmählich abnehmenden Kantenwinkeln u. Auslöschungsschiefen. — Das K-Salz der $\beta_1$-Eläostearinsäure wird aus den monomeren (s. u.) K-Salzen der β-Reihe mit W. erhalten; die verschiedenen Ausbildungen des $\beta_1$-Typs sind im Original eingehend beschrieben. Auslöschungsschiefe 39°; Leitfähigkeit 4,43 × $10^{-5}$ (Bedingungen wie oben). Löslichkeit: 0,307 g in 100 g Lsg. in 94,6%ig. A. bei 20°. In der Wärme u. angeregt durch Autoxydation erfolgt leicht Umlagerung

in die $\beta$-Form. Die freie Säure aus $\beta_1$-Krystallen sieht ähnlich aus wie die aus $\beta$-Krystallisation (Auslöschungsschiefe häufig 0—10°, oft auch 20—25°). Wenn die Säure aus der Lsg. nicht isoliert wird, läßt sich das $\beta_1$-K-Salz unverändert wiedergewinnen. Das neutrale K-Salz hydrolysiert in W. sehr leicht zu einem sauren Salz, aus dem mit $CO_2$ $\beta$-Eläostearinsäure abgeschieden werden kann. Die Na-Salze der $\beta$-Eläostearinsäure sind viel schwerer lösl. als die K-Salze; ihre feinen Nadeln lassen sich allerdings nicht ausmessen. — Oxydative Alterung oder Erhitzen führt das $\beta$- u. das $\beta_1$-Salz in den $\beta_2$-Typ über. Vf. vermutet, daß bei der Autoxydation labile Peroxyde entstehen, die leicht unter $O_2$-Abgabe die Ausgangssubstanz, aber isomerisiert, zurückliefern. Bei der $\beta_2$-Salzbldg. nimmt allmählich die Auslöschungsschiefe zur Krystallängsrichtung ab, bis sie schließlich 0 wird. Leitfähigkeit: $4{,}17 \times 10^{-5}$; Löslichkeit: 0,545 (Bedingungen wie oben). Über das Al- oder Ag-Salz, nicht aber über die freie Säure kann man wieder zum $\beta_2$-K-Salz zurückgelangen; die freie Säure geht sehr rasch in $\beta$-Säure über. Der $\beta_2$-Typ kann auch bei der Rückverwandlung der $\beta_3$-Säure gefaßt werden. — Bei langem Erhitzen von $\beta$-Salz oder Säureformen entstehen amorphe Stoffe, deren monomerer Charakter aus der Rückverwandlung in die $\beta_2$-Form geschlossen werden kann. Auch die Salze sind amorph u. von den anderen Salzen in Löslichkeit (keine Löslichkeitsgrenze) u. Leitfähigkeit unterschieden, so daß hier ein 4. Typ der Eläostearinsäure vorliegt. Die amorphe $\beta_3$-Säure läßt sich sublimieren. — Die Polymerisation des $\beta$-Eläostearins u. des gewöhnlichen Holzöles verläuft über den $\beta_3$-Typ. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 75—116. 7/2. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochschule.) BERGMANN.

**Werner Freudenberg**, *Die Darstellung von Fleischmilchsäure.* Da die bisherigen Methoden ganz unbefriedigend sind, gibt Vf. eine Vorschrift, die von LIEBIGS Fleischextrakt ausgeht. Aus 200 g davon werden 8—10 g vom $Kp._{0,2}$ 98—100° erhalten; Drehung des Zinksalzes $[\alpha]_D^{18} = -7{,}3°$, des Zinkammonsalzes $[\alpha]_D^{18} = -10{,}8°$. (J. biol. Chemistry **99**. 153—54. 1932. Ames, Iowa State College.) BERGMANN.

**Max S. Dunn** und **T. W. Brophy**, *Die Zersetzungspunkte der Aminosäuren.* Vff. bestimmen die bisher nur wenig besagenden Zersetzungspunkte von Aminosäuren mit dem App. von DENNIS u. SHELTON (C. **1930**. II. 2409), u. zwar in folgender Weise: Die Zeit u. die Temp. wird exakt bestimmt, die eine Aminosäure braucht, um einen bestimmten Zersetzungszustand zu erreichen, der durch eine bestimmte gelbe oder braune Färbung definiert ist. Trägt man nun die Zeit-Temperaturwerte graph. auf, so ist der F. der Substanz die Temp., bei der die erhaltene Kurve der $x$-Achse parallel wird. Es wird gezeigt (Einzelheiten s. im Original), daß das auf $\pm 0{,}1$ sec u. $\pm 0{,}1°$ genau möglich ist. Es werden folgende Zersetzungspunkte erhalten u. mit den zahlreichen Literaturwerten zusammen tabellar. wiedergegeben: Glykokoll 289—292°, d-Glutaminsäure 247—249°, rac. Glutaminsäure 225—227°, l-Tyrosin 342—344°, rac. Alanin 297°, rac. Phenylalanin 318—320°, rac. Asparaginsäure 278—280°, 3,5-Dijodtyrosin 239 bis 241°, Glycylglycin 262—264°, Glycylglycylglycin 262—265°, l-Leucin 337°, rac. Leucin 332°, rac. Isoleucin 292°, rac. Norleucin 327°, rac. Valin 292°. Für Glykokoll, d-Glutaminsäure u. rac. Asparaginsäure dürften die Werte nicht ganz zuverlässig (etwas zu tief) sein. Es handelt sich bei diesen Vorgängen mehr um eine Zers. als ein Schmelzen, u. zwar wurden folgende 5 Erscheinungen festgestellt: 1. W.-Abgabe u. Verflüssigung (d-Glutaminsäure, rac. Glutaminsäure, rac. Phenylalanin). 2. Bldg. brauner Zersetzungsprodd. (Glykokoll, sein Di- u. Tripeptid). 3. Bldg. gelber Zersetzungsprodd. (l-Tyrosin, 3,5-Dijod-l-tyrosin). 4. Sublimation (l-Leucin, rac. Leucin, Isoleucin, Norleucin, Valin, Alanin). 5. Verflüssigung, Zers. u. Wiedererstarren (rac. Asparaginsäure). — Zusatz von 10,7% (1,4%) $NH_4Cl$ zu Glykokoll ergab einen F. von 247—249° (284 bis 286°). (J. biol. Chemistry **99**. 221—29. 1932. Los Angeles, Univ. of California.) BERG.

**Max S. Dunn**, **A. W. Butler** und **T. Deakers**, *Die Synthese von Glycylglycin.* Nach einer Übersicht über die Literaturvorschriften geben Vff. eine Methode, die von Glykokoll u. Chloracetylchlorid ausgeht u. 45% Glycylglycin liefert. Aus W. mit Methanol tetraedrische Blättchen. Zers.-Punkt 260—262° (nach der in der nachstehend referierten Arbeit beschriebenen Methode). (J. biol. Chemistry **99**. 217—20. 1932. Los Angeles, Univ. of California.) BERGMANN.

**H. D. Dakin**, *$\beta$-Amino-n-valeriansäure.* Alle bisher bekannten $\beta$-Aminosäuren (außer Isoserin), nämlich die $\beta$-Aminoderivv. von Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure u. Hydrozimtsäure, sind im Gegensatz zu den $\alpha$-Isomeren durch schwer l. Reineckate ausgezeichnet. — *$\beta$-Amino-n-valeriansäure*, $C_5H_{11}O_2N$, wurde aus Propylidenessigsäure mit $NH_3$-Gas unter Druck (24 Stdn., 125—135°) dargestellt,

Propylidenessigsäure aus α-Brom-n-valeriansäureester u. Chinolin nach Rupe, Ronus u. Lotz (Ber. dtsch. chem. Ges. **35** [1902]. 4265). Reinigung über den Ester, Kp.$_{12}$ 82 bis 84°, der mit sd. W. verseift werden konnte. Krystallisation aus h. A. mit Ä. Nadelrosetten, F. 185° (Zers. ab 160—165°). *Kupfersalz*, $C_{10}H_{20}O_4N_2Cu$, aus der wss. Lsg. der Säure mit frischgefälltem Kupferhydroxyd, blaue Nadeln, in W. ll., mit 1 Mol. W. krystallisierend. Das *Phosphorwolframat* ist ein weißer krystallin. Nd. *Reineckat*, $C_9H_{18}N_7O_2S_4Cr$, aus Ammoniumreineckat u. der Säure in W. beim Ansäuern. Aus 20%ig. Methanol rote Tafeln. F. 171—175° (Verfärbung ab 156°). — *β-Uramido-n-valeriansäure*, $C_6H_{12}O_3N_2$. Aus Aminovaleriansäure mit Kaliumcyanat in W. Aus A. mit Bzl. Nadeln, F. 147—148°. — *4-Äthylhydrouracil*, $C_6H_{10}N_2O_2$. Aus dem vorigen mit h. 15%ig. HCl. Dicke Prismen, F. 191—192° (aus W.). — *1-Phenyl-4-äthylhydrouracil*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Aus β-Aminovaleriansäure u. Phenylisocyanat in Ggw. von verd. Lauge; Behandeln mit h. HCl. Aus A. seidige Nadeln, F. 192°. (J. biol. Chemistry **99**. 531—35. Jan. 1933. Scarborough-on-Hudson, New York.) Bergmann.

**Herbert Collatz** und **Irene Stephanie Neuberg**, *Über ein einfaches Verfahren der Gewinnung von Zuckern aus ihren Hydrazonen.* Bei Verwendung von *Acetaldehyd* (I) zur Zerlegung von *Zuckerhydrazonen* (C. **1932**. II. 2727) gelingt es leicht, selbst die empfindlichen Zucker mit 2 u. 3 C-Atomen im Mol. krystallisiert zu erhalten. Die Natur des Hydrazinrestes scheint dabei nicht von Belang zu sein. Auch die Gewinnung von Carbonylsäuren, z. B. *Uronsäuren*, gelingt nach diesem Verf. Statt I kann auch *Furfurol* (II) oder *Aceton* (III) zur Zerlegung der Hydrazone benutzt werden, doch erwies sich I als überlegen. Gut gelang nur die Spaltung von *Dioxyaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon* mit II. — Beschrieben wird die Darst. von *Glykolaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* (IV), *Glycerinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* (V), *Dioxyaceton-2,4-dinitrophenylhydrazon* (VI) u. die Spaltung von IV, V, VI, sowie *l-Arabinosediphenylhydrazon* u. *d-Mannosephenylhydrazon.*

Versuche. *Glykolaldehyd*lsgg. wurden erhalten 1. durch Erwärmen von *Dioxymaleinsäure* + W. auf 65° u. 2. in Anlehnung an eine Notiz von Fenton u. Jackson durch langsames Zutropfen von 250 ccm $H_2O_2$-Lsg. (= 13,6 g $H_2O_2$) zu einem Gemisch von 20 g $FeSO_4$ in 200 ccm W. + 24,8 g *Äthylenglykol*; Temp. stets unter 40°, Zutropfdauer 2 Stdn. Nach 2-std. Stehen Kühlen in Eiswasser, Schütteln mit $BaCO_3$ bis keine $CO_2$-Entw. mehr u. Absaugen über Kieselgur. Das farblose gekühlte Filtrat wurde mit einer eisgekühlten Lsg. von 13 g *2,4-Dinitrophenylhydrazin* (X) in 780 ccm 2-n. HCl (unterkühlte Lsg.) gefällt u. nach $^1/_2$-std. Stehen bei 0° abgesaugt. Ausbeute 15,2 g IV = 15,8% der Theorie. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 50%ig. Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle, sowie Essigester + PAe. feine gelbe Nadeln von F. 155—156° (korr.); Lsg. in alkoh. KOH mit bräunlich-rotem Farbton. Spaltung: 8 g IV von F. 146° (zur erfolgreichen Spaltung genügt ein 1—2-mal umkrystallisiertes Prod.; das gleiche gilt für V u. VI) in 500 cm-Flasche mit Patentverschluß in 200 ccm eiskaltem I gel., unter guter Kühlung mit 200 ccm k. W. versetzt u. $2^1/_2$ Stdn. im W.-Bad auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das *Acetaldehyddinitrophenylhydrazon* (VII) abgesaugt, mit W. gewaschen u. das Filtrat im Vakuum auf etwa $^1/_3$ seines Volumens eingeengt. Spuren VII werden abgesaugt; die Fl. wird durch 3-maliges Ausschütteln mit Essigester von gel. Hydrazon befreit u. im Vakuum zum Sirup eingeengt. Beim Verreiben krystallisiert der Glykolaldehyd (VIII) rasch aus. Ausbeute 1,26 g = 63% der Theorie. Identifizierung durch F., Phenylosazon, p-Nitrophenylosazon. VII wird durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren vollständig zerlegt. — *Glycerinaldehydlsg.* wurde nach Neuberg u. Hofmann (C. **1930**. II. 2510) durch Oxydation von Glycerin mit $H_2O_2$ in Ggw. von $FeSO_4$ erhalten u. daraus das von Neuberg u. Collatz (C. **1930**. II. 2510) beschriebene V sofort dargestellt. Weitere Darst. von V aus der durch Oxydation von Glycerin mit $HNO_3$ nach Fischer u. Tafel erhältlichen Glycerinaldehydlsg. Spaltung von V wie bei IV beschrieben. Krystallisation des Zuckers nach Impfen: Ausbeute 80—85% der Theorie. — Das von Neuberg u. Collatz (l. c.) beschriebene VI wurde aus einer nach Fischer u. Tafel durch Oxydation von Glycerin mit Br u. $Na_2CO_3$ erhältlichen *Dioxyaceton*-(IX)-lsg. gewonnen. Die Darst. von VI muß schnell erfolgen, da sonst bei der sauren Rk. leicht *Methylglyoxal*bldg. eintritt. Spaltung von 9 g VI mit 360 ccm 50%ig. I 2 Stdn. bei 80°. Krystallisation von IX nach Impfen u. Anreiben. Ausbeute 84,3% der Theorie. — Darst. von reinem *2,4-Dinitrophenylglycerosazon* durch Versetzen einer Lsg. von 0,9 g reinem IX in wenig W. mit einer k. Lsg. von 6,5 g X in 780 ccm 2-n. HCl. Nach einigen Stunden Abscheidung eines roten Nd., der nach 3-tägigem Stehen bei 18—20° abgesaugt wurde. Ausbeute 4,26 g Osazon =

95% der Theorie. Nach Umkrystallisation aus Pyridin + Eg. feine rote Nadeln von F. 275—277° (korr.) unter Zers. Lsg. in alkoh. KOH mit tief blauvioletter Farbe. — Spaltung von *l-Arabinosediphenylhydrazon* (XI) durch 3-std. Erhitzen von 5 g XI mit 350 ccm 50%ig. I auf 80°. Nach Einengen im Vakuum bei 35°, Ausschütteln mit Essigester, Konzentrieren der wss. Schicht im Vakuum (zuletzt über $H_2SO_4$) u. Impfen des Sirups wurden 2,24 g *l-Arabinose* erhalten. Nach Umkrystallisieren aus 90%ig. A. F. 159° (korr.). — Spaltung von 9 g *d-Mannosephenylhydrazon* mit 360 ccm 50%ig. I 2 Stdn. bei 80°. Aufarbeitung wie bei XI. Ausbeute 90,8% der Theorie an d-Mannose. — Zerlegung von VI mit II durch Lösen von 1 g VI in 20 ccm k. reinem II, Versetzen mit 10 ccm W. u. 10 ccm abs. A. u. halbstündiges Erhitzen unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen Absaugen des *Furfurol-2,4-dinitrophenylhydrazons*, Nachwaschen, Abtrennen von dem durch Verd. mit W. ausgeschiedenen II, Extraktion des Restes mit Essigester, Einengen der wss. Schicht zum Sirup, Animpfen. Ausbeute 0,27 g IX = 81% der Theorie. — Bei Spaltung von V mit II durch $1^1/_2$-std. Kochen betrug die Ausbeute an Glycerinaldehyd nur 48% der Theorie. — Zerlegung von VI mit III durch Lösen von 1 g VI in 25 ccm III, Versetzen mit 25 ccm W., Erhitzen des Gemisches in Ampullen während 2 Stdn. auf 95°. Nach Erkalten Abfiltrieren von III-2,4-dinitrophenylhydrazon, Einengen u. Reinigung des Filtrats in üblicher Weise. 54% der Theorie Ausbeute an IX. (Biochem. Z. **255**. 27—37. 10/11. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) Kobel.

**Thelma Muriel Reynolds**, *Bemerkung über die Einwirkung von Titantetrachlorid auf Tetraacetyl-β-d-glucosidoglykokollester.* Die Einw. von $TiCl_4$ auf *Tetraacetyl-β-d-glucosidoglykokollester* führt nicht zu der entsprechenden α-Form, sondern liefert nur *Acetochlorglucose* ebenso wie die völlig acetylierten Zucker (vgl. Pacsu, C. **1930**. II. 2367).

Versuche. *Tetraacetyl-β-d-glucosidoglykokollester.* Darst. nach Fischer u. Helferich, Liebigs Ann. Chem. **383** [1911]. 81), F. 82—83°, $[\alpha]_D^{21} = -40,1°$ (A., c = 2,005). — Die Behandlung mit $TiCl_4$ wird in Chlf.-Lsg. bei Raumtemp. durchgeführt, wobei sich $[\alpha]_D^{19-20}$ von — 49,2 bis + 134,6° in 213 Stdn. änderte, oder durch $2^1/_2$-std. Sieden am Rückfluß. Man erhält 70—75% der theoret. Menge an *Acetochlorglucose* vom F. 71,5—72,5° aus Ä.-PAe., $[\alpha]_D^{22} = +166,8°$ (Chlf., c = 2,008). (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales **66**. 167—70. 1932. Sydney, Univ.) Erlbach.

**P. de Beule**, *Die durch direkte Nitrierung des Toluols bei der Darstellung des Trinitrotoluols erhaltenen Nitrosubstitutionsprodukte.* Ausführliche Monographie u. eigene Unterss. über die *Mono-*, *Di-*, *Tri-* u. *Tetranitrotoluole*; quantitative Zus. des Nitrierungsprod. eines jeden Nitroderiv.; EE. (oder FF.) u. Kpp. der hauptsächlichen Derivv. — Vf. gibt folgende Nitrierungsverff. an: 1. Mononitrierung. In 46 g reines Toluol bei 18—21° Gemisch von 58 g 55,4%ig. $HNO_3$ u. 88 g $H_2SO_4$ von 66° Bé in ca. 50 Min. einrühren, noch 2 Stdn. bei derselben Temp. rühren, Säure abheben, neutral waschen. Ausbeute ca. 64 g. Entfernung des Toluols durch Dampfdest., bis das übergehende Öl im W. untersinkt. Das Mononitrotoluolgemisch enthält weniger als 0,2% Dinitrotoluol. — 2. Dinitrierung. In 68,5 g Nitrotoluol bei 60—65° Gemisch von 51,4 g 92%ig. $HNO_3$ u. 102,7 g 96%ig. $H_2SO_4$ einrühren, noch 1 Stde. bei 80—85° rühren, in W. gießen usw. Ausbeute ca. 97%. — 3. Trinitrierung. In 45,5 g Dinitrotoluol bei 93—97° Gemisch von 30 g 97%ig. $HNO_3$ u. 105 g 15,67%ig. Oleum einrühren, noch 4 Stdn. bei 99—103° rühren usw. Ausbeute ca. 90%. — 4. Zweite Trinitrierung. In $^1/_4$ Mol. zu nitrierendes Prod. bei 93—97° Gemisch von $^1/_2$ Mol. 100%ig. $HNO_3$ u. 6 Teilen Monohydrat einrühren, noch 2 Stdn. bei 99—103° rühren usw. (Bull. Soc. chim. Belgique **42**. 27—79. Jan. 1933. Zwijndrecht, Munitionsfabrik.) Lindenbaum.

**N. S. Drosdow**, *Über Diphenylguanidin.* Zur Darst. von Diphenylguanidin hat sich folgendes Verf. bewährt: Fein verteiltes Thiocarbanilid u. bas. Pb-Acetat werden mit überschüssigem 25%ig. $NH_3$ 2—3 Stdn. bei 35—40° im verschlossenen Gefäß gerührt; der Filtrationsrückstand wird mit 3%ig. $H_2SO_4$ behandelt. Aus der Lsg. des Sulfats setzt Alkali (zweckmäßig bei 0°) die freie Base mit einer Ausbeute von ca. 90% in Freiheit. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 7. 44—45.) Schönfeld.

**E. C. Wagner**, *Reduktionsversuche an Schiffschen Basen.* 3. Mitt. *Die Kondensationen einiger sekundärer aromatischer Amine mit Formaldehyd in saurer Lösung; Kern- oder N-Methylierung mit Hilfe von Formaldehyd.* (2. vgl. C. **1932**. II. 2955.) Die Einw. eines Aldehyds auf ein Amin führt auch in saurer Lsg. wohl sicher zuerst zur Bldg. eines aldolartigen Kondensationsprod., das jedoch nicht beständig ist. Mitunter

bildet sich eine Azomethin- oder Diiminverb., häufiger aber fördert die Säure den Zerfall des Primärprod., oder führt zur Bldg. von Sekundärprodd., a) vom Anhydroaminobenzylalkoholtypus, b) vom Aminobenzylanilintypus, u. c) vom Diaminodiphenylmethantyp. — Vf. untersucht die Kondensation von Formaldehyd mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Isoamylanilin in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, u. zwar einmal so, daß das Kondensationsprod. unmittelbar, ehe noch sekundäre Veränderungen eintreten, mit Zink u. Säure bei 70° reduziert wurde — hierbei fand nur N-Methylierung statt —, zweitens so, daß die Chlorhydrate der Kondensationsprodd., die sich als Anhydro-p-alkylaminobenzylalkohole erwiesen, zuerst isoliert u. dann reduziert wurden: diesfalls findet die Methylierung nur im Kern, in p-Stellung zum Stickstoff, statt. — Es wurden erhalten *Dimethylanilin* (Kp. 194—195°, Nitrosoverb., F. 87°), *Methyläthylanilin* (Kp. 207—209°, Pikrat, F. 129—129,5°), *Methylpropylanilin* (Kp. 222—224°, Pikrat, F. 110,5°), *Methylbutylanilin* (Kp. 241—242,4°), *Methylisoamylanilin* (Kp. 253—255°, Pikrat, F. 89,5°). — *N-Methyl-p-toluidin* (Kp. 212—212,9°, Benzolsulfoverb., F. 65°), *N-Äthyl-p-toluidin* (Kp. 222°, Benzolsulfoderiv., F. 57°; Pikrat F. 139,6°), *N-Propyl-p-toluidin* (Kp. 237,3—238,8°, Chlorhydrat F. 155°), *N-Butyl-p-toluidin* (Kp. 255—256°, Chlorhydrat F. 148—149°), *N-Isoamyl-p-toluidin* (Kp. 267—268°, Chlorhydrat F. 146°). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 724—31. Febr. 1933. Philadelphia, Pennsylvania, Univ.) BERG.

**Frank C. Whitmore** und **M. A. Thorpe**, *Reaktion von Jodmonochlorid mit gewissen organischen Quecksilberverbindungen.* Es sollte ermittelt werden, ob bei dieser Rk. Jodide oder Gemische von Jodiden u. Chloriden gebildet werden. Die untersuchten Hg-Verbb. entsprechen den verschiedenen Teilen der von KHARASCH u. FLENNER (C. **1932**. I. 2575) aufgestellten Reihe der „relativen Elektronegativitäten"; sie enthielten die Gruppen p-Methoxyphenyl, β-Naphthyl, p-Tolyl, Phenyl u. β-Phenäthyl. In allen Fällen außer dem letzten wurden über 90% der Jodverbb. erhalten u. keine Spur Chlorverb. nachgewiesen, so daß es sich empfiehlt, für die Darst. organ. Jodide aus organ. Hg-Verbb. JCl statt $J_2$ zu benutzen. Im letzten Fall entstand ein Gemisch von Jodid u. Chlorid, letzteres wahrscheinlich durch Einw. von JCl auf β-Phenäthyljodid gebildet. — Die Rk. wird durch das Lösungsm. merklich beeinflußt; am besten ist W. trotz der Unlöslichkeit der Hg-Verbb. in ihm.

Versuche. Beim Lösen von JCl in verschiedenen Solvenzien werden sehr verschiedene Wärmemengen entwickelt. — Einw. von JCl auf *Di-[p-methoxyphenyl]-quecksilber* (F. 200—202°): 1. Lsg. von 2 Moll. JCl in $CCl_4$ langsam in Suspension von 1 Mol. Hg-Verb. in $CCl_4$ eingerührt, $HgCl_2$ abfiltriert, Lsg. mit Thiosulfatlsg. geschüttelt usw. Erhalten 95% *p-Jodanisol*, F. 50—51°. 2. 2 Moll. JCl langsam in sd. wss. Suspension von 1 Mol. Hg-Verb. eingerührt, auf 60° gekühlt, $CCl_4$ zugefügt usw. Erhalten 95% p-Jodanisol. — *p-Methoxyphenylquecksilberchlorid.* Mit 1 Mol. JCl in $CCl_4$ Bldg. von 95% p-Jodanisol. — *β-Naphthylquecksilberchlorid* (F. 237—238°). Mit JCl in A. Bldg. von 95% *β-Jodnaphthalin*, aus absol. A., F. 53—54°. — *p-Tolylquecksilberchlorid* (F. 230—232°). Es wurden Verss. in verschiedenen Lösungsmm. u. unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Beste Resultate in sd. wss. NaCl- oder KJ-Lsg. (5 Stdn.); erhalten 92% *p-Jodtoluol*, F. 34—35°. — *Diphenylquecksilber.* In $CCl_4$ oder W. erhalten 78% *Jodbenzol* durch Fraktionieren des Rohprod. mit besonders wirksamer Kolonne. — *β-Phenäthylquecksilberchlorid* (F. 163—166°), dargestellt nach dem Verf. von MARVEL u. Mitarbeitern (C. **1926**. I. 1676). 75 g lieferten mit JCl in $CCl_4$ nach Fraktionieren mit Kolonne 4,7 g rohes *β-Phenäthylchlorid*, Kp.$_{14}$ 83—85°, $n_D^{20}$ = 1,533, u. 15,5 g rohes *β-Phenäthyljodid*, Kp.$_{14}$ 107—115°, $n_D^{20}$ = 1,597. — 1 Mol. JCl in 1 Mol. *β-Phenäthyljodid* getropft; heftige Rk., Abscheidung von J. Durch Behandeln mit 50%ig. KJ-Lsg. wurden 76% *β-Phenäthylchlorid* isoliert. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 782—86. Febr. 1933. Pennsylvania State Coll.) LINDENBAUM.

**Michael P. Balfe** und **Henry Phillips**, *Phenylmethylselenetinmercurijodid.* Der Befund von POPE u. NEVILLE (J. chem. Soc. London **81** [1902]. 1552), daß bei der Darst. von Mercurijodiden aus opt.-akt. Seleniumbasen Racemisierung erfolgt, hat sich bestätigt. Aus dl-Phenylmethylselenetinbromid, $HgJ_2$ u. KJ erhält man das unreine zersetzliche Mercuritrijodid (F. 90°) u. eine Verb. vom F. 140°, in der offenbar eine Mol.-Verb. aus dem Mercuritrijodid u. dem Mercuritetrajodid (im Verhältnis 1 : 3) vorliegt. d-Phenylmethylselenetin-d-bromcamphersulfonat gibt ein rechtsdrehendes Chloroplatinat u. liefert mit $HgJ_2$ u. KJ ein opt.-inakt. Prod., F. 135°, von gleicher Zus. wie die eben erwähnte Mol.-Verb. Es liegt also nicht, wie POPE u. NEVILLE annehmen, das Mercuritrijodid vor, man braucht keine symm. Struktur anzunehmen, um das Verschwinden der Drehung zu erklären; dies ist vielmehr auf die Unbeständigkeit

der Selenetinbase zurückzuführen, die sich in Ggw. von l. Halogeniden noch leichter zers. als Sulfoniumbasen. — *d,l-Phenylmethylselenetinchloroplatinat*, rote Krystalle, F. 170°. Das Bromid gibt mit 1 Mol $KHgJ_3$ in W. $C_9H_{11}O_2Se \cdot HgJ_3$ (F. 90°) u. die Mol.-Verb. vom F. 140°; mit 1 Mol $HgJ_2$ u. 5 Mol KJ erhält man $C_9H_{11}O_2Se \cdot HgJ_3$ mit F. 96°; die Verb. vom F. 140° tritt nicht auf. — *d-Phenylmethylselenetin-d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{25}O_3BrSe$, aus dem d,l-Bromid u. d-bromcamphersulfonsaurem Ag. F. 174°, $[\alpha]_D = +61,2°$, $[\alpha]_{5461} = +73,8$ ($c = 1,6$). Geht bei mehrmaliger Krystallisation aus A. in ein Prod. über, das sich bei 275° zers., ohne zu schm. *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}O_2Se)_2PtCl_6 + C_2H_6O$, rote Krystalle, aus wss. Aceton, F. 95°, $[\alpha]_D = +11,8°$, $[\alpha]_{5461} = +15,8°$ ($c = 1,3$); die Lsg. ist nach 7 Tagen inakt. Das Salz gibt mit $KHgJ_3$ in W. die Verb. $3\,C_{18}H_{22}O_4J_4Se_2Hg + C_9H_{11}O_2J_3SeHg$, F. 135° (aus A.). (J. chem. Soc. London **1933**. 127—28. Febr. London S. W. 11, Battersea Polytechn.) Ostertag.

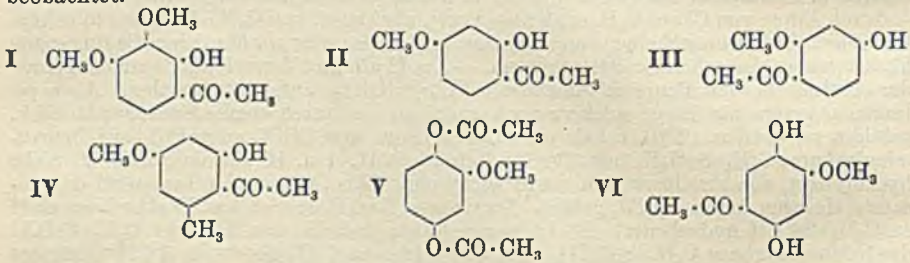
**Duncan G. Foster**, *Organische Selenverbindungen. II. Neuer Typus von aromatischem Selenhalogenid.* (I. vgl. C. **1928**. I. 2808.) Es sind 4 Typen von organ. Selenhalogeniden bekannt, nämlich RSeX, RR'$SeX_2$, $R_2SeX$ u. $RSeX_3$, von dem letzten Typus aber nur die Verb. $C_2H_5 \cdot SeBr_3$ (Shaw u. Reid, C. **1926**. I. 3044). Es ist Vf. gelungen, auch die aromat. Verbb. $C_6H_5 \cdot SeBr_3$ u. $C_6H_5 \cdot SeCl_3$ darzustellen. — *Phenylselentribromid*, $C_6H_5 \cdot SeBr_3$ (I), wurde zuerst als Nebenprod. beobachtet, als Phenylselenbromid, $C_6H_5 \cdot SeBr$, mit Mg u. $C_2H_5Br$ in Phenyläthylselenid, $C_6H_5 \cdot Se \cdot C_2H_5$, u. dieses mit Br in sein Dibromid, $C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot C_2H_5$, übergeführt wurde (letzteres vgl. Kenyon u. Mitarbeiter, C. **1928**. II. 2458 unten). I ist offenbar durch Addition von $Br_2$ an $C_6H_5 \cdot SeBr$ entstanden, welches entweder noch vorhanden gewesen oder durch Spaltung von $C_6H_5 \cdot SeBr_2 \cdot C_2H_5$ in $C_6H_5 \cdot SeBr$ u. $C_2H_5Br$ gebildet worden ist. Denn diese Spaltung tritt nicht erst beim Erhitzen des Dibromids über seinen F. ein (Kenyon), sondern langsam schon bei Raumtemp. u. ziemlich schnell in sd. Ä. I konnte tatsächlich aus $C_6H_5 \cdot SeBr$ u. Br in Ä. recht glatt dargestellt werden. — *Phenylselentrichlorid*, $C_6H_5 \cdot SeCl_3$ (II), wurde nach 3 Verff. mit guten Ausbeuten erhalten: 1. Durch therm. Zers. von Phenyläthylselendichlorid (I. Mitt.), $C_6H_5 \cdot SeCl_2 \cdot C_2H_5$, in $C_6H_5 \cdot SeCl$ u. $C_2H_5Cl$ u. Behandeln des Prod. mit Cl; 2. durch Verdrängen des Br in I mittels Cl; 3. durch Einw. von Cl auf $C_6H_5 \cdot SeBr$. — Verss. zur Darst. von $C_6H_5 \cdot SeJ_3$ waren erfolglos. Diese Verb. ist anscheinend so unbeständig, daß sie unter gewöhnlichen Bedingungen höchstens vorübergehend existieren kann. — I u. II könnten formell als Säurehalogenide der Orthoform der Benzolseleninsäure, $C_6H_5 \cdot Se(OH)_3$, aufgefaßt werden. Aber sie besitzen weder die Eigg. solcher, noch scheinen sie durch dementsprechende Rkk. gebildet zu werden. Z. B. erhält man durch Einw. von $SOCl_2$ oder $PCl_5$ auf Benzolseleninsäure, $C_6H_5 \cdot SeO_2H$, oder ihr Na-Salz nicht II. I u. II werden durch W. nicht hydrolysiert, sondern lösen sich darin leicht ohne Zers., u. aus der Lsg. wird das gesamte Halogen durch $AgNO_3$ gefällt. Durch wss. NaOH werden I u. II allerdings glatt zu $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ hydrolysiert. Es ist anzunehmen, daß die wss. Lsg. der $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ die Selenoniumbase $C_6H_5 \cdot Se(OH)_3$ enthält, welche zu $C_6H_5 \cdot Se^{+++}$ u. 3 $OH^-$ ionisiert wird. I u. II wären also Salze dieser Base u. müßten durch Einw. von wss. HHal auf $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ darstellbar sein; dies hat sich auch als zutreffend erwiesen. Orthobenzolseleninsäure ist somit wirklich eine Base, u. die bekannten Säureadditionsprodd. müssen daher anders formuliert werden, z. B. $C_6H_5 \cdot SeO_2H$, $HNO_3$ als Salz mit Krystallwasser, $C_6H_5 \cdot SeO \cdot NO_3$, $H_2O$, oder als bas. Salz, $C_6H_5 \cdot Se(NO_3)(OH)_2$.

Versuche. *Phenyläthylselenid*, $C_6H_5 \cdot Se \cdot C_2H_5$. 1 Mol. $C_6H_5Br$, 1 Atom Mg u. 1 Atom Se in Ä. zu $C_6H_5 \cdot Se \cdot MgBr$ umgesetzt, 1 Mol. $C_2H_5J$ oder $C_2H_5Br$ in Ä. eingetropft, 1 Stde. gekocht, mit Eis u. HCl zers., Ä.-Lsg. mit verd. NaOH gewaschen usw. Kp. 215—216°. Ausbeute 46%; daneben $(C_6H_5)_2Se$ u. $C_6H_5 \cdot SeH$. — *Phenyläthylselendibromid*, $C_8H_{10}Br_2Se$. 1. Aus vorigem u. Br. 2. $C_6H_5 \cdot SeBr$ in absol. Ä. mit überschüssigem $C_2H_5Br$, Mg-Pulver u. ein wenig Mg-Cu-Paar 2 Stdn. gekocht, mit Eis u. gesätt. $NH_4Cl$-Lsg. geschüttelt, getrocknet u. Br zugegeben. Aus $CCl_4$-PAe. citronengelbe Prismen, F. 81—83° bei langsamem, 86° bei schnellem Erwärmen. Bei dem 2. Darst.-Verf. wurde auch ein wenig I erhalten. — *Phenylselenbromid*, $C_6H_5 \cdot SeBr$. Aus vorigem beim Stehen, ferner in sd. Ä. oder $CCl_4$ (5—8 Stdn.) oder durch Erhitzen über den F. — *Phenylselentribromid*, $C_6H_5Br_3Se$ (I). 1. Aus vorigem in Ä. mit Br in $CS_2$ unter Eiskühlung. 2. Lsg. von $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ (aus dem Hydronitrat) mit viel $NH_4Br$ u. dann langsam mit 48%ig. HBr versetzt. Aus $CCl_4$ rosarote Nadelbüschel, F. 105 bis 106°, schwach widerlich riechend, wl. in Ä., PAe. u. $CS_2$, sonst zl., sll. in W. (farblos). Die Lsgg. in organ. Solvenzien sind braunrot u. entwickeln beim Kochen Br, bei längerem Stehen HBr. Die trockene Substanz zers. sich beim Stehen langsam. — *Phenylselen-*

*trichlorid*, $C_6H_5Cl_3Se$ (II). 1. Durch Einleiten von Cl in die äth. Lsg. von I bis zum Verschwinden der Br-Farbe. 2. Durch Sättigen der äth. Lsg. von $C_6H_5 \cdot SeBr$ mit Cl. 3. Bei 0° annähernd gesätt. wss. Lsg. von $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesätt., Nd. schnell abgesaugt, mit konz. HCl gewaschen u. über $H_2SO_4$ getrocknet. 4. Phenyläthylselenid in Ä. in das Dichlorid übergeführt, Ä. u. Cl i. V. entfernt, auf 80° bis zur beendeten Gasentw. ($C_2H_5Cl$) erwärmt, gelbes Öl in Ä. gel. u. mit Cl gesätt. Reinigung durch Lösen in h. Bzl., Kühlen in Eis u. Sättigen mit HCl-Gas. Dicke Prismen, F. 133—134° (Zers.), weniger beständig als I, an der Luft schnell gummiartig unter Verlust von HCl u. Cl, unter konz. HCl, in HCl- oder Cl-at haltbar, fast geruchlos. Lsgg. in organ. Solvenzien hellgelb, in W. farblos. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 822—29. Febr. 1933. Swarthmore [Pennsylv.], Coll.) LINDENBAUM.

**Richard A. Smith**, *Die intramolekulare Umlagerung von Phenoläthern mit Hilfe von Aluminiumchlorid.* Ebenso wie mit Eg.-$H_2SO_4$ (NIEDERL u. NATELSON, C. **1932**. I. 2945) oder $BF_3$ (SOWA, NIEUWLAND u. HINTON, C. **1932**. II. 1425) läßt sich m-Kresylisopropyläther mit Aluminiumchlorid in der Kälte in Thymol umwandeln, neben dem auch hier p-Isopropyl-m-methylphenol entsteht. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 849. Febr. 1933. New York, Univ., WASHINGTON Square College.) BERGMANN.

**F. Mauthner**, *Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. **1928**. I. 2248. **1929**. II. 34) hat Vf. die Acetylwanderung bei einigen anderen mehrwertigen Phenolen untersucht. In Nitrobenzollsg. in Ggw. von $AlCl_3$ wurden aus *Acetylpyrogallol-1,2-dimethyläther* ausschließlich I, aus *Acetylresorcinmonomethyläther* gleichzeitig II u. III, aus *Acetylorcinmonomethyläther* ausschließlich IV u. aus *Diacetylmethoxyhydrochinon* (V) ausschließlich VI erhalten. Die Konst. von VI wurde durch Methylierung zum *2,4,5-Trimethoxyacetophenon* von REIGRODSKI u. TAMBOR (Ber. dtsch. chem. Ges. **43** [1910]. 1965) bewiesen. Beim *Acetylguajacol* trat bei Raumtemp. nur geringe Acetylwanderung ein; man arbeitet hier besser mit $ZnCl_2$ bei höherer Temp. nach REICHSTEIN (C. **1927**. II. 53). Bei der *3,5-Diacetoxybenzoesäure* wurde in Nitrobenzol mit $AlCl_3$ bei 70° keine Acetylwanderung beobachtet.




Versuche. *Acetylpyrogallol-1,2-dimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_4$. Pyrogallolcarbonsäure mit $(CH_3)_2SO_4$ zum 3,4-Dimethyläther methyliert, diesen durch Erhitzen zum Pyrogallol-1,2-dimethyläther (Kp.$_{750}$ 233—234°) decarboxyliert, letzteren mit $CH_3 \cdot COCl$ $^1/_2$ Stde. gekocht. Kp.$_{11}$ 139—140°. — *Gallacetophenon-3,4-dimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_4$ (I). 20 g des vorigen in 100 g Nitrobenzol unter Eiskühlung in $^1/_2$ Stde. mit 12 g $AlCl_3$ versetzt, 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen, auf Eis gegossen, mit 160 ccm 20%ig. HCl erwärmt u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit 7%ig. NaOH ausgezogen, Prod. daraus mit HCl u. Ä. isoliert. Aus verd. A., F. 78—79°. — *Acetylresorcinmonomethyläther.* Aus Resorcinmonomethyläther mit sd. $CH_3 \cdot COCl$. Kp.$_{11}$ 125—126°. — Diese Verb. wie oben umgelagert, Rohprod. mit Dampf dest. Aus dem Destillat *Päonol*, $C_9H_{10}O_3$ (II), aus verd. A., F. 50°; *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, aus A. rote Nadeln, F. 238—239°. Aus dem Dest.-Rückstand mit Ä. *Isopäonol*, $C_9H_{10}O_3$ (III), aus Bzl.-Lg., dann Bzl., F. 138°. — *Acetylorcinmonomethyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus Orcinmonomethyläther mit sd. $CH_3COCl$. Kp.$_{11}$ 138—140°. — *Acetocvernon*, $C_{10}H_{12}O_3$ (IV). Aus vorigem wie oben; mit Dampf dest. Aus Lg., F. 79°. — *Diacetylmethoxyhydrochinon*, $C_{11}H_{12}O_5$ (V). Aus Methoxyhydrochinon (F. 82—83°) mit sd. $CH_3 \cdot COCl$. Kp.$_{11}$ 175 bis 176°, aus Lg. Blättchen, F. 95—96°. — *2,5-Dioxy-4-methoxyacetophenon*, $C_9H_{10}O_4$ (VI). Aus V wie oben. Aus W. (Kohle) Nadeln, F. 165—166°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_5N_3$, aus A. rote Nadeln, F. 255—256° (Zers.). — *2,4,5-Trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_4$. Aus VI in h. A. mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 20%ig. wss. NaOH. Aus Lg., F. 102 bis 103°. — *2-Oxy-4,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{10}H_{12}O_4$. Nebenprod. des vorigen aus der

alkal. Waschfl. Aus W. (Kohle) Nadeln, F. 111—112°. — *3,5-Diacetoxybenzoesäure*, $C_{11}H_{10}O_6$. 3,5-Dioxybenzoesäure mit Acetanhydrid-$H_2SO_4$ 1 Stde. auf W.-Bad erwärmt u. in W. gegossen. Aus W. (Kohle) Nadeln, F. 156—157°. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 205—12. 3/3. 1933.) Lindenbaum.

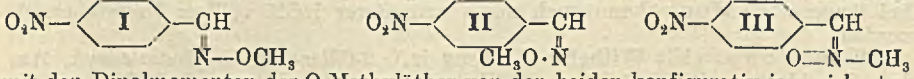
**F. Mauthner**, *Die Synthese des Acetooxyhydrochinons*. Durch Einw. von $AlCl_3$ auf in Nitrobenzol gel. *Triacetyloxyhydrochinon* nach dem im vorst. Ref. beschriebenen Verf. entsteht unter Wanderung eines Acetyls in den Kern *2,4,5-Trioxyacetophenon*, $C_8H_8O_4$. Nach der Zers. mit HCl wurde das Nitrobenzol mit W.-Dampf abgeblasen, Rückstand ausgeäthert usw. Aus W. (Kohle), dann Eg. hellgelbe Nadeln, F. 206—207°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_5N_3$, aus verd. A., F. 241—242° (Zers.). Mit $CH_3 \cdot COCl$ in sd. Eg. das *Triacetylderiv.*, $C_{14}H_{14}O_7$, aus Lg. Nadeln, F. 106—107°. Mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 20%ig. NaOH in h. A. entstand *2,4,5-Trimethoxyacetophenon*, F. 102 bis 103° (vgl. vorst. Ref.), womit die Konst. bewiesen ist. Das 2,4,5-Trioxyacetophenon wurde auch nach der Hoeschschen Synthese aus Oxyhydrochinon, Acetonitril, $ZnCl_2$ u. HCl-Gas in Ä. erhalten, aber mit sehr geringer Ausbeute. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 213—16. 3/3. 1933. Budapest, Univ.) Lindenbaum.

**Gunther Lock**, *Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion*. II. (I. vgl. C. **1930**. II. 552.) Die früheren Unterss. wurden auf weitere Halogenderivv. des m-Oxybenzaldehyds bzw. deren Methyläther, besonders auf Chlorbromderivv., ausgedehnt. — 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd lieferte mit 1 $Br_2$ in Chlf. über 80% eines Monobromderiv., dagegen in Eg. nur ca. 27% desselben Prod. Der Rest war ein nicht trennbares Gemisch, welches mit überschüssigem Br in Eg. dasselbe Dibromderiv. lieferte wie der 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd direkt mit 2 $Br_2$ in Eg. In dem Monobromderiv. nimmt das Br Stellung 4 ein, denn erstens war die entsprechende Säure (F. 206°) verschieden von der einzig bekannten 2-Chlor-6-brom-3-oxybenzoesäure (F. 116—118°), u. zweitens wurde durch Einführung eines weiteren Cl einerseits u. durch Bromierung des 2,6-Dichlor-3-oxybenzaldehyds (I. Mitt.) andererseits dasselbe Prod., also *2,6-Dichlor-4-brom-3-oxybenzaldehyd*, erhalten, dessen Konst. auch durch Überführung in das bekannte *2,4-Dichlor-6-bromphenol* bewiesen werden konnte. — Die Einführung von 2 Br in den 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd gelang nicht in Chlf., sondern nur in Eg. Es entstand *2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxybenzaldehyd*, wie auch die Überführung in das bekannte *2-Chlor-4,6-dibromphenol* zeigte. — 2,6-Dichlor-4-brom- u. 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxybenzaldehyd haben denselben F. u. geben miteinander keine wesentliche F.-Depression. Auch bei den beiden verschieden schm. Methyläthern versagt die Mischprobe, denn der Misch-F. liegt zwischen beiden FF. — Von den in der I. Mitt. beschriebenen m-Oxybenzaldehydderivv. wurden die Methyläther dargestellt. Diese verhalten sich gegen konz. KOH den Oxyaldehyden selbst völlig analog. Die früher gemachte Beobachtung, daß die Aldehydgruppe nur dann eliminiert wird, wenn beide o-ständigen H-Atome substituiert sind, u. daß andernfalls glatte Disproportionierung (Cannizzarosche Rk.) eintritt, wurde von neuem bestätigt, auch bei den obigen Chlorbromderivv. des m-Oxybenzaldehyds u. ihren Methyläthern. — Des weiteren wurde festgestellt, daß nicht nur 50%ig., sondern auch 25%ig. u. selbst 10%ig. KOH die Aldehydgruppe eliminiert. *2,4,6-Tribrom-3-methoxybenzaldehyd* lieferte bei 60—70° in 2 Stdn. mit 50%ig. KOH 88%, mit 25%ig. KOH 41%, mit 10%ig. KOH 21% Tribromanisol bzw. $H \cdot CO_2H$. Bei längerer Rk.-Dauer kann auch mit verdünnterer KOH völliger Umsatz erzielt werden.

Versuche. (Mit **Wilhelm Hosaeus jr.**) *2-Chlor-3-methoxybenzaldehyd*. Aus dem Oxyaldehyd mit $(CH_3)_2SO_4$ u. $NaHCO_3$ (Hodgson u. Beard, C. **1926**. I. 2573). Disproportionierung mit 50%ig. KOH bei 60—70° (4—5 Stdn.); Nd. war *2-Chlor-3-methoxybenzylalkohol*, aus Bzl., F. 107—108° (korr.) (vgl. I. Mitt.); aus dem Filtrat mit Säure *2-Chlor-3-methoxybenzoesäure*, aus W., F. 160° (korr.) (l. c.). — *2,6-Dichlor-3-methoxybenzaldehyd*. Wie vorst. F. 103—104° (l. c.). Daraus mit KOH wie vorst. *2,4-Dichloranisol*, F. 27—28°. Aus der alkal. Lsg. wurde nach Ansäuern mit $H_3PO_4$ durch Dampfdest. die $H \cdot CO_2H$ abgetrieben u. nach dem $HgCl_2$-Verf. bestimmt. — *2,4,6-Trichlor-3-methoxybenzaldehyd* (F. 76°; l. c.) lieferte mit 25%ig. KOH wie oben 95% *2,4,6-Trichloranisol*, aus $CH_3OH$, F. 59,5°. — Disproportionierung des *4,6-Dibrom-3-methoxybenzaldehyds* (Hodgson u. Beard, C. **1925**. II. 21) ergab *4,6-Dibrom-3-methoxybenzylalkohol*, aus $CH_3OH$, F. 139° (korr.) (I. Mitt.), u. *4,6-Dibrom-3-methoxybenzoesäure*, $C_8H_6O_3Br_2$, aus W.-$CH_3OH$, F. 202,5° (korr.). — *2,4,6-Tribrom-3-methoxybenzaldehyd*, $C_8H_5O_2Br_3$, aus A. Nadeln, F. 113° (korr.). — *2,4,6-Tribrom-3-methoxybenzoesäure*, $C_8H_5O_3Br_3$. Aus vorigem mit wss. $KMnO_4$-Lsg. Aus 50%ig. Essig-

säure, F. 154° (korr.). — *2,4,6-Tribromanisol.* Aus dem Aldehyd mit 50%ig. KOH wie üblich. Aus A. Krystalle, F. 88° (Kohn u. Fink, C. **1924**. I. 1179). — *2-Chlor-4-brom-3-oxybenzaldehyd,* $C_7H_4O_2ClBr$. Aus 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd in Chlf. mit 1 $Br_2$ (schließlich gekocht u. verdampft) oder in Eg. mit 1 $Br_2$ (mit W. gefällt). Aus 50%ig. Essigsäure Nadeln, F. 139—140° (korr.). Mit wss. $FeCl_3$ sofort verschwindende Violettfärbung. Alkal. Lsgg. grüngelb. Mit konz. $H_2SO_4$ braun, dann grüngelbe Lsg. *Oxim,* $C_7H_5O_2NClBr$, aus Bzl.-Toluol Nadeln, F. 193° (korr.). — Disproportionierung des Aldehyds wie üblich, aber schneller bei 80—90°, ergab: 1. *2-Chlor-4-brom-3-oxybenzylalkohol,* $C_7H_6O_2ClBr$, aus Toluol Krystalle, F. 135° (korr.); mit Bromwasser farbloser Nd.; $H_2SO_4$-Lsg. bordeauxrot. In sd. methylalkoh. KOH mit $CH_3J$ der *Methyläther,* aus $CH_3OH$, F. 101° (korr.). 2. *2-Chlor-4-brom-3-oxybenzoesäure,* $C_7H_4O_3ClBr$, aus W. Nadeln, F. 206° (korr.); $H_2SO_4$-Lsg. farblos. — *2-Chlor-4-brom-3-methoxybenzaldehyd,* $C_8H_6O_2ClBr$, aus 60%ig. Essigsäure, F. 80,5° (korr.). Disproportionierung ergab *2-Chlor-4-brom-3-methoxybenzylalkohol,* aus $CH_3OH$, F. 100 bis 101° (korr.), u. *2-Chlor-4-brom-3-methoxybenzoesäure,* $C_8H_6O_3ClBr$, aus verd. A. oder verd. Eg. Krystalle, F. 154° (korr.). — *2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxybenzaldehyd,* $C_7H_3O_2ClBr_2$. 1. Aus obigen Rückständen von der Monobromierung des 2-Chlor-3-oxybenzaldehyds mit überschüssigem Br in Eg. 2. Aus 2-Chlor-3-oxybenzaldehyd in Eg. mit 2 $Br_2$. 3. Am besten aus 4,6-Dibrom-3-oxybenzaldehyd (I. Mitt.) in Eg. mit 1 $Cl_2$. Aus 50%ig. Essigsäure Nadeln, F. 104—105° (korr.). $H_2SO_4$-Lsg. rotgelb. *Oxim,* $C_7H_4O_2NClBr_2$, aus Toluol, F. 181—182° (korr.). — *2-Chlor-4,6-dibromphenol.* Aus vorigem mit 50%ig. KOH (W.-Bad). Aus 50%ig. Essigsäure oder verd. A., F. 75 bis 76° (Kohn u. Rabinowitsch, C. **1927**. II. 1822). — *2-Chlor-4,6-dibrom-3-methoxybenzaldehyd,* $C_8H_5O_2ClBr_2$, aus $CH_3OH$, A. oder Lg., F. 100°. — *2-Chlor-4,6-dibromanisol.* Aus vorigem mit KOH. F. 75—76° (l. c.). — *2,6-Dichlor-4-brom-3-oxybenzaldehyd,* $C_7H_3O_2Cl_2Br$. 1. Aus 2,6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd in Eg. mit 1 $Br_2$ (erst Raumtemp., dann W.-Bad). 2. Aus 2-Chlor-4-brom-3-oxybenzaldehyd in Eg. mit 1 $Cl_2$. Aus Bzl.-Lg. Krystalle, F. 104—105° (korr.). Alkal. Lsgg. grüngelb. Mit wss. $FeCl_3$ violett. Mit konz. $H_2SO_4$ rot, dann gelbe Lsg. *Oxim,* $C_7H_4O_2NCl_2Br$, aus Toluol, F. 193° (korr.). — *2,4-Dichlor-6-bromphenol.* Aus vorigem mit KOH. Aus verd. A., F. 68° (Kohn u. Suszmann, C. **1926**. II. 564). — *2,6-Dichlor-4-brom-3-methoxybenzaldehyd,* $C_8H_5O_2Cl_2Br$, aus $CH_3OH$ oder A. Krystalle, F. 82°. — *2,4-Dichlor-6-bromanisol.* Aus vorigem mit KOH. F. 65° (l. c.). (Mh. Chem. **62**. 178—94. März 1933. Wien, Techn. Hochschule.) Lindenbaum.

**T. W. J. Taylor** und **L. E. Sutton**, *Die Konfiguration der Aldoxime nach Dipolmessungen.* Im Gegensatz zu den Ketoximen (Sutton u. Taylor, C. **1931**. II. 2702) sind die Aldoxime konfigurativ noch nicht gesichert (vgl. Taylor, Winckles u. Marks, C. **1932**. I. 73): Die beiden isomeren N-Äther eines Aldoxims sind bisher nie isoliert worden, u. die Zuordnung des einen bekannten N-Äthers zu einer der beiden Konfigurationen ist unsicher. Die beiden isomeren O-Äther sind zwar darstellbar, lassen aber deswegen keine rein theoret. Zuordnung nach den Dipolmomenten zu, weil man die Art der Zus. der einzelnen in den Moll. vorkommenden Bindungsmomente nicht kennt. Vff. verfahren folgendermaßen: Sie vergleichen die Dipolmomente zweier isomerer Aldoxim-O-methyläther (vom p-Nitrobenzaldehyd: α-Verb. 3,88$_5$, β-Verb. 3,39$_5$)

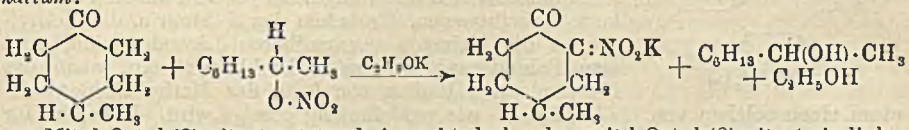



mit den Dipolmomenten der O-Methyläther von den beiden konfigurativ ja gesicherten p-Nitrobenzophenonoximen (α-Verb. 3,75; β-Verb. 4,26), u. schließen — unter der Voraussetzung, daß bei der O-Methylierung der Ketoxime kein Konfigurationswechsel eintritt — aus dem Auftreten der gleichen Differenz zwischen α- u. β-Form (0,49 u. 0,51), daß die Verbb. mit niederem Moment sich konfigurativ entsprechen u. ebenso die beiden Verbb. mit höherem Moment. Das α-O-Methyl-p-nitrobenzaldoxim hat die Struktur I, das β-Isomere Formel II. Nimmt man an, daß auch für die Aldoxime die eben gemachte Voraussetzung zutrifft, so findet die Bldg. des Nitrils beim Behandeln eines Oxims mit Acetanhydrid, da die β-Form diese Rk. zeigt, aus der anti-Stellung von H u. OH statt. Daß bei der O-Alkylierung keine Konfigurationsänderung eintritt, haben Brady u. Muers (C. **1930**. I. 2557. II. 1861) sehr wahrscheinlich gemacht. Übrigens würden die gezogenen Schlüsse unverändert gültig sein, auch wenn s t e t s bei der O-Alkylierung Konfigurationswechsel eintritt. Unrichtig wären sie nur in dem sehr unwahrscheinlichen Fall, daß nur die Ketoxime, nicht die Aldoxime bei der

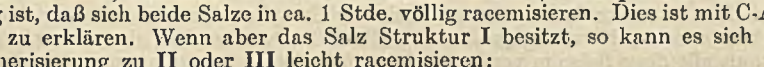
O-Alkylierung umgelagert werden. — Der N-Methyläther des p-Nitrobenzaldoxims, dem nach dem Dipolmoment 6,4 die Konfiguration **III** von Sutton u. Taylor (l. c.) zugeschrieben wurde, gehört, wie die genannten schon vermutet haben, konfigurativ zum β-Aldoxim. — α-O-Methyl-p-nitrobenzophenonoxim (aus Methanol) schmolz bei 93°, das β-Isomere bei 96° (aus Methanol), α-O-Methyl-p-nitrobenzaldoxim (aus Bzl.) bei 105°, das β-Isomere (aus wss. Aceton) bei 70°. (J. chem. Soc. London **1933**. 63—65. Jan. Oxford, The Dyson Perrins Lab.) Bergmann.

**S. Nametkin** und **L. Abakumowskaja**, *Über einen neuen Reaktionstypus ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure.* I. Mitt. *Cyclohexen und Schwefelsäure.* Beim Eintropfen von Cyclohexen in eisgekühlte konz. Schwefelsäure wurde in 37%ig. Ausbeute ein Öl erhalten, das in drei Fraktionen zerlegt wurde: 1. Kp.$_{738}$ 216—219°, $d^{20}_4$ = 0,8790, $n_D^{20}$ = 1,4740. Summenformel $C_{12}H_{22}$. Die Substanz ist gesätt., wie die Mol.-Refr. u. die Resistenz gegen Benzopersäure u. Hanussche Jodlsg. zeigt. Bei der Dehydrierung mit Nickel-Aluminiumoxyd bei 300—310° wurde nur wenig $H_2$ entwickelt; aus dem Rk.-Prod. konnte etwas Naphthalin abgeschieden werden. Aus der Hauptmenge (Kp.$_{738}$ 215—220°; $d^{20}_4$ = 0,9025; $n_D^{20}$ = 1,5026) wurde nur ein Pikrat in geringen Mengen erhalten, das aus Ä. krystallisiert u. nach dem Sintern bei 96° bei 116—118° schmolz (Methyl- oder Dimethylnaphthalin?). — 2. Kp.$_{1,5-2}$ 145—147°; $d^{20}_4$ = 0,9236; $n_D^{20}$ = 1,4967. Summenformel $C_{18}H_{32}$. Die Verb. ist gesätt. — 3. Kp.$_{1,5-2}$ 200—203°; $d^{20}_4$ = 0,9581; $n_D^{20}$ = 1,5140. Die Verb. besitzt eine Doppelbindung u. hat die Formel $C_{24}H_{40}$. Besonders überraschend ist, daß das Dimere u. Trimere (Verb. 1 u. 2) bei der Rk. hydriert werden. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 358—60. 1/3. 1933. Moskau, Staatl. Inst. f. Naphthaforschung.) Bergmann.

**R. L. Shriner** und **E. A. Parker**, *Asymmetrische Synthesen.* II. *Einwirkung von optisch aktiven Nitraten auf cyclische Ketone.* (I. vgl. C. **1933**. I. 1434.) 4-Methylcyclohexanon reagiert mit Octyl-(2)-nitrat unter Bldg. von *2-Nitro-4-methylcyclohexanonkalium*:



Mit d-Octyl-(2)-nitrat entstand ein rechtsdrehendes, mit l-Octyl-(2)-nitrat ein linksdrehendes Salz. Daß die Aktivität diesen Salzen eigen ist, folgt erstens daraus, daß dieselben in fester Form isoliert u. analysiert werden konnten, zweitens daraus, daß Octanol-(2) u. sein K-Salz unter den Rk.-Bedingungen gel. bleiben. — Als Ursache der opt. Aktivität käme zunächst das C-Atom 4 in Betracht, welches jetzt asymm. ist; die Rk. wäre dann der in der I. Mitt. beschriebenen analog. Es kann aber auch ein 3. Beispiel von opt.-akt. Salzen sekundärer Nitroverbb. vorliegen (vgl. Kuhn u. Albrecht, C. **1927**. II. 1009; Shriner u. Young, C. **1930**. II. 2504). Hauptstütze dieser Auffassung ist, daß sich beide Salze in ca. 1 Stde. völlig racemisieren. Dies ist mit C-Atom 4 schwer zu erklären. Wenn aber das Salz Struktur **I** besitzt, so kann es sich infolge Tautomerisierung zu **II** oder **III** leicht racemisieren:



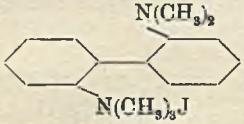
Durch Übertragung der Rk. auf Cyclohexanon müßte sich die Frage entscheiden lassen. Dieses Salz konnte aber, da es äußerst hygroskop. ist, noch nicht rein erhalten werden. Es war jedoch opt.-akt. u. racemisierte sich in ca. 1 Stde.

Versuche. *d-Octyl-(2)-nitrat*, $C_8H_{17}O_3N$. In Gemisch von 19,5 ccm konz. $HNO_3$, 58,5 ccm konz. $H_2SO_4$ u. 2 g Harnstoff bei 0—10° 17,5 g d-Octanol-(2) eingerührt, später auf Eis gegossen, Öl sofort abgetrennt, gewaschen usw. Kp.$_{20}$ 95—97°, $D.^{20}_{20}$ 0,954, $n_D^{20}$ = 1,4301, $M_D$ = 47,39 (ber. 47,69), $[\alpha]_D^{25}$ = +14,59°. — *l-Octyl-(2)-nitrat*, $C_8H_{17}O_3N$. Ebenso mit l-Octanol-(2). Kp.$_{17}$ 93—94°, $D.^{20}_{20}$ 0,956, $n_D^{20}$ = 1,4302, $M_D$ = 47,30, $[\alpha]_D^{25}$ = —14,64°. — *d,l-Octyl-(2)-nitrat*, $C_8H_{17}O_3N$. Mit d,l-Octanol-(2). Kp.$_{18}$ 92,5—94,5°, $D.^{20}_{20}$ 0,951, $n_D^{20}$ = 1,4299, $M_D$ = 47,51. — *2-Nitro-4-methylcyclohexanonkalium*, $C_7H_{10}O_3NK$. 1. *d,l-Salz.* 1 g K in 8 ccm absol. A. gel., 25 ccm absol. Ä. zugefügt, in Bad von 40° erwärmt, Gemisch von 4,5 g d,l-Octyl-(2)-nitrat, 6 g 4-Methylcyclohexanon u. 70 ccm Ä. eingerührt, nach Zusatz von weiteren 50 ccm A. noch 2 Stdn. gerührt, Nd. abfiltriert, mit Ä. gewaschen, aus A. + Ä. umgefällt. Orangen bis rot. — 2. *d-* u. *l-Salz.* Ebenso mit d- u. l-Octyl-(2)-nitrat. Gelb, sehr hygroskop., $[\alpha]_D^{25}$ =

+9,02° bzw. —4,00°, nach ca. 1 Stde. opt.-inakt. — Mit Cyclohexanon entstand ein orangebrauner Nd., der sofort nach Entfernung des Ä. ölig wurde. Äußerst hygroskop., $[\alpha]_D^{25}$ = —6,72°, nach 1 Stde. opt.-inakt. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 766—70. Febr. 1933. Urbana [Ill.], Univ.) Lindenbaum.

**T. S. Paterson, Janet H. Blackwood** und **J. Mc Whinnie Stewart**, *Die Schmelzpunktserniedrigung von racemischem Isoborneol, (—)-Borneol und (+)-Campheroxim durch verschiedene Substanzen.* Die Rastsche Methode der Mol.-Gew.-Best. in Campher hat den Nachteil, daß der Campher zu hoch schm. u. zu leicht flüchtig ist. Vff. suchen nach geeigneteren verwandten Substanzen mit ähnlich großer molekularer Gefrierpunktsdepression. In rac. Isoborneol ist die Depression durch Zusatz von Hexaacetylmannit u. Acetanilid proportional der Konz. Die mittlere kryoskop. Konstante ist 462. Doch ist Isoborneol sehr flüchtig u. schm. höher als Campher. — (—)-Borneol zeigt gleichfalls lineare Abhängigkeit der Depression von der Konz. (bis zu Konzz. von 12%); Konstante 355 (graph.; Mittel aus allen Beobachtungen 384). Untersucht wurden: Acetanilid, Hexaacetylmannit, o-Chlorbenzoesäure, Isobutyl-(d)-, -(l)- u. -rac.-tartrat. Die letzteren Verbb. geben ident. Werte. — In (+)-Campheroxim sind die Depressionen nicht proportional der Konz. Die kryoskop. Konstante fällt von 1000 bei einer Konz. von 0,5 auf 170 bei 10%. In sehr verd. Lsgg. kann Campheroxim sehr gut verwendet werden, besonders wenn wenig Untersuchungsmaterial vorliegt. Außerdem ist der F. (119,6°) erfreulich niedrig. — In Bornylmethylxanthat war noch in 7- u. 10%ig. Lsgg. von Acetanilid oder o-Chlorbenzoesäure keine deutliche F.-Depression zu beobachten. (J. chem. Soc. London **1933**. 93—95. Jan. Glasgow, Univ.) Bergmann.

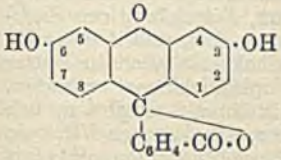
**Florence R. Shaw** und **E. E. Turner**, *Stereochemie der 2,2'-disubstituierten Biphenyle.* 3. Mitt. *Die optische Spaltung von o-(2-Dimethylaminophenyl)-phenyltrimethylammoniumjodid.* (2. Mitt. vgl. C. **1932**. II. 3232.) Von den beiden o-Substituenten der in der Überschrift genannten Verb. (Formel nebenst.) kann der eine sich nicht ungestört an dem anderen Benzolkern vorbeibewegen. Trotzdem das N-Atom u. die Methylgruppe die kleinsten verwendbaren Liganden sind, tritt eine Behinderung der freien Drehbarkeit ein, wenn das N-Atom einen Radius von 0,70, das Methyl-Kohlenstoffatom einen solchen von 0,77 Å hat — wie modellmäßig gezeigt wird. Dabei ist für die Kern-H-Atome ein unterer Grenzradius von 0,29 angenommen (s. u.). Das formulierte, aus 2,2'-Bisdimethylamidobiphenyl u. Jodmethyl direkt erhältliche Jodid wurde in das (+)-Campher-10-sulfonat übergeführt u. dieses mit Hilfe eines Lösungsm.-Gemisches aus A., Bzl. u. PAe. in die Diastereomeren zerlegt; schwerl. war das Salz der (+)-Base. Das Salz der (—)-Base ließ sich rein nur darstellen, wenn von (—)-Campher-10-sulfosäure ausgegangen wurde. Die quaternären Jodide zeigen einfache, die quaternären Camphersulfonate anomale Dispersion. In k. wss. Lsgg. sind die Jodide opt. beständig. Bei 99,5° ist die Halbwertszeit auch nur 125 Min. ($k$ = 0,0024). Die Racemisationsgeschwindigkeit der Camphersulfonate ist unter denselben Bedingungen nur sehr wenig größer ($k$ = 0,0026), was insofern der Erwartung entspricht, als alle diese Salze in verd. wss. Lsg. völlig ionisiert sein müssen. Durch Zusatz von Salzsäure zur Lsg. des quaternären (+)-Jodids wurde zwar ein Drehungsrückgang, aber keine Racemisation bewirkt: Neutralisation gibt wieder die ursprünglichen Drehwerte. Eine Spaltung von 2,2'-Bisdimethylaminobiphenyl mit (+)-Camphersulfosäure oder (+)-Camphersäure gelang nicht. Die Ergebnisse lassen voraussehen, daß auch geeignete 2,3'-disubstituierte Biphenyle in Antipoden zerlegt werden können. — Von den drei von Turner u. Le Fèvre (C. **1927**. I. 894) angeführten Ursachen für die Biphenylisomerien: M., Volumen u. elektr. Eigg. der Substituenten ist die erste nicht sehr maßgebend; die zweite u. dritte lassen sich kaum voneinander trennen. Aus den elektr. Eigg. der Liganden ergeben sich naturgemäß größere effektive Radien als auf röntgenograph. Wege (letzterer liefert Minimalwerte). So ist es zu erklären, daß Kleiderer u. Adams (C. **1931**. II. 47) 2,2'-Bifluor-6,6'-diamino-3,5,3',5'-tetramethylbiphenyl in Antipoden spalten konnten, obwohl der N-Radius 0,70 ein Vorbeigehen am Fluoratom (0,64 Å) oder auch an einem anderen N-Atom erlauben würde. — Für die Vorausberechnung von zu erwartenden Effekten kann angenommen werden, daß die röntgenograph. für den festen Zustand ermittelten Radien auch für die amorphen Phasen gelten (was bzgl. des C bereits experimentell feststeht). Bzgl. des Wasserstoffradius in Verbb. besteht keine Übereinstimmung: Meisenheimer u. Höring (C. **1927**. II. 565) vernachlässigen ihn, weil die H-Atome im Kohlenstoff- u. Stickstoffatom eingebettet



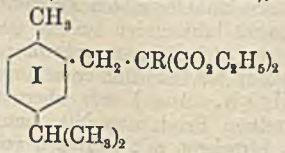
seien, VEGARD u. SOLLESNES (C. **1928**. I. 469) nehmen einen Radius von 0,85 Å an (aus Röntgenmessungen an Tetramethylammoniumjodid). Vff. halten die Auffassung für berechtigt, daß H, an einen aromat. Kern gebunden, kleiner ist als 0,7—0,8 Å, weil sonst auch Diphensäure in opt. Antipoden zerlegbar sein müßte.

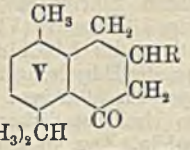
Versuche. Es wird eine neue Vorschrift für die Darst. von o,o'-Dinitro- u. o,o'-Diaminobiphenyl gegeben. — *2,2'-Bisdimethylamidobiphenyl*, $C_{16}H_{20}N_2$. Aus Diaminobiphenyl mit Dimethylsulfat u. Lauge. Reinigung über das *Monojodhydrat*, Prismen vom F. 256—257°. Aus A., dann PAe., F. 72—73°. Ist sehr stark triboluminescent. *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{22}N_2Cl_6Pt \cdot 2\,H_2O$, goldfarbene rhomb. Prismen. — *rac.-o-(2-Dimethylaminophenyl)-phenyltrimethylammoniumjodid*, $C_{17}H_{23}N_2J$. Aus dem vorigen mit Jodmethyl bei 100° im Rohr. Aus W. derbe Prismen, F. 190—192° (Zers.), von der Art des Erhitzens abhängig. — *(+)-o-(2-Dimethylaminophenyl)-trimethylammonium-(+)-campher-(10)-sulfonat*, $C_{27}H_{38}O_4N_2S$. Aus dem vorigen mit (+)-campher-10-sulfosaurem Silber. Aus A. mit PAe. Nadeln, F. 189—190°. $[\alpha]_{5791}^{20} = +60{,}6°$; $[\alpha]_{5461}^{20} = +70{,}0°$; $[\alpha]_{4358}^{20} = +129{,}3°$ (in A., in W. sind die Werte +52,3; +59,5; +109,1). Aus den Mutterlaugen konnte nur opt. unreines (+)-campher-10-sulfosaures Salz der (—)-Base erhalten werden ($[\alpha]_{5791}^{20} = -32{,}0°$ in A.). — *(—)-o-(2-Dimethylaminophenyl)-phenyltrimethylammonium-(—)-campher-10-sulfonat*, $C_{27}H_{38}O_4N_2S$. Darst. wie oben, aber mit (—)-campher-10-sulfosaurem Silber. Aus A.-PAe., F. 189—190°. — *(+)-o-(2-Dimethylaminophenyl)-phenyltrimethylammoniumjodid*, $C_{17}H_{23}N_2J$. Aus dem Campher-sulfonat u. KJ in W. Nadeln, F. 190—192° (Zers.). $[\alpha]_{5791}^{20} = +50{,}5°$; $[\alpha]_{5461}^{20} = +57{,}0°$; $[\alpha]_{4358}^{20} = +88{,}9°$. (—)-Verb. analog. (J. chem. Soc. London **1933**. 135—40. Febr. Bedford College, Univ. of London.) BERGMANN.

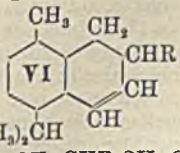
**W. C. Holmes, C. G. Melin** und **A. R. Peterson**, *Eosin B.* Zuerst wurde *4,5-Dibrom-2,7-dinitrofluorescein* (I) (Bezifferung nach nebenst. Formel für Fluorescein) in annähernd reiner Form durch mehrstd. Erhitzen von 4,5-Dibromfluorescein (aus einem Handelsprod., F. 264 bis 265°, annähernd 10% überbromiert) mit $NaNO_3$ in Eg. dargestellt. Es war ca. 6% unternitriert u. 3,5% überbromiert u. zeigte ein Absorptionsmaximum von 528 mμ in alkal. wss. u. von 533 mμ in alkal. 50%ig. alkoh. Lsg. — Weiter wurde annähernd reines *2,7-Dibrom-4,5-dinitrofluorescein* (II) durch Bromieren von 4,5-Dinitrofluorescein (5% übernitriert) dargestellt. Es war annähernd 10% überbromiert u. entsprechend unternitriert u. zeigte ein Absorptionsmaximum von 513 mμ in alkal. wss. u. von 518 mμ in alkal. 50%ig. alkoh. Lsg. — Sodann wurden 2 Handelsproben von *Eosin B*, welches nach der Literatur das Di-Na-Salz von I sein soll, untersucht. Die Farbstoffsäuren wurden gefällt, gründlich gewaschen, analysiert u. ihre Absorptionsspektren bestimmt. Es hat sich ergeben, daß keine der beiden Proben I darstellen kann, daß sie ebenfalls von II verschieden sind, u. daß die Absorption allein für die Charakterisierung nicht genügt. Die Proben sind wahrscheinlich Gemische, welche I, II u. andere Bromnitroderivv. des Fluoresceins enthalten. — Schließlich stellen Vff. fest, daß der Farbstoffgeh. von Handels-Eosin B mittels des Farbstoffsäureverf. von HOLMES (1923) zuverlässig bestimmt werden kann, wogegen das TiCl$_3$-Red.-Verf. von KNECHT u. HIBBERT (1925) unrichtige Werte liefert. (Stain Technol. 7. 121—27. Okt. 1932. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) LINDENBAUM.



**W. S. Rapson** und **W. F. Short**, *1-Methyl- und 1,7-Dimethyl-4-isopropylnaphthalin.* Die beiden KW-stoffe wurden vom 1-Methyl-2-chlormethyl-4-isopropylbenzol aus durch Malonestersynthese u. Ringschluß über die Stufen I—VI erhalten; die Reihe mit R = $CH_3$ führt zum 1,7-Dimethyl-4-isopropylnaphthalin, das im Gegensatz zum Cadalin bei gewöhnlicher Temp. fest ist; unterläßt man die Methylierung des Malonesters (Verbb. mit R = H), so erhält man 1-Methyl-4-isopropylnaphthalin.







II $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot CO_2H$ III $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot OH$

IV $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

Versuche. *1-Methyl-2-chlormethyl-4-isopropylbenzol.* Bei der Darst. aus Cymol u. Paraform nach Blanc (C. **1923**. I. 1571. III. 836) läßt sich die Ausbeute auf 70% erhöhen. Kp.$_{12}$ ca. 120°. Gibt mit Na-Malonester [*Cymyl-(2)-methyl*]-*malonester* (I, R = H), Kp.$_{9,5}$ 197—200°, der durch $CH_3J$ u. $NaOC_2H_5$ in A. oder Bzl. zu [*Cymyl-(2)-methyl*]-*methylmalonester* (I, R = $CH_3$; Kp.$_8$ 181—185°) methyliert wird. Dimethylsulfat ist nicht anwendbar. Verseifung des Esters mit alkoh. NaOH liefert [*Cymyl-(2)-methyl*]-*methylmalonsäure*, $C_{15}H_{20}O_4$, Tafeln aus 80%ig. Methanol, F. 170°. Gibt bei 180° *β-Cymyl-(2)-isobuttersäure*, $C_{14}H_{20}O_2$ (II, R = $CH_3$), Öl, Kp.$_{14}$ 190—195°, deren *Methylester* (Kp.$_8$ 142—148°) bei der Red. mit Na u. A. *γ-Cymyl-(2)-isobutylalkohol* (III, R = $CH_3$; Kp.$_{14}$ 157—158°) liefert. *γ-Cymyl-(2)-β-methylbuttersäure* (IV, R = $CH_3$), aus Cymylisobutylalkohol durch Erhitzen mit HBr-Eg. auf 140°, Kochen des Bromids mit KCN in A. u. Verseifen des Nitrils mit alkoh. KOH. Kp.$_9$ 182—188°. Das *Chlorid* (Kp.$_8$ 150—151°) liefert mit $AlCl_3$ in sd. PAe. (Kp. 60—80°) *1-Keto-3,5-dimethyl-8-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (V, R = $CH_3$), Kp.$_8$ 150—155°. Daraus durch Red. mit Na u. A. u. Erhitzen des erhaltenen Gemisches von Oxyverb. u. KW-stoff VI mit S, erst auf 180°, dann auf 230°, *1,7-Dimethyl-4-isopropylnaphthalin*, $C_{15}H_{18}$, Tafeln aus A., F. 60°. *Pikrat*, $C_{15}H_{18} + C_6H_3O_7N_3$, orangerote Nadeln aus A., F. 92°. *Styphnat*, gelbe Nadeln, F. 120°. — *β-Cymyl-(2)-propionsäure*, $C_{13}H_{18}O_2$ (II, R = H), aus I (R = H) durch Verseifen u. Erhitzen. Tafeln aus Essigsäure, F. 85°, Kp.$_{4,5}$ 165 bis 170°, sll. *Methylester*, Kp.$_{11}$ 162—168°. Daraus wie oben *γ-Cymyl-(2)-propylalkohol* (III, X = H), Kp.$_{11}$ 152—158°; *γ-Cymyl-(2)-buttersäure* (IV), Kp.$_4$ 173—180°; *Chlorid*, Kp.$_{7,5}$ 151—153°; *1-Keto-5-methyl-8-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (V), Kp.$_6$ 140 bis 145°. *1-Methyl-4-isopropylnaphthalin*, aus dem Keton durch Red. mit Na u. A. oder nach Clemmensen u. nachfolgende Dehydrierung. Kp.$_{12}$ 145—148°, D.$^{14,5}_4$ 0,9934, $n_D^{14,5}$ = 1,5907. *Pikrat*, $C_{14}H_{16} + C_6H_3O_7N_3$, orange Nadeln, F. 99°. (J. chem. Soc. London **1933**. 128—30. Febr. Auckland Univ. College [Neuseeland].) Ostertag.

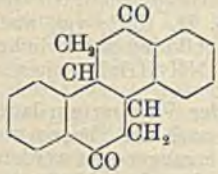
**Henri Goldstein, Pierre Koetschet** und **Oscar Duboux**, *Einwirkung von Hydroxylamin auf einige Derivate des β-Naphthochinons.* Vff. stellen fest, daß *4-Amino-* u. *4-Anilino-β-naphthochinone* mit Hydroxylamin sowohl in alkal., als auch in saurer Lsg. in Stellung 1 reagieren u. sich wie Derivv. des p-Naphthochinons verhalten, während das *4-Acetamino-β-naphthochinon* in saurer Lsg. in Stellung 2 reagiert u. sich als ein wahres Deriv. des β-Naphthochinons erweist. Bei letzterem konnten Vff. eine Oximbldg. in alkal. Lsg. nicht feststellen. — 4-Amino-1,2-naphthochinon gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat in saurer Lsg. das gleiche Oxim, das Kehrmann u. Hertz (Ber. dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 1416) in alkal. Lsg. erhalten haben. — Das aus 4-Anilino-1,2-naphthochinon in saurer Lsg. erhaltene Oxim ist ident. mit dem von Goldstein u. Radovanovitch (C. **1926**. II. 2916) in alkal. Lsg. bereiteten. — Das von Kehrmann (Ber. dtsch. chem. Ges. **27** [1894]. 3343) aus 4-Acetamino-1,2-naphthochinon u. Hydroxylaminchlorhydrat in saurer Lsg. erhaltene Prod. konnten Vff. identifizieren als *2-Nitroso-4-acetamino-1-naphthol.* In alkal. Lsg. erhielten Vff. ein Prod., dem die Eigg. eines Oxims fehlen. Vff. vermuten eine komplizierte Rk. infolge der reduzierenden Wrkg. von Hydroxylamin. (Helv. chim. Acta **16**. 241—45. 15/3. 1933. Lausanne, Univ., Org.-chem. Lab.) Feldmann.

**Konrad Funke**, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.* 37. Mitt. *Über die Oxydation des Dinitro- und Diaminoperylens.* (36. vgl. C. **1932**. II. 3395.) *3,10-Dinitroperylen* (I) wird durch konz. $H_2SO_4$ in das *3,4,9,10-Dichinon* (IH) übergeführt. Es gelang Vf., durch gelindere Oxydation von I mit $CrO_3$ in $H_2SO_4$ als Zwischenprod. obiger Oxydationsrk. neben einer Säure, wahrscheinlich 2-Nitroanthrachinon-1,5-dicarbonsäure (IV) das *10-Nitroperylen-3,9-chinon* (II) zu isolieren, das mit konz. $H_2SO_4$ weiter zu III oxydiert wird. II ließ sich zu *10-Aminoperylen-3,9-chinon* (V) reduzieren, das durch einige Derivv. charakterisiert wurde. — Verss., das *3,10-Diaminoperylen* (VI) a) mit Hilfe der Diazotierung, b) mittels konz. $H_2SO_4$ u. $MnO_2$, c) mittels $CrO_3 + H_2SO_4$ in das 3,10-Chinon überzuführen, führten stets zum *10-Amino-3,9-perylenchinonmonimin* (VII) [aus der Analyse des Dibenzoats (VIII)]. — Damit bilden sich bei der Oxydation von 3,10-Derivv. Derivv. des 3,9-Chinons bzw. des 3,9-Chinonmonimins; es scheint also in den 3,10-Derivv. die Dihydroanthracenstruktur des Perylens vorzuliegen.

Versuche. *10-Nitroperylen-3,9-chinon* (II), $C_{20}H_9O_4N$. Aus I wie oben angegeben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des unreinen Prod. aus Nitrobenzol fadenförmige, braungelbe Nadeln. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ kirschrot mit schwach roter Fluorescenz, Küpe kirschrot. — *3,4,9,10-Perylendichinon* (III), $C_{20}H_8O_4$. Aus II mittels konz. $H_2SO_4$ durch 6-std. Erhitzen bei 150°. Krystalle aus Nitrobenzol. — *10-Amino-*

*perylen-3,9-chinon* (V), $C_{20}H_{11}O_2N$. Aus II durch Red. mittels Na-Hydrosulfit in wss. NaOH. Aus Nitrobenzol metall. tiefviolette Nadeln. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ in dicker Schicht kirschrot, in dünner grün mit roter Fluorescenz, Ausfärbung auf Baumwolle olivgrün. — *10-Aminoperylen-3,9-hydrochinondibenzoat*, $C_{34}H_{21}O_4N$. Durch Benzoylierung des in 4%ig. NaOH mit Na-Hydrosulfit verküpten Mononitrochinons. Aus Nitrobenzol-Xylol (2:1) orangebraune Nadeln vom F. 298—300° (Zers.). Lsg. in konz. $H_2SO_4$ blauviolett mit brauner Fluorescenz. — *10-Acetylaminoperylen-3,9-chinon.* Aus V mit $CH_3 \cdot COCl$. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ violettblau, Küpe violettrot, Anfärbung von Baumwolle braun. — *10-Benzoylaminoperylen-3,9-chinon.* Darst. analog. Braune Krystalle. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ in dicker Schicht rotviolett, in dünner blau, Küpe violettrot, Baumwolleanfärbung orangebraun. — *10-Benzoylaminoperylen-3,9-hydrochinondibenzoat*, $C_{41}H_{25}O_5N$. Aus vorst. Verb. durch Red. mit Na-Hydrosulfit u. Benzoylierung. Aus Nitrobenzol + Xylol (1:2) Krystalle, die sich bei 270° zersetzen. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ blau. — *3,10-Diaminoperylen* (VI). Aus I durch Red. (vgl. die 20. Mitt.) Berichtigung des F.: 307°. Die verschiedenen Oxydationsverss. (vgl. oben) führten zu einer Verb. VII, deren Küpe tiefrot u. die in allen üblichen organ. Lösungsmm. prakt. unl. ist. — *10-Aminoperylen-3,9-hydrochinonmonimindibenzoat* (VIII), $C_{34}H_{22}O_3N_2$. Aus VII durch Verküpung mit Na-Hydrosulfit in alkal. Lsg. u. Benzoylierung. Aus Nitrobenzol-Xylol (2:1), dann aus Nitrobenzol allein goldgelbe Nadelflitter vom F. 330°. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ grün, allmählich über blau, violett in rot mit roter Fluorescenz übergehend. — *10-Aminoperylen-3,9-hydrochinonmonimindibrombenzoat*, $C_{34}H_{20}O_3N_2Br_2$. Wie vorst. Verb. (Benzoylierung mit $p\text{-}Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$). — *10-Aminoperylen-3,9-chinonmonimin* (VII). Aus VIII in konz. $H_2SO_4$ durch Oxydation bei Zimmertemp. u. Verseifung (vgl. oben); nicht analysenrein. — *10-Benzoylaminoperylen-3,9-chinonmonimin.* Aus VII. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ violett mit roter Fluorescenz, Küpe rotviolett. — *10-Benzoylaminoperylen-3,9-hydrochinonmonimindibenzoat.* Aus vorigem wie bei VIII. Aus Nitrobenzol + Xylol (1:1) gelbbraune Nadeln, F. 315°. Lsg. in konz. $H_2SO_4$ blaugrün, in blau u. violett mit roter Fluorescenz übergehend. — Durch *Behandlung von 3,10-Diaminoperylen* (VI) *mit Oleum* auf dem W.-Bad entsteht eine *Sulfosäure* $C_{20}H_{12}O_4N_2S$, die braunrot mit gelbgrüner Fluorescenz küpt u. Wolle aus ammoniakal. Küpe braun anfärbt. — Bei Verss., II mittels $CrO_3$ + verd. $H_2SO_4$ bzw. $H_2SO_4$ + $MnO_2$ abzubauen, entsteht unter anderem wahrscheinlich *2-Nitroanthrachinon-1,5-dicarbonsäure* (IV) als dunkelbraunes, nicht krystallisierbares Pulver; Abbau mit Chlorkalk gelang nicht. (Mh. Chem. **62.** 13—27. Febr. 1933. Graz, Univ.) Pangritz.

**G. R. Ramage** und **R. Robinson**, *Synthese des Chrysens und einiger Derivate.* Vff. haben die Methode von Braun u. Irmisch zur Darst. von Chrysenderivv. vereinfacht: $\beta,\beta'$-Diphenyladipinsäure (erhältlich durch Aluminiumamalgamred. von Zimtester oder Benzalmalonester) gibt mit 85%ig. $H_2SO_4$ Diketohexahydrochrysen (aus meso- u. rac.-Form entstehen die cis- u. trans-Verb.) (Formel nebenst.). Aus der cis-Form wurde nach Clemmensen ein Hexahydrochrysen erhalten, das sich zu Chrysen dehydrieren ließ. Aus $\beta,\beta'$-Di-p-anisyladipinsäure müßte analog ein Norketohydroxyoestrin entstehen. (Nature, London **131.** 205. 11/2. 1933. Oxford, The Dyson Perrins Lab.) Bergmann.




**Karl Lauer**, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit.* 5. Mitt. *Die Nitrierung und Bromierung der Aminoanthrachinone.* (4. Mitt. vgl. C. **1933.** I. 1619.) Vf. untersucht die Nitrierung von 1- u. 2-Aminoanthrachinon in Monohydrat mit 105% d. Th. K-Nitrat bei 5°; ebenso wurden untersucht die Methylenverb., das Urethan, die Acetyl-, Benzoyl-, Chloracetyl-, Oxaminsäure- u. Toluolsulfosäurederivv. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen dirigierender Wrkg. der substituierten Aminogruppe u. der Stärke der substituierenden Säure. Da dieser Zusammenhang auch bei der 2-Verb. zutage tritt, kann es sich auch bei der 1-Verb. nicht um Verhinderung der o-Substitution durch ster. Hinderung handeln. Genau dieselben Beobachtungen wurden bei der Bromierung (in Nitrobenzollsg. bei 30°) gemacht. In allen Fällen entstehen unter den gewählten Bedingungen nur Monosubstitutionsprodd. Man kann aus den gefundenen Mengen die Differenz der Aktivierungswärmen $q$ der isomeren Prodd. errechnen u. sieht auch so die Verschiebung der Reaktivität der einzelnen C-Atome in Abhängigkeit von der Dissoziat.-Konstante der den N substituierenden Säure. — Die Analyse der Rk.-Gemische erfolgte durch F.-Best., bei den Nitroverbb. auch durch Red. mit Schwefelnatrium u. Best. der Amine im erhaltenen Gemisch am F. u. colori-

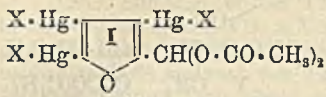
metr. — *1-Aminoanthrachinon* wurde in 2-Stellung (4-Stellung) zu 64,2 (35,8)% nitriert bzw. zu 62,5 (37,5)% bromiert, sein *Methylenderiv.* zu 52,4% (47,6%) nitriert, sein *Urethan* zu 28,8 (71,2)% nitriert bzw. 28,6 (71,4)% bromiert, sein *Acetylderiv.* zu 8,8 (91,2) bzw. 14,6 (85,4), sein *Chloracetylderiv.* zu 6,9 (93,1) bzw. 8,6 (91,4), sein *Benzoylderiv.* zu 8,5 (91,5) bzw. 12,9 (87,1), sein *Oxaminsäurederiv.* zu 3,6 (96,4) bzw. 4,3 (95,7), sein *Toluolsulfoderiv.* zu 1,4 (98,6) bzw. 1,6 (98,4). — *2-Aminoanthrachinon* wurde in 3-Stellung (1-Stellung) zu 84,3 (15,7)% nitriert bzw. 87,5 (12,5)% bromiert, sein *Methylenderiv.* zu 74,4 (25,6)% nitriert, sein *Urethan* zu 64,8 (35,2)% nitriert bzw. 68,4 (31,6)% bromiert, sein *Acetylderiv.* zu 10,2 (89,8) bzw. 16,6 (83,4), sein *Chloracetylderiv.* zu 6,4 (93,6) bzw. 12,6 (87,4), sein *Benzoylderiv.* zu 8,8 (91,2) bzw. 15,8 (84,2), sein *Oxaminsäurederiv.* zu 3,4 (96,6) bzw. 8,3 (91,7), sein *Toluolsulfoderiv.* zu 2,8 (97,2) bzw. 3,5 (96,5). (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 1—4. 20/1. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochschule.) BERGMANN.

**Karl Lauer**, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit.* 6. Mitt. *Der Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor.* (5. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Bei der Unters. des Austauschs einer Sulfogruppe in den Anthrachinondisulfosäuren gegen Chlor wurden in der 2. Mitt. (C. **1933**. I. 1127) Ergebnisse erhalten, die mit den techn. Erfahrungen nicht in Übereinstimmung zu stehen schienen. So wird techn. 2,7-Anthrachinondisulfosäure leichter in das Dichloranthrachinon verwandelt als die 2,6-Verb. Es mußte daher auch der Austausch der 2-Sulfosäuregruppe untersucht werden, was an Hand der Chloranthrachinonsulfosäuren geschah. *1,5-Chloranthrachinonsulfosäure,* $k_{94} = 4,5 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 10,8 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 25,0 \times 10^{-3}$, $q = 24350$ bzw. 26550 cal, $\alpha = 12,0$ bzw. $220,0 \cdot 10^{10}$. — *1,8-Chloranthrachinonsulfosäure,* $k_{94} = 16,4 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 38,0 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 92,0 \times 10^{-3}$, $q = 23240$ bzw. 26060 cal, $\alpha = 9,6$ bzw. $410,0 \times 10^{10}$. — *1,6-Chloranthrachinonsulfosäure,* $k_{94} = 3,1 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 8,2 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 17,6 \times 10^{-3}$, $q = 27100$ bzw. 22260, $\alpha = 350,0 \times 10^{10}$ bzw. $0,6 \times 10^{10}$. — *1,7-Chloranthrachinonsulfosäure,* $k_{94} = 0,14 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 0,39 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 0,93 \times 10^{-3}$, $q = 28350$ bzw. 25050, $\alpha = 88,0 \times 10^{10}$ bzw. $1,1 \times 10^{10}$. — *2,6-Chloranthrachinonsulfosäure,* $k_{94} = 0,02 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 0,06 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 0,14 \times 10^{-3}$, $q = 29860$ bzw. 25860 cal, $\alpha = 940,0$ bzw. $4,9 \times 10^{10}$. — *2,7-Chloranthrachinonsulfosäure,* $k_{94} = 0,07 \times 10^{-3}$, $k_{104} = 0,18 \times 10^{-3}$, $k_{114} = 0,42 \times 10^{-3}$, $q = 28680$ bzw. 24830 cal, $\alpha = 630,0$ bzw. $2,1 \times 10^{10}$. — Durch den Ersatz der ersten $SO_2H$-Gruppe der Disulfosäuren durch Chlor kehrt sich die Rk.-Geschwindigkeit des Austauschs der zweiten Sulfogruppe um. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 5—8. 20/1. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) BERGMANN.

**H. Freundlich** und **G. Salomon**, *Zur Theorie der Ringbildungsleichtigkeit von cyclischen Iminen.* Von FREUNDLICH u. KRÖPELIN (C. **1926**. II. 1362; vgl. auch FREUNDLICH u. JULIUSBURGER, C. **1930**. II. 2101) ist die Ringbildungsgeschwindigkeit von $Hal \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_2 \cdot NH_2$ zu $CH_2—(CH_2)_n—CH_2—NH \cdot HHal$ gemessen worden. Dabei ergab sich, daß der Fünfring am schnellsten, der Vierring am langsamsten gebildet wird. Zur Erklärung dieser Verhältnisse kann nach der Theorie von RUZICKA (C. **1926**. I. 3029) die Wirksamkeit zweier Umstände herangezogen werden: mit zunehmender Kettenlänge fällt die Näherungshäufigkeit der ringschließenden C-Atome u. steigt (bis zum Sechsring zum mindesten) die Spannungsfreiheit. Die Überlagerung dieser Effekte, die bisher nur immer qualitativ abgeschätzt wurden, läßt sich bei den $\omega$-Halogenaminen quantitativ erfassen: nicht nur das Minimum der Ringbildungsleichtigkeit $k$ beim Vierring ist deutlich; man kann noch aussagen, daß der Siebenring sich leichter als der Vierring bildet. Für die spannungsfreien Ringe (5, 6, 7 Glieder) ist $\log k$ eine lineare Funktion der Kettenlänge. — Vff. haben die Bildungsgeschwindigkeit von Phenyläthyleniminchlorhydrat aus $\beta$-Phenyl-$\beta$-chloräthylamin bei 0° zu 0,02 bestimmt. Das Phenyl beschleunigt danach die Rk. um mehr als das Tausendfache. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 355—57. 1/3. 1933. Berlin-Dahlem, K.-W.-I. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) BERGMANN.

**Helmuth Scheibler**, **Johannes Jeschke** und **Willy Beiser**, *Über Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols.* Furfurol kann nicht direkt halogeniert werden, weil die Aldehydgruppe zu $CO_2H$ oxydiert u. schließlich der Ring aufgespalten wird. Dagegen liefert Furfuroldiacetat (dieses vgl. C. **1924**. II. 2153) mit Br bei nachfolgender vorsichtiger Verseifung *5-Bromfurfurol.* Ausbeute allerdings nur 10%, weil reichlich bromhaltige Ringaufspaltungsprodd. gebildet werden. Auch mit starkem Br-Überschuß entstand immer nur das Monobromderiv. Von diesem konnte, im Gegensatz

zum Furfurol, weder das Diäthylacetal noch das Diacetat erhalten werden. Die CANNIZZAROsche Rk. ergab die bekannte *5-Brombrenzschleimsäure* (Konst.-Beweis). —

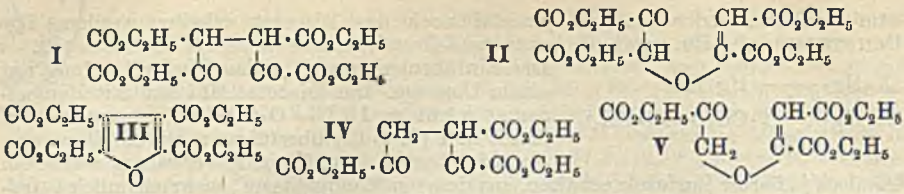


Die Einführung von J in das Furfurol gelang auf einem Umwege. Das Diacetat läßt sich mit Mercuriacetat leicht zu I (X = O·CO·$CH_3$) mercurieren u. dieses in I (X = Cl) überführen. Durch Einw. von J auf letzteres u. nachfolgende Verseifung wurde ein Gemisch jodierter Furfurole erhalten, aus dem ein Monojodderiv., wahrscheinlich *5-Jodfurfurol*, isoliert wurde.

Versuche. *5-Bromfurfurol*, $C_5H_3O_2Br$. Lsg. von 5 g Furfuroldiacetat in 20 ccm Chlf. allmählich mit 4 g Br in 20 ccm Chlf. versetzt, nach beendeter Rk. (hängt von der Beleuchtung ab) im Vakuum verdampft, mit W. u. 3 g $BaCO_3$ 2—3 Stdn. gekocht, mit Dampf dest., Destillat ausgeäthert. Aus verd. A. Nadeln, F. 85°, Kp.$_{16}$ 112°, ll. außer in W. u. PAe., angenehm aldehydartig riechend. Mit Lsg. von Anilin in 50%ig. Essigsäure orangerote Färbung. *Oxim*, $C_5H_4O_2NBr$, aus A. Nadeln, F. 101°. *Semicarbazon*, $C_6H_6O_2N_3Br$, aus $CH_3OH$ Nadeln, ab 200° Verfärbung, F. 215° (korr., Zers.). *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_9ON_2Br$, aus A. hellgelbe Krystalle, F. 80—85°, sehr zersetzlich. — *5-Brombrenzschleimsäure.* Vorigen Aldehyd mit konz. alkoh. KOH 15 Stdn. stehen gelassen, mit verd. HCl bis zur schwach alkal. Rk. versetzt, A. im Vakuum verdampft, ausgeäthert, wss. Lsg. mit konz. HCl gefällt. Aus W., F. 185°. — *Tetrajodfuran.* Darst. nach CIUSA (C. **1926**. I. 90) verbessert. 10 g Tetra-[chlormercuri]-furan in äth. Lsg. von 10 g J eingetragen, bis zur Entfärbung geschüttelt, noch gel. Hg-Verbb. durch $H_2S$ gefällt, Filtrat im Vakuum eingeengt u. mit PAe. gefällt. Ausbeute 3,8 g. — *Tri-[acetoxymercuri]-furfuroldiacetat* (I, X = O·CO·$CH_3$). 1 Mol. Furfuroldiacetat u. 3 Moll. Mercuriacetat in Eg. zusammengegeben, nach 2 Tagen Eg. im Vakuum entfernt, mit PAe. gewaschen u. mit Ä. extrahiert. Enthielt vielleicht noch Mercuriacetat, welches mit W. nicht entfernt werden konnte, da hierbei Abspaltung der Hg-Reste u. gleichzeitig Red. zur Mercurostufe eintrat. — *Tri-[chlormercuri]-furfuroldiacetat*, $C_9H_7O_5Cl_3Hg_3$ (I, X = Cl). Voriges in Eg. gel., berechnete Menge 0,35%ig. alkoh. HCl eingetropft, nach einigen Stdn. filtriert, Lsg. im Vakuum eingeengt, Nd. über KOH getrocknet. — 1 Mol. dieser Verb. mit 6 Moll. J in Ä. 12 Stdn. geschüttelt, Filtrat verdampft, Prod. mit W. u. $BaCO_3$ 1 Stde. gekocht u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit KJ-Lsg. u. W. gewaschen usw. Nach Umfällen aus $CS_2$ + PAe. bei 130° sinternd, kein scharfer F., J-Geh. 72,6%. Nach mehrfachem Umfällen aus $CS_2$ + PAe. wurde aus den Mutterlaugen *5(?)-Jodfurfurol*, $C_5H_3O_2J$, isoliert, Nadeln, F. 110°, mit W.-Dampf flüchtig, aldehydartig riechend; reduziert FEHLINGsche u. sodaalkal. $KMnO_4$-Lsg. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 232—40. 3/3. 1933. Berlin, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**T. Reichstein, A. Grüssner, K. Schindler** und **E. Hardmeier**, *Furanpolycarbonsäuren.* Der nach SUTTER (C. **1932**. II. 3697) dargestellte Tetracarbonsäureester I oder II, welchen SUTTER als Dioxalbernsteinsäureester (I) formuliert, liefert mit konz. $H_2SO_4$ glatt *Furantetracarbonsäureester* (III), was natürlich mit beiden Formulierungen verträglich ist. III kann zur *Tetracarbonsäure* verseift werden. Aus dieser lassen sich die Carboxyle stufenweise entfernen, u. zwar, entsprechend einer früher (C. **1932**. I. 675. 2848. **1933**. I. 2103) gefundenen Regel, die α-ständigen vor den β-ständigen. So wurden nacheinander *Furan-2,3,4-tricarbonsäure, -3,4-dicarbonsäure* u. *-β-carbonsäure* erhalten. Die Konstst. folgen daraus, daß die Dicarbonsäure mit keiner der 3 bekannten Isomeren ident. ist. Überraschenderweise war obige Tricarbonsäure mit der SUTTERschen Säure ident., welche somit nicht, wie angegeben, die 2,3,5-Säure sein kann. Folglich müssen auch die Ausgangsmaterialien anders formuliert werden. Der Tricarbonsäureester $C_{13}H_{18}O_8$ (l. c.) kann nicht Formel IV, sondern muß Formel V besitzen, u. desgleichen ist Formel I durch II zu ersetzen. Denn aus I wäre infolge partieller Hydrolyse u. Ketonspaltung IV u. aus diesem Furan-2,3,5-tricarbonsäure zu erwarten. Die 2,3,4-Säure kann auch nicht aus der Tetracarbonsäure (nach III) entstanden sein, da diese gegen sd. HCl ganz beständig ist. Dagegen ist ihre Bldg. aus II über V leicht erklärlich. Die geringe Ausbeute bei dieser Rk. rührt daher, daß außerdem reichlich Tetracarbonsäure entsteht, welche als leichter l. in der Mutterlauge bleibt. Ringbldg. u. Ketonspaltung konkurrieren demnach miteinander; konz. $H_2SO_4$ bewirkt prakt. nur erstere.

Versuche. *Furantetracarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{20}O_9$ (III). I bzw. II unter Kühlung in konz. $H_2SO_4$ eingetragen, nach Lsg. 5 Min. auf 50° erwärmt, auf Eis gegossen, ausgeäthert usw. Kp.$_{0,2}$ ca. 175°, nach längerem Kratzen erstarrend, aus A.



Krystalle, F. 34,5°. — *Freie Säure*, $C_8H_4O_9$. 3 g III mit je 12 ccm W. u. konz. HCl 6 Stdn. gekocht, halb eingeengt, dann 3-mal mit je 6 ccm HCl u. Eg. 6 Stdn. gekocht (immer eingeengt), im Vakuum verdampft, in W. mit Kohle entfärbt u. wieder verdampft. Aus Aceton-Bzl. unter Wegkochen Krystalle, F. ca. 247° (Zers.), sll. in W. u. HCl, kongosauer. In W. oder HCl mit KCl das *saure K-Salz*, $C_8H_3O_9K$, Nadeln. Mit sd. $CH_3OH$-$H_2SO_4$ der *Tetramethylester*, $C_{12}H_{12}O_9$, aus $CH_3OH$ Nadeln, F. (korr.) 107 bis 108°. Dieser wurde auch wie folgt erhalten: I (II) nach SUTTER mit HCl gekocht, nach 2 Tagen ausgefallene Tricarbonsäure abgesaugt, Lsg. im Vakuum verdampft, Rückstand mit $CH_3OH$ u. $H_2SO_4$ gekocht, Ester unter 0,3 mm fraktioniert sublimiert. — *Furan-2,3,4-tricarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_7$. Tetracarbonsäure im Hochvakuum auf ca. 270° erhitzt, Sublimat mit $CH_3OH$-$H_2SO_4$ verestert, Ester im Hochvakuum sublimiert (Vorlauf etwas Dicarbonsäureester). Aus $CH_3OH$ Nadeln, F. (korr.) 107,5—108,5°. — *Triäthylester*, $C_{13}H_{16}O_7$. Aus nach SUTTER dargestelltem Ester V mit konz. $H_2SO_4$ wie oben. $Kp._{0,3}$ ca. 140°, aus A. Krystalle, F. 37°. — *Furan-3,4-dicarbonsäuremethylester*, $C_8H_8O_5$. Tricarbonsäure auf 280° erhitzt, nach Abspaltung von ca. 1 $CO_2$ im Hochvakuum bis 270° alles sublimiert, darauf resublimiert (geringer Vorlauf von Furan-*β*-carbonsäure), Hauptprod. (F. ca. 209°) verestert, Ester im Hochvakuum sublimiert. Aus $CH_3OH$ Krystalle, F. 46°. — *Freie Säure*, $C_6H_4O_5$. Durch kurzes Kochen des vorigen mit alkoh. KOH. Aus Anisol, F. (korr.) 217—218°. — *Furan-β-carbonsäure*. Vorige mit Chinolin u. Spur Cu bis zur Abspaltung von 1 $CO_2$ gekocht, in Ä. gel., mit verd. NaOH ausgezogen usw., im Hochvakuum sublimiert. Aus W., F. (korr.) 122—123° (vgl. C. **1932**. I. 2848). (Helv. chim. Acta **16**. 276—81. 15/3. 1933. Zürich, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

**Wilhelm Steinkopf** und **Theodor Höpner**, *Studien in der Thiophenreihe*. XXIV. *Über Nitrothiophene und Thiophensulfochloride*. (XXIII. vgl. C. **1932**. II. 378.) *3-Nitrothiophen* (II) ist früher (C. **1926**. II. 897) in kleiner Menge mit F. 64—67° erhalten worden. Vff. haben jetzt ein besseres Verf. ausgearbeitet. Es wurde fast einheitliches *Thiophen-2-sulfochlorid* dargestellt u. nitriert, das Gemisch der Nitroderivv. zu den Sulfonsäuren hydrolysiert u. diese mit starker $H_2SO_4$ dest. Bei ca. 140° wurde II, bei ca. 152° *2-Nitrothiophen* (I) abgespalten; Verhältnis von II : I etwa 8 : 3. Demnach hat anfangs ein Gemisch von 5- u. wahrscheinlich 4-Nitrothiophen-2-sulfochlorid vorgelegen. In einem Falle wurde bei ca. 172° noch einmal etwas I erhalten, gebildet durch Spaltung der 5-Nitrothiophen-3-sulfonsäure; folglich waren im Thiophen-2-sulfochlorid geringe Mengen des 3-Isomeren enthalten. Da reines II bei 75—77° schm., war das frühere Prod. (l. c.) u. auch das von RINKES (C. **1933**. I. 428) beschriebene nicht rein. — Auf Grund der verschiedenen Spaltungstempp. der Nitrothiophensulfonsäuren konnten Vff. nachweisen, daß bei der üblichen Nitrierung des Thiophens neben I geringe Mengen (mindestens 2,5%) II entstehen, womit die etwas verschiedenen F.-Angaben für I ihre Erklärung finden. — Durch weitere Nitrierung von I entsteht ein Dinitrothiophen, welches, den Angaben von V. MEYER entsprechend, bei ca. 52° schm. Dagegen ist die weitere Angabe von V. MEYER, daß diese Verb. durch häufige Dampfdest. in ein Isomeres von F. 78° umgewandelt wird, unrichtig. Letzteres ist vielmehr, wie schon BABASINIAN (C. **1928**. II. 2650) annimmt, von vornherein vorhanden. Es wurde in größerer Menge erhalten, als man versuchte, das Dinitrothiophen mit Nitriersäure noch weiter zu nitrieren; hierbei wurde das tiefer schm. Isomere größtenteils zerstört, während das höher schm. erhalten blieb (rein F. 80—82°). Dieses ist ursprünglich vorhanden, denn: 1. Es entsteht nur durch Nitrierung von I, nicht von II, welches nur ein Dinitrothiophen von F. 56° liefert; 2. es wurde aus den Alkaliverbb. des gewöhnlichen Dinitrothiophens (spätere Mitt.) mit Essigsäure erhalten; 3. es wurde aus gewöhnlichem Dinitrothiophen durch Fällen der sehr verd. alkoh. Lsg. mit W. isoliert. Da das Isomere 56° aus I u. II entsteht, ist es zweifellos *2,4-Dinitrothiophen*, da o-Dinitrierung nicht in Frage kommt. Das Isomere 80—82° kann somit nur *2,5-Dinitrothiophen* sein. — Das durch Red. von II erhältliche *3-Aminothiophen* (*3-Thiophenin*)

ist ebenso zersetzlich wie die 2-Verb. u. wurde daher nicht näher untersucht; nur einige Derivv. wurden dargestellt.

Durch Sulfonierung des Thiophen-2-sulfochlorids u. Überführung der Sulfonsäure in das Chlorid haben Vff. 2 Verbb. erhalten. Die eine (F. 75—78°) ist offenbar ident. mit dem vermeintlichen 2,5-Disulfochlorid von V. Meyer, ist aber wohl das *2,4-Disulfochlorid*, da sie auch aus Thiophen-3-sulfochlorid erhältlich ist u. die 2,3-Verb. aus Analogiegründen (wie oben) ausscheidet. Die andere Verb. (F. 44—46°) muß das *2,5-Disulfochlorid* sein. — Durch Nitrierung des *Thiophen-3-sulfochlorids* entsteht das *5-Nitroderiv.*, da dasselbe durch Spaltung mit $H_2SO_4$ I liefert. Ein Dinitroderiv. war nicht erhältlich. Das 2,4-Disulfochlorid ließ sich auf keine Weise nitrieren. Das bekannte *3,4-Disulfochlorid* nahm nur e i n $NO_2$ auf. Aus der neuen Verb. konnten die $SO_3H$-Gruppen durch $H_2SO_4$ nicht eliminiert werden; es trat völlige Zers. ein, da β-ständiges $SO_3H$ viel fester sitzt als α-ständiges. — Für die Substitution des Thiophens mit $NO_2$, $SO_3H$ u. $CO_2H$ ergeben sich folgende Regeln: 1. Der 1. Substituent tritt vorwiegend nach 2, daneben nach 3; 2. bei besetzter 2-Stellung tritt ein 2. Substituent vorwiegend nach 4, daneben nach 5; 3. bei besetzter 3-Stellung tritt der 2. Substituent nur nach 5; 4. die Einführung eines 3. Substituenten gelingt nicht bei 2,4-, schwer bei 3,4-Verbb. Stets konkurrieren m-Substitution u. größere Rk.-Fähigkeit der α-H-Atome miteinander.

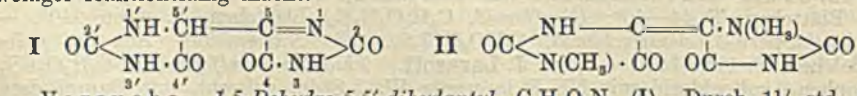
V e r s u c h e. *Thiophen-2-sulfochlorid.* 5 g Thiophen bei —10° in 20 g $Cl \cdot SO_3H$ getropft, sofort auf Eis gegossen u. mit $CCl_4$ ausgezogen (1,5 g). Wss. Lsg. mit Soda neutralisiert u. verdampft (bis 130°), mit $PCl_5$ umgesetzt, auf Eis gegossen u. mit $CCl_4$ extrahiert. Kp.$_{14}$ 123—125°, aus PAe. Nadeln, F. 31,5—33°. Daraus *Thiophen-2-sulfamid*, F. 146—147°. — *Nitroderivv.*, $C_4H_2O_4NClS_2$. Chlorid bei 30° in rauch. $HNO_3$ eingetragen, 2 Stdn. auf 40° erwärmt, auf Eis gegossen, mit $CCl_4$ aufgenommen. Kp.$_2$ 147 bis 152°. — Voriges Gemisch längere Zeit mit 3—4 Teilen W. gekocht, ca. 12 Teile 75%ig. $H_2SO_4$ zugegeben u. mit überhitztem W.-Dampf dest. Bei 130—145° *3-Nitrothiophen*, $C_4H_3O_2NS$ (II), aus A., F. 75—77°, Kp. 225° (korr.). Bei 150—160° u. dann wieder bei 172° *2-Nitrothiophen* (I), aus A., F. 40—43°. — *3-Thiopheninchlorostannit*, $(C_4H_6NS)_2SnCl_4$. II mit konz. HCl u. Sn bei 25° gerührt, nach Lsg. auf 0° gekühlt, Kryställchen mit HCl u. Ä. gewaschen. Mit Chlorkalk gelbrot. Mit Chlf. u. KOH Isonitrilgeruch. Färbt ligninhaltiges Papier gelbrot. — *3-Benzthiophenid*, $C_{11}H_9ONS$. Voriges unter Kühlung mit NaOH u. Ä. geschüttelt, Ä.-Lsg. mit $C_6H_5 \cdot COCl$ versetzt. Aus A. + W., Bzl., Chlf. Blättchen, F. 153—155°. — *3-Acetthiophenid*, $C_6H_7ONS$. Vorvoriges in wenig W. gel., mit Acetanhydrid u. Ä. überschichtet, unter Kühlung mit NaOH 1 : 1 versetzt. Aus W., Bzl., Chlf. Nadeln, F. 145—148°. — *2,4-Dinitrothiophen*, $C_4H_2O_4N_2S$. II bei 35—40° in rauch. $HNO_3$ eingetragen, Temp. auf 60° erhöht usw. Aus A. Blättchen, F. 56°. — *2,5-Dinitrothiophen*, $C_4H_2O_4N_2S$. Gewöhnliches Dinitrothiophen mit Gemisch von 33%ig. Oleum u. $HNO_3$ auf 70—80° erwärmt, bis freiwillige Temp.-Steigerung ausblieb, usw., mit Dampf dest., ausgeäthert, Ä.-Rückstände wieder mit Dampf dest. F. 78—82°. In Bzl. das *Naphthalin-Addukt*, $C_{14}H_{10}O_4N_2S$, aus A. + W. gelbe Krystalle, F. 56—58°, u. das *Thionaphthen-Addukt*, orangen, F. 41—43°. — *2,4-Dinitrothiophen-Thionaphthen*, $C_{12}H_8O_4N_2S_2$, rotorangene Kryställchen, dunkler als voriges. — *5-Nitrothiophen-3-sulfochlorid*, $C_4H_2O_4NClS_2$. Aus Thiophen-3-sulfochlorid (F. 46,5—47,5°) wie oben, schließlich bei 60°. Kp.$_2$ 153°, aus $CS_2$ Nädelchen, um 40° sinternd, F. 45—47°. — Thiophen-2-sulfochlorid in 2 Teile 7%ig. Oleum bei 20—30° eingetragen, nach 1/2 Stde. auf Eis gegossen; weiter wie oben beim Thiophen-2-sulfochlorid; Rohprod. aus Bzn. fraktioniert krystallisiert. Hauptanteil war *Thiophen-2,4-disulfochlorid*, aus Lg. Nadeln, F. 75—78°. Entsteht auch durch schwaches Erwärmen von Thiophen-3-sulfochlorid mit 50%ig. Oleum usw., anscheinend reiner, F. 78—80°. Daraus mit fl. $NH_3$ das *Disulfamid*, $C_4H_6O_4N_2S_3$, aus Ä., F. 218—219°. Nebenprod. war *Thiophen-2,5-disulfochlorid*, $C_4H_2O_4Cl_2S_3$, aus Lg. Blättchen, F. 44—46°; *Disulfamid*, $C_4H_6O_4N_2S_3$, Blättchen, F. gegen 240°. — *2-Nitrothiophen-3,4-disulfochlorid*, $C_4HO_6NCl_2S_3$. Mit Nitriersäure. Aus Lg. gelbe Nädelchen, F. 148—149°. — (Mit **J. Lazaroff.**) *Thiophen-2-sulfofluorid*, $C_4H_3O_2FS_2$. Thiophen-2-sulfochlorid mit $NH_4F$ in wenig W. 5 Stdn. gekocht, mit Dampf dest. Kp.$_{20}$ 94—96°, viscos, F. —1 bis 0°. — *Thiophen-2-sulfonmethylamid*, $C_5H_7O_2NS_2$. Aus vorigem mit 33%ig. alkoh. $CH_3 \cdot NH_2$-Lsg. bei 40°. Aus Bzl. Nadeln, F. 71—72°. — Verb. $C_{24}H_{12}S_8$. Lsg. von Thiophen in $SOCl_2$ bei 40° in Lsg. von Fluorsulfonsäure in $SOCl_2$ eingerührt, nach 1 Stde. auf Eis gegossen, Flüchtiges mit Dampf entfernt. Aus Xylol rot, amorph, bei 180—190° schwarz, swl., in Xylol u. Nitrobenzol grün fluores-

cierend. $H_2SO_4$-Lsg. blauviolett, mit W. blauer Nd. (Liebigs Ann. Chem. **501**. 174—88. 8/3. 1933.) LINDENBAUM.

**Wilhelm Steinkopf** und **Hans Jacob**, *Studien in der Thiophenreihe. XXV. Über Thioaldehyde und Thioketone des Thiophens.* (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Thiophen-2-aldehyd liefert mit $H_2S$ u. HCl 2 Verbb. von der Zus. des *Thiothiophen-2-aldehyds*; die höher schm. erwies sich nach der Mol.-Gew.-Best. als trimer. Die Verbb. entsprechen also den beiden stereoisomeren Formen des Trithiobenzaldehyds. Die tiefer schm. Verb. wird durch eine Spur J in Bzl. in die höher schm. umgelagert, ist also die cis- oder α-Form. Gesamtausbeute quantitativ; die trans- oder β-Form entsteht vorwiegend. — 2-Acetothienon liefert mit $H_2S$ u. HCl ein violettes Öl, zu ca. $^2/_3$ aus dem Thioketon bestehend, aber vom Ausgangsketon nicht trennbar. Das reine Thioketon wurde nach dem Verf. von STAUDINGER u. FREUDENBERGER (C. **1928**. II. 758) erhalten.

Versuche. α- u. *β-Trithiothiophen-2-aldehyd*, $(C_4H_3S \cdot CHS)_3$. In die alkoh. Lsg. von Thiophen-2-aldehyd $H_2S$ geleitet, darauf mit HCl gesätt., isolierte Krystalle wiederholt mit viel Bzl. ausgekocht. Rückstand war die *β-Form*, aus Chlf., F. 221°. Durch Verdampfen der Bzl.-Lsg. die *α-Form*, aus A., F. 179°. — *Dithienyl-(2,2')-äthylen*, $C_4H_3S \cdot CH : CH \cdot C_4H_3S$. Durch Dest. der β-Form mit viel Cu-Pulver in einem Säbelkolben. Ausbeute gering. Nach Entfärben in Ä. mit Kohle aus A. gelbliche Nadeln, F. 132,5°. — *Thio-[phenylthienyl-(2)-keton]*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_4H_3S$. Alkoh. Suspension von 2-Acetothienon im Scheidetrichter mit HCl gesätt., nach Lsg. 24 Stdn. $H_2S$ eingeleitet, nach 14 Tagen dunkelgrünes Öl abgelassen, i. V. über $P_2O_5$ u. KOH getrocknet u. im Hochvakuum in $CO_2$-at dest. Kp. 150—153°. (Liebigs Ann. Chem. **501**. 188—91. 8/3. 1933. Dresden, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Heinrich Biltz** und **Fritz Lachmann**, *Kondensationen einiger Hydantoine mit Parabansäuren.* Nachdem schon vor längerer Zeit beobachtet worden war, daß sich je 1 Mol. 1-Methylhydantoin u. Methylparabansäure beim Verschmelzen unter Austritt von 1 $H_2O$ kondensieren, wurden später zahlreiche Verss. mit Hydantoin u. seinen Methylderivv. einerseits, Parabansäure u. ihren Methylderivv. andererseits ausgeführt. Eine glatte Kondensation gelang aber nur noch bei Hydantoin u. Parabansäure selbst. 2 $CH_3$ am N einer oder beider Komponenten verhinderten die Kondensation ganz. — Der aus Hydantoin u. Parabansäure erhaltenen Verb. wird Formel I u. die Bezeichnung *1,5-Dehydro-5,5'-dihydantyl* erteilt. Für die Formel sprechen folgende Tatsachen: Es sind 3 reaktionsfähige, durch $CH_3$ oder Acetyl ersetzbare H-Atome vorhanden. Die 3 $CH_3$ stehen am N, da sie nach ZEISEL nicht abspaltbar sind. Von den Acetylen wird eines durch sd. A. abgespalten u. dürfte daher am O gebunden sein. Die Verb. liefert bei Oxydation mit $HNO_3$, BECKMANNschem $CrO_3$-Gemisch oder $H_2O_2$ in Eg. nur 1 Mol. Parabansäure, desgleichen ihr Trimethylderiv. nur 1 Mol. Dimethylparabansäure, welche beide dem linken Kern entstammen. Entsprechend liefert Red. mit HJ nur 1 Mol. Hydantoin. — Der Verb. aus 1-Methylhydantoin u. Methylparabansäure, welche sich anders verhält, wird Formel II u. die Bezeichnung *1,3'-Dimethyl-5,5'-dihydantyliden* gegeben. Dieselbe enthält noch 2 reaktionsfähige H-Atome am N, welche durch $CH_3$ oder $C_2H_5$ ersetzt werden können. Dagegen nimmt die Verb. nur 1 Acetyl auf. Für den symm. Bau u. das Vorliegen von 2 Hydantoinsystemen spricht, daß die Oxydation der Tetramethylverb. mit $H_2O_2$ in Eg. 2 Moll. Dimethylparabansäure ergibt. Außerdem konnte die Doppelbindung durch Addition von 2 $OCH_3$ nachgewiesen werden. Von den beiden $CH_3$ steht das aus dem 1-Methylhydantoin stammende sicher an 1. Für das andere ist Stellung 1' oder 3' möglich. 3' ist wahrscheinlicher, erstens weil die unsymm. Verteilung der $CH_3$ die Bldg. nur eines Monoacetylderiv. erklären würde, zweitens weil Dimethylparabansäure zur Kondensation mit Hydantoin nicht fähig ist. Man muß annehmen, daß N-ständiges $CH_3$ den O eines benachbarten CO weniger reaktionsfähig macht.



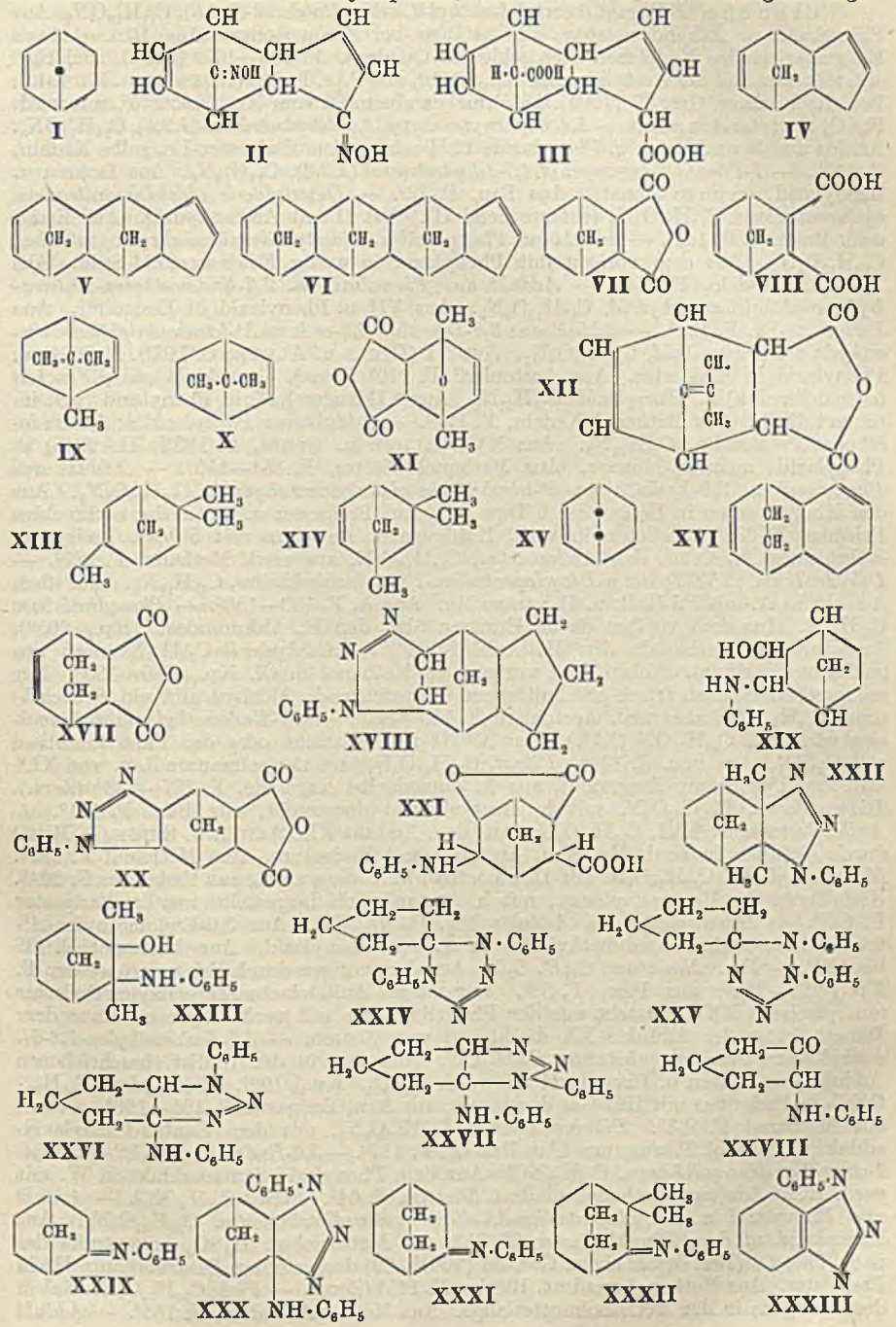
Versuche. *1,5-Dehydro-5,5'-dihydantyl*, $C_6H_4O_4N_4$ (I). Durch $1^1/_2$-std. Erhitzen von 5 g Hydantoin u. 7 g Parabansäure auf 160°. Aus $CH_3OH$ (Kohle) Täfelchen, F. 222°, l. in W. u. Eg., zl. in $CH_3OH$, sonst wl., ferner ll. in Laugen (tief gelb), beständig gegen Säuren, i. V. sublimierbar. Mit alkoh. NaOH das *Na-Salz*, $C_6H_3O_4N_4Na$, 4 $H_2O$, aus NaOH-haltigem W. gelbliche Täfelchen, F. ca. 140° (Aufschäumen). *K-Salz*,

Prismen. *$NH_4$-Salz*, kugelig, F. ca. 240°. — *3,1',3'-Trimethylderiv.*, $C_9H_{10}O_4N_4$. Mit $CH_2N_2$ unter Zusatz von etwas $CH_3OH$. Aus A. schwach gelbliche, kugelartig verwachsene Prismen, F. 175—176°, ll. in W., beständig gegen Säuren, Cl in $CH_3OH$, Acetanhydrid, l. in Laugen (gelb) unter langsamer Entw. von $NH_3$ u. $CH_3 \cdot NH_2$. — *Triacetylderiv.*, $C_{12}H_{10}O_7N_4$. Mit Acetanhydrid $^3/_4$ Stdn. gekocht, i. V. verdampft, dann nochmals mit Essigester, mit Ä. verrieben. Aus $CH_3OH$ Prismen, F. 95—96°, ll. in W. — *Diacetylderiv.*, $C_{10}H_8O_6N_4$. Voriges wiederholt mit absol. A. gekocht u. verdampft, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Aus A. Prismen, F. 152°, ll. in W. — *1,3'-Dimethyl-5,5'-dihydantyliden*, $C_8H_8O_4N_4$ (II). Durch 2-std. Erhitzen von 3 g 1-Methylhydantoin u. 4 g Methylparabansäure auf 220°. Aus W. (Kohle) gelbstichige, asbestartige Nädelchen, F. 273°, ll. in Alkalien (gelb). *Na-Salz*, gelbe Nädelchen, *Ag-Salz* gelb, *Cu-Salz* hellgrün. — *1,3,1',3'-Tetramethyl-5,5'-dihydantyliden*, $C_{10}H_{12}O_4N_4$. Aus II mit $CH_3OH$-freiem $CH_2N_2$. Aus A. tief gelbe, asbestartige Nädelchen, F. 217—218°, swl. in W., unl. in k., zers. durch w. Laugen, l. in konz. Säuren (tief gelb), i. V. sublimierbar. Addition von Br gelang nicht; Bromwasser oxydiert zu Dimethylparabansäure. — *1,3,1',3'-Tetramethyl-5,5'-dimethoxy-5,5'-dihydantyl*, $C_{12}H_{18}O_6N_4$. Durch Lösen des vorigen in Cl-gesätt. $CH_3OH$ u. Verdunsten i. V. Aus A. Prismen, F. 182°, l. in W. — *1,3'-Dimethyl-3,1'-diäthyl-5,5'-dihydantyliden*, $C_{12}H_{16}O_4N_4$. Aus II mit Diazoäthan. Aus A. Täfelchen, F. 126—127°, durch w. NaOH zers. — *Acetyl-1,3'-dimethyl-5,5'-dihydantyliden*, $C_{10}H_{10}O_5N_4$. II mit Acetanhydrid $^1/_4$ Stde. gekocht, i. V. verdampft. Aus Eg. Prismen, F. 213°. — Weitere Kondensationsverss. vgl. Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] **136**. 217—31. 3/3. 1933. Breslau, Univ.) Lindenb.

**Kurt Alder** und **Gerhard Stein**, *Über das abgestufte Additionsvermögen von ungesättigten Ringsystemen.* II. Unter Mitarbeit von **Wilhelm Friedrichsen** (I. Mitt. vgl. C. **1931**. I. 2609.) Vff. haben die in der 1. Mitt. gemachte Feststellung weiter verfolgt, daß Verbb. vom Typ des Bicycloheptens-[1,2,2] (I) Derivv. der Stickstoffwasserstoffsäure auffallend rasch unter Bldg. von Abkömmlingen des 4,5-Dihydro-1,2,3-triazols addieren. Auch so reaktionsfähige acycl. Verbb., wie Äthylidenaceton, Benzalaceton u. Isopren addieren zwar Phenylazid, aber erst im Laufe von Wochen vollständig. Es wurden nun vor allem cycl. Olefine untersucht, um den Einfluß von Größe u. Art des Rings auf cycl. Olefinbindungen kennen zu lernen. Glatt addierte sich Phenylazid an das Diisonitrosodicyclopentadien (II), die dimere Cyclopentadiencarbonsäure (III), das $\beta$-Dicyclopentadien (IV), das $\beta$-Tricyclopentadien (V), an Tetracyclopentadien (VI), $\Delta^1$-Tetrahydro-3,6-endomethylen-o-phthalsäureanhydrid (VII) u. 3,6-Endomethylen-3,6-dihydro-o-phthalsäuredimethylester (VIII), wobei Verb. VIII mit zwei Moll. Phenylazid reagiert. Überraschenderweise läßt sich Bornylen (IX) nicht mit Phenylazid umsetzen, ebenso nicht das Apobornylen (X), während das Additionsprod. XI aus $\alpha,\alpha'$-Dimethylfuran u. Maleinsäureanhydrid wieder n. reagiert, so daß also nicht die Substitution am „Brückenkopf" von ausschlaggebender Bedeutung ist. Da auch das Additionsprod. XII aus Dimethylfulven u. Maleinsäureanhydrid n. Phenylazid addiert, zeigt sich, daß die gem.-Dimethylgruppe in der Brücke die Addition verhindert. Steht sie im peripheren Ring, so hemmt sie nicht, da das endocycl. Fenchen, das nach Komppa u. Roschier (C. **1929**. II. 296) bei der Dehydratisierung von Fenchylalkohol neben einem Cyclofenchen u. zwei semicycl. Fenchenen entsteht — es wurde nicht entschieden, ob es sich bei dem reagierenden Anteil des verwendeten käuflichen Fenchens um $\gamma$- oder $\delta$-Fenchen (XIII oder XIV) handelt — glatt Phenylazid aufnimmt. — Schon in der 1. Mitt. wurde das Bicyclohepten-[1,2,2] den träge reagierenden Systemen Cyclohexen u. Bicycloocten-[2,2,2] (XV) gegenübergestellt. Jetzt zeigen Vff., daß Dicyclohexadien (XVI, vgl. C. **1932**. II. 2048) erst in Monaten — im Gegensatz zum Dicyclopentadien — merklich mit Phenylazid reagiert, ebenso das Additionsprod. XVII aus $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien u. Maleinsäureanhydrid; bei 70° ist in 8 Tagen eine weitgehende Kondensation erfolgt. — Entsprechend den in der 1. Mitt. angestellten Überlegungen bzgl. Ringspannung u. Additionsgeschwindigkeit für Phenylazid haben Vff. nunmehr festgestellt, daß Cyclopenten unter den Cycloolefinen weitaus am schnellsten (merklich schon nach 2—3 Tagen) Phenylazid anlagert, aber immer noch viel langsamer als das Bicycloheptensystem. Beim Cyclohexen läßt sich nichts sicheres sagen, weil das Additionsprod. außerordentlich leicht zerfällt (vgl. unten); jedenfalls reagiert es langsamer als Cyclopenten, ebenso Cyclohepten u. Cycloocten. Nimmt man an, daß das Cyclopenten fast spannungsfrei ist, indem sich die doppelt gebundenen C-Atome mit demselben Winkel am Ringschluß beteiligen wie die einfachen, so ist die Mittelstellung des Cyclopentens zwischen Cyclohexen u. Bicyclohepten gut zu verstehen. — Die

bisher bekannten 4,5-Dihydrotriazol-(1,2,3)-derivv. (L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **394** [1912]. 68) sind noch nicht sehr gut auf chem. Rkk. untersucht worden. Bei den Phenylazidaddukten der cycl. Olefine lassen sich nach den Rkk. 2 Klassen, A u. B, unterscheiden. A. Die Additionsprodd. an Verbb. mit dem Bicyclohepten- u. Bicyclooctensystem verhalten sich grundsätzlich gleich u. unterscheiden sich vom Typ B dadurch, daß sie die $C_6H_5N_3$-Gruppierung fester gebunden enthalten. Sie sind therm. stabiler, lassen sich sogar längere Zeit auf 100° erhitzen u. infolgedessen auch bei erhöhter Temp. darstellen. Bei höheren Tempp. spalten sie $N_2$ ab u. geben Äthylenimine. Manchmal entstehen nebenher die isomeren Anile, aber nicht analog wie beim Typ B, sondern unter charakterist., später zu beschreibender Umstellung des Ringskeletts. Weiter geben die Verbb. vom Typ A beim Eintragen in verd. wss. Säuren $N_2$ ab u. gehen unter W.-Aufnahme in Aminoalkohole über, die auch aus den korrespondierenden Äthyleniminen mit verd. Säuren entstehen. Bei Verwendung von konz. HCl erhält man β-chlorierte Amine; bei Verwendung von benzol. Pikrinsäure wurde sogar gelegentlich die Bldg. der Pikrinsäureester der Aminoalkohole beobachtet. Das Dihydroderiv. (XVIII) des α-Dicyclopentadien-Phenylazidadditionsprod. gibt mit verd. Schwefelsäure den Aminoalkohol (XIX; Diacetylderiv.!), beim Erhitzen das entsprechende Äthylenimin. Das Additionsprod. (XX) aus Phenylazid u. 3,6-Endomethylen-$\Delta^4$-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid wird beim Ansäuern seiner alkal. Lsg. in das Anilinolactam XXI übergeführt, das sich durch einen Monomethylester charakterisieren läßt. Letzterer entsteht auch auf folgendem Wege: Der XX entsprechende Dimethylester geht bei der Vakuumdest. in das entsprechende Äthylenimin über, das mit Säuren unter Abspaltung von Methylalkohol XXI liefert. Die aus Santen u. Phenylazid schon früher erhaltene Verb. XXII läßt sich gleichfalls zum Aminoalkohol XXIII (bzw. zu dessen Pikrinsäureester oder Chlorid) aufspalten. — Zur Klasse B gehören die Addukte von Phenylazid an die Cycloolefine von Cyclopenten bis Cycloocten. Sie liefern mit wss. Säuren $N_2$, Anilin u. das zum betreffenden KW-stoff gehörige cycl. Keten (Cyclopentanon usw.). Bei der therm. Zers. entstehen nicht Äthylenimine, sondern die zu den betreffenden KW-stoffen gehörigen cycl. Ketonanile. Beim Cyclohexen liefert schon der Vers. der Darst. bei Zimmertemp. Cyclohexanononanil. Daß nicht etwa die Säurespaltung auch über die Zwischenstufe der (ja leicht hydrolysierbaren) Ketonanile verläuft, folgt daraus, daß das Cycloheptenprod. therm. Cycloheptanononanil, mit Säure unter Ringverengerung Hexahydrobenzaldehyd liefert. Erhitzt man die Hydrotriazole der Klasse B in Phenylazid auf 80—100°, so tritt ein weiteres Mol. Phenylazid in Rk. u. man erhält unter Stickstoffentbindung „$N_4$-Körper"; sie entstehen auch beim Erhitzen der Cycloolefine mit überschüssigem Phenylazid unmittelbar. Es handelt sich um eine Rk. der Anile cycl. Ketone. Die Addition von Phenylazid an letztere kann zu den vier Verbb. XXIV—XXVII (formuliert für Cyclopentanononanil) führen, wobei XXVI u. XXVII sich von der Enaminform des Anils ableiten. XXIV scheidet aus, weil die Verbb. aus Cyclopentanononanil u. p-Bromphenylazid bzw. Cyclopentanon-p-bromanil u. Phenylazid nicht ident. sind. Zwischen den anderen Formeln entscheidet eindeutig die saure Hydrolyse: Die fragliche Verb. spaltet $N_2$ ab, nimmt W. auf u. gibt das Aminoketon XXVIII, was einwandfrei für XXVI spricht. Die Konst. von XXVIII folgt außer aus der Bldg. eines Semicarbazons u. Acetylderiv. aus der Oxydation (mit Permanganat) zum Glutarsäuremonoanilid. Diese Bldg. von Aminoketonen erfolgt besonders bei solchen $N_4$-Körpern, die einen Ring mit fünf C-Atomen enthalten. Der $N_4$-Körper XXIX aus Dihydrodicyclopentadien u. Phenylazid liefert das Anilinoketon XXX (z. B. beim Erwärmen der Komponenten auf 100°). (Führt man die beiden Reaktionsstufen Hydrierung des Dicyclopentadiens u. Kondensation mit Phenylazid umgekehrt aus, so bekommt man ein typ. Hydrotriazol der Gruppe A.) Das Auftreten eines $N_4$-Körpers ist nur ein Kennzeichen der Klasse B, wenn er direkt aus Cycloolefin u. überschüssigem Phenylazid dargestellt werden kann. Denn auch die Ketonanile, die der Typus A therm. nicht entstehen läßt, lassen sich, auf anderem Wege dargestellt, mit Phenylazid glatt in $N_4$-Körper überführen, so das Anil des Norcamphers (XXIX), das über den $N_4$-Körper (XXX) in den α-Anilinonorcampher übergeht. — Daß die Rk., obigen Ausführungen gemäß, wirklich über die Enaminstufe der Anile geht, ergibt sich daraus, daß auch das Anil des 2,5-Endoäthylencyclohexanons (XXXI) einen $N_4$-Körper gibt, nicht aber das seines Dimethylderiv. (XXXII), bei dem auch das nicht durch Methyl ersetzte ortho-ständige H-Atom wegen der BREDTschen Regel nicht verschieblich ist, u. ebenso nicht das Campheranil, weil sein Enamin zwar existieren kann, aber dem für Phenylazid nicht additionsfähigen

Bornylentypus (IX, X) entspricht. Weiter wird die gegebene Formulierung der $N_4$-Körper dadurch gestützt, daß nicht immer bei der sauren Spaltung der Triazolring erfaßt wird. Bei den nicht vom Cyclopenten, sondern von den höheren Ringhomologen



abgeleiteten $N_4$-Körpern findet sich eine andere Spaltungsrk., sie führt unter Abgabe von Anilin zu Triazolen (XXXIII), u. zwar um so leichter, je höher die Ringgliederzahl des verwendeten Cycloolefins ist, z. T. schon bei der Darst.

Versuche. *1-Phenyl-5-acetyl-4-methyl-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{11}H_{13}ON_3$. Aus Phenylazid u. Äthylidenaceton; 12—14 Tage bei Zimmertemp. Aus Bzn. + etwas Essigester wollige Nädelchen oder goldgelbe Quadern. F. 106—107° (Zers.). Bei 140° entsteht das Anil des Acetylacetons, Kp.$_{16}$ 180°, aus PAe. F. 52° (Koenigs u. Mengel, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 1325), neben einem Öl vom Kp.$_{16}$ ca. 240°, mit verd. $H_2SO_4$ Acetylaceton selbst. — *1,4-Diphenyl-5-acetyl-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{16}H_{15}ON_3$. Analog aus Benzalaceton u. Phenylazid; 12 Wochen. Aus Essigester-Lg. gelbe Nadeln, F. 111°. — *1-Phenyl-5-isopropenyl-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{11}H_{13}N_3$. Aus Isopren u. Phenylazid; mehrere Monate. Aus Bzn. F. 72°. — *Diacetylderiv. des Diisonitrosodicyclopentadiens*, $C_{14}H_{14}O_4N_2$ (entsprechend II). Aus II mit Acetanhydrid. Aus Essigester Prismen, F. 155°. — *Addukt aus Phenylazid u. Diacetyldiisonitrosodicyclopentadien*, $C_{20}H_{19}O_4N_5$. Aus dem vorigen mit Phenylazid in wenig Essigester; 24 Stdn. Aus Methanol Nadeln, F. 214°. — *Addukt aus Phenylazid u. 3,6-Endomethylen-$\Delta^1$-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$. Aus VII u. Phenylazid in Essigester. Aus Essigester-Lg. F. 154°. — *Addukt aus 3,6-Dimethyl-3,6-endoxo-$\Delta^4$-tetrahydrophthalsäureanhydrid u. Phenylazid*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$. Aus XI (Diels u. Alder, C. 1929. I. 2061) u. Phenylazid in Essigester. Aus Acetonitril F. 210° (Zers.). — *Addukt aus γ-Fenchen (oder δ-Fenchen) u. Phenylazid*, $C_{16}H_{21}N_3$. Aus XIII oder XIV u. Phenylazid (vgl. im theoret. Teil). Aus Methanol Nadeln, F. 177°. — *Addukt aus Phenylazid u. 1,4-Endoäthylen-$\Delta^{2,7}$-hexalin*, $C_{18}H_{21}N_3$. Aus XVI (Alder u. Stein, C. 1932. II. 2048) u. Phenylazid; mehrere Monate. Aus Methanol Blätter, F. 154—155°. — *Addukt aus Phenylazid u. 3,6-Endoäthylen-$\Delta^4$-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$. Aus den Komponenten in Essigester; 6 Tage 70°. Aus Essigester u. Lg. derbe, sechseckige Prismen, F. 232°. Auflösen in verd. Kalilauge u. Ansäuern mit 50%ig. Essigsäure liefert unter $N_2$-Entw. das *Aminolacton*, $C_{16}H_{17}O_4N$, aus verd. Methanol F. 227°. — *Dihydroderiv.* (XVIII) *des α-Dicyclopentadien-Phenylazidadduktes*, $C_{16}H_{19}N_3$. Aus dem Addukt in A. mit Pd-Koll. u. $H_2$; träge Rk. Aus A. F. 129—130°. — *Phenyliminbase* $C_{16}H_{19}N$. Aus dem vorigen durch Erhitzen über den F., Vakuumdest. (Kp.$_{23}$ 205°), Anreiben mit Methanol. Aus Methanol F. 62°. — *Aldehydanil* $C_{16}H_{19}N$ (noch ungeklärter Sturktur). Neben dem vorigen; in Methanol ll. Öl, Kp.$_{14}$ 180—190°. Der entsprechende, nach frisch geschnittenem Gras riechende Aldehyd gibt ein *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, aus verd. Acetonitril F. 159—160°. — *4,7-Endomethylen-5-anilino-6-oxyhydrindan*, $C_{16}H_{21}ON$ (XIX). Aus XVIII mit Salzsäure oder der Phenyliminbase mit $H_2SO_4$. Aus Bzn. F. 134°. *Pikrat*, $C_{22}H_{21}O_8N_4$, aus der salzsauren Lsg. von XIX mit wss. Pikrinsäure dargestellt, aus A. dunkelgelbe Krystalle, F. 187—188° (Zers.). *Diacetylderiv.*, $C_{20}H_{25}O_3N$, mit h. Acetanhydrid dargestellt, aus Bzn. F. 151°. — *Anilidolactonsäure* XXI, $C_{15}H_{15}O_4N$. Aus dem Addukt XX (Alder u. Stein, 1. Mitt.) durch Auflösen in verd. NaOH u. Ansäuern mit Essigsäure. Aus Methanol F. 236°. *Monomethylester*, $C_{16}H_{19}O_4N$, mit Diazomethan in Ä. dargestellt, aus Essigester F. 204°. *Acetylderiv. des Monomethylesters*, mit h. Acetanhydrid hergestellt, aus Lg.-Essigester F. 159°. — *Dimethylester des Addukts* XX, $C_{17}H_{19}O_4N_3$. Aus 3,6-Endomethylen-$\Delta^4$-tetrahydro-o-phthalsäuredimethylester in Ä. mit Phenylazid. Aus Methanol F. 138 bis 139°. — *Phenyliminbase, $C_{17}H_{19}O_4N$.* Aus dem vorigen durch Erhitzen über den F. Kp.$_{14}$ 235—245°; aus PAe. F. 86°. Der obige Anilidolactonsäuremonomethylester (entsprechend XXI) entsteht aus der Phenyliminbase mit verd. Säure oder aus dem Dimethylester des Addukts XX direkt mit wss. Säuren. — *3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-1-oxy-2-anilinocyclohexan*, $C_{15}H_{21}ON$. Aus dem in der 1. Mitt. beschriebenen Addukt von Santen u. Phenylazid mit verd. $H_2SO_4$. Kp.$_{16}$ 192°. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{22}ONCl$, in Essigester mit HCl-Gas dargestellt, aus A. u. Essigester F. 195—196°. *Pikrat*, aus Methanol F. 163°. *Pikrinsäureester*, $C_{21}H_{22}O_7N_4$, aus dem Santen-Phenylazidaddukt mit benzol. Pikrinsäure. Aus Bzl.-Lg. F. 117°. — *3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-1-chlor-2-anilinocyclohexan*, $C_{15}H_{20}NCl$. Aus dem Phenylazid-Santenaddukt in W. mit verd. HCl. Aus wss. Methanol quadrat. Platten, F. 64°. *Pikrat* $C_{15}H_{20}NCl$. — *Addukt aus Phenylazid u. Dicyclopentadien-3,7-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{20}H_{21}O_4N_3$. Aus Phenylazid u. dem Dimethylester (F. 85°, mit Methanol u. $H_2SO_4$ hergestellt) der nach Thiele (Ber. dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 69) dargestellten Dicarbonsäure III in Essigester. Aus Methanol quadrat. Blöcke, F. 145° (Zers.). — *Verb.* $C_{20}H_{21}O_4N$. Neben dem vorigen; in der Methanolmutterlauge. Aus Methanol Nadeln, F. 163°. — *Addukt*

*aus Phenylazid u.* XII, $C_{18}H_{17}O_3N_3$. Aus den Komponenten (vgl. DIELS u. ALDER, C. **1929**. II. 2452) in Essigester, 2—3 Tage. Aus Essigester Nadeln, F. 208° (stürm. Zers., ab 200° Verfärbung — bei schnellem Erhitzen). Gibt beim Auflösen in verd. Lauge u. Ansäuern mit Essigsäure ein *Amidolacton*, aus 30%ig. Methanol F. 223°. — *Addukt aus 3,6-Endomethylen-3,6-dihydrophthalsäuredimethylester* (VIII) *u. Phenylazid*, $C_{23}H_{22}O_4N_6$. Aus den Komponenten (DIELS u. ALDER, C. **1932**. I. 66); 3 Tage. Aus Acetonitril Nadeln, F. 203—204°. — *Verb.* $C_{23}H_{24}O_5N_4$. Aus dem vorigen durch Erwärmen mit verd. Essigsäure. Aus Essigester u. Lg. F. 179°. Einer der beiden Hydrotriazolringe ist zur Alkoholbase aufgespalten worden. — *Verb.* $C_{14}H_{13}O_5N$. Aus dem Addukt aus 3,6-Endoxo-$\Delta^4$-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid u. Phenylazid (1. Mitt.) durch Auflösen in verd. Lauge u. Ansäuern mit verd. Essigsäure. Aus wss. Methanol, F. 180° (Verkohlung). — *Verb.* $C_{14}H_{14}O_5NCl$. Aus demselben Addukt wie das vorige mit Salzsäure. Aus Py. u. A. F. 234°. — *1-Phenyl-4,5-(R-trimethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{11}H_{13}N_3$. Aus Phenylazid u. Cyclopenten; 3 Wochen. Aus PAe. F. 53°. $H_2SO_4$ gibt Anilin u. Cyclopentanon (Semicarbazon, F. 205°), therm. Spaltung bei 150° Cyclopentanononanil, Kp.$_{19}$ 129—131°. — *1-p-Bromphenyl-4,5-(R-trimethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{11}H_{12}N_3Br$. Aus Cyclopenten u. der berechneten Menge p-Bromphenylazid. Aus Methanol F. 222° (Zers.). — *Cyclopentanon-p-bromanil*, $C_{11}H_{12}NBr$. Aus dem vorigen bei 130°. Kp.$_{20}$ 173°. — *1-Phenyl-4,5-(R-pentamethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{13}H_{17}N_3$. Aus Cyclohepten u. Phenylazid. Aus Essigester-PAe. F. 76—77°. Therm. Zers. gibt *Cycloheptanononanil*, Kp.$_{16}$ 155°, Zers. mit verd. Schwefelsäure Hexahydrobenzaldehyd (Semicarbazon vom F. 171°). — *1-Phenyl-4,5-(R-hexamethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{14}H_{19}N_3$, Analog aus Cycloocten, 2—3 Monate. Aus Essigester-PAe. F. 87°. — *1-Phenyl-4-anilino-4,5-(R-trimethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{17}H_{18}N_4$ (XXVI). Aus Cyclopentanononanil u. Phenylazid 2 Tage bei 100° im Rohr. Aus Essigester Nadeln, F. 192° (Zers.). Entsteht auch beim Erhitzen des Cyclopenten-Phenylazidadduktes. — *α-Anilinocyclopentanon*, $C_{11}H_{13}ON$ (XXVIII). Aus dem vorigen in h. Essigester mit wasserhaltiger Oxalsäure; Abscheidung von Anilinoxalat. Aus PAe. F. 64°. *Chlorhydrat*, aus Methanolessigester Nadeln, F. 146°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{16}ON_4$, aus Methanol Nadeln, F. 216°. *Acetylverb.*, $C_{13}H_{15}O_2N$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, aus PAe. Würfel, F. 83°. — *Glutarsäuremonoanilid*, $C_{11}H_{13}O_3N$. Aus XXVIII mit Permanganat in Aceton. Aus Essigester oder Acetonitril F. 128°. Konz. HCl gibt Glutarsäure. — *1-p-Bromphenyl-4-anilino-4,5-(R-trimethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{17}H_{17}N_4Br$. Aus Cyclopentanononanil u. p-Bromphenylazid im Rohr. Aus Essigester Nadeln, F. 208° (Zers.). — *1-Phenyl-4-p-bromanilino-4,5-(R-trimethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{17}H_{17}N_4Br$. Aus Cyclopentanon-p-bromanil u. Phenylazid. Aus Essigester Nadelbüschel, F. 182° (Zers.). — *1-Phenyl-4-anilino-4,5-(R-tetramethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{18}H_{20}N_4$. Aus Cyclohexanononanil oder Cyclohexen u. Phenylazid. Aus Essigester F. 187° (Zers.). — *1-Phenyl-4,5-(R-tetramethylen)-triazol*, $C_{12}H_{13}N_3$ (XXXIII). Aus dem vorigen in Essigester mit wasserhaltiger Oxalsäure. Aus Bzn. Nadeln, F. 117—118°. — *Norcampheranil*, $C_{13}H_{15}N$ (XXIX). Aus Norcampher u. Anilin mit etwas Anilinchlorhydrat bei 170°. Kp.$_{20}$ 157°. — *Verb.* XXX, $C_{19}H_{20}N_4$. Aus dem vorigen mit Phenylazid; 1 Woche bei 100° (im Rohr). Aus Essigester Nadeln, F. 238°. — *Anilinonorcampher*, $C_{13}H_{15}ON$. Aus dem vorigen in Essigester mit wasserhaltiger Oxalsäure. Aus Bzn. F. 98°. *Semicarbazon*, aus verd. Methanol F. 190°. — *2,5-endo-Äthylencyclohexanononanil*, $C_{14}H_{17}N$. Aus 2,5-Endoäthylencyclohexanon wie oben. Kp.$_{20}$ 168—171°; aus PAe. Blättchen, F. 80°. — *Verb.* $C_{20}H_{22}N_4$. Aus dem vorigen mit Phenylazid bei 100° (im Rohr). Aus Essigester derbe Nadeln, F. 259°. — *6,6-Dimethyl-2,5-endoäthylencyclohexanononanil*, $C_{16}H_{21}N$ (XXXII). Aus dem Keton (Darst. aus 2,5-Endoäthylencyclohexanon mit Na-Amid u. Jodmethyl; Dissert. PETERSEN, Kiel 1931) mit Anilin wie oben. Kp.$_{20}$ 170—172°; aus PAe. F. 83°. Die Verb. reagiert nicht mit Phenylazid. — *Cycloheptanononanil*, $C_{13}H_{17}N$. Aus Cycloheptanon u. Anilin mit Chlorzink-Anilin bei 165°. Kp.$_{20}$ 170°. — *1-Phenyl-4-anilino-4,5-(R-pentamethylen)-4,5-dihydrotriazol-(1,2,3)*, $C_{19}H_{22}N_4$ (entsprechend XXVII). Aus dem vorigen mit Phenylazid; 60 Stdn. bei 100° (im Rohr). Wl. in Bzn.; aus Essigester Nadeln, F. 194° (Zers.). — *1-Phenyl-4,5-(R-pentamethylen)-triazol-(1,2,3)*, $C_{13}H_{15}N_3$ (entsprechend XXXIII). Neben dem vorigen als in Bzn. ll. Prod. oder aus dem vorigen in Essigester mit wasserhaltiger Oxalsäure. Kp.$_{16}$ 270°; aus Lg. Nadeln, F. 118°. — *1-Phenyl-4,5-(R-hexamethylen)-triazol-(1,2,3)*, $C_{14}H_{17}N_3$ (entsprechend XXXIII). Aus Cyclooctanononanil (Kp.$_{20}$ 170°) mit Phenylazid; 24 Stdn. bei 100° (im Rohr). Kp.$_{20}$ 240°; aus Lg. Blättchen, F. 83°. (Liebigs Ann. Chem. **501**. 1—48. 27/2. 1933. Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

**Hanns John** und **Georg Behmel**, *Photochemische Oxydation des α-Picolins.* Belichtung von α-Picolin in Bzl.-Lsg. bei Ggw. von Anthrachinon (Anordnung vgl. John, C. **1925**. II. 2308) gibt 5,3% der Theorie Picolinsäure u. 10% eines dunkeln, in Soda l., in h. HCl wl. Harzes, das kein in A. unl. Pikrat gibt. 97,5% des Anthrachinons können wiedergewonnen werden. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 426—27. 1/3. 1933. Prag, Chem. Abt. d. Deutschen Hygien. Inst.) Bergmann.

**Frank M. Strong** und **S. M. Mc Elvain**, *Piperidinderivate.* 12. Mitt. *Lokalanästhetica aus Reduktionsprodukten des β-Acetylpyridins.* (11. vgl. C. **1931**. II. 1431.) Zwei Gruppierungen verstärken die Wrkg. der Lokalanästhetica vom Typ der Benzoesäureaminoalkylester: eine an Stickstoff gebundene Phenylalkylgruppe u. eine Methylseitenkette in der KW-stoffkette, die den Aminostickstoff mit dem $C_6H_5CO$-Rest verknüpft. Vff. beabsichtigten, Verbb. vom Typus I herzustellen, u. sind dazu folgendermaßen vorgegangen: β-Acetylpyridin wurde mit Platinoxyd, sowie mit Na u. Alkohol zu 3-Piperidylmethylcarbinol (II, zwei Diastereomere) reduziert, neben dem 3-Äthylpiperidin entstand. Bei der katalyt. Hydrierung in salzsaurer Lsg. konnte unter bestimmten Bedingungen (Abbrechen nach Aufnahme von 4 Moll. $H_2$) auch etwas β-Pyridylmethylcarbinol gefaßt werden; ohne Zusatz von HCl entstand letzteres ausschließlich, wohl weil die Entstehung geringer Mengen von Piperidinderivv. den Katalysator schädigt. Vom Pyridylmethylcarbinol aus konnte man leicht zu II u. β-Äthylpiperidin gelangen. — Von der höherschmelzenden Form von II — die allerdings nur 20% des Gesamtprod. ausmachte — wurden einige N-Alkyl- u. N-Aralkylderivv. hergestellt, benzoyliert u. als Chlorhydrate pharmakolog. geprüft; zum Vergleich wurden auch herangezogen: das N-(Benzoyloxypropyl)-β-äthylpiperidin u. der Benzoe- u. p-Aminobenzoesäureester des β-Pyridylmethylcarbinols. — *Nicotinoessigsäureäthylesterchlorhydrat*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$. Aus Nicotinsäureäthylester, Essigester u. Na-Äthylat. Aus A.-Ä. F. 156—157,5°. — *β-Acetylpyridinchlorhydrat*, $C_7H_8ONCl$. Aus dem vorigen mit sd. 10%ig. HCl. Aus A. F. 176—177,5°. β-Acetylpyridin hat F. 13—14°, Kp.$_5$ 90—92°. — *β-Pyridylmethylcarbinol*, $C_7H_9ON$. Aus β-Acetylpyridin in W. mit Platinoxyd u. (1 Mol.) $H_2$. Kp.$_5$ 120—125°. *Chlorhydrat*, $C_7H_{10}ONCl$, F. 92—93°. — *β-Piperidylmethylcarbinol A*, $C_7H_{15}ON$ (II). Aus β-Acetylpyridin bei der Hydrierung in Salzsäure neben β-Äthylpiperidin (Kp. 148—152°). In Ä. unl. Anteil der Fraktion vom Kp.$_3$ 105—120°. F. 103—104°. *Chlorhydrat*, $C_7H_{16}ONCl$, F. 152—153°. — *β-Piperidylmethylcarbinol B*, $C_7H_{15}ON$. Kp.$_5$ 116—119°. Aus Dioxan F. 58—61°. — *Benzoesäure-α-(N-benzylpiperidyl-3)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{21}H_{26}O_2NCl$. Aus dem hochschmelzenden β-Piperidylmethylcarbinol (2 Moll.) mit Benzylchlorid (1 Mol.) in Dioxan; Abscheidung des gebildeten β-Piperidylmethylcarbinolchlorhydrats mit absol. Ä., Eindampfen u. Erhitzen mit Benzoylchlorid. Aus A. mit Ä., F. 199—200°. — *Benzoesäure-α-(N-β-phenyläthylpiperidyl-3)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{22}H_{28}O_2NCl$. Analog mit β-Phenyläthylchlorid. F. 196—198°. — *Benzoesäure-α-(N-γ-phenylpropylpiperidyl-3)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{23}H_{30}O_2NCl$. Analog. F. 158—159°. — *Benzoesäure-α-(N-ε-phenylamylpiperidyl-3)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{25}H_{34}O_2NCl$. Analog. F. 141—142°. — *Benzoesäure-α-(N-hexylpiperidyl-3)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{20}H_{32}O_2NCl$. F. 142—144°. — *Benzoesäure-γ-(3-äthylpiperidino)-propylesterchlorhydrat*, $C_{17}H_{26}O_2NCl$. Aus 3-Äthylpiperidin u. Benzoesäurechlorpropylester (vgl. Mc Elvain, C. **1928**. I. 352). F. 164—165°. — *Benzoesäure-α-(pyridyl-2)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{14}H_{14}O_2NCl$. Aus β-Pyridylmethylcarbinol mit überschüssigem Benzoylchlorid. Aus A.-Ä. F. 175—176°. — *p-Nitrobenzoesäure-α-(pyridyl-3)-äthylesterchlorhydrat*, $C_{14}H_{13}O_4N_2Cl$. Analog in Bzl.-Lsg. Aus A. F. 199 bis 200°. — *p-Aminobenzoesäure-α-(pyridyl-3)-äthylester*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Aus dem vorigen mit Eisen u. HCl; gab kein krystallin. Salz. Kp.$_4$ 227—230°, aus verd. A. F. 100—101°. — Die pharmakolog. Prüfung an der Hornhaut von Kaninchen führte zu folgenden Ergebnissen: Die Phenylalkylgruppen führen zu Anästhetica von relativ guter Wrkg., am besten die ε-Phenylamylgruppe. Überraschenderweise ist das Seitenkettenmethyl in der Estergruppierung eher hinderlich als förderlich. — Benzoesäure-γ-(3-äthylpiperidino)-propylesterchlorhydrat ist etwa so wirksam wie die von Mc. Elvain (l. c.) untersuchte 3-Methylpiperidinoverb. Sehr unerwartet waren die Ergebnisse mit dem Benzoesäure- u. p-Aminobenzoesäureester des Pyridylmethylcarbinols. Ersterer bewirkt in 1%ig. Lsg. eine länger andauernde Anästhesie als Cocain in 2%ig. Lsg., dabei ist die Toxizität nur halb so groß wie die von Procain. Leider zeigte der Benzoesäureester heftige Reizwrkg. auf den Augen der Versuchstiere, wohl weil das Salz (der recht schwachen Base) sauer reagiert. Das p-Aminobenzoesäurederiv. bzw. sein Chlorhydrat hatten dieselbe Reizwrkg., ohne den geringsten anästhet. Effekt zu besitzen. Intracutan

appliziert allerdings äußerste sich eine deutliche anästhet. Wrkg. Überraschend ist die sehr geringe intravenöse Giftigkeit des p-Aminobenzoesäurederiv. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 816—22. Febr. 1933. Madison, Wisconsin, Univ.) Bergmann.

**E. W. Scott** und **T. H. Rider**, *Von Dialkylaminopropandiolen abgeleitete Lokalanästhetica. II. Ester des Piperidinopropandiols.* (I. vgl. C. **1930**. II. 381; vgl. ferner C. **1930**. II. 2255. **1931**. I. 1941.) Vff. haben weiter die *Ester des Piperidinopropandiols mit Benzoesäure, p-Aminobenzoesäure, p-Tolyl-* u. *α-Naphthylcarbamidsäure* untersucht; die beiden ersten sind schon bekannt. Die wie früher ausgeführte pharmakolog. Unters. hat ergeben, daß das *Hydrochlorid des Bisphenylcarbamats* (*Diothan*) bei Injektion am stärksten anästhesiert u. nur in seiner Wrkg. auf die Hornhaut von den beiden anderen Carbamaten übertroffen wird, welche jedoch entschieden reizend wirken. Nur das *Dibenzoat* ist weniger giftig, anästhesiert aber sehr schwach. — *Piperidinopropandiolbis-α-naphthylcarbamathydrochlorid*, $C_{30}H_{32}O_4N_3Cl$. Diol u. α-Naphthylisocyanat in Bzl. 30 Min. gekocht, nach Abkühlen HCl-gesätt. Bzl. zugegeben, stehen gelassen, Nd. mit Aceton gewaschen, in wenig $CH_3OH$ gel. u. in Aceton gegossen. F. 202—203°. — *Piperidinopropandiolbis-p-tolylcarbamathydrochlorid*, $C_{24}H_{32}O_4N_3Cl$. Analog. F. 223 bis 225°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 804—05. Febr. 1933. Cincinnati [Ohio], Wm. S. Merrell Comp.) Lindenbaum.

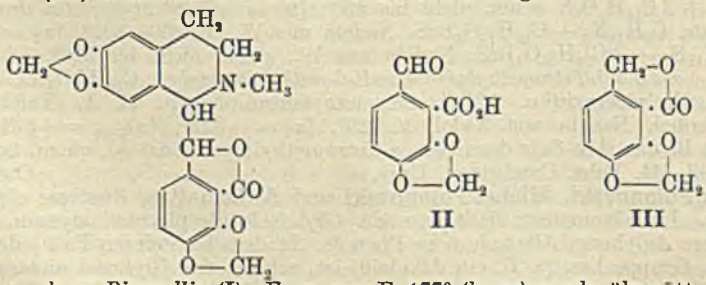
**F. Barry Kipping**, *Die stereoisomeren 2,3,5,6-Tetramethylpiperazine.* IV. (III. vgl. C. **1932**. II. 713.) Um die Konfiguration des γ-2,3,5,6-Tetramethylpiperazins zu bestimmen, hat Vf. schon früher versucht, unsymm. Derivv. dieser Verb. opt. zu spalten; alle diese Verss. waren erfolglos. Angesichts der verhältnismäßig leichten Spaltung der isomeren d,l-β-Base muß man annehmen, daß die an einem N-Atom substituierten Derivv. der γ-Base Mesoverbb. darstellen; die γ-Base wäre demnach durch Formel I oder IV (vgl. C. **1931**. II. 448) wiederzugeben, zwischen denen sich auf chem. Wege nicht unterscheiden läßt. — Auch die α-Base hat sich bisher nicht spalten lassen; da keine asymm. Derivv. erhalten werden konnten (C. **1932**. II. 713), wurden die Verss. nicht weitergeführt. — *p-Toluolsulfonyl-γ-2,3,5,6-tetramethylpiperazinsalze*: *d-Campher-10-sulfonat*, $C_{15}H_{24}O_2N_2S + C_{10}H_{16}O_4S$, Prismen aus A., Nadeln aus W., F. schwankend (248—251° u. 258—260°), [α] (= $[\alpha]_{5461}$) = +14,9° in W. *d-α-Bromcampher-π-sulfonat*, $C_{15}H_{21}O_2N_2S + C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus A., F. 256—257°, [α] = +62,5° in A. *γ-2,3,4,5,6-Pentamethylpiperazinsalze*: $C_9H_{20}N_2 + 2\,HBr$, Nadeln aus A., F. 268—270°. *d-Campher-10-sulfonat*, $C_9H_{20}N_2 + 2\,C_{10}H_{16}O_4S$, Krystalle aus absol. A., F. 261°, [α] = +20,0° in W. *d-Tartrat*, F. 164—165° (aus Methanol), [α] = +20,3° in W. — *γ-2,3,4,5,6-Pentamethylpiperazin-d-methylencampher*, $C_{20}H_{34}ON_2$, aus Pentamethylpiperazin u. d-Oxymethylencampher in sd. A. Prismen aus PAe., F. 123°, [α] = +509° in A., gibt mit Br oder mit wss. HCl Salze des inakt. γ-2,3,4,5,6-Pentamethylpiperazins. *d-Campher-10-sulfonat*, F. 263—264°, [α] = +266° in W. *d-α-Bromcampher-π-sulfonat*, F. 257° (aus Aceton), F. 257°, [α] = +278° in W. — *1-Nitroso-2,3,4,5,6-pentamethylpiperazinsalze*: *d-Campher-10-sulfonat*, F. 213—215° (Zers.) (aus Aceton), [α] = +15,2° in W.; das in Freiheit gesetzte Nitrosoderiv. ist inakt. *d-α-Bromcampher-π-sulfonat*, $C_9H_{19}ON_3 + C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus A., F. 207°, [α] = +68,5° in W. — *p-Toluolsulfonyl-γ-2,3,4,5,6-pentamethylpiperazinsalze*: *d-Campher-10-sulfonat*, Prismen aus W., F. 208—211°, [α] = +28,4° in Chlf. *d-α-Bromcampher-π-sulfonat*, Nadeln aus W., F. 204—205°, [α] = +63,6° in A. *d-α-Chlorcampher-π-sulfonat*, Nadeln aus W., F. 215 bis 216°, [α] = +49,5° in A. *d-Tartrat*, Nadeln aus wss. Aceton, F. 174—175°, [α] = +9,7° in W. — *α-2,3,5,6-Tetramethylpiperazinsalze. d-Campher-10-sulfonate*, $C_8H_{18}N_2 + C_{10}H_6O_4S$, Nadeln aus Chlf. + Bzl., F. 113—114°, [α] = +17,4° in W., +35,8° in Chlf. $C_8H_{18}N_2 + 2\,C_{10}H_6O_4S$, schm. nicht bis 320°, [α] = +23,8° in W. *d-α-Bromcampher-π-sulfonate*, $C_8H_{18}N_2 + C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus W., F. 230—231°, [α] = +73,0° in W. $C_8H_{18}N_2 + 2\,C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus W., schm. nicht bis 320°, [α] = +89,7° in W. — *α-2,3,5,6-Tetramethylpiperazindi-d-methylencampher*, $C_{30}H_{46}O_2N_2$, aus 1 Mol. α-Tetramethylpiperazin u. 2 Moll. Oxymethylencampher in sd. A. Tafeln aus Diacetonalkohol, Nadeln aus Xylol, F. 320°, [α] = +822°, $[\alpha]_{5780}$ = +691° in Chlf. Gibt mit Br das HBr-Salz des inakt. α-Tetramethylpiperazins. (J. chem. Soc. London **1933**. 143—44. Febr. Cambridge, Univ.) Ostertag.

**Max Polonovski**, **Michel Polonovski** und **A. Lemettre**, *Synthese einiger Glykoalkaloide.* Im allgemeinen sieht man die Glykoside als pharmakodynam. wirksamer an als ihre Aglykone, Alkohole oder Phenole. In dem besonderen Fall jedoch, wo die prosthet. Gruppe bas. (z. B. ein Alkaloid) ist, scheint das Glykosid nicht mehr wirksamer, bisweilen sogar weniger wirksam zu sein als die Base selbst. Da aber diese

Regel bisher nur an ganz wenigen Beispielen bestätigt worden ist, haben Vff. einige Alkaloidglykoside dargestellt, um zu prüfen, ob sich die Regel verallgemeinern u. besonders auf Glykoalkaloide mit alkoh. Funktion ausdehnen läßt.

Versuche. *Chininglykosid*, $C_{26}H_{34}O_7N_2$. 3,25 g Chinin u. 2,5 g β-Acetobromglykose in 25 ccm wasserfreiem Aceton lösen, unter Kühlung mit HCl-Gas sättigen, 24 Stdn. verschlossen stehen lassen, wieder HCl einleiten u. dies wiederholen, bis ein Tropfen FEHLINGsche Lsg. nicht mehr reduziert (ca. 5 Tage). Fl. in einer Schale einige Stdn. i. V. stehen lassen, zuerst mit $BaCO_3$, dann genau mit Barytlsg. neutralisieren, Aceton verdampfen, mit absol. A. aufnehmen, Filtrat mit der nach der AZ. berechneten Menge alkoh. KOH versetzen, nach 2-std. Stehen filtrieren u. verdampfen. Rückstand mit absol. A. aufnehmen, Operationen evtl. wiederholen, bis sich alles in A. löst, schließlich verdampfen, Rückstand mit Ä. ausziehen, welcher das Chinin löst u. das Glykosid zurückläßt. Nach Umfällen aus wenig absol. A. + Ä. über das Sulfat reinigen, Base in Chlf. aufnehmen. Aus absol. A. Nadeln, F. 138° (bloc), $[\alpha]_D = -120°$ in W., unl. in Ä., sonst l., sehr bitter schmeckend. *Neutrales Sulfat*, Nadeln, F. 110°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 128°. *Chloroaurat*, amorph, gelblich, F. 109°. — *Atropinglykosid*, $C_{23}H_{33}O_8N$. Darst. ebenso, Bldg. schneller. Kastanienförmig gruppierte Nadeln, F. 97—98° (bloc), $[\alpha]_D^{19} = -4{,}24°$ in A., unl. in Ä. u. PAe., sonst l., bitter schmeckend. *Hydrobromid*, Täfelchen, F. 126°. *Pikrat*, hellgelbe Nadeln, F. 162°. — *Hyoscyaminglykosid*, $C_{23}H_{33}O_8N$, F. 86°, $[\alpha]_D^{19} = -11{,}7°$ in A. *Hydrobromid*, F. 115—116°. *Pikrat*, F. 122°. — *Genatropinglykosid*, $C_{23}H_{33}O_9N$, im Gegensatz zu den vorigen unl. in Chlf. *d-Tartrat*, F. 111°, $[\alpha]_D^{19} = +6{,}60°$. *Pikrat*, F. 117—118°. — Die tox. Wrkg. des Chininosids wurde an Staphylokokkenkulturen erprobt, u. es hat sich gezeigt, daß die Blockierung der sekundären alkoh. Funktion des Chinins durch einen Glykoserest die baktericiden Eigg. dieses Alkaloids nicht verändert. Auch die 3 Glykoside der Belladonnaalkaloide besitzen, wie Verss. an Hunden ergeben haben, quantitativ dieselbe pharmakodynam. Wrkg. wie die Alkaloide selbst. (J. Pharmac. Chim. [8] **17** (125). 145—53. 16/2. 1933.) LINDENBAUM.

**Richard H. F. Manske**, *Die Alkaloide von Fumariaceen.* III. *Ein neues Alkaloid, Bicucullin, und seine Konstitution.* (II. vgl. C. **1932**. II. 3901.) Das in der II. Mitt. kurz beschriebene Alkaloid α, $C_{20}H_{17}O_6N$, welches Vf. *Bicucullin* nennt, wurde in etwas größerer Menge aus Corydalis sempervirens Pers. u. Adlumia fungosa Greene isoliert. Es tritt in 2 Formen von FF. 177 u. 196° (korr.) auf, welche dasselbe Hydrochlorid liefern. Obwohl es nicht ausfällt, wenn man seine sauren Lsgg. in h. wss. KOH gießt, verhält es sich doch mehr wie ein Lacton als wie ein Phenol. Die alkoh. Lsg. gibt mit wss. Alkalien einen Nd., der sich nur schwer löst. Nimmt man weiter an, daß die 4 übrigen O-Atome 2 Methylendioxygruppen angehören, da $OCH_3$ nicht vorhanden ist, u. daß das Alkaloid ein Isochinolinderiv. ist, so würde es sich vom Hydrastin, $C_{21}H_{21}O_6N$, um $CH_4$ unterscheiden, d. h. um den Ersatz von 2 $OCH_3$ durch $O_2CH_2$. Zudem gibt es, mit $MnO_2$ in verd. $H_2SO_4$ erhitzt, dieselbe Fluorescenz wie Hydrastin. Vf. hat sodann Bicucullin dem von HOPE, PYMAN, REMFRY u. ROBINSON (C. **1931**. I. 3353) für Hydrastin angegebenen hydrolyt. Oxydationsverf. unterworfen u. fast quantitativ *Hydrastinin* erhalten. Das saure Spaltstück war eine o-Aldehydsäure, u. somit war es kaum zweifelhaft, daß dem Bicucullin Formel I zukommt. Die Aldehydsäure würde dann Formel II besitzen. Sie konnte zu einem Lacton reduziert werden, welches nach seinem F. als ident. mit dem von PERKIN u. TRIKOJUS (C. **1927**. I. 896) u. später von SPÄTH u. HOLTER (C. **1927**. II. 2198) synthetisierten *3,4-Methylendioxyphthalid* (III) anzusehen ist. Formel I ist also richtig.




Versuche. *Bicucullin* (I). Form von F. 177° (korr.) aus k. übersätt. $CH_3OH$-

Lsg. nach Impfen. Form von F. 196° (korr.) aus stark gekochter konz. $CH_3OH$-Lsg. In Chlf. mit alkoh. HCl nach wiederholtem Verdampfen mit Chlf. das *Hydrochlorid*, Platten, F. 259° (korr., schwache Zers.), ll. in h. W. — 1 g I mit 2 ccm konz. $HNO_3$ u. 8 ccm W. 20 Min. erhitzt, unter Kühlung mit KOH stark alkalisiert. Nd. war *Hydrastinin*, F. 117° (korr.). — *Piperonal-2-carbonsäure* (II). Aus dem alkal. Filtrat des Hydrastinins mit verd. $H_2SO_4$ u. Ä. Aus wenig W. (Kohle) Krystalle, F. unscharf 155°. Beim Erwärmen mit Phenol u. konz. $H_2SO_4$ tief kirschrote, langsam tief orangene Färbung. Mit $NH_2OH$-Acetat in sd. A. Bldg. eines krystallinen Phthalimidderiv., bei ca. 270° sublimierend, l. in h. Lauge unter $NH_3$-Entw. — *3,4-Methylendioxyphthalid*, $C_9H_6O_4$ (III). II in wss. Lsg. mit verd. $H_2SO_4$ angesäuert, mit viel Na-Amalgam behandelt, mit Kohle gereinigt u. ausgeäthert. Aus W. Platten, F. 232—233° (korr.), 227° (unkorr.), ll. in w. KOH. — *3,4-Methylendioxy-N-äthylphthalimid.* II mit k. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert, Filtrat mit $H_2SO_4$ angesäuert u. ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit wss. Äthylaminlsg. umgesetzt, verdampft u. i. V. dest. Aus $CH_3OH$ Nadeln, F. 130° (korr.) (Späth u. Holter, l. c.). — *N-Methylbicucullein*, $C_{21}H_{21}O_7N$. I in Chlf.-$CH_3OH$ mit $CH_3J$ 2 Stdn. gekocht, verdampft, in h. W. mit AgCl umgesetzt, Filtrat mit KOH alkalisiert, orangenen Nd. mehrmals mit W. gekocht, Filtrate stark eingeengt. Aus W. Platten, F. 250° (korr., Zers.). (Canad. J. Res. **8**. 142—46. Febr. 1933. Ottawa [Canada], Nat. Res. Lab.) Lindenbaum.

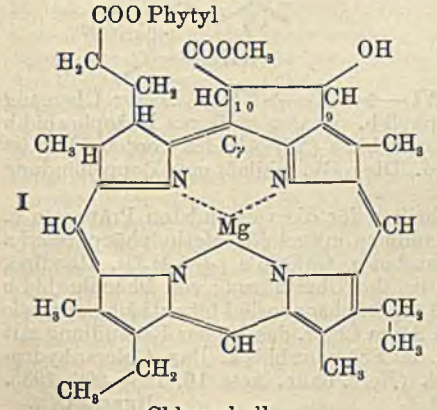
**Walter A. Jacobs** und **Newell M. Bigelow**, *Die Strophanthine von Strophanthus eminii.* Nachdem Vff. bisher nur die Glucoside von Strophanthus kombe, hispidus, gratus u. sarmentosus studiert hatten, bot sich ihnen jetzt Gelegenheit zur Unters. der Strophanthine von S. eminii, über die nur eine ganz qualitative Bemerkung von Thoms (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **14** [1904]. 114) vorlag. Das Glucosidgemisch bestand aus leicht u. schwerer hydrolysierbaren Glucosiden. Die ersteren leiteten sich von einem Desoxyzucker ab; das Aglucon war eine Mischung von Strophantidin u. Periplogenin, dem Aglucon von Periploca graeca, welch letzteres nur als Dihydroderiv. u. dessen Benzoylabkömmling gefaßt wurde. Die schwerer hydrolysierbaren Glucoside waren ein Monosid, $C_{30}H_{46}O_9$, u. ein Biosid, $C_{36}H_{56}O_{14}$, die sich vom selben Aglucon, $C_{23}H_{34}O_5$, ableiteten. Die energ. Bedingungen der Hydrolyse ließen letzteres nicht als solches isolieren, sondern als Trianhydroderiv., $C_{23}H_{28}O_2$, das dem Trianhydroperiplogenin ähnlich, aber isomer ist. Es wäre an sich möglich, daß bei der Hydrolyse hier Periplogenin in anderer Weise als sonst 3 Moll. $H_2O$ abgespalten hat; jedoch ist die Toxizität des Biosids u. des Monosids (0,5 mg töteten noch nicht einen 33 g schweren Frosch) viel geringer als die des Periplocymarins, so daß es wahrscheinlicher ist, daß beim (3 Jahre langen) Aufbewahren des Materials eine Isomerisierung des ursprünglich vorhandenen Periplogenins zu einem Alloperiplogenin stattgefunden hat. Ähnliches hat Jacobs (C. **1930**. II. 3292) bei Strophanthus kombe beobachtet. In dem Monosid, $C_{30}H_{46}O_9$, scheint ein Methylätherzucker, $C_7H_{14}O_5$, vorzuliegen, der ident. oder isomer ist mit Digitalose. An diesem haftet im Biosid noch eine Hexose, vermutlich Glucose.

Versuche. Die Isolierung der Glucoside u. Agluca wird beschrieben. *Monosid* $C_{30}H_{46}O_9$. Aus verd. A. Nadelrosetten, F. 174—180° (nach vorheriger Sinterung). Konz. $H_2SO_4$ färbt zuerst gelbbraun, dann gelbgrün, schließlich blaugrün. Legal-Probe positiv. $[\alpha]_D^{28} = +22°$ (in gewöhnlichem A.). — *Trianhydroalloperiplogenin*, $C_{23}H_{28}O_2$. Aus dem vorigen mit methylalkoh. HCl bei 100°. Aus A. Täfelchen, F. 154 bis 156°. Konz. $H_2SO_4$ färbt orangebraun, dann purpurrot, schließlich blauviolett. $[\alpha]_D^{27} = -84,6°$ (in Py.). — *Biosid* $C_{36}H_{56}O_{14}$. Aus h. W. Blättchen, F. 195—200°. Legal-Probe positiv. $H_2SO_4$ färbt zuerst gelbbraun, dann purpurfarben, schließlich purpurschwarz. $[\alpha]_D^{25} = +8°$ (in gewöhnlichem A.). Hydrolyse gibt obiges Trianhydroalloperiplogenin. — Aus den leichter hydrolysierbaren Anteilen wurde isoliert: *Strophanthidin*, aus A. Rhomben (5 $H_2O$), F. 174—178°, $[\alpha]^{26} = +35,6°$, Identifizierung als Methylal des Dianhydrostrophanthidins, aus Methanol F. 242—244°, $[\alpha]_D^{27} = -124,7°$ (in Chlf.) (Jacobs u. Collins, C. **1924**. II. 339). — *Dihydrostrophanthidol*, $C_{23}H_{36}O_6$, aus dem Hydrierungsprod. des Aglucongemisches beim Anreiben mit Ä., aus Methanol F. 170—173°, $[\alpha]_D^{29} = +35,0°$ (in gewöhnlichem A.). — *Dihydroperiplogenin*, $C_{23}H_{36}O_5$. Neben dem vorigen. F. 201—203°, $[\alpha]_D^{27} = +24,8°$ (in gewöhnlichem A.) (Jacobs u. Hoffmann, C. **1929**. I. 79). *Benzoylderiv.*, $C_{30}H_{40}O_6$, mit Benzoylchlorid in Py. dargestellt, aus Methanol F. 214—216°, $[\alpha]_D^{28} = +46°$ (in Py.). (J. biol. Chemistry **99**. 531—29. Jan. 1933. New York, The Rockefeller Inst. of Medical Research.) Bergmann.

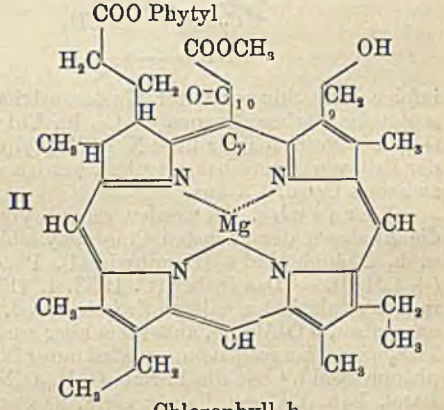
**Richard Kuhn** und **Hans Brockmann**, *Über ein neues Carotin.* (Vgl. C. **1933**. I. 2717.) Gewöhnliches Carotin enthält neben α- u. β- noch 0,1% γ-Carotin, violette Prismen vom F. 178°. Es ist opt.-inakt. u. läßt sich auf Grund der leichteren Adsorption an $Al_2O_3$ isolieren. Absorptionsbanden: in $CS_2$ 533,5, 496, 463; in $C_6H_6$ 510, 477, 447; in Hexan 494, 462, 432. $SbCl_3$ in Chlf. gibt eine blaue (590 mμ) Lsg. 5 γ pro Tag u. Rasse heilen Xerophthalmie u. bewirken volles Wachstum. γ-Carotin kommt auch in reifen Aprikosen vor (neben den bekannten Carotinen u. Lycopin) u. ist dem Farbstoff sehr ähnlich, den Winterstein u. Ehrenberg (C. **1932**. II. 76) in den Früchten des Maiglöckchens spektroskop. nachgewiesen haben. (Naturwiss. **21**. 44. 20/1. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.) Bergmann.

**Arthur Stoll** und **Erwin Wiedemann**, *Die Zusammensetzung des Chlorophylls.* 3. Mitt. *über Chlorophyll.* (2. vgl. C. **1933**. I. 236.) Während nach Willstätter u. Mitarbeitern Phäophorbid a $C_{35}H_{36}O_5N_4$, Phäophorbid b $C_{35}H_{34}O_6N_4$, Chlorin e $C_{34}H_{36}O_6N_4$, Rhodin g $C_{34}H_{34}O_7N_4$, ist, haben H. Fischer, sowie J. B. Conant die Verbb. um je ein Sauerstoffatom reicher geschrieben. Vff. zeigen, daß auch die allerreinsten Präparate von Chlorin e, Rhodin g u. Phäophorbid a hygroskop. sind, während Phäophorbid b u. die beiden Methylphäophorbide nach der Trocknung kein W. mehr anziehen. Bei der Darst. war die Allomerisation durch Dehydrierung (Conant, C. **1931**. II. 65; H. Fischer, C. **1932**. II. 3719; Stoll u. Wiedemann, C. **1933**. I. 235) u. gar durch Sauerstoffaufnahme ausgeschlossen (für die Analyse hygroskop. Präparate wird eine geeignete Methode im Original beschrieben). — Vff. geben einen Überblick über die seit 1931 aufgestellten Formeln für Chlorophyll a u. b u. zeigen dann, daß die kürzlich (C. **1933**. I. 235ff.) von ihnen angegebenen Formeln für Chlorophyll a u. b, die sich auf die besseren Analysen u. die sicher ermittelte Konst. von Phylloerythrin u. Phäoporphyrin $a_5$ (Fischer, Moldenhauer u. Süs, C. **1931**. I. 3240) stützen, durch eine große Reihe von Tatsachen gesichert erscheinen. 1. Phäophorbid a u. b geben sehr rasch Benzoylderivv., was das Vorliegen alkoh. Hydroxyle (an $C_9$) beweist. 2. Phäophorbid b u. sein Verseifungsprod. Rhodin g geben leicht Oxime, was das Vorliegen eines Carbonyls (an $C_{10}$) beweist. 3. Daß das Carbonyl gerade an $C_{10}$ sitzt, erscheint durch die von den Vff. beobachteten Übergänge aus der b- in die a-Reihe gesichert (Phäophorbid b ⟶ Protophäoporphyrin b ⟶ Rhodinporphyrin $g_7$ = Phäoporphyrin $a_7$; Phäophorbid b ⟶ Anhydrophäophorbid b ⟶ Phäophorbid a). 4. Phäophorbid a u. das zugehörige Chlorin e geben kein Oxim. 5. Protophäoporphyrin a u. b, die wie die Phäophorbide phasenpositiv sind, geben gleichfalls Benzoylderivv., enthalten also alkoh. Hydroxyle. 6. Die Benzoylverbb. geben infolge nur langsamer Verseifung eine länger dauernde Phase. Für die Phase sind also die freien Hydroxyle wichtig. 7. Dehydrierung mit Jod (am $C_9$) bewirkt, daß die Phasenprobe negativ wird. Das gebildete Carbonyl läßt sich in den allomerisierten Phäophorbiden der a-Reihe u. den allomerisierten Protophäoporphyrinen, den Phäoporphyrinen $a_5$ u. b, als Oxim nachweisen. 8. Die durch Allomerisation entstandenen Carbonyle sind nicht alle gleich, die im Phäophorbid a u. Phäoporphyrin $a_5$ können nicht einfach reduziert werden (Ringketone?). 9. Red. ist beim allomerisierten Phäophorbid b leicht möglich (Wiedergewinnung der roten Phase), woraus auf eine Aldehydgruppe u. auf Fehlen des isocycl. Fünfringes im allomerisierten Phäophorbid b geschlossen wird. 10. Allomerisiertes Protophäoporphyrin b ist schwer zu reduzieren; es ist sekundär Ringschluß eingetreten. 11. Protophäoporphyrin a u. b enthalten kein Carbonyl, da bei der Darst. Allomerisation vermieden u. in der b-Reihe die Ketogruppe durch HJ reduziert ist. Die durch Allomerisation gebildete Ketogruppe an $C_9$ der Phäoporphyrine bleibt unter gleichen Bedingungen unreduziert. 12. Chlorophylle u. Phäophorbide addieren katalyt. erregten $H_2$ in erster Stufe unter Erhaltung (nur gleichartiger Verschiebung) der Absorptionsbanden in beiden Reihen; die Konjugation der Doppelbindungen bleibt erhalten. Die Hydrophäophorbide geben die Rkk. der Ausgangsstoffe unter Beibehaltung besagter Verschiebung (Hydrochlorin e, Hydrorhodin g). In den Chlorophyllen a u. b ist wegen dieses gleichartigen Verh. die Kernstruktur gleich. 13. Weitere Hydrierung von Phäophorbid a führt zum Verschwinden der Konjugation (damit von Farbe u. Spektrum); Reoxydation gibt wieder Protophäoporphyrin a. 14. Das Carbonyl der Komponente b läßt beim Umsatz mit Grignardschem Reagens das a-Spektrum erscheinen — auch daraus ergibt sich die Gleichheit der Kernstruktur in der a- u. b-Reihe. 15. Der in 3. erwähnte (indirekte) Übergang von Chlorophyll b in Chlorophyll a ist ein Beweis für die Gleichheit der Oxydationsstufe des Porphinkernes in beiden Reihen. — H. Fischer hat neuerdings die alten Bruttoformeln mit $O_5$ bzw. $O_6$ angenommen.

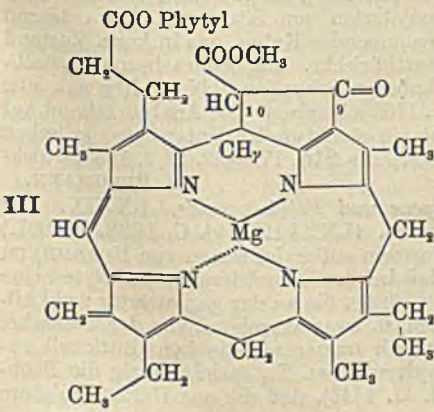
Die von ihm u. SIEBEL (C. **1933**. I. 2114) für Chlorophyll a aufgestellte Formel III (statt I u. II) enthält jedoch keine durchgehende Konjugation, die für die Farbe notwendig ist, u. kann das Auftreten einer gleich intensiv farbigen ersten Hydrierungsstufe nicht erklären. Auch in der letzten Formel von FISCHER u. RIEDMAIR (IV; C. **1933**. I. 2116) ist die Konjugation noch nicht ganz durchgehend. Ferner nimmt sie für Chlorophyll a den Hydrierungsgrad der Porphyrine an, was damit im Widerspruch steht, daß zwischen den grünen Körpern u. den Porphyrinen eine H-Differenz besteht (H. FISCHER u. HELBERGER, C. **1929**. II. 1695; CONANT u. KAMERLING, C. **1931**. II. 2622). Endlich sind die drei $\beta$-ständigen Methylengruppen in IV nicht begründet. Gegen die FISCHERsche Auffassung, daß die Benzoylderivv. von der enolisierten Ketogruppe an $C_9$ seiner Formel stammen, u. daß die Allomerisation in der Bldg. einer Doppelbindung zwischen $C_{10}$ u. $C\gamma$ besteht, spricht unter anderem die geringe spektrale Veränderung bei der Allomerisation (die bei der Phasenprobe ist sehr stark! vgl. KUHN u. Mitarbeiter, C. **1932**. II. 3896). Auch das Vorhandensein zweier akt. H-Atome im Methylchlorophyllid braucht nicht durch die zwei NH-Gruppen der Formel IV bedingt zu sein. Formel I hat an $C_9$ ein Hydroxyl; außerdem enthält Methylchlorophyllid ein halbes Mol. Krystallwasser. — Daß im Gegensatz zu FISCHER u. RIEDMAIR (l. c.) das Carbonyl des Chlorophylls b sich nicht in der Propionsäureseitenkette, sondern an $C_{10}$ befindet, ergibt sich außer aus Punkt 2 u. 3 (s. oben) aus folgendem: An Stelle von Protophäoporphyrin b (V, STOLL u. WIEDEMANN, C. **1933**. I. 235) erhält man unter etwas anderen Bedingungen aus Phäophorbid b ein Protophäoporphyrin b II, das schon nach dem Spektrum keinen isocycl. Seitenring besitzt u. eine orangegelbe, nach grün übergehende Phase zeigt. In der Kälte findet keine Oximierung statt, wohl aber in sd. Pyridin infolge Ringschluß u. Phasenverlust Bldg. des Oxims von Phäoporphyrin $a_5$. Der neue Körper gibt weiter mit GRIGNARDs Reagens glatt Protophäoporphyrin a, offenbar

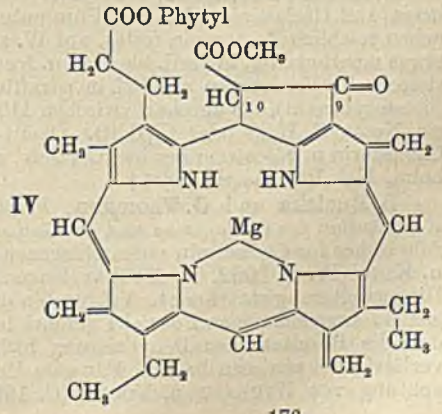


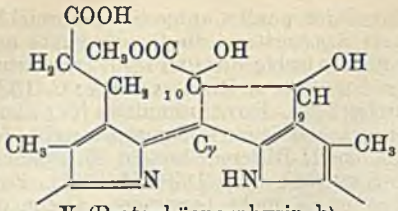

Chlorophyll a



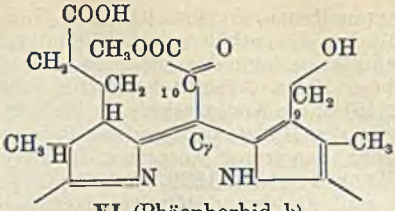

Chlorophyll b



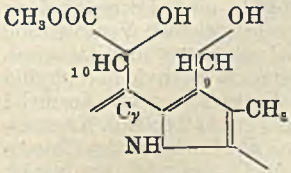





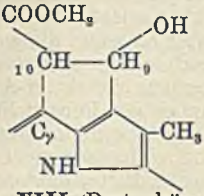
V (Protophäoporphyrin b)



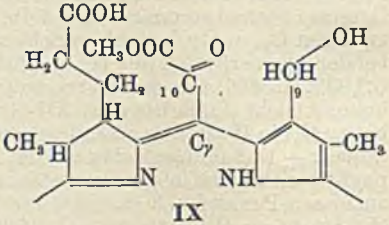
VI (Phäophorbid b)



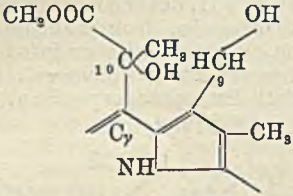
VII (Protophäoporphyrin b II)



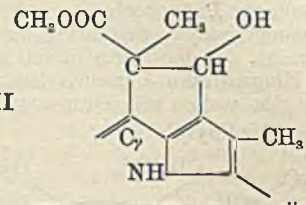
VIII (Protophäoporphyrin a)



IX



X



XI

infolge Ringschlusses unter Wasseraustritt (VI ⟶ VII ⟶ VIII). Dieser Übergang stützt die Carbonylgruppe an $C_{10}$ im Chlorophyll b. Analog muß aus Phäophorbid b (IX) mit Methyl-MgBr über X 10-Methylphäophorbid a (XI) gebildet werden. Das ist der Fall, wie demnächst mitgeteilt werden wird. Diese Rk. schließt eine Doppelbindung zwischen $C\gamma$ u. $C_{10}$ aus.

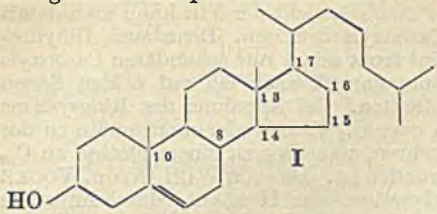
Versuche. Es werden genaue Vorschriften für die verwendeten Präparate u. die Analysen der nächsten Chlorophyllabkömmlinge mitgeteilt: Methylphäophorbid a u. b, Phäophorbid a (Hemihydrat!), Phäophorbid b, Chlorin e (+ 1 $H_2O$), Rhodin g (+ 1 $H_2O$). — Das früher (C. **1933**. I. 1138) bei der Überführung von Phäophorbid b in a krystallisiert erhaltene Zwischenprod. „Anhydrophäophorbid b" enthält zwar, wie angegeben, 5 O-Atome, außerdem aber auch 1 Atom Chlor, das bei der Behandlung mit $TiCl_3$ wieder herausgenommen wird unter Bldg. des Phäophorbids a. Das „Chloranhydrophäophorbid b" hat die Formel $C_{35}H_{37}O_5N_4Cl$. (Helv. chim. Acta **16**. 183—206. 1933. Basel, Lab. d. Chem. Fabrik vorm. SANDOZ.) BERGMANN.

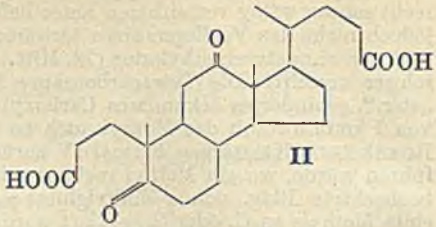
**B. Edvard Bengtsson**, *Notiz über eine strukturelle Verschiedenheit zwischen Sitosterin und Cholesterin.* Bei der Chromsäureoxydation von Sitosterylacetat entstand neben reichlich Aceton ein festes, auf W. schwimmendes Keton, das in konz. Zustand etwas mentholartig, in verd. blumen- u. fruchtartig riecht. Das Semicarbazon krystallisierte beim Verdunsten aus Bzl. in paraffinähnlichen Schuppen (0,05—0,10 g aus 30 g Sitosterylacetat), die unscharf zwischen 110 u. 118° schmelzen. Die Analyse stimmt auf ein Keton $C_{10}H_{20}O$ oder $C_{11}H_{22}O$. Damit ist ein struktureller Unterschied zwischen Cholesterin u. Sitosterin bewiesen. (Helv. chim. Acta **215**. 179—82. 28/2. 1933. Stockholm, Kgl. Pharmazeut. Inst.) BERGMANN.

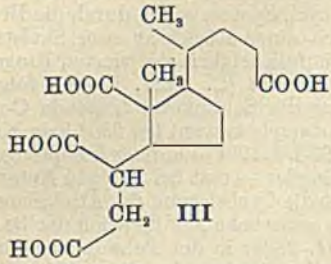
**L. Ruzicka** und **G. Thomann**, *Polyterpene und Polyterpenoide.* LXXIX. *Zur Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren.* (LXXVIII. vgl. C. **1933**. I. 2097.) Alle bisher für Cholesterin vorgeschlagenen Formeln außer der ersten von ROSENHEIM u. KING (IV, C. **1932**. II. 2189) verlangen, daß bei der Dehydrierung zu Chrysen eine Ringerweiterung stattfindet. Vff. prüfen die Gründe, die zu der gegenwärtig wohl allgemein angenommenen Formel I geführt haben, u. zwar ausgehend von der Tatsache, daß die Resultate der Dehydrierung bisher sich immer als die konstitutionell zuverlässigsten erwiesen haben. Für eine Methylgruppe an $C_{13}$ spricht einzig die Beobachtung von WIELAND u. VOCKE (C. **1928**. II. 1443), daß die aus Desoxycholsäure

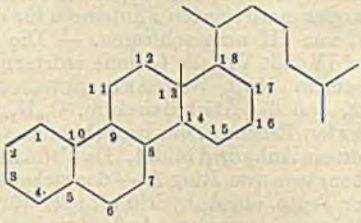
über die Diketodicarbonsäure (II) gebildete Tetracarbonsäure, die als III formuliert wurde, eine schwer mit methylalkoh. HCl veresterbare Carboxylgruppe besitzt u. einen recht schwer völlig verseifbaren Ester liefert. Nach Ansicht der Vff. kann man damit jedoch nicht das Vorliegen eines tertiären Carboxyls beweisen. Denn auch Dihydrocyclogeraniumsäuremethylester (78. Mitt.) wird trotz seines nur sekundären Carboxyls schwer verseift. Die Tetracarbonsäure könnte danach auch ein auf beiden Seiten „ster." gehindertes sekundäres Carboxyl enthalten. Bei Annahme des Ringsystems von I könnte somit das Methyl auch an $C_{14}$ oder $C_{15}$ sitzen, oder man müßte zu der Rosenheim-Kingschen Formel IV zurückkehren, was aber zu einem Methyl an $C_{10}$ führen würde, wo ein Methyl recht gut begründet ist. Die von Wieland u. Vocke beobachtete Bldg. von α-Methylglutar-α-carbonsäure aus II könnte durch Annahme eines Methyls an $C_8$ oder $C_{14}$ erklärt werden, doch ist das unter Annahme eines Sechsringes oder methylierten Fünfringes für das vierte cycl. System schon durch die Bruttoformel von III ausgeschlossen. — Die Möglichkeit einer Rückkehr zum Skelett der Formel IV läßt Vff. die Gründe erörtern für die Fünfgliedrigkeit des vierten Ringes im Cholesterin. Nach Wieland, Schlichting u. Jacobi (C. **1927**. I. 443) folgt sie daraus, daß die Ätiobiliansäure, $C_{19}H_{30}O_4$ (die das die Seitenkette tragende C-Atom des vierten Ringes u. ein benachbartes $CH_2$ als Carboxyle tragen) bei 230° kein Keton, sondern ein Anhydrid bildet. Da Tschesche (C. **1933**. I. 1952) aus einer Aufsprengungsdicarbonsäure von Ring A — der sicher ein Sechsring ist — erst bei 300° ein Keton, bei tieferer Temp. ein Anhydrid erhielt, wäre zunächst die Cyclisierung der Ätiobiliansäure bei 300° zu wiederholen. Außerdem halten Vff. die neuerliche Modifikation der Blancschen Regel von Wieland u. Dane (C. **1932**. II. 2828) in der Behauptung für unbegründet, daß keine Ketonbldg. zwischen 1,5-ständigen Carboxylen dann stattzufinden braucht, wenn die Carboxyle an zwei miteinander nicht kondensierten Ringen sitzen. Es ist nötig, die ster. Verhältnisse mitzuberücksichtigen: Die trans-Angliederung eines Fünfringes an das trans-Dekalin (V) führt zu starker Spannung, ebenso die Bldg. eines trans-Fünfringes zwischen einem trans-Dekalin- u. einem Cyclohexansystem (VI). Am Modell ergibt sich weiter, daß die röntgenograph. beobachtete Flachheit des Sterinsystems nur dann herauskommt, wenn wenigstens die Ringe B u. C in trans-Stellung verbunden sind. Da Cholestan u. Pseudocholestan an $C_5$ verschieden sind, muß der eine dieser KW-stoffe Ring A u. B in cis-, der andere in trans-Stellung enthalten. Die Bldg. von Fünfringen aus Dicarbonsäuren kann danach event. davon abhängen, ob vor dem Ringschluß Übergang des Carboxyls am Ringe in cis-Stellung nötig ist. Entsprechend kann der von Criegee (C. **1932**. II. 3897) beobachtete Unterschied in der Oxydationsgeschwindigkeit des cis- u. trans-5,6-Diols des Cholesterins auf die relative Starrheit des Ringsystems zurückgeführt werden u. braucht nichts über die Gliederzahl von Ring B auszusagen. — Es ist also bisher *keine Entscheidung* zwischen einem Sechsring oder Fünfring für den vierten Ring des Cholesterins möglich — u. wenn bei der Dehydrierung keine Umlagerung stattfindet, so ist die Formel mit dem Skelett von IV entschieden zu bevorzugen. Vff. haben zur Klärung der Sachlage die Selendehydrierung der Cholatriensäure erneut untersucht, bei der Diels u. Karstens (C. **1930**. I. 1942) ausschließlich Chrysen erhalten haben. Vff. fanden jedoch kein Chrysen, sondern vier verschiedene aromat. KW-stoffe: 1. $C_{18}H_{16}$ oder $C_{17}H_{14}$ vom F. 124 bis 125°, der ident. sein dürfte mit dem von Diels, Gädke u. Körding (C. **1928**. I. 534) aus Cholesterin, von Diels u. Karstens (l. c.) aus Ergosterin erhaltenen KW-stoff vom gleichen F. 2. $C_{18}H_{14}$ oder $C_{17}H_{12}$ vom F. 239—240°. 3. $C_{22}H_{18}$, $C_{22}H_{16}$ oder $C_{21}H_{16}$ vom F. 274—275°. 4. $C_{22}H_{16}$ oder $C_{21}H_{14}$ vom F. ca. 315—324°. $C_{18}H_{16}(C_{17}H_{14})$ kann nicht, wie Rosenheim u. King vermuteten, ein Tetrahydrochrysen sein, da es sich unter keinen Umständen in Chrysen umwandeln ließ, das sich nach J. v. Braun u. Irmisch aus hydrierten Chrysenen mit Selen schon bei 320° gewinnen läßt. Es liegt ein Phenanthrenring + (methyliertem) Fünfring vor. Das Methyl kann, wenn es vorhanden ist, durch Wanderung von 13 nach 17 bzw. von 14 nach 15 unter Abspaltung der Seitenkette als Isoocten (beim Cholesterin) entstanden sein, oder es war schon in $C_{15}$ vorhanden, wonach $C_{18}H_{16}$ Formel VII haben sollte. Da eine Wanderung des Methyls in den gesätt. Ring D unwahrscheinlich ist, würde aus $C_{18}H_{16}$ Formel I mit Methyl in 15 statt 13, aus $C_{17}H_{14}$ Formel I mit Methyl in 13 oder 14 zu folgern sein. $C_{18}H_{14}(C_{17}H_{12})$ dürfte das ungesätt. Analogon zu $C_{18}H_{16}(C_{17}H_{14})$ sein. Da die KW-stoffe 2 u. 3 mit Chrysen keine Depression geben, vermuten Vff., daß auch Diels u. Karstens nur ein Gemisch in Händen gehabt haben. — Vff. weisen noch darauf hin, daß die Zurückführung der Sterine auf Triterpene nicht notwendig erscheint, da sich Ergosterin mit

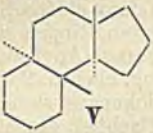
dem einen Methyl mehr in der Seitenkette sich keineswegs von einem in Isoprenreste zerlegbaren Triterpen ableiten läßt.

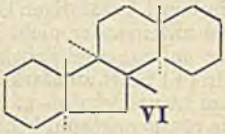


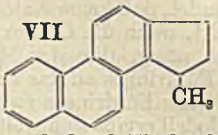



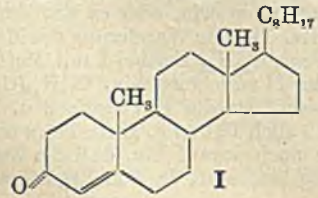



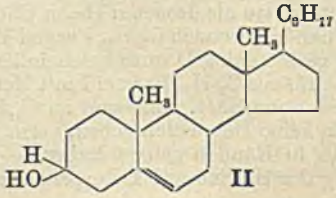



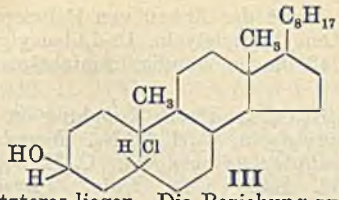




Versuche. Es wird die Zerlegung des Dehydrierungsprod. durch Hochvakuumdest. u. mehr als 300-malige fraktionierte Krystallisation nach dem Dreieckschema beschrieben. *Verb.* $C_{18}H_{16}$ oder $C_{17}H_{14}$ (VII?). Aus A. blau fluoreszierende Blättchen, F. 124—125°; fluoresciert im ultravioletten Licht einheitlich blauviolett. — *Verb. mit Trinitrobenzol*, $C_{24}H_{19}O_6N_3$ bzw. $C_{23}H_{17}O_6N_3$, aus A. orangerote Nadeln, F. 147—148°. — *Verb.* $C_{18}H_{14}$ (oder $C_{17}H_{12}$). Krystallisation aus Essigester, Hexan u. Cyclohexan; Sublimation. F. 239—240°; war allerdings unter dem Fluorescenzmikroskop nicht völlig einheitlich. — *Verb.* $C_{22}H_{18}(C_{22}H_{16}$ oder $C_{21}H_{16})$. Aus Pyridin, Xylol, Essigester glänzende Blätter, F. 274—275°; unter dem Fluorescenzmikroskop nicht völlig einheitlich violettblau. — *Verb.* $C_{22}H_{16}(C_{21}H_{14})$. Aus Py., dann Xylol nicht völlig einheitlich. F. 315—324° (Sinterung ab 305°, ab 310° Zers. u. Rotfärbung). Fluoresciert nicht einheitlich blau. (Helv. chim. Acta **16**. 216—27. 1933. Zürich, Techn. Hochsch.) BERG.

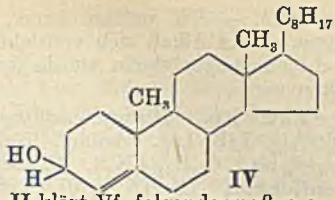
**Kurt Bonstedt**, *Die Beziehung des Cholestenons zum Cholesterin. Cholestenon, das Keton des Allocholesterins.* Cholestenon entsteht aus Cholesterin mit CuO bei 280—300° (DIELS u. ABDERHALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 3092), besser aber nach dem Verfahren von WINDAUS (Ber. dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 518) über das Cholesterindibromid. Daß Cholestenon ein $\alpha,\beta$-ungesätt. Keton ist, geht aus der Bldg. eines Oxaminooxims (neben einem Oxim) (DIELS u. ABDERHALDEN, l. c.) hervor, aus dem Verh. gegen Na u. Amylalkohol (DIELS u. ABDERHALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 884), vor allem aber aus der absorptionsspektroskop. Unters. von MENSCHICK, PAGE u. BOSSERT (C. **1932**. II. 1182). Da sicher Doppelbindung u. Carbonyl im selben Ring sitzen, hat Cholestenon Formel I. Im Cholesterin (II) muß hingegen nach den Befunden von WINDAUS (Ber. dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 3755. **37** [1904]. 3702. **39** [1906]. 2254) die Doppelbindung in $\beta,\gamma$-Stellung zum OH u. in einem anderen Ring





III



IV

als letzteres liegen. Die Beziehung zwischen I u. II klärt Vf. folgendermaßen aus: Das Hydrochlorid III des Cholesterins gibt mit wasserfreiem K-Acetat in sd. Alkohol Allocholesterin, das Formel IV haben muß. Dessen Oxydation mit $CrO_3$ u. Eg. in der Kälte gibt reichlich Cholestenon (I) neben Cholestendion (Oxycholestenon). I gehört also zum Allocholesterin, nicht zum Cholesterin, zumal letzteres bei analoger Rk. nach Menthner u. Suida (Mh. Chem. **17** [1896]. 579) α-Cholestonol, Cholestendion u. Cholestandionol liefern. — Cholestenon schmolz (aus Essigester-Methanol) bei 79—80°, $[\alpha]_D^{20} = +88,8°$ (statt + 90,5°); Oxycholestenon (Abtrennen als gelbes K-Salz) wurde als Phenylhydrazon vom F. 271° identifiziert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**. 173—76. 23/1. 1933. Göttingen, Univ.) Bergmann.

**A. Guiteras**, *Über die Ergotetraene.* Rygh (C. **1930**. I. 840) hat aus Ergosterin mit $POCl_3$ das Ergotetraen A erhalten, das nach der neuen Ergosterinformel die Zus. $C_{28}H_{42}$ besitzt. Unter der Einw. von h. Acetanhydrid oder im Sonnenlicht mit Eosin als Sensibilisator liefert es Ergotetraen B, das auch aus Ergosterin direkt mit Py. u. Toluolsulfochlorid erhalten worden ist (Stoll, C. **1931**. II. 3616). Nach Rygh soll Ergotetraen A mit Na u. A. Dihydroergotetraen A liefern. Letzteres enthält jedoch nach der Titration mit Benzopersäure drei Doppelbindungen u. besitzt dasselbe Absorptionsspektrum (Maximum bei 260 mμ) wie Ergotetraen A u. B, was mit der Dihydrostruktur unvereinbar ist. Da außerdem gezeigt wird, daß der neue Stoff aus Ergotetraen A allein in sd. Amylalkohol (ohne Na) entsteht, ergibt sich, daß ein drittes Ergotetraen („C") vorliegt, das fast denselben F. 98° besitzt wie die A-Verb. (97°), aber in Chlf. $[\alpha]_D^{20} = +121°$ (statt 176°) hat. Ergotetraen B verändert sich unter denselben Bedingungen nicht. Mit HCl liefern alle drei Ergotetraene dieselbe *Verb.* $C_{28}H_{43}Cl$, aus A. Nadeln, F. 116°, $[\alpha]_D^{20} = -137,2°$ (in Chlf.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**. 196—98. 28/2. 1933. Göttingen, Univ.) Bergmann.

**Gerhard Büttner**, *Über die Bindung organischer Basen an Proteine.* I. Die Bindung von Histamin u. Adrenalin an Gelatine in Abhängigkeit vom $p_H$ wird mittels Ultrafiltration untersucht. Die Verteilung der Basen auf intermicellare Fl. u. Proteinmicellen bei konstantem $p_H$ folgt der Freundlichschen Adsorptionsisotherme. Histamin kann Adrenalin aus der Proteinbindung zum Teil verdrängen. (Biochem. Z. **258**. 401—13. 21/2. 1933. Göttingen, Univ., Allgem. Lab.) Simon.

**Gerhard Büttner**, *Über die Bindung organischer Basen an Proteine.* II. Mitt. *Die Peptisation des Caseins durch Adrenalinbase.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zwischen gebundener Adrenalinmenge u. der Basenkonz. in der intermicellaren Fl. besteht keine einfache Beziehung, dagegen ist erstere der gel. Caseinmenge proportional. Bei der Peptisation des Caseins durch rac. Adrenalin wird kein opt. Antipode bevorzugt. (Biochem. Z. **258**. 414—19. 21/2. 1933. Göttingen, Univ., Allgem. Lab.) Simon.

**Emil Abderhalden** und **Anne-Lise Neumann**, *Vergleichende Untersuchungen über den qualitativen Abbau von Polypeptiden und den zeitlichen Verlauf ihrer Aufspaltung und von verschiedenen Derivaten von solchen unter dem Einfluß von n-Alkali bei 37°.* Von Abderhalden u. seinen Schülern ist früher (vgl. z. B. C. **1931**. I. 2209) gezeigt worden, daß die Hydrolyse von Polypeptiden durch Alkali bei 37° durch die Einführung von bestimmten Gruppen (Benzoyl-, Phenylisocyanat-, β-Naphthalinsulfo-, Benzolsulfogruppe) wesentlich beeinflußt werden kann. Dieser Einfluß kann sowohl in einer Stabilisierung, wie auch in einer Labilisierung der OC—NH-Bindungen bestehen. Auch die Einführung ein u. derselben Gruppe wirkt nicht immer in gleicher Richtung. So wurde schon festgestellt, daß die β-Naphthalinsulfogruppe nicht immer stabilisierend, die Benzoyl- oder Phenylisocyanatgruppe nicht immer labilisierend wirkt. Vff. setzten ihre Unterss. in dieser Richtung fort u. fanden, daß bei den Benzolsulfoderivv. der Glycinketten durch die eingeführte Gruppe zumeist eine Hemmung, in anderen Fällen jedoch auch eine Beschleunigung der Hydrolyse verursacht war. Ähnlich war das Verh. bei den Benzoyl-Polyglycinen. Es ergibt sich hieraus, daß die Einführung einer bestimmten Gruppe in die Aminogruppe von Polypeptiden je nach ihrer Zus. sich verschieden aus-

wirken kann. — Vff. prüften ferner, in welcher Weise der Abbau von Polypeptiden bei Einw. von n-Alkali sich vollzieht. Bei d,l-Leucylglycylglycin, Di-d,l-leucylglycin u. Di-d,l-leucylglycylglycin wurde festgestellt, daß die endständige Aminosäure abgespalten wird.

Versuche. *Benzoylhexaglycylglycin*, $C_{21}H_{27}O_9N_7$, durch Kupplung in wss. oder 50%ig. LiBr-Lsg. erhalten. *Benzoylheptaglycylglycin*, $C_{23}H_{30}O_{10}N_8$. *Benzolsulfotriglycylglycin*, $C_{14}H_{18}O_7N_4S$, F. 150°. *Benzolsulfoheptaglycylglycin*, $C_{22}H_{30}O_{11}N_8S$. (Fermentforschg. **13** [N. F. 6]. 382—95. 1932. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) Schweitzer.

---

Wanda Wlostowska, Chemja weglowodanów. Warszawa: Instytut przemyslu cukrowniczego w Polsce 1933. (XVI, 526 S.) 8°.

# E. Biochemie.

**L. K. Wolff** und **G. Ras**, *Die Methodik zum Nachweis von Gurwitschstrahlen.* Beschreibung einer Unters.-Technik, beruhend auf Messung der Zunahme der Trübung einer Bakteriensuspension mittels opt. oder besser elektr. (Moll-) Nephelometers. Die Bakterienzahl ist zweckmäßig 20 Millionen Staphylokokken im ccm. Die richtige Bestrahlungszeit, die genau zu bemessen ist, hängt von der Art des Strahlers, von der Fl., in der die Suspension hergestellt ist, Art des Gefäßes mit dem Detektor (Glas oder Quarz) u. Alter der Kultur ab. In einigen Fällen wurde mehr als ein Optimum der Bestrahlungszeit gefunden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **77**. 875—81. 25/2. 1933. Utrecht, Univ.) Groszfeld.

## $E_1$. Enzymchemie.

**B. Helferich, H. Heyne** und **R. Gootz**, *Über Emulsin.* IX. (VIII. vgl. C. **1932**. II. 2978.) Die Wiederholung eines Vers. von H. E. Armstrong u. E. F. Armstrong (C. **1908**. II. 1254), wonach eine 3 Stdn. auf 45° erhitzte Lsg. von Mandelemulsin die Fähigkeit, Milchzucker, also ein $\beta$-Galaktosid, zu hydrolysieren, vollständig verloren hat, während die Fähigkeit, $\beta$-Glucoside zu spalten, auch noch bei längerem Erhitzen u. selbst bei höherer Temp. erhalten bleibt, hat ergeben, daß auch bei verschiedenen $p_H$-Werten ein paralleles Absinken der Wertigkeit gegenüber $\beta$-d-Glucosid u. $\beta$-d-Galaktosid zu beobachten ist. Als Substrate wurden Phenol-$\beta$-d-glucosid u. Phenol-$\beta$-d-galaktosid in äquimolekularen Lsgg. verwandt. Als Enzym diente ein Emulsin aus Süßmandeln (Präparat 1 der Mitt. VIII; C. **1932**. II. 2978). Die einfachste Annahme, ein Ferment spaltet beide Substrate, bleibt also weiterhin bestehen. Dagegen gab die Anwendung der gleichen Methode auf die Frage, ob auch die Spaltung der $\alpha$-Mannoside (vgl. VIII) durch Mandelemulsin dem gleichen Ferment zuzuschreiben ist, ein unerwartetes Resultat. Beim Erhitzen bleibt die $\alpha$-mannosidat. Wrkg. erhalten, während die $\beta$-glucosidat. starke Schädigungen erleidet. Erhitzen auf 70° tötet die $\beta$-Glucosidase prakt. ab, während die $\alpha$-Mannosidase nur mäßig geschädigt wird. Dieses Ferment wird erst beim Kochen der Lsg. zerstört. Damit ist die Existenz einer spezif. *$\alpha$-d-Mannosidase* im Mandelemulsin erwiesen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**. 139—44. 23/1. 1933. Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) Weidenhagen.

**B. Helferich, H. Appel** und **R. Gootz**, *Über Emulsin.* X. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die schon früher festgestellte (C. **1932**. I. 2191) $\alpha$-glucosidat. Wrkg. von Emulsin wurde mit erheblich höheren Fermentkonzz. bei verschiedenen $p_H$-Werten wiederholt, um die Fehlergrenze der Best. herunterzudrücken. Die wieder bestätigte $\alpha$-glucosidat. Wrkg. des Emulsins geht bei der Reinigung nach der Silbermethode (C. **1932**. II. 2978) der $\beta$-glucosidat. nicht parallel, kann also einer $\alpha$-Glucosidase des Emulsins zugeschrieben werden. Dieser Befund ist im Hinblick auf die Theorie von Weidenhagen (C. **1932**. I. 1793) als Parallele zur Trehalosespaltung durch Emulsin wichtig. Die Spaltbarkeit der Trehalose ist kein grundsätzlicher Einwand gegen diese Theorie mehr, für die ein weiterer Geltungsbereich erwähnt wird. Das fettsäurefreie Psychosin wird als *Galaktosid* des Sphingosins glatt durch Emulsin gespalten. Bei dem in W. so gut wie unl. Cerebron ließ sich keine Spaltung feststellen. Weiterhin wurden zu Spaltungsverss. die Phenol-$\alpha$- u. Phenol-$\beta$-glykoside der d-Arabinose u. der l-Rhamnose hergestellt. Nur bei dem $\alpha$-l-(trans)-Rhamnosid konnte eine geringe Spaltung festgestellt werden. Die anderen Substrate erwiesen sich als unspaltbar. Auch das Phenol-$\beta$-d-fructosid wurde als nicht spaltbar befunden. Die theoret. Auswertung der neuen Ergebnisse soll später erfolgen.

(Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**. 277—84. 8/3. 1933. Leipzig, Univ., Chem. Lab.) WEIDENHAGEN.

**Henry Tauber**, *Die chemische Natur von Emulsin, Rennin und Pepsin.* (Vgl. C. **1932**. II. 1637.) Nach einer Literaturübersicht beschreibt Vf. Verss. zur Frage der Proteinnatur der Enzyme. Er stellt fest, daß Emulsin nicht durch Pepsin, Trypsin oder Pankreatin inaktiviert wird, wohl aber durch Säure ($p_H = 2$). Es wird die Hauptmenge der Proteine in einem Emulsinpräparat bei 2—4 wöchigem Stehen bei 37° verdaut, ohne daß die Enzymaktivität verschwindet. Proteinfreies Emulsin darzustellen, etwa nach OHTA (Biochem. Z. **58** [1913]. 329) oder NORDEFELDT (C. **1925**. II. 1364) gelang nicht, ebenso nicht nach anderen Methoden; für die Darst. wirksamer Emulsinpräparate wird eine genaue Vorschrift gegeben. — Vf. hat Lsgg. von Rennin u. Pepsin hergestellt, die keine Eiweiß-Farbrkk. mehr zeigten. Doch liegt das an der sehr großen Verdünnung; engt man im Vakuum ein, so werden die Proben wieder positiv. Nur dieser Effekt hat zu der nach Ansicht des Vfs. irrigen Annahme geführt, daß die Enzyme nichteiweißartige Substanzen sind. — Auf Grund der Beobachtung von NORTHROP (C. **1930**. II. 2788), daß Pepsin, ein Protein, sich nicht selbst verdaut, aber in Lsg. allmählich inaktiv wird u. daß dann der inaktive Teil durch den aktiven verdaut wird, hat man anzunehmen, daß die Enzyme, z. B. im Verdauungstrakt, durch antitrypt. u. antipept. Gruppen davor geschützt werden, sich selbst oder sich gegenseitig zu verdauen. (J. biol. Chemistry **99**. 257—64. 1932. New York, Homeopathic Medical College and Flower Hospital.) BERGMANN.

**M. Mascré** und **R. Paris**, *Einwirkung von Formol auf Emulsin und Invertin.* Untersucht wurde der Einfluß, welchen der Zusatz von Formol (mit $CaCO_3$ neutralisiert) auf Enzymwrkgg. ausübt. Die Spaltung von *Salicin* bzw. von *Methylglucosid* durch *Glucosidase* u. von Saccharose durch *Invertin* wird gehemmt. Durch Ausfällen mit A. wurden die Enzyme in akt. Form wiedergewonnen. — *Emulsin*, dessen Herst. in Ggw. von Formol erfolgte, war fast ebenso wirksam wie gewöhnliches Emulsin. — Vff. nehmen an, daß Formol mit dem Enzym eine physikal. Verb. eingeht. Jedenfalls wird die Vorstellung von „Methylen-Fermenten" abgelehnt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 438—40. 6/2. 1933.) HESSE.

**Wolfgang Grassmann** und **Otto Mayr**, *Zur Kenntnis der Hefeasparaginase.* Die Hefeasparaginase besitzt außerordentlich große Empfindlichkeit, die besonders in wss., schwach saurer Lsg. zutage tritt. Bei $p_H = 5{,}0$ u. 0° ist häufig schon nach einer halben Stde. mehr als zwei Drittel des Enzyms zerstört. Die Säureempfindlichkeit des Enzyms übertrifft diejenige der Hefemaltase bedeutend. Für die Darst. dieses Enzyms ist die Berücksichtigung dieses Umstandes entscheidend. Durch Autolyse bei schwach alkal. Rk. in Ggw. z. B. von Toluol oder Diammonphosphat gelingt es, den größten Teil des Enzyms zu gewinnen. Mit Dipeptidase ist das Enzym kaum ident., da die Hefedipeptidase vollkommen frei von Asparaginasewrkg. u. umgekehrt Asparaginase nahezu frei von Dipeptidasewrkg. zu erhalten ist. Von Aminopolypeptidase läßt sich die Asparaginase durch Adsorptionsverf. trennen. Am einfachsten kann die Ausscheidung der begleitenden Peptidasen durch Enzymgifte, wie HCN, $H_2S$ u. Pyrophosphat, erreicht werden, denen gegenüber die Asparaginase prakt. unempfindlich ist. $H_2S$ u. Pyrophosphat bewirken bis zu Konzz. von $^1/_{50}$ Mol im l keine meßbare Hemmung der Asparaginase, während sie Dipeptidase u. Polypeptidase schon in geringerer Konz. vollkommen unterbinden. Glutathion wirkt nicht aktivierend. Von Schwermetallen hemmen in $^1/_{1000}$ Mollsg. $Fe^{III}$ u. $Ni^{II}$ nicht, $Cu^{II}$ weitgehend, Ag u. $Hg^{II}$ vollständig. Die weitere Unters. hat ergeben, daß die Asparaginase ausschließlich eine Amidase ist, die nicht als Peptidase wirken kann. Auch als Amidase ist sie mit strenger Spezifität auf die Konst. u. Konfiguration des natürlichen l-$\beta$-Asparagins eingestellt. Schon eine Substitution der Aminogruppe des Asparagins durch Säurereste (Chloracetylasparagin u. Brompropionylasparagin) oder durch Aminosäuren (Glycyl- u. Alanylasparagin) genügt, um die enzymat. Spaltung der Amidbindung zu verhindern. Auch einfache Fettsäureamide sind für die Asparaginase unangreifbar. Das Gleiche gilt für die vier isomeren Oxyasparagine u. die entsprechenden Diamide. Auch das Amid der $\beta$-Aminobuttersäure wird nicht gespalten. Dagegen wird das Asparaginsäurediamid, wenn auch mit 10-mal geringerer Geschwindigkeit zerlegt. Die Spaltung dieses Diamids ist beschränkt auf die Spaltung der einen in $\beta$-Stellung zur freien Aminogruppe befindlichen Amidbindung, die dem natürlichen Asparagin entspricht. Glutamin wurde von frischen Hefeautolysaten als spaltbar gefunden. Vff. halten eine spezif. Glutaminase für wahrscheinlich. Die Asparaginasespaltung soll an das Vorhandensein einer Gruppierung

$\cdots CO \cdot \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ im Substrat gebunden sein, so daß das im Eiweißmolekül vorgebildete Asparagin für die Enzymwrkg. in der Hauptsache nicht zugänglich ist. Die vorliegende Unters. wird als ein Beweis für die strenge Spezifität eines Enzyms angesehen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**. 185—210. 6/2. 1933. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) Weidenhagen.

**R. H. Clark, Francis L. Fowler** und **Peter T. Black**, *Die Aktivierung von Amylase.* Die Aktivität von Malzamylase kann in vitro durch Zusatz von Äthylenchlorhydrin, Kaliumrhodanid u. Thioharnstoff gesteigert werden. Für kleinere Konzz. besteht Proportionalität zwischen Amylaseaktivität u. Konz. des Aktivators. Über eine optimale Konz. für jeden Aktivator hinaus fällt der Hydrolysegrad wieder. Die Resulate geben keinen Einblick in den Mechanismus der Rk. Die aktivierenden Agenzien verändern möglicherweise den Mechanismus der Stärkehydrolyse selbst. (Trans. Roy. Soc. Canada. [3] **25**. Sect. III. 99—105. 1931. Univ. von Brit. Columbia, Chem. Lab.) Weid.

**Oskar Holmbergh**, *Trennung der zwei Malzamylasen durch Sorption.* Die Verss. bezwecken, eine wirkliche Trennung der beiden Amylasen des Malzes durchzuführen. Adsorptionen in alkoholhaltiger Lsg. an Reisstärke ergaben eine Veränderung der relativen Enzymmenge, da die Rk.-Prodd., welche die Enzyme der Restlsg. geben, bei gleichen Red.-Werten andere Jodfärbungen verursachen als die, welche mit der ursprünglichen Enzymlsg. erhalten wurden. Bei Einhaltung bestimmter Vers.-Bedingungen konnte durch einmalige Adsorption eine beinahe einheitliche $\beta$-Amylase in der Restlsg. erhalten werden. Fällungsverss. mit Äthylalkohol bestätigten ebenfalls das Vorhandensein zweier Enzyme im Malzextrakt, wenn man die Jodfarbe als Maßstab benutzt. Schließlich wurden Adsorptionsverss. von Malzamylase an Stärke bei verschiedenen $p_H$-Werten ausgeführt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. **11**. Nr. 4. 6 Seiten. 21/11. 1932.) Weidenhagen.

**John H. Northrop** und **M. Kunitz**, *Isolierung und Eigenschaften von krystallisiertem Trypsin.* Zusammenfassung der C. **1933**. I. 950—52 referierten Arbeiten. (Ergebn. Enzymforschg. **2**. 104—17. 1933. Princeton, N. J.) Hesse.

**Joseph C. Kernot** und **Henry W. Hills**, *Die spezifische Wirkung von Lipase.* III. *Die spezifische Wirkung der Leberlipase verschiedener Tiere.* (II. vgl. C. **1932**. II. 1313.) Es wurde ermittelt, daß die Leberlipase von Karpfen u. Plötzen, welche reine Herbivoren sind, vorzugsweise l-Mandelsäureäthylester spaltet, während Leberlipase der Brassen (Omnivoren) sowie der Forellen, Barsche u. Hechte (die reine Carnivoren sind) vorzugsweise den d-Ester spaltet. — Bei der Leberlipase wilder Tiere konnte eine solche Beziehung zwischen Ernährung u. Lipasewrkg. nicht festgestellt werden. Von den untersuchten wilden Tieren spaltet die Leberlipase des Emu den l-Ester vorzugsweise, wogegen der d-Ester vorzugsweise gespalten wird durch Leberlipase von Antilope, Meerschweinchen, Jaguar, Tiger, Hyäne, Zibetkatze, Kranich, Schildkröte, Wasserschlange. Keine Spaltung wurde beobachtet bei Leberlipase von Papagei, Iguana u. Meeraal. — Leberlipase von Haustieren (Ochse, Schaf, Kaninchen, Schwein), von der vorzugsweise der d-Ester gespalten wird, ist wirksamer als Leberlipase von wilden Tieren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**. 8—9. 18/2. 1933. London SW 11, Battersea-Polytechnicum.) Hesse.

**J. Ammerschläger**, *Die diagnostische Verwertbarkeit peptolytischer Fermente in Trans- und Exsudaten.* In patholog. Ergüssen der Brust- u. Bauchhöhle ist in wechselnder Menge ein „peptolyt.", Glycyltryptophan zerlegendes Enzym nachweisbar. Als hauptsächlichste Quelle der Peptidase kommen die Endothelien der serösen Häute in Betracht. Die differentialdiagnost. Verwertbarkeit ist beschränkt. (Dtsch. Arch. klin. Med. **175**. 124—28. 20/2. 1933. Würzburg, Inn. Abt. Juliusspital.) Stern.

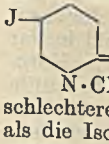
## $E_3$. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie

**Hermann Emde**, *Biosynthese und Pharmakognosie.* (Pharmaz. Presse **37**. 123 bis 124. Sept. 1932. Königsberg, Pr., Univ. — C. **1933**. I. 1142.) Erlbach.

**Anna Wittern**, *Beiträge zur Kenntnis der „Mikrobakterien" Orla-Jensen.* Charakterisierung der Gruppe der Mikrobakterien (Mbm.) Orla-Jensens u. Beschreibung erfolgreicher Isolierungsmethoden der 3 Arten, *Mbm. lacticum* (I), *Mbm. flavum* (II) u. *Mbm. mesentericum* (III). Die Mbn. sind in Milch, Milchprodd., Fäkalien u. auf Gräsern selten vorhanden. Aus einem Zusammenleben mit 4 der häufigsten Begleitorganismen in Bouillon ging hervor, daß deren Stoffwechselprodd. auf die Vermehrung

der Mbn. keinen schädlichen Einfluß hatten; in Milchzuckerbouillon zusammen mit Säurebildnern geimpft, blieb dagegen das Wachstum der Mbn. aus. Es werden kulturelles Verh. der Mbn. auf den gebräuchlichsten Nährböden angegeben u. vergleichende physiol. Unterss. der selbst isolierten Stämme mit den Originalstämmen von ORLA-JENSEN beschrieben. Sie betreffen das *$O_2$-Bedürfnis*, die *N-Quellen*, das Wachstum bei verschiedenen Tempp., das *Säuerungsvermögen* von *Kohlehydraten*, *Caseinabbau* u. *Gelatineverflüssigung*. Weitere Verss. wurden angestellt über die Ggw. von Lipase, hämolyt. Enzymen, Reduktase, Indolbldg., Widerstandsfähigkeit gegen Trockenheit, über Fütterungsversuche an Mäusen u. Einfluß auf Milch. Die Resultate besagen, daß weder die 3 Enzyme noch Indol gebildet wurden; Austrocknen vertrugen die I-Stämme 4—6 Wochen, II 3—4 Wochen. Für weiße Mäuse war keine Pathogenität bei Fütterung festzustellen. Milch wurde von I nach 3—5 Tagen schwach gesäuert, von II meist gar nicht, Geruch u. Ausschen blieben unverändert. III rief ab u. zu einen unangenehmen Geschmack hervor. — Durch morpholog. Unterss. wurde festgestellt, daß I auf verschiedenen Nährböden u. unter verschiedenen Bedingungen ziemlich gleichmäßig in der Form blieb. II erschien bald als kleines Stäbchen, bald keulenförmig angeschwollen. III war morpholog. vielseitig interessant. Seine Formveränderungen werden beschrieben u. zu deuten versucht. Am Ende u. in der Mitte von Stäbchen u. Fäden entstanden kugelige Anschwellungen, die als Involutionsformen erkannt wurden. Die Stäbchen u. langen Fäden von III teilten sich in älteren Kulturen in kokkenähnliche Bruchstücke von verschiedener Größe auf. Diese keimten auf neuen Nährlsgg. aus u. wuchsen zur n. Form heran. Die kleinsten Teilungsprodd., winzig kleine Stäbchen oder Kokken, wuchsen mit gelber Farbe, sie wurden rein gezüchtet u. konnten nicht in die Ausgangsform zurückgeführt werden. Auch physiol. unterschieden sie sich von der „normalen" Form von III. Die physiol. Eigg. der drei verschiedenen Erscheinungsformen von III wurden vergleichend geprüft. Die kokkenähnlichen Teilungsstücke jeder Größe waren gegen Trockenheit u. Erhitzung widerstandsfähiger als die „normale" Form. Die gelb wachsenden, kleinen Stäbchen säuerten Lactose, Maltose, Stärke u. Dextrin im Gegensatz zu der „normalen" Form von III nicht. Die Stellung von III zu Milchsäurebakterien einerseits u. Mykobakterien u. Aktinomyzeten andererseits wird erläutert. III dürfte den Mykobakterien zuzurechnen sein. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. **87**. 412—46. 8/2. 1933. Kiel, Bakteriolog. Inst. d. Preuß. Versuchs- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) KOBEL.

**A. Binz** und **H. Maier-Bode**, *Die Wirkung von Jodpyridonderivaten auf Streptokokken.* In Fortsetzung der Verss. von BINZ u. RÄTH zur chemotherapeut. Verwendung von Pyridinderivv. wurden eine Reihe hierher gehörender Verbb. auf ihre Verträglichkeit an der *Maus* u. im Granatenvers. auf ihre *desinfizierende Kraft* gegenüber *Streptokokken* miteinander verglichen. Trotz der äußeren strukturellen Ähnlichkeit der *Oxypyridine* mit *Phenol* (I) zeigten *4-Oxypyridin* u. *2-Oxypyridin* keine baktericide Wrkg.; sie sterilisierten selbst in 10%ig. Lsg. nicht. Bei Einführung von J ist zwar *5-Jod-4-oxypyridin* (IV) ebenfalls unwirksam, *5-Jod-2-oxypyridin* (V) dagegen hatte in 0,5%ig. Lsg. die Desinfektionskraft von I u. das leichter l. Na-Salz von V, *Selectan* (VI), oder das noch leichter l. N-Methylprod., *Selectan neutral* (VII), waren weit verträglicher als I, dennoch werden die Streptokokken abgetötet, wenn auch erst durch höhere Konzz. als bei der Stammsubst. V. Die Verträglichkeit von VII wird noch übertroffen durch



VIIa

*Uroselectan* (VIIa), von dem man dem Patienten zur röntgenolog. Sichtbarmachung von Nieren u. Harnwegen die große Menge von 40 g (entsprechend 16,87 g J) intravenös ohne die geringste Schädigung geben kann. *3-Jod-2-oxypyridin* (VIII) hat etwas schlechtere Wrkg., das *Na-Salz* u. das *N-Methylderiv.* von VIII wirkten dagegen besser als die Isomeren VI u. VII. Durch Verschiebung der ONa-Gruppe in die 4-Stellung erfolgt eine Abschwächung im Vergleich zu der isomeren Verb. VI, ebenso wie bei IV im Vergleich mit V. Die Einführung eines 2. J-Atoms setzt wegen Sinkens der Löslichkeit der biochem. Messung Grenzen. Das *Na-Salz* von *3,4-Dijod-4-oxypyridin* wirkt gar nicht, das *Na-Salz* von *3,4-Dijod-2-oxypyridin* wie I. Die Löslichkeit läßt sich durch COOH-Gruppen beträchtlich steigern, gleichzeitig aber äußern sie sich stark dystherapeut., indem die Abtötung der Bakterien bei Mono- sowie bei Dijodsubstitutionsprodd. an relativ hohe Konzz. gebunden ist oder ausbleibt. N-Methylierung erhöht auch hier die desinfizierende Wrkg. — Von 2 zum Vergleich herangezogenen bekannten Chemotherapeuticis, *Rivanol* u. *Trypaflavin*, wirkte das erstere selbst 5%ig gar nicht, das letztere gab 1%ig nach 2 Stdn. Abtötung der Streptokokken. — Prüfung

einiger Präparate an *B. coli* ergab im allgemeinen eine schwerere Beeinflußbarkeit von B. coli als von Streptokokken. — J ist im Pyridonkern außerordentlich fest gebunden; 8-std. Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr bei 150° bewirkt keine oder nur geringe J-Abspaltung. Die Desinfektionskraft der J-Präparate kann also nicht auf Abspaltung von J bezogen werden, vielmehr kommt das ganze Mol. zur Geltung u. innerhalb dieses J vielleicht deshalb, weil es sich anscheinend im Gegensatz zum Br an die Bakteriensubstanz zu binden vermag. — Während man bisher J-Verbb. immer für mehr oder weniger giftig hielt, ergaben die Verss. mit Jodpyridonen, daß J in geeigneter organ. Bindung selbst in großen Gaben vollkommen ungiftig sein kann. (Biochem. Z. **257**. 351—60. 28/1. 1933. Berlin, Chem. Inst. der Landwirtschaftl. Hochschule.) Kobel.

**W. Werner**, *Botanische Beschreibung häufiger am Buttersäureabbau beteiligter sporenbildender Bakterienspezies.* (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II **87**. 446—75. 8/2. 1933. Hamburg, Univ., Inst. für angew. Botanik.) Kobel.

**Artturi I. Virtanen** und **Synnöve v. Hausen** *Untersuchungen über die Knöllchenbakterien der Leguminosen.* XI. Mitt. (X. vgl. C. **1931**. II. 1305.) Der Effekt verschiedener Bakterienarten ist untersucht worden. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] Abt. B. **5**. 29—30. 1932. Helsinki, Biochem. Inst.) Routala.

**Artturi I. Virtanen**, **Synnöve von Hausen** und **H. Karström**, *Untersuchungen über die Leguminosebakterien und -pflanzen.* XII. Mitt. *Die Ausnutzung der aus den Wurzelknöllchen der Leguminosen herausdiffundierten Stickstoffverbindungen durch Nichtleguminosen.* Die frühere Beobachtung über das Herausdiffundieren von N-Verbb. aus den Wurzelknöllchen der Leguminosen (C. **1931**. II. 1305) ist weiter entwickelt worden. In sterilen Sandkulturen mit Erbsen, die mit Knöllchenbakterien geimpft waren, wurden die herausdiffundierten N-Verbb. in größeren Mengen angesammelt u. die chem. Natur derselben bestimmt. Diese N-Verbb. bestehen hauptsächlich aus *Aminosäuren.* Amid-N kommt nur in geringen Mengen vor, ebenso flüchtige Basen, offenbar Amine; $NH_3$ u. Nitrate fehlen stets. — In sterilen Sandkulturen mit Gerste u. geimpfter Erbse in derselben Woulffschen Flasche ohne zugesetzte N-Nahrung wächst die Gerste üppig mittels der aus den Wurzelknöllchen der Erbse herausdiffundierenden organ. N-Verbb. Auch die Nichtleguminosen können also organ. N-Verbb. sehr gut verwerten. — Die seit Liebig u. Boussingault allgemein anerkannte Vorstellung, daß nur anorgan. N-Verbb. für die höheren Pflanzen von Bedeutung sind, besteht somit nicht zu Recht. — Sterile Kulturverss. mit verschiedenen Leguminosen, Gerste u. Weizen, wobei verschiedene N-Verbb. als N-Nahrung geprüft wurden, haben gezeigt, daß große Unterschiede in der Fähigkeit verschiedener Pflanzen bzgl. ihres Vermögens, verschiedene N-Verbb. als N-Nahrung auszunutzen, festzustellen sind. *Nitrate* werden im allgemeinen gut verwertet, *$NH_4$-Salze* von manchen Pflanzen dagegen schlechter. Von den organ. N-Verbb. ist *Asparaginsäure* für die Leguminosen eine ausgezeichnete N-Quelle, für die Gramineen ist sie dagegen unbrauchbar. (Biochem. Z. **258**. 106—17. 8/2. 1933. Helsinki, Biochem. Inst. der Stiftung für chem. Forsch.) Kob.

**Rudolf Bojanovsky**, *Über eisenbedürftige cellulosezerstörende Bakterien.* Von Reiskörnchen aus eisenreichen japan. Reisfeldern wurden aerobe *cellulosezerstörende Bakterien* in Rohkultur abgesondert, bei denen eine deutliche Förderung des Wachstums durch Fe (Mohrsches Salz) nachgewiesen werden konnte. — Aus der eisenreichen „Roten Erde" Nordostböhmens wurden aerobe Cellulosezerstörer gewonnen, die ebenfalls eine deutliche Wachstumsförderung durch Fe aufwiesen, u. zwar sowohl in der Rohkultur, als auch in der daraus hergestellten Symbiosekultur von einem Kurzstäbchen, dem eigentlichen Cellulosezerstörer, u. einem Langstäbchen, das Abbaustoffe der Cellulose weiter verarbeitet. In dieser Symbiosekultur wurden auch verschiedene Formen aus dem Lebenskreise des Langstäbchens beobachtet. — In einem Nährboden, in dem Fe nicht mehr analyt. nachgewiesen werden konnte, unterblieb auch jegliches Wachstum der untersuchten Bakterien. Somit ist die Notwendigkeit des Fe für einen Bakterienstamm einwandfrei nachgewiesen. — Zur quantitativen Best. des Eisenbedürfnisses wird eine Arbeitsmethode angegeben u. mit ihrer Hilfe nachgewiesen, daß die untersuchten Bakterien in Lsgg. mit 0,0012 bis 0,0026% gel. Fe am besten gedeihen, während ihr Wachstum bei kleineren u. größeren Fe-Gaben zurückbleibt. u. bei sehr hohen Fe-Gehh. (etwa 0,03% gel. Fe) ganz aufhört. Zum bestmöglichen Wachstum ist eine $[H^+]$ von etwa $p_H = 8$ nötig. In Lsgg. mit kleinerem $p_H$ bleibt die Tätigkeit der Bakterien auch bei optimalem Fe-Geh. zurück u. erlischt bei etwa $p_H = 4,5$ vollständig. — Das Fe-Bedürfnis der untersuchten Cellulosebakterien wird

als Anpassung an einen abnormal zusammengesetzten Nährboden, die eisenreiche Ackererde, gedeutet. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. **88**. 1—16. 28/3. 1933. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule, Inst. für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie u. Mykologie.) KOBEL.

**Max Lüdtke** und **Hikmet Achmed**, *Über einen pflanzlichen Welkstoff.* Unters. der Ursache der Fähigkeit einiger *Fusarien*, ihre Wirtspflanze zum Welken u. Absterben zu bringen, an *Fusarium vasinfectum Atk. Stamm B*, der auf *Baumwolle* u. *Fusarium lycopersici Sacc. Stamm A*, der auf *Tomate* vegetiert. Die Pilze wurden auf künstlichem Nährboden gezogen. Nach gewisser Zeit bewirkten die klar filtrierten Kulturfll. an den in sie hineingestellten Versuchspflanzen Welkerscheinungen. Die Kulturfl., die ursprünglich sauer war, wurde allmählich bas. Aus dieser Kulturfl. wurde durch Einengen im Vakuum, Ausschütteln des Rückstandes mit $CH_3OH$ u. Eindunsten des Extraktes ein Prod. erhalten, das bei gleicher Konz. höhere Welkkraft als das Ausgangsmaterial zeigte. Durch weitere Lösungs- u. Abscheidungsoperationen wurde die Fähigkeit, Welken zu erzeugen, so gesteigert, daß eine 0,5%ig. Lsg. Pflanzen in kurzer Zeit zum Absterben brachte. Das Prod. höchster Wirksamkeit stellte eine hygroskop. zähflüssige, braune Substanz dar; sie enthält organ. gebundenen N, von dem ein erheblicher Teil *primärer Amino-N* ist. Der Welkeffekt wird mit zunehmendem $NH_2$-Geh. größer, der Welkstoff muß also $NH_2$ enthalten, u. zwar ein *Amin* sein, da die Prüfung auf Aminosäuren negativ ausfiel. Die wss. Lsg. ruft wie die Ausgangsfl. auch in neutralisiertem Zustand Welken hervor. Der Stoff wirkt sowohl auf abgeschnittene als auch auf intakte Pflanzen, er vermag durch die Wurzelmembran zu diffundieren. Erhitzen auf 100° inaktiviert ihn nicht. Je nach Konz. unterdrückt er die Keimung oder hemmt das Wachstum. Die Wrkg. ist für eine Pflanzenart nicht spezif. — Die Unters. synthet. Amine u. Aminosäuren auf ihr Vermögen, Pflanzen zum Welken zu bringen, ergab folgendes: *Amine* verursachen zum Teil starkes Welken, α-Aminosäuren sind wirkungslos, *Diaminosäuren* wie *d-Lysin* u. *d-Arginin* zeigen einen gewissen Effekt. Ebenso wird die Keimung von synthet. Aminen im allgemeinen stärker beeinflußt als von Aminosäuren. (Biochem. Z. **257**. 256—66. 28/1. 1933. Bonn-Poppelsdorf, Inst. für Pflanzenkrankheiten der Landwirtschaftl. Hochschule.) KOBEL.

**H. Bortels**, *Kurze Notiz über die Katalyse der biologischen Stickstoffbindung.* Wie *Mo* fördert auch *V* die N-Bindung durch *Azotobacter chroococcum.* Schwache Wrkg. zeigte zuweilen *W*; alle anderen in Frage kommenden u. geprüften Elemente waren unwirksam. Die allgemeinere Bedeutung von Mo u. V als Biokatalysatoren bei der N-Bindung geht auch aus Verss. mit *Leguminosen* hervor, die durch Mo- u. V-Düngung zum Teil erheblich gefördert werden konnten. Eine Förderung der N-Bindung durch kleine Mo- u. V-Mengen wurde auch bei Leguminosenkulturverss. in Gefäßen mit Quarzsand beobachtet, in denen sich bei Zusatzdüngung mit Spuren von Natriummolybdat u. -vanadat in der obersten Sandschicht eine üppige grüne Algenvegetation entwickelte, während der Sand in den Kontrollgefäßen fast weiß blieb. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. **87**. 476—77. 8/2. 1933. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft, Lab. f. Bakteriologie.) KOBEL.

**Manasseh G. Sevag**, *Über die Beziehungen zwischen enzymatischer Aktivität, Morphologie und Färbbarkeit von Buttersäurebakterien und über den Mechanismus der Restatmung.* Die fakultativ anaeroben Buttersäurebakterien sind in frühem Stadium ihrer Entw. grampositiv. Durch die Veränderungen in ihrer nächsten Umgebung während des Wachstums u. der Ruheperiode degenerieren sie zu der gramnegativen Form u. verlieren dabei prakt. alle ihre enzymat. Bestandteile. Die enzymat. Aktivität einer Bakterienaufschwemmung, gemessen an der $O_2$-Menge, die in Ggw. eines gärfähigen Substrates aufgenommen wird, ist innerhalb gewisser Fehlergrenzen proportional der Anzahl oder dem Gewicht der anwesenden grampositiven Keime. Dies gilt für $O_2$-Gärung von Traubenzucker u. Zerlegung von $H_2O_2$ durch Katalase. Für die $O_2$-Gärung von A. können auch grampositive Bazillen bereits untauglich sein. Die gramnegative Form ist vollkommen frei von enzymat. Aktivität. — Die Restatmung, die durch die $O_2$-Menge, welche von einer gegebenen Bakterienaufschwemmung in Anwesenheit eines gärfähigen Substrates aufgenommen wird, gemessen wird, ist proportional der Anzahl oder dem Gewicht der anwesenden grampositiven Bazillen. Die Restatmung der gramnegativen Bazillen ist prakt. Null. Eine mkr. Unters. zeigte, daß die grampositiven Organismen während der Restatmung allmählich zu der gramnegativen Form degenerieren, u. die ersteren beschleunigen noch die Lsg. der letzteren. Aus der Tatsache, daß die gramnegativen Bazillen keinen $O_2$ verbrauchen, geht hervor, daß die

enzymat. Bestandteile der grampositiven Bazillen für den $O_2$-Verbrauch während der Restatmung verantwortlich sind. Wenn die enzymat. Aktivität der grampositiven Bazillen durch KCN-Lsg. aufgehoben wird, hört auch der $O_2$-Verbrauch auf; der $O_2$-Verbrauch ist innerhalb von Fehlergrenzen umgekehrt proportional der Konz. von anwesendem KCN. Nach GRAM gefärbte Präparate zeigen, daß in Bakterienklumpen, die aus grampositiven u. gramnegativen Organismen bestehen, die letzteren macerierter u. zerfallener sind als diejenigen, die nicht der Nähe u. dem Einfluß der grampositiven Zellen unterworfen sind. Daraus muß geschlossen werden, daß die Enzyme der grampositiven Bazillen auf irgendeine Weise zu der Auflsg. der in der Nähe befindlichen gramnegativen Bazillen beitragen. — Aus den Verss. geht hervor, daß die grampositiven Buttersäurebakterien Cytochrom, Katalase u. andere Enzyme abspalten u. daß parallel dieser Abspaltung die Zelle sich verkleinert u. gramnegativ wird. Die gramnegativen Bazillen sind kürzer, zart u. oft maceriert. Diese Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß eine Auflsg. des gesamten Ektoplasmas oder der oberflächlichen Membran stattgefunden hat. (Z. Hyg. Infekt.Krankh. **114**. 756—68. 21/2. 1933. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.) KOBEL.

**Heinrich Wieland** und **M. G. Sevag**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* XXXIII. *Dehydrierungsreaktionen mit Buttersäurebakterien.* (XXXII. vgl. C. **1933**. I. 1143.) Vff. untersuchen das Oxydationsvermögen des fakultativ aeroben B. acidi butyrici, der aus einem Stamm auf 1%ig. Glucosebouillon ($p_H$ = 7,5; 37°) gezüchtet wurde; die enzymat. Wirksamkeit einer Kultur war nach 12—15 Stdn. maximal, um dann ebenso rasch fast völlig abzuklingen. Gearbeitet wurde mit $^{10}/_{15}$-Phosphatpuffer ($p_H$ = 8,0; Borat sowie Phosphat in 0,85%ig. NaCl-Lsg. als Suspensionsmittel für die Bakterienmasse erwiesen sich als weniger günstig) in BARCROFT-WARBURGschen Schüttelgefäßen, wobei $O_2$-Verbrauch u. $CO_2$-Entbindung gemessen (bei 34,5°) u. parallel die entfärbende Wrkg. auf Methylenblau verfolgt wurde. Die Restatmung, d. h. der Sauerstoffverbrauch der Zellen zur Oxydation in ihnen noch vorhandener Inhaltsstoffe, wurde in Leerverss. jedesmal bestimmt u. die Annahme gemacht, daß die Eigenatmung von den zugesetzten organischen Stoffen nicht geändert wird. Es zeigte sich, daß die Eigenatmung um so geringer war, je größer die enzymatische Aktivität sich erwies — bei wirksamen Kulturen betrug sie 10—20% der Menge, die für Substanzen, wie A., Glucose oder Glycerin verbraucht wurde. Bei Zusatz von Glucose näherte sich der Quotient $CO_2/O_2$ erst nach längerer Zeit dem Wert 1, woraus geschlossen wird, daß die Oxydation über (unbekannte) Zwischenstufen geht; daß der Oxydation ein Mol.-Zerfall vorausgeht, ist unwahrscheinlich. Bei Glycerin, das etwa so schnell wie Glucose oxydiert wird, ist besagter Quotient noch kleiner (0,29 bis 0,60 [nach 380 Min.]). Da auch bei Milchsäure nicht der Quotient 1 gefunden wird, kann geschwindigkeitsbestimmende Rk. nicht die Decarboxylierung primär gebildeter Brenztraubensäure sein. Die Dehydrierung zur Brenztraubensäure geht rascher als die Decarboxylierung der letzteren. Mit Brenztraubensäure als Zusatz ist zwar in den ersten (170) Min. die $CO_2$-Abgabe größer als die $O_2$-Aufnahme, danach aber wird der Quotient $CO_2/O_2 < 1$. Wäre Essigsäure das Endprod. der Rk. — sie wird von Buttersäurebakterien nicht angegriffen — so müßte der Quotient 2 sein. Brenztraubensäure-aldol reagierte langsam, Essigsäure, Bernsteinsäure, β-Oxybuttersäure, Citronensäure — sämtlich in Form ihrer Na-Salze verwendet — überhaupt nicht. A. ist reaktionsfähiger als Propyl- u. Butylalkohol, Isopropyl- u. Isobutylalkohol unterscheiden sich von dem n-Isomeren kaum. Aldehyde — auch Acetaldehyd — reagieren auffallend langsam; bei Butyraldehyd wurde starke $O_2$-Entbindung beobachtet (β-Oxydation?). — Die Regel, daß dehydrierende Systeme, die Katalase enthalten, durch HCN gehemmt werden, bestätigt sich auch hier. HCN hemmt, aber noch bei einer Konz. von $^1/_{200}$-n. nicht völlig. Die Hemmung der Glucose- u. A.-Oxydation ist viel geringer als bei den Essigbakterien (C. **1929**. I. 913), besonders die Hemmung der Glucoserk., was auf die größere Affinität der Glucose zur aktiven Oberfläche, von der das Cyanid verdrängt wird, hindeutet. Bei der A.-Oxydation wird die Hemmung mit der Zeit schwächer, wohl weil die Blausäure von gebildetem Aldehyd gebunden wird. Allerdings beschleunigt Cyanid die mit Inaktivierung verbundene Degeneration der Zellen, die in charakterist. Weise dabei gramnegativ werden. $H_2O_2$ in den gehemmten Ansätzen nachzuweisen, gelang natürlich nicht. — Die untersuchten Substanzen entfärben bei Ggw. von Buttersäurebakterien auch Methylenblau ($p_H$ = 8,0; 6,8) u. Chinon ($p_H$ = 6,8). Parallelität zwischen Entfärbungsgeschwindigkeit von MB u. $O_2$-Verbrauch besteht nicht. Durch MB wird A. fast doppelt so schnell dehydriert wie

Glucose (mit $O_2$ ist es umgekehrt). Propyl- u. Butylalkohol entfärben MB 20 mal so schnell wie ihre Isomeren, ohne auch nur die doppelte Menge $O_2$ zu verbrauchen. Wie beim SCHARDINGER-Enzym (WIELAND u. MITCHELL, C. **1932**. I. 2050) führen Vff. diesen Effekt auf Unterschiede in der Zerfallsgeschwindigkeit am System Enzym-Substrat-Acceptor zurück. Chinon verhält sich analog. — Die Reaktionsprodd. präparativ zu fassen, war bisher aus Materialgründen nicht möglich. (Liebigs Ann. Chem. **501**. 151—62. 8/3. 1933. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.) BERGMANN.

**Carl Neuberg** und **Maria Kobel**, *Über Vergärung von Methylglyoxal.* In Ggw. von $O_2$ u. Phosphat gelingt die Vergärung von *Methylglyoxalnatriumbisulfit* sowohl durch Trockenhefe als auch durch Hefenmacerationssaft. Es entsteht daraus über *Brenztraubensäure* (vgl. C. **1932**. II. 2627) *Acetaldehyd*, der als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert wurde. (Biochem. Z. **258**. 365—70. 8/2. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

**Arthur Harden**, *Über die Beschleunigung der Gärung durch Hefepräparate durch Zusatz von Arseniat.* Neue Verss. über die Wrkg. des *Arseniats* (I) sprechen dafür, daß I die direkte Vergärung von Hexosediphosphorsäure beschleunigt. Es scheint jedoch, daß irgendein anderer Faktor stört, der bei gleichzeitigem Zusatz von Phosphat u. I die Summation der von denselben Mengen bei getrennter Zugabe gezeigten Effekte verhindert. Dieser ist möglicherweise in ungenügender Konz. an Co-Enzym, Hemmung der Bldg. von Hexosediphosphat oder einem anderen unbestimmten Umstand begründet. (Biochem. Z. **258**. 65—68. 8/2. 1933. London, Lister Inst., Biochem. Abt.) KOBEL.

**H. Kufferath**, *Züchtung von verschiedenen Hefen in Gegenwart von organischen Säuren in konzentrierten Lösungen.* Die Verss. über die Verträglichkeit organ. Säuren (als einzige C-Quelle) für Hefen haben im allgemeinen die Angaben der Literatur bestätigt. — Keiner der geprüften 150 Stämme zeigte bei einer Konz. von 1,1% *Oxalsäure* Sprossung. Bei einem Geh. von 7,4% *Äpfelsäure* fand in keinem Falle Hefenentw. statt. 1,84% *Citronensäure* (I) wurden von etwa 1 Dutzend Mykodermahefen ausgenutzt u. hinderten das Wachstum nicht. Weniger gut entwickelten sich einige Torulaarten, Monilia candida u. Oidium albicans. Jedenfalls war die verträgliche Menge I größer als früher mit 0,2—0,4% angenommen wurde. 2,62% *Milchsäure* (II) verhinderten jegliche Entw. der folgenden Hefen: Alle Bier- u. Weinhefen, Saccharom. fragilis, S. Ludwigii, Schwanniomyces occidentalis, verschiedene Schizosaccharomyces Prototheca, Pichia, Willia u. Mycoderma, viele Torulaarten u. Hefen, deren systemat. Stellung nicht feststeht. Bei einigen Hefen: Saccharomycopsis capsularis, Monilia candida, Oidium albicans, Mykolevure Duclaux, Mykoderma arborescens, einer Lambic-Willia, Torula pulcherrima u. einer Käse-Torula liegt die Grenze der Entw. bei etwa 2,6% II. Eine Serie Mykoderma- u. 2 Willia-Hefen verwerteten u. zerstörten II-Mengen bis zu 9 u. 10%. Die Widerstandsfähigkeit gewisser Mykodermahefen gegenüber II kann zur Differenzierung verschiedener Arten dienen. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] **1**. 9—29. 1931.) KOBEL.

**Tore Philipson**, *Beobachtungen über Hefezuwachs.* Best. des Bedarfs einiger Hefen, die unter besonderen Bedingungen gewachsen waren, an pflanzlichem Wuchsstoff (BP) u. Unters. der evtl. komplexen Natur von BP. Die Prüfung von Erbsen-, Gerste-, Teextrakt, Harn u. Hefekochsaft ergab im Erbsenextrakt den höchsten Geh. an BP pro Trockensubstanz. Aus Erbsenextrakt gelang es, durch Fällung mit Bleiacetat unwirksame Bestandteile zu entfernen u. den akt. Faktor durch alkal. Bleifällung (Ggw. von $NH_3$) in 2 Fraktionen, I (Filtrat) u. II (Lsg. aus Nd.) zu teilen, von denen II allein unwirksam, I zu 15% wirksam war, I + II dagegen die ursprüngliche Wrkg. besaßen. Die akt. Substanz der Lsg. I ließ sich auf Kohle absorbieren u. daraus mit $^1/_{10}$-n. $H_2SO_4$ in 50%ig. A. extrahieren. Der mit $Ba(OH)_2$ neutralisierte u. von A. befreite Extrakt (IIIa) wurde eingeengt, mit 96%ig. A. auf eine A.-Konz. von 90% gebracht u. nach Stehen im Kühlschrank über Nacht von unl. Öl abgetrennt. Präparat IVa (= in 90%ig. A. l.) enthielt den gesamten akt. Faktor, Präparat IVb (= in 90%ig. A. unl.) war unwirksam. Weitere Reinigung von IVa gelang durch Versetzen der alkoh. Lsg. mit $^1/_2$ Vol. peroxydfreiem Ä. Der akt. Anteil blieb in A. + Ä. gel. (Lsg. Va). Eine Überführung der wirksamen Substanz in Ä. gelang nicht. — Verss. über die komplexe Natur des Hefe-BP-Faktors haben gezeigt, daß er auch aus mindestens 2 Komponenten besteht. — Bis auf eine Ausnahme (Unterhefe der Hamburger Brauerei in Stockholm) stellten die Lsgg. Va + II zusammen eine gute BP-Faktorlsg. für alle untersuchten Hefen dar. (Biochem. Z. **258**. 244—50. 8/2. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) KOBEL.

**E. A. Moldawskaja**, *Über Besonderheiten der elektrischen Ladung der Hefezellen.* n. HCl u. n. Essigsäure hatten keinen Einfluß auf die *elektr. Ladung von Hefezellen*, doch bewirkte $AlCl_3$ in Konzz. von 0,02 u. 0,03% eine Umladung (Bewegung der Zellen zur Kathode hin). In Ggw. von *hämolysiertem Blut* war die Umladung erleichtert u. wurde auch durch H-Ionen bewirkt. Mit *Gelatine*, als leicht umladungsfähigem Stoff, vorbehandelte u. dann in 10%ig. Glucoselsg. suspendierte Hefezellen waren in gleicher Weise für die Umladung aktiviert. — Der isoelektr. Punkt der mit Gelatine behandelten Hefezellen (unterhalb $p_H = 3$) ist im Vergleich zum isoelektr. Punkt der Gelatine ($p_H = 4,73$) nach der sauren Seite verschoben. (Biochem. Z. **257**. 480—83. 28/1. 1933. Odessa, Biol. Lab. d. Staatl. Med. Inst.) KOBEL.

## $E_5$. Tierphysiologie.

**A. Ogata, S. Hirano** und **S. Hirata**, *Untersuchung des männlichen Sexualhormons.* II. Mitt. *Männliches Sexualhormon aus Hoden der Schweine.* I. (I. vgl. C. **1932**. II. 3110.) Zur Extraktion des männlichen Sexualhormons werden die zerriebenen Schweinehoden mit dem gleichen Vol. 5%ig. NaOH versetzt u. mit Ä. ausgeschüttelt. Dieses Extraktionsverf. besitzt gegenüber den bisher üblichen Extraktionen mit A. den Vorteil, daß eine wesentlich kleinere Menge von Ballaststoffen in Lsg. gebracht wird. Die weitere Reinigungsmethode schließt sich an die von GALLAGHER u. KOCH beschriebene an. Es werden die bei den einzelnen Reinigungsstufen erhaltenen Gewichtsmengen u. Ausbeuten an Wirksubstanz genau angegeben. (J. pharmac. Soc. Japan **52**. 187 bis 194. Dez. 1932.) WADEHN.

**Vladimir Korenchevsky, Marjorie Dennison** und **Rosa Schalit**, *Die Reaktion kastrierter männlicher Ratten gegenüber der Injektion von Hodenhormon.* Prostata u. Samenblasen sind beim kastrierten Männchen die empfindlichsten Organe gegenüber dem Hodenhormon. Vor der Geschlechtsreife kastrierte Ratten sind reaktionsfähiger als Ratten, die später kastriert sind. Die Gewichtssteigerung von Prostata + Samenblasen ging etwa der injizierten Dosis parallel. Als Ratteneinheit wird diejenige kleinste Dosis bezeichnet, die während 7 Tagen injiziert, das Gewicht von Samenblasen + Prostata um 40% gegenüber den Kontrollen steigert. Die Tiere sollen vor dem 30. Lebenstage kastriert werden. (Biochemical J. **26**. 1306—14. 1932. London, LISTER Inst.) WADEHN.

**Vladimir Korenchevsky**, *Kastrierte Ratten bei der Auswertung des Hodenhormons.* (Vgl. C. **1932**. II. 1030. 1031.) Das Gewicht von Prostata + Samenblase u. von einigen Inkretdrüsen wurde bei Ratten verschiedenen Alters nach dem Ablauf verschieden langer Zeit nach der Kastration ermittelt. Es sollten die Bedingungen festgestellt werden, unter denen die Atrophie der genannten Organe am gleichmäßigsten sich gestaltet, um verläßliche Vergleichswerte bei der Auswertung von Hodenhormonlsgg. zu haben. Es ist zu empfehlen, die Ratten vor dem 30. Lebenstage zu kastrieren, wenn infantile Tiere benutzt werden sollen, u. nach dem 70. Lebenstage, wenn geschlechtsreife Tiere zu verwenden sind. Die Tiere sind am besten $2^1/_2$—6 Monate nach der Kastration zu verwenden. (Biochemical J. **26**. 1300—05. 1932. London, LISTER Inst.) WADEHN.

**D. W. Mac Corquodale, Sidney A. Thayer** und **Edward A. Doisy**, *Die Reinigung und Konstitution des Theelols (Follikelhormons).* Als gute Methode zur Reinigung des Follikelhormons wird empfohlen, die alkal. Lsg. mit Butylalkohol zu extrahieren, den Rückstand in Butylalkohol zu lösen, mit PAe. zu verdünnen, mit Sodalsg. zu waschen u. wieder mit verd. Lauge zu extrahieren. Dann wird angesäuert u. aus A. umkrystallisiert. Eine andere Methode der Reinigung ist durch die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze gegeben. Längeres Erhitzen mit Alkali verändert das Hormon nicht. Die Präparate enthalten keine Ketooxyverb., da mit Semicarbazid oder Hydroxylamin keine Rk. eintrat. Daß der von BUTENANDT mitgeteilte F. höher ist als der der Vff., wird auf das Verf. der F.-Best. zurückgeführt; nach dem im Original beschriebenen Verf. wird der F. zu 282—283° gefunden. — Alkalischmelze des Theelols führt die beiden aliphat. Hydroxyle in Carboxyle über, es bildet sich eine *Phenoldicarbonsäure*, $C_{18}H_{22}O_5$, Reinigung über das K-Salz, aus verd. A. nadelige Tafeln eines Monohydrats, F. (wasserfrei) 210—211°. Nebenher entsteht eine flüchtige Fettsäure in geringen Mengen. — *Methoxydicarbonsäure*, $C_{19}H_{24}O_5$. Aus dem vorigen mit Dimethylsulfat in Methanol; dann Verseifung der gebildeten Estergruppen. Aus verd. Methanol F. 200—201°. — *Methoxydicarbonsäureanhydrid*, $C_{19}H_{22}O_4$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid bei 175°; Dest. bei 0,018 mm. Aus einem Gemisch von Eg. u. Acetanhydrid Nadeln, F. 179° (Sinterung bei 171°). Daraus, daß sich hier kein Keton bildet, kann man mit

MARRIAN u. HASLEWOOD (C. **1932**. II. 2983) schließen, daß die Dicarbonsäure durch Öffnung eines Fünfringes entsteht. — *Hexahydrotheelol*, $C_{18}H_{30}O_3$. Aus Theelol in A. mit Nickel u. $H_2$ (150 Atm., 175°). Neben einer in Aceton ll. öligen Substanz. Aus verd. A. oder Essigester, F. 268° (Sinterung bei 240°) (BUTENANDT, STÖRMER u. WESTPHAL, C. **1932**. II. 727). Danach liegt ein aromat. Ring, aber sonst keine (olefin.) Doppelbindung im Theelol vor. (J. biol. Chemistry **99**. 327—34. Jan. 1933. St. Louis Univ., School of Medicine, St. Louis.) BERGMANN.

**F. Stern**, *Über die östrogene Wirkung des Cantharidins.* (Vgl. C. **1932**. II. 557.) Vf. gelang es, bei kastrierten weiblichen Ratten u. bei infantilen, nicht kastrierten weiblichen Mäusen in einer Reihe von Fällen durch subcutane Injektionen von *Cantharidin* (MERCK) östrogene Wrkgg. (Brunsterscheinungen) hervorzurufen. *Euphorbium* erwies sich als wirkungslos. Es wurde gezeigt, daß die beobachtete östrogene Wrkg. des Cantharidins keinesfalls ausschließlich auf seinen hyperdrämisierenden u. entzündungserregenden Eigg. beruhen kann. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **166**. 395—404. 25/6. 1932. Würzburg, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) FRANK.

**Oliver H. Gaebler**, *Einige Wirkungen von Hypophysenvorderlappenextrakten auf den Stickstoffstoffwechsel, auf den Wasserhaushalt und den Energieumsatz.* Gleichmäßig ernährte Hunde erhielten an ein oder zwei Tagen Extrakt aus der Prähypophyse, entsprechend je 25 g frischer Drüse, injiziert. Das injizierte Präparat war durch Aussalzen mit $Na_2SO_4$ aus dem Alkaliextrakt der Prähypophyse gewonnen worden. Der Injektion folgt ein starkes Absinken der N-Ausscheidung im Harn, die erst in einigen Tagen abklingt. Sie beruht auf verminderter Harnstoffausscheidung. Ammoniak ist im Gegenteil etwas vermehrt. Diese Verminderung des Harn-N ist besonders deutlich bei Tieren, die eiweißreich ernährt werden; bei sehr eiweißarm ernährten Tieren kann die Verminderung des Harn-N ausbleiben. Während diese erste Phase der N-Ausscheidung in allen untersuchten Fällen recht gleichmäßig war, wechselte das Verh. des Harn-N in der zweiten Phase erheblich. In einem Teil der Fälle stieg die Harn-N-Ausscheidung stark an, so daß insgesamt ein N-Verlust zu buchen war, in anderen Fällen war eine derartige überschießende N-Ausscheidung nicht wahrzunehmen. Es ist aus diesen Resultaten aber doch zu vermuten, daß der anfänglich eingesparte N wahrscheinlich als Reserveprotein gestapelt wird u. nicht zu Gewebsaufbau verwandt wird. Die W.-Aufnahme u. demzufolge die Harnproduktion ist einige Tage nach der Injektion ganz erheblich gesteigert; das Körpergew. steigt dabei plötzlich an, sinkt dann aber allmählich auf den Anfangswert zurück. Der Grundumsatz ist nach den Injektionen stark erhöht, z. B. von 23,6 Calorien pro Stde. auf 42,5 Calorien pro Stde. Diese erhöhte Wärmeproduktion ist einer vermehrten Fettoxydation zuzuschreiben. Die Körpertemp. ist unbedeutend vermehrt. Bei einem der zu den Verss. benutzten weiblichen Hunde trat nach der Extraktzuführung Lactation auf. (J. exp. Medicine **57**. 349—63. 1/3. 1933. Detroit, HENRY FORD Hosp. Dep of Labor.) WADEHN.

**Einar Bierring** und **Ejnar Nielsen**, *Die Zusammensetzung des Gewebes von Albinoratten nach Behandlung der Tiere mit Alkaliextrakt der Prähypophyse.* Es wurde Trockensubstanz u. der Gesamt-N von Ratten bestimmt, die monatelang mit EVANS-Extrakt behandelt worden waren. Die Versuchstiere hatten 36,5% Trockensubstanz, die Kontrollen 38,6%. Die Differenz beträgt das Doppelte des mittleren Fehlers. Der Gesamt-N ist in beiden Serien prakt. gleich. Es folgt, daß die durch das Wachstumshormon bewirkte Steigerung des Körpergewichtes nur zum kleinsten Teil auf der Einlagerung von W. beruht. Nach Absetzen der Injektionen pflegt ein Gewichtssturz einzusetzen, der aber nur bis 35% des Gewichtsunterschiedes der beiden Serien ausmacht; etwa 60% dieses Verlustes ist der vermehrten W.-Ausscheidung zuzuschreiben. (Biochemical J. **26**. 1015—21. 1932. Kopenhagen, Univ. Biochem. Inst.) WADEHN.

**S. J. Weinberg**, *Der Einfluß der Anästhesie auf den Druck in der Cerebrospinalflüssigkeit nach Histamin und Epinephrin.* Der intravenösen Injektion von Histamin folgt ein deutlicher Anstieg des Druckes der Cerebrospinalfl. In der Phanodorm- oder Amytalanästhesie oder in der Asphyxie geben ebenso große Dosen Histamin einen kleineren Druckanstieg oder sogar eine Drucksenkung. Die Drucksteigerung der Cerebrospinalfl. nach Adrenalin wird durch die Anästhesie nicht beeinflußt. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **47**. 95—106. Jan. 1933. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol.) WADEHN.

**John Pool Mc Gowan**, *Über das Wesen der Parathormonwirkung.* (Vgl. C. **1931**. II. 3114.) Legende Hennen erhielten hohe Dosen Parathormon injiziert. Es fanden sich danach starke Ablagerungen von $Ca_3(PO_4)_2$ in den Capillaren der Lunge, in den

Venen von Leber u. Milz u. in der Niere. Auffallend war das Vork. begrenzter weißer Schwellungen in der Muskulatur, die vielleicht als embol. Infarkte nach Verstopfungen der Capillaren mit $Ca_3(PO_4)_2$ zu deuten sind. Die primäre Wrkg. des Parathormons scheint in einer Mobilisierung des Calciumphosphats der Knochen zu bestehen, u. zwar durch eine Reizwrkg., die das Hormon auf die Osteoclasten ausübt. Dieser Weg scheint der einzige zu sein, auf den das Hormon wirkt. — Vitamin D wirkt auf 2 Wegen: dadurch, daß es in den Geweben Phosphorsäure frei macht, die ihrerseits Ca aus den Geweben u. Blut heranzieht u. dadurch, daß die nun eintretende Hypocalcämie, die Epithelkörperchen zur verstärkten Hormonsekretion veranlaßt. (Biochemical J. **26**. 1138—43. 1932. Aberdeen.) Wadehn.

**Hazel M. Hauck, Harry Steenbock** und **Helen T. Parsons**, *Wird der Effekt des Fluors auf die Zähne über die Nebenschilddrüsen bewirkt?* Die Zuführung tox. Dosen von NaF hat auf die Nebenschilddrüsen von Ratten weder mkr. noch makroskop. irgendwelche Einw. Die Veränderungen an den Knochen, die nach NaF-Zufuhr eintreten, dürften also nicht über die Nebenschilddrüsen zustande kommen. Bei Ca-reicher Kost macht sich die tox. Wrkg. des NaF auf das Wachstum weniger stark fühlbar als bei Ca-armer. Bei Ca-armer Ernährung übt die Zuführung von Vitamin D einen Schutz gegen die Fluorvergiftung aus, eine Erscheinung, die bei Ca-reicher Kost sich nicht feststellen läßt. (Amer. J. Physiol. **103**. 480—88. 1/2. 1933. Madison, Univ. of Wisconsin; Dep. of Agriculture Chem. and Home Econom.) Wadehn.

**Gustav Singer**, *Insulinschäden.* Übersichtsreferat. (Wien. med. Wschr. **83**. 297—99. 11/3. 1933. Wien, Krankenanstalt Rudolfstiftung.) Frank.

**Robert Neil Cunningham**, *Untersuchungen zur Chemie des Sekretins.* Frischer, gewaschener Hundedarm wird mit 250 ccm 0,4%ig. Salzsäure gefüllt, die Lsg. nach $^1/_2$ Stde. abgelassen u. die Extraktion mit neuer Salzsäure wiederholt. Die Lsgg. werden durch Musselin filtriert u. mit NaCl gesätt. Es fällt ein weißer, manchmal etwas gelb gefärbter Nd. aus. Man kann das Material in diesem Zustand in der Kälte aufbewahren, ohne daß Aktivitätsverluste eintreten. Der abgeschleuderte Nd. wird mit so viel 0,4%ig. Salzsäure versetzt, daß ein dünner Rahm entsteht, u. bis zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wird die Mischung mit 2-n. NaOH auf etwa $p_H = 4$ u. dann mit Na-Acetatlsg. auf $p_H = 6,0$ gebracht. Noch h. durch Musselin u. Papier filtrieren. Das Filtrat mit 5% an fester Trichloressigsäure versetzen, 1 Stde. in die Kälte stellen u. abzentrifugieren, den Nd. mit aldehydfreiem Aceton u. Ä. waschen u. trocknen. Den Nd. mit 85%ig. neutralem A. (1 ccm für 10 mg) bei 40—50° extrahieren, die inakt. Proteine abschleudern, die alkoh. Lsg. mit 1 Mol Aceton u. 5 Mol Äther versetzen, nach 1 Stde. das ausgefallene Sekretin abzentrifugieren u. mit W. zur 1,5%ig. Lsg. aufnehmen. Die klare, schwach gelbliche Lsg. mit der Hälfte ihres Vol. mit konz. Pikrinsäurelsg. versetzen u. kräftig durchrühren. Nach 24 Stdn. Stehen in der Kälte die überstehende Fl. abgießen u. den Nd. mit verd. Pikrinsäurelsg. zweimal waschen u. in salzsaurem A. (1 ccm 3-n. HCl zu 3 ccm absol. A.) unter gründlichem Verreiben lösen. Man verwendet so viel salzsauren A. wie konz. Pikrinsäurelsg. vorher zur Fällung; das Ungel. verwerfen. Die Lsg. mit 10 Vol. Aceton versetzen, den Nd. zweimal mit Aceton u. Ä. waschen u. im Vakuum über $H_2SO_4$ trocknen. — Die Schwellendosis betrug 0,5 mg des Präparates bei der 2,5 kg-Katze. — Das Endprod. („Hydrochlorid") war im W. im ganzen $p_H$-Bereich l.; seine wss. Lsg. hatte $p_H = 3,0$ oder weniger. — Die Biuret-, Xanthoprotein-, Hopkins-Cole-, Millon- u. Pauly-Rk. war positiv; Ninhydrin u. Molish negativ. Die Lsg. koaguliert beim Kochen nicht, kein Nd. mit Sulfosalicylsäure u. Trichloressigsäure. Durch Kochen mit 2-n. Säure oder Alkali tritt Zerstörung ein, ebenso durch h. A. u. Methylalkohol. Das Sekretinmolekül enthält kein Kohlehydrat oder eine andere reduzierende Gruppe. — Sekretin wird durch aus neutralen oder sauren Lsgg. ausfallende Eiweißstoffe adsorbiert. Die adsorbierende Kraft der Proteine wird durch Denaturierung mit organ. Lösungsmm. zerstört. Sekretin wird an Benzoesäure adsorbiert; diese Adsorption ist aber unvollständig. Sekretin kann durch Cellophan ultrafiltriert werden; es wird durch eine Kollodiummembran, die Pepton durchläßt, zurückgehalten. Die adsorbierende Fähigkeit des Sekretins dürfte an die positive Ladung gebunden sein. (Biochemical J. **26**. 1081—92. 1932. London, Univ.-Coll., Dep. of Physiol. and Biochem.) Wadehn.

**A. C. Ghose**, *Der Cholesteringehalt des Blutes bei Indern und seine Bedeutung bei Gelbsucht.* Der *Cholesterin*geh. wurde nach der Methode von W. R. Bloor bestimmt. Der durchschnittliche Cholesterinwert des Gesamtblutes n. Inder betrug 146 mg/%, der des Blutplasmas 140 mg/%. Während beim einzelnen Individuum die

Werte ziemlich konstant lagen, schwankten sie zwischen den einzelnen Individuen recht beträchtlich. Im Cholesteringeh. war bei vegetar. oder gemischter Kost prakt. kein Unterschied zu beobachten. Dagegen war der Cholesteringeh. bei fettreicher Kost temporär erhöht. Die Jahreszeit übte nur einen geringen Einfluß aus. Bei cirrhot. u. carcinomat. Leberveränderungen mit leichter Gelbsucht war der Blutcholesteringeh. niedriger. Bei bösartigen Geschwülsten im Pankreas, in der Gallenblase u. in benachbarten Organen mit hohem Ikterusindex war der freie Plasmacholesteringeh. niedriger. Dagegen lag der Blutcholesteringeh. bei Ikterus infolge von Gallensteinen unabhängig vom Fehlen oder Vorhandensein von Pankreas- oder Gallenblasenkrebs höher. (Indian J. med. Res. **20**. 883—88. Jan. 1933. Lucknow, Dep. Surgery, Univ.) MAHN.

**Bertil Swedin**, *Plasmaeiweiß, Cholesterin und Senkungsreaktion bei verschiedenen Tierarten.* Best. des leicht ätherextrahierbaren *Cholesterins* (I), der *Eiweißfraktionen* des *Blutplasmas* u. der *Senkungsrk.* (SR.) bei Rind, Pferd, Hund, Ziege, Igel u. Kaninchen. Zur Best. des leicht extrahierbaren I wird eine Methodik beschrieben. Bei Rind, Pferd u. Igel ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Menge leicht ätherextrahierbaren I u. der SR. gefunden worden, bei Hund u. Ziege eine ziemlich gute. Das Kaninchenplasma verhält sich in bezug auf I vollständig abweichend. Wider Erwarten konnte keinerlei Zusammenhang zwischen SR. u. der Größe der Eiweißfraktionen des Plasmas nachgewiesen werden. (Biochem. Z. **257**. 411—19. 28/1. 1933. Stockholm, Physiolog.-chem. Abt. des Carolin. Inst.) KOBEL.

**J. Freund**, *Über die Stellung der Galaktose in der Diätbehandlung der Diabetiker.* Klin. Verss. Bei einem Vergleich der *Galaktose-* u. *Lävulosetoleranz* mit der *Dextrosetoleranz* war die Lävulosetoleranz relativ am größten, trotzdem verwertet der diabet. Organismus Galaktose besser als Dextrose. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 285—86. 24/2. 1933. Berlin, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.) FRANK.

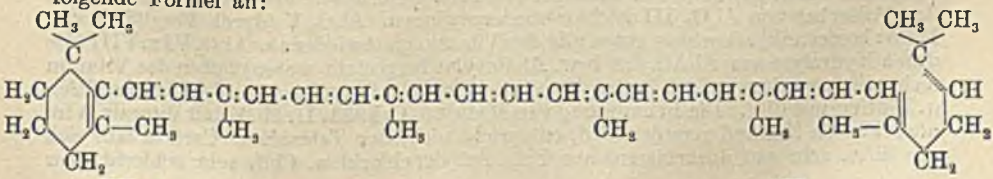
**Hans Bischoff**, *Zur Frage der Wirkung von einseitiger roher und gekochter Nahrung auf den wachsenden Organismus und dessen Lebensdauer.* An 3 Vers.-Gruppen von Ratten wurden grüne Erbsen roh bzw. 1 Stde. bzw. 3 Stdn. gekocht verfüttert. Die mit Roherbsen gefütterten Tiere wuchsen im allgemeinen nicht besser, teilweise sogar schlechter als die mit gekochtem Material ernährten Tiere. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 445—46. 24/3. 1933. Rostock, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

**Ida B. Routh**, *Neuere Ergebnisse der Vitaminchemie.* Zusammenfassender Bericht. (J. chem. Educat. **10**. 13—19. Jan. 1933. New York, Univ.) BERGMANN.

**Artturi I. Virtanen** und **Synnöve v. Hausen**, *Die Vitaminbildung in Pflanzen.* In sterilen Kulturen bei $p_H = 6{,}5$ gewachsene Erbsenpflanzen enthalten prakt. dieselbe Menge Carotin u. C-Vitamin wie unter natürlichen Bedingungen angebaute Pflanzen. Da die Nährlsg. der sterilen Kultur nur anorgan. Salze enthielt, müssen die Pflanzen selbst ohne Mitwrkg. der Erdbakterien zur Synthese von A- u. C-Vitamin befähigt sein. Die N-Nahrung scheint von großer Bedeutung für die Vitaminbldg. zu sein, so daß nitrifizierende Bakterien indirekt durch Oxydieren des Ammoniaks zu Nitrat auf die Vitaminbildg. einwirken können. (Naturwiss. **20**. 905. 10/12. 1932. Helsingfors, Biochem. Inst. d. Stiftung f. chem. Forschung.) WEIDENHAGEN.

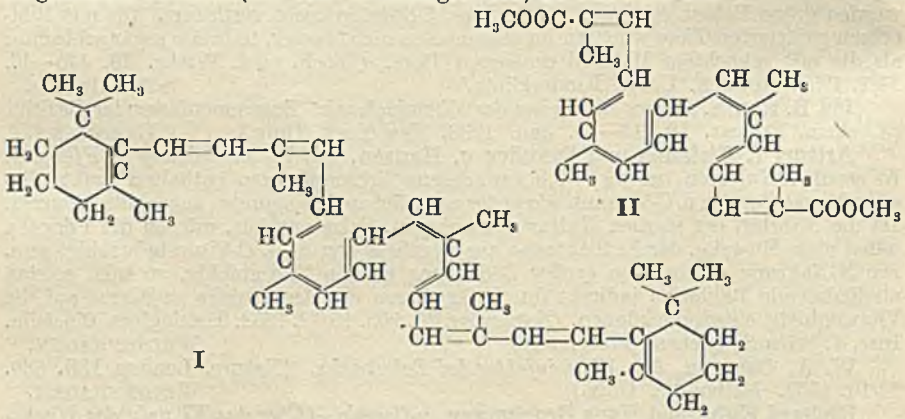
**W. A. Osborne**, *Der Vitaminfaktor bei Zahnkaries.* (Nature, London **130**. 630. 22/10. 1932. Melbourne, Univ.) WEIDENHAGEN.

**Richard Kuhn** und **Hans Brockmann**, *γ-Carotin.* (*Über das Vitamin des Wachstums*, IV. Mitt.) (III. Mitt. vgl. C. **1932**. I. 3073. Vgl. auch **1933**. I. 2700.) Aus Rohcarotin läßt sich durch chromatograph. Analyse neben α- u. β-Carotin (15 bzw. 85%) noch 0,1% γ-Carotin isolieren; es hat gleichfalls die Formel $C_{40}H_{56}$, ist opt. inakt. u. nimmt 12 (nicht, wie α- u. β-Carotin, 11) Moll. Wasserstoff bei der Hydrierung auf. Es enthält danach nur einen Kohlenstoffring. Ozonisation liefert 0,85 Mol. Aceton. In all diesen Eigg., ferner im F. 178° u. in den Banden (in Benzin 495, 462, 431; Angaben über die durch lichtelektr. Photometrie ermittelten Werte in verschiedenen Lösungsmm. siehe im Original) ordnet sich γ-Carotin zwischen β-Carotin u. Lycopin ein. Vff. nehmen folgende Formel an:



die WINTERSTEIN u. EHRENBERG (C. **1932**. II. 76) für ein Carotinoid aus Convallaria majus u. für die von LUBIMENKO beobachteten (Rev. gen. botan. **25** [1914]. 474) Farbstoffe von Gonocariumarten zur Diskussion gestellt haben. Doch scheint letztere Verb. nach Lage der Absorptionsbanden (529 statt 533,5 in $CS_2$) nicht $\gamma$-Carotin, sondern ein anderes monocycl. Isomeres zu sein, das vielleicht sich vom $\alpha$-Carotin ableitet. Hingegen ist $\gamma$-Carotin neben $\beta$-Carotin u. Lycopin in Aprikosen aufgefunden worden. — $\gamma$-Carotin zeigt starke Vitamin-A-Wrkg., kaum weniger als die $\alpha$- u. $\beta$-Verbb. Maßgebend für die Wirksamkeit scheint das Vorhandensein eines Ononrings zu sein; doch genügt diese Voraussetzung nicht, wie die Unwirksamkeit des monocycl. Isocarotins (KUHN u. LEDERER, C. **1931**. I. 3470. **1932**. I. 3073; KARRER, SCHÖPP u. MORF, C. **1933**. I. 232) zeigt. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 407—10. 1/3. 1933. Heidelberg, K. W. I. für medizin. Forschung.) BERGMANN.

**Richard Kuhn** und **Alfred Winterstein**, *Über die Konstitution des $\beta$-Carotins; 2,6-Dimethylnaphthalin aus der Polyenkette.* Bei der therm. Zers. von Zeaxanthin fanden Vff. kürzlich (C. **1933**. I. 1136) neben Toluol u. m-Xylol einen kryst. KW-stoff auf, der in reinem Zustand bei 110° schm. u. 2,6-Dimethylnaphthalin ist. Da sich Zeaxanthin wahrscheinlich vom $\beta$-Carotin ableitet (KUHN u. LEDERER, C. **1931**. II. 590; NILSSON u. KARRER. C. **1931**. II. 1296), ist es verständlich, daß auch aus $\beta$-Carotin unter analogen Bedingungen in ähnlicher Ausbeute sich 2,6-Dimethylnaphthalin bildet. Im Gegensatz zum 1,6-Dimethylnaphthalin, das von HEILBRON, MORTON u. WEBSTER (C. **1933**. I. 250) aus Vitamin A durch Cyclisierung u. Dehydrierung erhalten wurde, läßt sich das 2,6-Isomere nicht auf Grund des $\beta$-Ononskeletts verstehen. Daß die beiden Ringe des $\beta$-Carotins ungleich seien — so daß der eine 1,6-, der andere 2,6-Dimethylnaphthalin liefern könnte — ist nach den vorliegenden Befunden sehr unwahrscheinlich. Die Bldg. von 2,6-Dimethylnaphthalin kann ohne Zuhilfenahme der Ringe des $\beta$-Carotins allein aus der Polyenkette erklärt werden, die folgendermaßen im reagierenden Zustand (also mit cis-Konfiguration) zu schreiben ist:



Diese Auffassung wird dadurch bewiesen, daß trans-Crocetindimethylester (**II**), der gar keinen Ring besitzt, bei der therm. Zers. gleichfalls 2,6-Dimethylnaphthalin liefert. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 429—32. 1/3. 1933. Kais.-Wilhelm-Inst. für medizin. Forschung.) BERGMANN.

**Harry N. Holmes, Vicente G. Lava Eleanor Delfs** und **Harold G. Cassidy**, *Vergleichende Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten von rohem Vitamin A, Carotin und Cholesterin.* Vitamin A wird nur durch $Al_2O_3$ III (käufliches, durch langsame Krystallisation aus verd. Lauge u. nachträgliches Erhitzen hergestelltes $Al_2O_3$) besser als durch gewöhnliches Silicagel aus PAe. adsorbiert. Jedoch läßt es sich aus dem Adsorbat von $Al_2O_3$ III leichter wiedergewinnen. $Al_2O_3$ V (durch Verglühen von Nitrat hergestellt) adsorbiert gut u. gibt das Vitamin glatt wieder ab. $Al_2O_3$ VI u. VIII (die durch Hydrolyse von Al-Äthylat bzw. Al-Butylat hergestellt waren) ließen das Vitamin nicht wiedergewinnen. Am besten bewährte sich die Adsorption von $Al_2O_3$ III aus PAe. u. Elution mit Chlf. Die Behauptung von MARCUS (C. **1931**. II. 262), daß Vitamin A im adsorbierten Zustand zerstört wird, entspricht nicht den Tatsachen. Carotin läßt sich aus PAe. sehr gut adsorbieren, aus Bzl., Äthylenchlorid u. Chlf. sehr schlecht; nur

Tierkohle erlaubt auch Adsorption aus Bzl. u. sogar aus Chlf. $Al_2O_3$ VIII adsorbiert aus PAe. besser als $Al_2O_3$ III, $Al_2O_3$ V adsorbiert im Gegensatz zum Verh. des Vitamins hier sehr schlecht. Vom $Al_2O_3$ III ließ sich das Carotin besser eluieren als vom $Al_2O_3$ VIII. — Cholesterin wird von dem polaren (sauren) Adsorbens Silicagel aus PAe. quantitativ, aus Bzl. sehr gut, aus Ä. schlecht adsorbiert. Tierkohle (nicht polares Adsorbens) adsorbiert schlecht, u. zwar ist die Reihenfolge der Lösungsmm., aus denen adsorbiert wird, hier etwa umgekehrt wie beim Silicagel. Bei $Al_2O_3$ ist die Adsorption geringer, aber die Reihe die gleiche wie bei Silicagel (vgl. HOLMES u. MC KELVEY, C. **1928**. II. 2539). Cholesterin in PAe. ähnelt in seinem Adsorptionsverh. dem Vitamin A so sehr, daß ihre Trennung durch selektive Adsorption sehr schwierig erscheint. (J. biol. Chemistry **99**. 417—27. Jan. 1933. Oberlin College, Oberlin, Severance Chemical Labor.) BERGMANN.

**Signe Schmidt-Nielsen** und **Sigval Schmidt-Nielsen**, *Zur Frage über die Armut der Leber der Säugetiere an Vitamin l-D.* (Vgl. C. **1933**. I. 453.) Es gelingt auch nach Überfütterung mit täglich 2 mg in Olivenöl gel. bestrahltem Cholesterin nicht, in der Leber von jungen Ratten eine Aufspeicherung von Vitamin l-D nachzuweisen. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **5**. 108—09. 1932.) CH. SCHMIDT.

**Raoul Lecoq**, *Über die Rolle der B-Komplex-Avitaminosis und des Ernährungsgleichgewichtes bei der Ausnutzung der Lactose durch den Rattenorganismus.* (Vgl. C. **1929**. II. 590.) Wie bei der Taube, so ist auch bei der Ratte die Ausnutzung der Lactose abhängig von einem gewissen Ernährungsgleichgewicht. Die Schnelligkeit der Entw. von B-Avitaminosis erscheint bei der Ratte nicht in direktem Zusammenhang mit der relativen Menge der verfütterten Lactose, sondern mit deren Gleichgewichtsbedingungen mit den übrigen Nährstoffen im Futter. Selbst bei Abwesenheit von Vitamin B ist die Ausnutzung von Lactose durch die Ratte so günstig, daß eine beträchtliche Verlängerung des Lebens gegenüber Tieren mit Saccharose statt Lactose eintritt. Am günstigsten wirkt ein Geh. des Futters an Lactose von 55%. Zulage von Vitamin B wirkt sich am besten bei einem Geh. des Futters von 38% Lactose aus. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 565—67. 20/2. 1933.) SCHWAIBOLD.

**Lillian W. Conn** und **Arnold H. Johnson**, *Über den Vitamin C-Gehalt von gefrorenen Orangen- und Grapefruchtsäften.* Der Vitamin-C-Geh. von handelsmäßig gewonnenen Säften war auch nach Aufbewahren von Monaten in gefrorenem Zustand (—15°) der gleiche wie derjenige des frischen Saftes. Die Entfernung des Marks durch Zentrifugieren verursachte keine Verringerung des C-Geh. Das Mark von 10 ccm Orangenmasse schützte bei täglicher Verfütterung Meerschweinchen nicht vor Skorbut. Orangensaft schützte bei Verfütterung von 1,5 ccm täglich ein 300 g-Tier, von Grapefruchtsaft waren 2 ccm nötig. (Ind. Engng. Chem. **25**. 218—21. Febr. 1933. Baltimore, Nat. Dairy Prod. Corp.) SCHWAIBOLD.

**E. M. Nelson** und **H. H. Mottern**, *Über den Vitamin C-Gehalt von gefrorenem Orangensaft.* Orangensaft ($p_H$ = 3,7) wurde bei Luftzutritt bzw. in Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre gewonnen u. zum Gefrieren gebracht. Auch sehr langes Aufbewahren (10 Monate) bei —17,8° hatte bei keiner der verschiedenen Proben einen Verlust an Vitamin C zur Folge. Der Reduktionswert der Säfte gegenüber 2,6-Dichlorphenolindophenol war bei den beiden erstgenannten Prodd. verringert. Der Reduktionswert ist demnach kein genaues Maß für die antiskorbut. Wrkg., jedoch möglicherweise als Kontrollverf. nützlich. (Ind. Engng. Chem. **25**. 216—18. Febr. 1933, Washington, U. S. Dep. Agricult.) SCHWAIBOLD.

**Herbert Schüler**, *Über die Oxydation des Hämoglobineisens durch Ferricyankalium und das Gleichgewicht der Reaktion.* Ferricyankalium oxydiert Hämoglobin (Hb) zu Methämoglobin (HbOH): $K_3Fe(CN)_6 + Hb + KOH \rightleftharpoons K_4Fe(CN)_6 + HbOH$ (1). Die Gleichgewichtskonstante dieser Rk. $K = K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6 \cdot Hb/HbOH$ läßt sich nicht direkt messen, weil Rk. (1) prakt. vollständig von links nach rechts verläuft. In Ggw. von CO folgt auf die Rk. (1) $HbCO \rightleftharpoons Hb + CO$, u. man hat in der Bilanz: $K_3Fe(CN)_6 + HbCO + KOH \rightleftharpoons K_4Fe(CN)_6 + HbOH + CO$. Da diese Rk. unter geeigneten Bedingungen unvollständig verläuft, so kann man, wenn man die Dissoziationskonstante des HbCO kennt, $K$ der Rk. (1) berechnen. — Die Gleichgewichte wurden mit manometr. u. lichtelektr. Methoden gemessen (siehe Original). Zu berücksichtigen ist dabei, daß auch die SH-Gruppen des Globins mit Ferricyankalium reagieren. Die Messungen ergaben für die Dissoziationskonstante $k_{CO}$ von HbCO $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ at, für $k_{O_2}$ $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ at; für $K$ der Rk. (1) ergibt sich $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ (20°, $p_H$ = 9,5, Hb des Meerschweinchens). Das charakterist. Oxydationspotential $E_0$ des Hb berechnet sich für

die Versuchsbedingungen zu +0,048 Volt. (Biochem. Z. **255**. 474—88. 25/11. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiol.) KREBS.

**Ragnar Nilsson**, *Einige Betrachtungen über den glykolytischen Kohlenhydratabbau.* Theoret. Betrachtungen über den glykolyt. Kohlenhydratabbau unter Zugrundelegung der früheren experimentellen Befunde des Vfs. (C. **1930**. I. 3320) u. inzwischen veröffentlichter neuerer Forschungen. (Biochem. Z. **258**. 198—206. 8/2. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) KOBEL.

**Joseph C. Kernot** und **Nita Elise Speer**, *Das Vorkommen von labilem Phosphor im Fischmuskel.* Best. des Geh. an anorgan. P u. labilem P in der Muskulatur verschiedener Fischarten. Die Muskulatur wurde bei alkal. Rk. zerrieben u. dann mit Trichloressigsäure enteiweißt. Neben Kreatinphosphorsäure wird noch das Vorliegen einer zweiten labilen P-Verb. im Fischmuskel vermutet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**. 1—7. 18/2. 1933. London, Battersea-Polytechnikum, Chem. Abt.) LOH.

**David James Bell**, *Beobachtungen über den Hexosemonophosphatgehalt von Säugetiermuskulatur.* I. *Versuche an Ratten nach Adrenalininjektion.* Die Ergebnisse von CORI u. CORI (C. **1932**. II. 3585), wonach nach Adrenalininjektion der Geh. an *Hexosemonophosphat* erhöht ist, werden bestätigt. (Biochemical J. **26**. 1601—05. Univ. of Aberdeen, Marischal Coll., Physiol. Dep.) LOHMANN.

**Gerty T. Cori** und **Carl F. Cori**, *Veränderungen im Gehalt an Hexosephosphat, Glykogen und Milchsäure während der Kontraktion und Erholung von Säugetiermuskeln.* Bei kurzer indirekter tetan. Reizung eines Rattengastrocnemius wird der Geh. an Hexosephosphat um das 2—3-fache erhöht; nach etwa 10 Min. Erholung ist wieder die Norm erreicht. Bei einem 15-sec.-Tetanus wurden 43% des verschwundenen Glykogens als Hexosephosphat wiedergefunden, der Rest als Milchsäure. (J. biol. Chemistry **99**. 493—505. Jan. 1933. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Pharm.) LOHMANN.

**Charles I. Wright**, *Der Verbrauch an Erholungssauerstoff von mit Bromessigsäure vergifteten Muskeln.* Froschsartorien, bei 22° ½ Stde. mit 0,08% Bromessigsäure (I) vergiftet, sind nicht mehr erregbar u. haben keinen Extra-$O_2$-Verbrauch. Bei 14° vergiftet, bleibt die Erregbarkeit mehrere Stdn. erhalten; bei chem. Reizung (mit 0,9% KCl) beträgt dann der Extra-$O_2$-Verbrauch bei 0,04—0,2% I 70% des n. Wertes, bei elektr. Reizung bei 0,01—0,2% I ebenfalls 70%. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 142—44. 1931. Univ. of Rochester, School of Med. a. Dent., Dep. of Physiol.) LOHMANN.

**O. Meyerhof**, **Ch. L. Gemmill** und **G. Benetato**, *Über den isometrischen Koeffizienten des Sauerstoffs normaler und jodessigsäurevergifteter Muskeln.* Ein mit Monojodessigsäure vergifteter Muskel vermag aerob sehr viel mehr Arbeit zu leisten als anaerob (besonders in lactathaltiger Lsg.), da hier offenbar die Oxydationsenergie unmittelbar zur Resynthese der Kreatinphosphorsäure dient. Im n. u. vergifteten Muskel sind nun der reduzierte Wert für den isometr. Koeff. des Sauerstoffs sowie die initiale Wärme annähernd gleich; die Erholungsoxydation verläuft also im jodessigsäurevergifteten Muskel bei Abwesenheit von Milchsäurebldg. mit etwa demselben Nutzeffekt wie im n. Muskel. (Biochem. Z. **258**. 371—88. 21/2. 1933. Heidelberg, Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilh.-Inst. f. Med. Forsch.) LOHMANN.

**Martin Hahn** und **László Wámoscher**, *Experimentelle Untersuchungen über die chemotherapeutischen Wirkungen eines neuen kolloiden Wismutpräparates (Bisuprol).* Das kolloide Bi-Präparat *Bisuprol* enthält nur reinstes metall. Bi in feinster Dispersion, ohne nachweisbare Mengen von $Bi_2O_3$ (Herst. SCHERING-KAHLBAUM-A.-G., Berlin). Verss. an Kaninchen ergaben durchweg günstige Resultate. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 362—63. 10/3. 1933. Berlin, Hygien. Inst. d. Univ.) FRANK.

**Wilhelm Richter**, *Klinische Beobachtungen über die Wirkung eines neuen Wismutpräparates (Bisuprol).* Klin. Verss. an Menschen. Heilerfolge von vorher völlig therapieresistenten Fällen, auch gegenüber anderen Bi-Präparaten, zeigten einen besonderen Vorzug des *Bisuprol.* Das Präparat ist gut verträglich, die Injektion schmerzlos. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 363—65. 10/3. 1933. Berlin, Univ.-Hautklinik.) FRANK.

**B. B. Bhatia** und **S. Lal**, *Die pharmakologische Wirkung von Plumbago Zeylanica und ihr aktives Prinzip Plumbagin. Plumbago Zeylanica Linn. H. F. B. I. III 480-ROX B 155-NO. Plumbagineae.* Der pharmakolog. wirksame Bestandteil von Plumbago zeylanica (ceylon. Bleiwurz) ist *Plumbagin.* Es wirkt stark reizend u. besitzt eine recht merkliche germicide Wrkg. auf Bakterien (B. typhosus) u. einzellige Lebewesen (Paramaecium caudatum). Plumbagin wirkt besonders auf die Muskulatur. Schwache Dosen wirken stimulierend, stärkere paralysierend. So wird die Kontraktion der Herz-

(Kaninchen, Frosch: R. tigriana), Darm- (Kaninchen, Hund, Meerschweinchen, Frosch) u. Uterusmuskulatur (Kaninchen, Meerschweinchen) stimuliert. Ebenso wird die Sekretion von Schweiß, Urin u. Galle (Hund) stimuliert. Schließlich wirkt Plumbagin auch auf das nervöse System (Frosch) stimulierend ein. (Indian J. med. Res. **20**. 777 bis 788. Jan. 1933. London, Lucknow, Dep. Pharmacol., King George's Med. Coll.) MAHN.

**R. N. Chopra** und **B. Mukerjee**, *Die pharmakologische Wirkung von „Thevetin". Ein Glucosid, das in Thevetia neriifolia (gelber Oleander) vorkommt.* Der wirksame Bestandteil von *Thevetia neriifolia* ist ein krystallines Glucosid „*Thevetin*" (F. 189 bis 190°), dessen Isolierung aus den Samen genau beschrieben wird. Durch verd. $H_2SO_4$ u. HCl wird das Glucosid hydrolysiert. Thevetin besitzt eine beträchtliche Toxizität (Frosch, Maus, Meerschweinchen, Katze, Kaninchen). Außerdem wurde die tox. Wrkg. auf Paramaecium caudatum u. Würmer von Katzen u. Hunden untersucht. Es ruft weder an der Conjunctiva (Kaninchen, Katze), noch auf der Haut, noch bei subcutaner Injektion (Katze) eine Entzündung hervor. Die pept. u. trypt. Verdauung wird nicht beeinträchtigt. Ebenso wirkt Thevetin kaum oder gar nicht auf die Atmung (Katze). Die glatte Muskulatur vom Darm, Blase, Uterus (Kaninchen) u. von den Blutgefäßen (Frosch, Katze) werden durch direkte Einw. stimuliert. Auf den Kreislauf (Frosch, Katze, Kaninchen) übt Thevetin eine beträchtliche Wrkg. aus, die in mancher Beziehung den Wrkgg. der Substanzen aus der Digitalisgruppe ähnelt. Diese Wrkg. scheint zum Teil durch Stimulation des Vagus u. zum Teil durch direkte Stimulation der Herzmuskulatur verursacht zu sein. Die Höhe der Thevetindosis bestimmt, ob der Angriff vorwiegend am nervösen oder muskulären Element erfolgt. Ob die Weiterleitung des Impulses vom Aurikel zum Ventrikel durch das HISsche Bündel bewirkt wird, läßt sich nicht entscheiden. Infolge des geringen Unterschiedes zwischen der therapeut. u. tox. Dosis läßt sich keine sichere Anwendung des Glucosides für therapeut. Zwecke verbürgen. (Indian J. med. Res. **20**. 903—12. Jan. 1933. Calcutta, Dep. Pharmacol., School Trop. Med. a. Hygiene.) MAHN.

**Marion B. Sulzberger**, *Untersuchung der Tabaküberempfindlichkeit. I. Vergleich von Wirkungen des Nicotins und entnicotinisierten Tabakextrakts.* Die bei Einw. von Tabak auf die Haut auftretenden Hauterscheinungen sind nicht auf Nicotin, sondern auf einen oder mehrere andere Bestandteile des Tabaks zurückzuführen, denn Nicotin allein hatte keine Wrkg., wohl aber entnicotinisierter Tabakextrakt. (J. Immunology **24**. 85—91. Jan. 1933. New York City, N. Y., Dermatological Service of Montefiore Hospital for Chronic Diseases.) KOBEL.

**Max Samuel**, *Evipan-Natrium zur schmerzlosen Geburt, sowie zur Narkose in der Gynäkologie für Praxis und Klinik. Evipannatrium* erzeugte bei einer Dosierung von 4—5 ccm schon in 20—30 Sekunden Dämmerschlaf ohne jede Beeinflussung der Wehen. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 286—88. 24/2. 1933. Köln.) FRANK.

**Oswald Huber**, *Über die Erfahrungen mit Salyrgan als Diuretikum.* Bei dekompensierten Herzklappen- u. Herzmuskelerkrankungen ist als Diuretikum *Salyrgan* das Mittel der Wahl. (Wien. med. Wschr. **83**. 317. 11/3. 1933. Mürzzuschlag, Krankenhaus.) FRANK.

**Ernst Kottlors** und **Erich Kerner**, *Behandlung der Anämien mit dem organischen Schwefelpräparat Thioalbin. Thioalbin*, ein heterocycl. $CS_2$-Caseinat, wurde experimentell u. klin. geprüft. Das per os zu nehmende Präparat erscheint als geeignetes Stimulans bei Behandlung der sekundären u. der konstitutionellen Anämie. (Med. Klinik **29**. 327—30. 3/3. 1933. Mannheim, Städt. Krankenanst.) FRANK.

**A. Weiss**, *Über Asthmolysin, das souveräne Mittel zur Behandlung des nervösen Asthmas.* Klin. Bericht. (Wien. med. Wschr. **83**. 375—76. 25/3. 1933.) FRANK.

**L. Schwarz**, *Über gewerbliche Vergiftungen. Quecksilber, Arsen, Mangan, Zink, Chrom.* Vork., Symptome u. Therapie der Vergiftungen in gewerblichen Betrieben durch *Hg, As, Mn, Zn* u. *Cr* werden beschrieben. (Med. Welt **7**. 328—30. 11/3. 1933. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) FRANK.

**B. B. Kojransky**, *Ca als prophylaktisches Mittel bei Bleiarbeitern.* Eine heilsame Wrkg. der Zufuhr von *Ca* auf den Organismus der Bleiarbeiter zeigt sich nicht nur in Fällen deutlich ausgesprochener Pb-Vergiftung, sondern auch in den Anfangsstadien der Pb-Wrkg. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **20**. (N. F. 10.) 37—40. Febr./März 1933. Leningrad, Inst. f. Gewerbehyg. u. Unfallverhüt.) FRANK.

**M. Milovanović**, *Tödliche Natriumhydroxydvergiftung. NaOH* ist das häufigste Vergiftungsmittel in Belgrad u. macht dort 74,5% aller tödlichen Vergiftungsmittel aus. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 261—64. Okt. 1932. Belgrad, Univ.) FK.

**K. Kötzing**, *Akute, gewerbliche Nickelcarbonylvergiftung.* Erkrankung eines Arbeiters beim Umfüllen von *Nickelcarbonyl*, $Ni(CO_4)$, einer leicht flüchtigen Fl. vom Kp. 43—44°. An der Vergiftung war die Leber beteiligt mit Symptomen einer akuten Hepatitis. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 241—42. Okt. 1932. Ludwigshafen a. Rh., Städt. Krankenh.) Frank.

**Julius Balázs**, *Kaliumpermanganatvergiftungen (Selbstmorde).* Bericht über mehrere Selbstmordverss. mit $KMnO_4$. Die toxikolog. Bedeutung des $KMnO_4$ ist vornehmlich seiner Ätzwrkg. zuzuschreiben. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 265—72. Okt. 1932. Budapest, St. Rochus Krankenh.) Frank.

**S. Genkin** und **A. Rasehewskaja**, *Zur Klinik und Diagnostik der chronischen Anilinvergiftung.* Vff. konnten bei den von ihnen untersuchten Arbeitern einer Anilinfabrik weder Anämie, noch erhöhten Geh. an Hämoglobin oder Polyglobulie als charakterist. Erscheinung beobachten. Auch die Verringerung der Atmungskapazität des Blutes ist kein charakterist. Symptom einer *Anilinvergiftung.* Das Anilin wird verhältnismäßig rasch vom Organismus ausgeschieden, entweder als solches oder als p-Amidophenol. Das Methämoglobin wird dissoziiert. Von besonderem Wert für die Diagnostik sind günstiger Verlauf u. Ausgang der nervös-psych. Störungen im Falle zeitweiligen Verlassens des Betriebes. Fälle von ausgesprochenem chron. Anilinismus kommen offenbar selten vor, die Prognose ist meist dann eine günstige, wenn der Kontakt mit dem Gifte rechtzeitig aufhört. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **20**. (N. F. 10.) 29—36. Febr./März 1933. Moskau, Obuch-Inst. f. Erforschung der Gewerbekrankheiten.) Frank.

**K. Kötzing**, *Akute, gewerbliche Chloranilinvergiftung.* Vergiftung eines 35 jährigen Arbeiters durch $C_6H_4NH_2Cl$. Die unter dem Bilde einer akuten *Anilinvergiftung* verlaufende Erkrankung hatte sich Patient dadurch zugezogen, daß durch Zufall seine Arbeitskleidung mit der öligen Fl. teilweise durchtränkt u. diese dann langsam durch die Haut resorbiert wurde. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 243—44. Okt. 1932. Ludwigshafen a. Rh., Städt. Krankenh.) Frank.

**Aurelia v. Gaál**, *Schlafmittelvergiftungen und ihre Behandlung. Carbo medicinalis verursacht Pneumonie.* Auf Grund klin. Erfahrungen u. Verss. an Tieren kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß Verabfolgung von *Tierkohle* bei in tiefer Betäubung liegenden Kranken immer Vorsicht u. ständige Beobachtung des Kranken erfordert. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 257—60. Okt. 1932. Budapest, St. Rochus-Zentralspital.) Frank.

**E. Leschke**, *Atropin-, Cocain-, Aspirin-, Pikrinsäure und Koloquintenvergiftungen. Atropinvergiftung.* Versehentliche Injektion von 10 mg statt 1 mg Atropin in einer Klinik. Keine nachteiligen Folgen. *Cocainvergiftung.* Beim Auspinseln des Rachens mit einer 10%ig. Cocainlsg. wurde ein Teil der Lsg. verschluckt. Erregungszustand, Herzschwäche. Erholung erst nach langer Zeit. *Aspirinvergiftung.* 29-jähriger Mann nahm in selbstmörder. Absicht 30 Aspirintabletten zu sich. Magenausspülung. Nach 4 Tagen ohne Beschwerden. *Pikrinsäurevergiftung* bei einer 18-jährigen Munitionsarbeiterin, die aus nicht aufgeklärter Ursache in eine Wolke von Pikrinstaub geraten war. Bewußtlosigkeit. Ausgang in Heilung. *Koloquintenvergiftung* einer 24-jährigen Arbeiterin, die in selbstmörder. Absicht eine Abkochung von Koloquinten zu sich nahm. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 245—46. Okt. 1932. Berlin.) Frank.

**L. Fuchs**, *Tödliche Tollkirschenwurzelvergiftung.* Vergiftung mit tödlichem Ausgang bei einem Manne nach Genuß einer irrtümlich aus *Radix Belladonnae* bereiteten Speise. In den Organen wurden, ziemlich gleichmäßig verteilt, 0,12 g Atropin ermittelt, entsprechend dem Alkaloidgeh. von etwa 20 g Radix Belladonnae. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 247—48. Okt. 1932. Wien, Univ.) Frank.

**M. Staemmler**, *Leichenbefund bei Blausäurevergiftung.* Unters.-Ergebnisse der Leiche eines mit *KCN* vergifteten 40-jährigen Mannes. Noch am 4. Tage nach dem Tode intensiver Geruch nach Bittermandelöl am Munde u. an den inneren Organen der Leiche. Krankhafter Befund nur im Magen u. oberen Darm. Während die Oxydaserk. an einer n. Magenschleimhaut immer zahlreiche, durch Blauschwarzfärbung gekennzeichnete Leukocyten zum Vorschein bringt, war in diesem Falle an den meisten Stellen das Ergebnis fast völlig negativ, die Leukocyten hatten durch die Einw. der HCN ihre Fermentkraft verloren. HCN ist ein spezif. Gift für die Oxydationsfermente (Oxydasen). (Klin. Wschr. **11**. 2113—14. 17/12. 1932. Chemnitz, Patholog.-hygien. Inst.) Fk.

**H. Assmann, H. Bielenstein, H. Habs** und **B. zu Jeddeloh**, *Befunde am Rückenmark bei der sogenannten „Haffkrankheit" der Katzen.* Bei einer Anzahl von Katzen, welche die Symptome der sogenannten *Haffkrankheit* der Katzen, besonders Lähmung der hinteren Gliedmaßen, zeigten, ergab die anatom. Unters. des Rückenmarks schwere Veränderungen, welche hauptsächlich die graue Substanz, u. zwar vorwiegend die Vorderhörner im Lumbalteil des Marks betrafen. Die wesentlichsten Veränderungen bestanden in Untergang der Ganglienzellen u. Nervenfasern, Auftreten von Abraumzellen u. zum Teil perivaskulären Infiltrationen. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 367—68. 10/3. 1933. Königsberg, Univ.-Klinik.) FRANK.

# F. Pharmazie. Desinfektion.

**Herman D. Jones**, *Chemische Untersuchung des frischen Saftes der Magueypflanze (Manso fino, Karw.).* Vorläufiger Bericht. II. (I. vgl. C. **1932**. II. 3271.) Die Blätter enthalten fettes Öl in großer Menge, aus dem eine krystall. *Verb.* $C_3H_5O$, F. 237—240°, isoliert werden konnte. (J. Amer. pharmac. Ass. **21**. 574—75. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**F. Pancier** und **M. Jardillier**, *Über die Herstellung des „Laudanum de Sydenham".* (Schluß zu C. **1932**. II. 1653.) Vff. empfehlen, bei der Herst. von einem titrierten Fluidextrakt auszugehen, das die Gesamtalkaloide des Opiums enthält. (Bull. Sci. pharmacol. **39** (34). 236—42. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**J. D. B. Hubers van Assenraad**, *Über Apiol.* Zusammenhängende Darst. Hinweis auf Vergiftungsfälle durch als Verfälschungsmittel zugesetzten o-Kresoltriphosphorsäureester. (Pharmac. Tijdschr. Niederl.-Indië **10**. 2—15. 1/1. 1933.) GD.

**Ph. Chapelle**, *Flüssiges Apiol; seine harmlose Vergangenheit und die schweren Unglücksfälle, die ihm neuerdings fälschlich zugeschrieben werden.* Schädliche Wrkgg. der aus Petersilie gewonnenen Apiolpräparate werden auf mangelhafte Reinigung zurückgeführt. Hingewiesen wird auf die ungenügende Erforschung des als Ersatz zu betrachtenden *Kresylphosphats.* (J. Pharmac. Chim. [8] **17** (125). 22—28. 1/1. 1933.) SCHÖNFELD.

**F. Pabst**, *Über die Eigenschaften neuer Salbenkruken.* (Vgl. ROJAHN, C. **1932**. I. 3200.) Nach den Unterss. bieten Salbenkruken aus *Pollopas* in der pharmazeut. Praxis große Vorteile gegenüber Porzellankruken. (Pharmaz. Ztg. **78**. 49—50. 14/1. 1933.) SCHÖNFELD.

**Francis D. Dodge**, *Neue Molekularverbindungen des Eukalyptols.* Folgende Phenolverbb. des Eukalyptols (Eu) wurden dargestellt: *o-Chlorphenol-Eu*, $C_6H_4ClOH \cdot C_{10}H_{18}O$, durch Lsg. von 6 g o-Chlorphenol in 20 g w. Eu, nach Abkühlung in Prismen, F. 57—59°. — *o-Bromphenol-Eu*, $C_6H_4BrOH \cdot C_{10}H_{18}O$, durch Lsg. von 5 g o-Bromphenol in 20 g Eu, Prismen, F. 75,5—76° (unkorr.), Ausbeute ca. 8 g. — *o-Jodphenol-Eu*, $C_6H_4JOH \cdot C_{10}H_{18}O$, wie vorst., F. 89—89,5° (unkorr.), Ausbeute 7,5 g. — *p-Oxybenzoesäure-Eu*, vermutlich $C_6H_4OH \cdot COOH \cdot 2\ C_{10}H_{18}O$, Darst. wie oben, Prismen, die an der Luft reichlich Eu abgeben, F. 63—65° unter Zers. — Verss. zur Darst. der entsprechenden Verbb. des Eu mit Tribrom-, Trichlor-, Trinitrophenol, Guajacol, Eugenol, Isoeugenol, Salicyl-, m-Oxybenzoe-, Anis-, Veratrum-, o-, m-, p-Nitrobenzoe- u. Anthranilsäure, sowie o- oder p-Oxybenzaldehyd waren erfolglos. (J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 20—21. Jan. 1933. Bayonne, N. J., U. S. A., Lab. d. DODGE & OLCOTT Co.) DEGNER.

—, *Neue Arzneimittel. Pleon* (DR. GEORG HENNING, CHEM. U. PHARM. FABR., Berlin-Tempelhof): Dimethylaminophenazon-Chinin-Coffein-Ca-(Na-)Salicylat. Dragees mit 0,3 g der Ca-Verb., Suppositorien mit 0,75 g der Na-Verb. Ampullen mit 2 ccm der 30%ig. Lsg. o h n e Chinin zur intravenösen u. intramuskulären Injektion. Bei Erkältungs- u. Infektionskrankheiten, Lumbago, Dysmenorrhöe usw. (Pharmaz. Ztg. **78**. 120. 1/2. 1933.) HARMS.

**Viktor Froboese**, *Zur Frage der Aufnahme von Blei durch Zahnpasten aus verzinnten Bleituben.* Ein summar. Bild über die verwickelten Löslichkeitserscheinungen in Zahntuben liefern Leitfähigkeitsmessungen an Pasten. Die Wrkgg. solcher auf das Tubenmaterial sind von ihrer Natur abhängig; es kann dabei zu einer Vertauschung von Pb u. Sn in der Spannungsreihe kommen, so daß bald Sn, bald Pb als das edlere Material erscheint. In neutralen oder schwach alkal. Pasten kommt durch Lokalelemente kaum eine Aufnahme von Pb vor. Im allgemeinen sind bei Zahnpasten die aufgenommenen Pb-Mengen gesundheitlich unbedenklich. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 176—81. Febr. 1933. Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

**Thilo Hühne**, Saarbrücken, *Katgut*. Die sterilisierten u. gedrehten Katgutfäden werden mit der hochprozentigen alkoh. Lsg. eines gerbend wirkenden Stoffes, wie Formaldehyd oder Gerbsäure, behandelt u. dann längere Zeit in ein k. oder w. trocknendes Öl, z. B. Leinöl, eingelegt. Die Gerbung bewirkt, daß die Resorption des Katguts durch den Körper u. das Auslaugen verzögert wird, die Behandlung mit einem trocknenden Öl beseitigt die Quellbarkeit der Fäden annähernd vollständig. (**Schwz. P. 157 182** vom 19/6. 1931, ausg. 16/11. 1932. D. Prior. 19/2. 1931.) KÜHLING.

**Dr. Hch. Müller & Co. chem.-pharm. Präparate**, Oberursel, Taunus, *Wasserlösliche Salbe aus Hemicellulose*, dad. gek., daß durch die Zugabe von *Cyclohexanol* enthaltenden *Seifenlsgg.* die Wasseraufnahmefähigkeit der *Hemicellulose* bedeutend erhöht wird. (**D. R. P. 571 516** Kl. 30h vom 21/6. 1931, ausg. 1/3. 1933.) SCHÜTZ.

**Robert Heisler**, Tschechoslovakei, *Stabile Ferropräparate*. Als Stabilisator wird den $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzen, z. B. $FeCl_2$, Glucose oder Lävulose zugesetzt; man löst z. B. 5 g $FeCl_2$ in 95 g 70%ig. Lävuloselsg. Die Lsgg. können in konz. Zustande als Arzneimittel Anwendung finden. (**Tschechosl. P. 38 455** vom 9/3. 1928, ausg. 25/12. 1931.) SCHÖNF.

**Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, *Herstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* (I). Hierzu vgl. E. P. 367 797; C. **1932**. I. 3499. Nachzutragen ist, daß man die Einw. von $CH_3Cl$ auf *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* in Ggw. von I bei 125—130° während 48 Stdn. durchführt. (**D. R. P. 568 297** Kl. 12p vom 12/7. 1931, ausg. 17/1. 1933. E. Prior. 19/11. 1930.) ALTPETER.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Karl Junkmann**, Berlin, **Max Dohrn**, Berlin-Charlottenburg, und **Walter Hohlweg**, Hohen-Neuendorf b. Berlin), *Isolierung und Reinigung von Hormonen*, dad. gek., daß man in wss. Hormonlsgg., zweckmäßig durch Zugabe von wasserlöslichen Ureaten u. einer Säure, Harnsäurefällungen erzeugt u. die gewonnenen Ndd. durch alkal. Lsgg. wieder zerlegt. — Man säuert z. B. 5 l *Schwangerenharn* mit $CH_3COOH$ an u. setzt bei 0—3° 2 g *Harnsäure*, gel. in w. KOH, zu, wobei man die Lsg. stets sauer hält. Nach 24-std. Stehen in Eis wird der Nd. 24 Stdn. mit 500 ccm verd. $NH_3$ geschüttelt, wobei die Hormone in Lsg. gehen. Aus dieser wird das $NH_3$ mit $N_2$ vertrieben. — Eine HCl-saure Lsg. des *blutzuckersenkenden Pankreashormons* wird mit einer Lsg. von *harnsaurem Na* versetzt u. der Nd. in wss. Suspension mit $Ba(OH)_2$ schwach alkal. gemacht, worauf man das überschüssige $Ba(OH)_2$ mit $H_2SO_4$ fällt u. nach Filtration das *Pankreashormon* beim isoelektr. Punkt fällt. (**D. R. P. 568 551** Kl. 12p vom 1/4. 1931, ausg. 20/1. 1933.) ALTPETER.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller, Erwin Schwenk**, Berlin-Charlottenburg, und **Max Gehrke**, Berlin-Halensee), *Gewinnung des Hormons der männlichen Keimdrüsen*, dad. gek., daß man *Harn* von Männern, gegebenenfalls nach Konz., mit fetten Ölen extrahiert u. aus der öligen Lsg. das Hormon mit fl., flüchtigen, mit Öl nicht mischbaren aliphat. Alkoholen ausschüttelt u. das Lösungsm. entfernt. — Man macht 1 l Harn mit HCl kongosauer, trennt nach 24 Stdn. vom Nd. u. schüttelt die Fl. $^1/_2$ Stde. mit 50 ccm *Olivenöl* mehrmals aus; die Öllsg. wird mit h. 95%ig. $CH_3OH$ mehrfach ausgeschüttelt. — Man kann die Öllsg. auch mit A., Isopropylalkohol, Diacetonalkohol extrahieren. — Die aus den Lösungsmm. erhaltenen Prodd. rufen bei subcutaner Verabreichung am Kapaun Kammwachstum hervor. (**D. R. P. 570 830** Kl. 12p vom 3/5. 1930, ausg. 22/2. 1933.) ALTPETER.

# G. Analyse. Laboratorium.

**W. Krätschmar**, *Nomogrammtafel für spezifische Gewichtsermittlung*. Die beiden Längsreihen der Tafel geben das Vol. u. das absol. Gewicht, auf einer Diagonalen sind die mittels eines Celluloidlineals abzulesenden spezif. Gewichte in entsprechender Unterteilung aufgetragen. Hersteller: Merseburger Waagenfabrik A. DRESDNER. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **36**. Nr. 10. 2. 4/3. 1933. Merseburg.) R. K. MÜLLER.

**K. Mündler**, *Über Theorie und Praxis der Senkspindeln, Senkwaagen oder Aräometer*. I. Teil. Wissenschaftliche Grundlagen der Aräometrie. Aräometer mit allgemeiner „Grad"-Einteilung u. solche, die das spezif. Gewicht direkt anzeigen. (Z. ges. Brauwes. **56**. 13—16. 17—20. 21—23. 18/3. 1933. Weihenstephan.) SILBEREISEN.

**A. L. Curtis**, *Ein neuer Schlämmapparat*. Beschreibung des kinet. Schlämmapp. von ANDREWS. (Sands, Clays Minerals **1**. Nr. 3. 59—63. Jan. 1933.) R. K. MÜLLER.

**H. Stammreich**, *Eine einfache Vorrichtung zur photographischen Registrierung von Fallkurven bei der Sedimentationsanalyse*. Der vom Vf. konstruierte „Sedigraph",

D. R. P. 508 348 (C. **1930**. II. 3823), ein App. zur Best. der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen, läßt sich zur Sedimentationsanalyse verwenden. (Ber. dtsch. keram. Ges. **14**. 84—87. Febr. 1933. Charlottenburg.) RÖLL.

**Ernst Lau**, *Multiplexstufengitter.* Es wird die Wirkungsweise eines Stufengitters beschrieben, bei dem zwei verschiedene Stufendicken abwechselnd ineinandergebaut sind. Dadurch ist es möglich, die Zahl der Stufen wesentlich zu vergrößern u. damit die Leistungsfähigkeit eines Stufengitters zu erhöhen. Ein von HALLE NACHF. gebautes Stufengitter mit 56 Stufen von abwechselnd 1 u. 1,7 cm Dicke wird beschrieben. Die Auflösung für 5461 Å in Durchsicht beträgt ca. 700 000. In Reflexion dürfte die Auflösung ca. 2 800 000 betragen. Es wird auf die Vorteile hingewiesen, die man erreicht, wenn man den Spalt schräg zu den Öffnungen des Stufengitters stellt. Die Leistungen des neuen Stufengitters werden mit denen von PEROT-FABRY u. Multiplex-Interferenzspektroskop (C. **1933**. I. 1407) verglichen. (Z. Physik **80**. 100—104. 6/1. 1933. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) BORIS ROSEN.

**P. Görlich**, *Zur Theorie des Multiplexstufengitters.* Theoret. Berechnung der Dispersion u. des Auflösungsvermögens des im vorst. Ref. beschriebenen Multiplex-Stufengitters. (Z. Physik **80**. 105—06. 6/1. 1933. Dresden, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) BORIS ROSEN.

**I. I. Shukow** und **I. G. Worochobin**, *Über die Anwendbarkeit der Wasserstoff- und Chinhydronelektrode in gemischten Lösungsmitteln.* (Unter Mitarbeit von **S. A. Meier**.) Es wurde untersucht, inwieweit die mit der Chinhydron- u. der Wasserstoffelektrode erhaltenen $p_H$-Werte von wss. Pufferlsgg. in Gemischen mit *A.*, *Methylalkohol*, *Aceton* u. *Glycerin* übereinstimmen. Der Zusatz von A. u. Methylalkohol, sowie auch von Aceton zu den wss. Pufferlsgg. führte sowohl in saurem, als auch in bas. Medium zu einer Erhöhung des $p_H$-Wertes. Während das Glycerin bei Anwendung der $H_2$-Elektrode keine Änderung des $p_H$-Wertes hervorruft, zeigten die Beststs. mit der Chinhydronelektrode eine geringe Erniedrigung des $p_H$-Wertes. Dieses Ergebnis kann in Parallele gesetzt werden zu den Beobachtungen von KOLTHOFF (vgl. C. **1929**. I. 2018) über den Einfluß von Rohrzucker auf die Dissoziationskonstante schwacher Säuren in wss. Lsgg. Die $p_H$-Werte für die Alkohol bzw. Aceton enthaltenden Pufferlsgg. sind für beide Elektroden stark voneinander verschieden. Sie liegen bei der Chinhydronelektrode bedeutend niedriger als bei der $H_2$-Elektrode, wobei sich die Differenz mit Erhöhung der Alkohol- bzw. Acetonkonz. vergrößert. Die mit einer Glaselektrode ermittelten $p_H$-Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den mit der $H_2$-Elektrode erhaltenen, unterscheiden sich dagegen stark von den Werten der Chinhydronelektrode. Im allgemeinen empfiehlt sich somit bei $p_H$-Messungen von Alkohol oder Aceton enthaltenden Lsgg. die Anwendung der $H_2$-Elektrode u. nicht der Chinhydronelektrode. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 399—406. 1932. Leningrad, LESSHAFT-Inst., Chem. Abt.) KLEVER.

**I. I. Shukow** und **J. A. Boltunow**, *Zur Frage der Anwendbarkeit der Antimon- und Manganelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfluß von $H_2S$, $Na_2SO_3$, $NaNO_2$, *KCN*, *Cocain-*, *Kodein-*, *Atropinchlorhydrat*, *Veratrin*, *Phenol*, *Campher*, *Bzl.*, *Thymol*, *Weinsäure*, *Citronensäure*, *Oxalsäure*, *Ameisensäure*, *Milchsäure*, *Glykokoll*, *Oleinsäure*, *Nachtblau*, *Saponin*, *Isoamylalkohol*, *Caprylalkohol* u. *Benzylalkohol* auf die $p_H$-Beststs. mit der Antimonelektrode (vgl. C. **1932**. I. 793) u. mit einer $MnO_2$-Elektrode in Pufferlsgg. untersucht. Die Anwesenheit einer ganzen Reihe von Substanzen beeinflußt das Anzeigen der Sb-Elektrode, insbesondere von organ. Säuren, so daß die Anwendung dieser Elektrode keine Vorteile gegenüber der $H_2$-Elektrode mit sich bringt. Vor der $H_2$-Elektrode besitzt sie nur den Vorzug, daß sie die Möglichkeit gibt, ohne das Gleichgewicht zu stören, eine ununterbrochene Beobachtung des $p_H$ in Fl. ohne Durchleiten von $H_2$ oder Zufügung von Chinhydron durchzuführen. Sie ist auch zur direkten $p_H$-Best. in Gelen anwendbar. — Die $MnO_2$-Elektrode erwies sich als völlig ungeeignet, sowohl infolge ihrer starken Beeinflußbarkeit durch die verschiedenartigsten Substanzen, als auch wegen ihrer zeitlichen Unbeständigkeit. In einer Reihe von Fällen, wie z. B. in Ggw. von den Ionen $S''$, $SO_3''$, $NO_2'$, $CN'$, ist nur die Glaselektrode anwendbar. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 407—14. 1932. Leningrad, LESSHAFT-Inst. u. Univ., Lab. f. physikal. Chemie.) KLEVER.

**Harvey L. Sweetman**, *Untersuchungen über die chemische Kontrolle der relativen Feuchtigkeit in geschlossenen Räumen.* Vf. empfiehlt die Anwendung der Taupunkt-

methode zur Messung der relativen Feuchtigkeit in kleinen geschlossenen Gefäßen. Die über übersätt. Lsgg. verschiedener Salze sich einstellenden Feuchtigkeitswerte werden innerhalb $^1/_2$ Jahres konstant gefunden; sie stellen sich, nachdem die Flaschen einer anderen äußeren Feuchtigkeit ausgesetzt u. dann wieder geschlossen wurden, rasch wieder ein. (Ecology **14**. 40—45. Jan. 1933.) R. K. MÜLLER.

## Elemente und anorganische Verbindungen.

**S. Glasstone** und **A. Hickling**, *Eine neue titrimetrische Bestimmung für Dithionat.* Die Stabilität der Dithionate bei Ggw. von Säuren u. oxydierenden Agenzien macht ihre Best. schwierig. Die Geschwindigkeit der Oxydation des Dithionates ist nicht von der Natur u. der Menge des Oxydationsmittels, sondern von der Geschwindigkeit, mit der das Dithionat in $H_2SO_4$ u. $SO_2$ zers. wird u. damit von der Säurekonz. der Lsg. abhängig. Vff. zeigen, daß eine exakte Best. des Dithionats möglich ist, indem man eine stark angesäuerte Dithionatlsg. durch Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ oxydiert u. dann das $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ jodometr. bestimmt. (J. chem. Soc. London **1933**. 5. Jan. Sheffield, Univ.) JUZA.

**G. Cadenbach**, *Bestimmung des Fluors in organischen Fluorverbindungen nach einer Lampenmethode.* Zur Best. des F in organ. Verbb. wird die F-haltige Substanz in einem $H_2$-Strom vergast bzw. unter Zers. verdampft. Das $H_2$-Dampfgemisch wird unter einem Trichter verbrannt. Die Verbrennungsgase werden mittels W.-Strahlpumpe durch eine absorbierende Fl. gesaugt. Diese besteht für den Nachweis geringer Mengen aus 5%ig. La-Acetatlsg. oder bei größeren Mengen aus einer stark essigsauren Lsg. von Ca-Acetat; da die Lsgg. stark schäumen, muß die Waschflasche, die die Lsg. enthält, im oberen Teil sehr weit sein. Zur quantitativen Best. wird eine gewöhnliche Waschflasche mit 20—30 ccm 5-n. KOH beschickt, in die die Verbrennungsgase durch eine vielfach durchbohrte Gummikappe geleitet werden. Nach beendeter Verbrennung wird die Waschfl. in einer Ag-Schale nach Zusatz von Phenolphthalein zum Sieden erhitzt, mit $^1/_5$-n. $H_2SO_4$ schwach angesäuert, dann mit $^1/_5$-n. KOH rasch zurücktitriert. (Angew. Chem. **46**. 130. 25/2. 1933. Greifswald, Univ., Chem. Inst. Abt. f. Physikal. Chem.) LORENZ.

**W. Pugh**, *Bedingungen für die Bestimmung von Antimon mit Permanganat: Potentiometrische Titration.* Sb läßt sich exakt nach der Gleichung $4\,MnO_4' + 5\,Sb_2O_3 + 12\,H^{\cdot} = 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,Sb_2O_5 + 6\,H_2O$ in der Kälte potentiometr. titrieren; Voraussetzung ist allerdings, daß die in der Lsg. vorhandenen HCl- u. $H_2SO_4$-Mengen in dem richtigen Verhältnis zueinander vorhanden sind. Bei Anwesenheit von zu wenig HCl erhält man zu niedrige Resultate, da dann bas. Antimonchlorid ausfällt; bei einem zu hohen HCl-Geh. der Lsg. wird $KMnO_4$ durch das Cl-Ion reduziert. Es wird eine große Zahl von Titrationen mit Lsgg. verschiedenen HCl- u. $H_2SO_4$-Geh. mitgeteilt. Die für die Titration günstigsten Säuremengen sind (gekürzt): auf 200 ccm Lsg. 10 (20) ccm $H_2SO_4$ u. 30—50 (15—20) ccm HCl. — Bei Anwesenheit von Pb gibt die Methode zu niedrige Resultate, da Bleisulfat beträchtliche Mengen Antimonsulfat okkludiert. Dieser Fehler läßt sich vermeiden, wenn man in 40—60° warmer, HCl-haltiger Lsg. mit $KMnO_4$ u. Methylorange als Indicator titriert. Es werden einige mit der angegebenen Methode durchgeführte Legierungsanalysen mitgeteilt. (J. chem. Soc. London **1933**. 1—4. Jan. Cape Town Univ.) JUZA.

**Erich Czermak** und **Othmar v. Keil-Eichenthurn**, *Beitrag zur Sauerstoffbestimmung im Stahl nach dem Wasserstoff-Reduktionsverfahren.* Die Verss. von PFEIFFER-SCHIESSL (Dr. Ing. Diss. T. H. Aachen 1922) werden unter Abänderung des Verf. zur Best. des bei der Unters. C-haltiger Stähle gebildeten CO u. $CO_2$ kontrolliert. Das CO wird durch $J_2O_5$ zu $CO_2$ oxydiert. $CO_2$ wird in Barytwasser aufgefangen u. mit Oxalsäure titriert. Durch Feststellung der Reduktionsanteile von $H_2$ u. C wird gefunden, daß das einfache $H_2$-Reduktionsverf. schon bei C-Gehh. unter 0,2% C nicht mehr zuverlässig arbeitet. Durch Verss. an Proben mit verschiedenem Mn-Geh. wird weiterhin festgestellt, daß der Anteil des $H_2$ an der Red. mit steigendem Verhältnis MnO/FeO wächst. Der C-Geh. ist also nicht allein entscheidend für die Frage der Anwendbarkeit des reinen $H_2$-Reduktionsverf., vielmehr ist hierfür auch die Bindungsart des $O_2$ von Bedeutung. (Arch. Eisenhüttenwes. **6**. 145—47. Okt. 1932. Eisenhütteninst. Montan. Hochschule Leoben.) WENTRUP.

**Peter Dickens** und **Gustav Thanheiser**, *Die potentiometrische Bestimmung von Eisen und Vanadin im Ferrovanadin, sowie von Eisen und Chrom im Ferrochrom.* Anwendung u. Ausführung der oxydimetr. u. der reduktometr. Verff. s. C. **1933**. I. 91.

Zur Best. des V in Ferrovanadin wird 0,5 g in 20 ccm $HNO_3$ (1,12) u. 10 ccm konz. $H_2SO_4$ gel. u. bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt. Nach Abkühlen mit 200 ccm 10 vol.-%ig. $H_2SO_4$ versetzen, unter Umrühren mit $KMnO_4$-Lsg. (6 g/l) bis zur Rosafärbung oxydieren, 5 ccm im Überschuß zugeben u. diesen mit 6—7 ccm einer Oxalsäurelsg. (12,5 g/l) zerstören. Dann titriert man k. nach konstanter Potentialeinstellung mit einer gegen $KMnO_4$ eingestellten $FeSO_4$-Lsg., die 50 g im l 20 vol.-%ig. $H_2SO_4$ enthält. — Zur Best. des Cr in säurelöslichen Fe-Cr-Legierungen wird das Cr wie üblich mit $(NH_4)_2S_2O_8$ u. $Ag_2SO_4$ oxydiert u. in der 5% $H_2SO_4$ enthaltenden Lsg. in der Kälte mit $TiCl_3$ bis zu dem deutlichen Sprung titriert (vgl. TOMICEK, C. **1925**. I. 130. 131). (Arch. Eisenhüttenwes. **6**. 379—88. März 1933. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung.) ECKSTEIN.

**A. D. Powell** und **G. F. Hall**, *Die Bestimmung von Blei und anderen Metallen in Eisensalzen.* Der störende Einfluß von $Fe^{\cdots}$ bei der colorimetr. Bleibest. wird beseitigt, indem nach voraufgehender Oxydation $FeCl_3$ mittels Ä. ausgeschüttelt wird. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5**. 454—57. 1932.) P. H. SCHULTZ.

## Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**G. Gollnow**, *Die $p_H$-Messung und ihre praktische Bedeutung für die Medizin.* Hinweis auf die Bedeutung der $p_H$-Messung für die medizin. Praxis u. Beschreibung mit Abb. eines neuen *Potentiometers* (Herst. Fa. ERNST LEITZ, Berlin). (Münch. med. Wschr. **80**. 267—68. 17/2. 1933. Charlottenburg.) FRANK.

**G. Waltermann Holt**, *Heparin bei Calciumbestimmungen im Blut.* Ca ist auch dann im Blut durch Oxalat fällbar, wenn zum Ungerinnbarmachen des Blutes Heparin benutzt wird. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 315—16. Minnesota, Univ., Dep. of Physiol.) PANTKE.

**Josef Peltzer**, *Die Alkoholbestimmung im Blut.* Das Blut (7 ccm) wird nach FOLIN enteiweißt u. zwecks Entfernung der Kohlenhydrate mit $CuSO_4/CaO$ behandelt. Zur Orientierung über die vorhandene A.-Menge wird in einem Teil des Filtrats der A. in p-Nitrobenzoesäureäthylester überführt: 1 mg Ester = 0,236 mg A. Zur quantitativen Best. wird der A. in $C_2H_5J$ überführt (PREGL-App.) u. als AgJ gewogen: 1 mg AgJ = 0,196 mg A. Es wird weiter eine der obigen Makromethode entsprechende Ausführungsform für 1—2 ccm Blut beschrieben, bei der mit $^1/_{100}$-n. $(NH_4)CNS$ titriert wird. (Chemiker-Ztg. **57**. 93—94. 4/2. 1933. Aachen.) PANTKE.

**F. J. Holzer**, *Zur Technik der Alkoholbestimmung im Blut.* Es wird eine Modifikation des von WIDMARK angegebenen Verf. zur Best. kleinster Mengen *A. im Blut* eingehend beschrieben. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **20**. 284—88. 24/2. 1933. Innsbruck, Instst. f. gerichtl. Medizin.) FRANK.

**Juan Antonio Pinto**, *Reinigung von Eingeweideflüssigkeiten. Neue Technik zum toxikologischen Nachweis von Alkaloiden.* 100—150 g Eingeweide werden mit 70 bis 100 ccm mit 5 ccm verd. $H_2SO_4$ angesäuertem W. 2—4 Stdn. auf 50° erhitzt u. einen Tag stehen gelassen. Den neutralisierten Extrakt säuert man mit Essigsäure schwach an u. versetzt ihn mit festem K-Acetat (0,8 g pro 10 g Eingeweide). Die Lsg. soll stets schwach sauer bleiben. Dann gibt man für je 10 g Eingeweide 4 ccm Zinnlsg. (20 g kryst. $SnCl_2$ in 40 ccm W. lösen, Lsg. von 2,5 g KOH zugeben, bis zur Wiederauflsg. des entstandenen Nd. schütteln, auf 100 ccm auffüllen) hinzu, ferner 6—8 g Talk u. erwärmt 15 Min. auf 50°. Nach dem Absaugen des Nd. gibt man zum Filtrat nochmals 5—7 ccm Zinnlsg. u. 2 g Talk u. filtriert den Nd. auf den ersten. Die Ndd. werden dann nochmals mit 50—60 ccm w. W. (unter Zusatz von etwas Ä. zur Verhinderung der Schaumbldg.) extrahiert. Die erhaltenen Filtrate werden vereinigt u. nach einer der bekannten Methoden weiter behandelt. Das Verf. des Vfs. liefert die Alkaloide im allgemeinen in sehr reiner krystallisierter Form u. fast quantitativer Menge. (An. Asoc. quim. argent. **20**. 168—75. 1932. La Plata, Gerichtslabor.) WILLSTAEDT.

**Otto Schmidt**, *Die Ausmittlung extrahierbarer Giftstoffe durch Gefrierverfahren.* Beschreibung eines Verf., welches die Möglichkeit gibt, durch langsames Einfrieren der Organteile krystalloid u. kolloidal gel. Stoffe (Giftstoffe) zwecks Vorbereitung zur Extraktion genügend weitgehend voneinander zu trennen. Die zu untersuchenden Organe werden 24—48 Stdn. oder noch länger einer Außentemp. von —10° bis —15° ausgesetzt. Die synthet. Giftstoffe u. Pflanzengifte verhalten sich wie krystalloid gel. Substanzen, sie gehen nach dem Auftauen wiederum vollständig in Lsg. Zur Ausmittlung krystallin., extrahierbarer Giftstoffe ist das Verf. durchaus geeignet u. bietet

gegenüber den bisher üblichen Extraktionsverff. gewisse Vorteile. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **20**. 260—66. 24/2. 1933. Breslau, Gerichtsärztl. Inst. d. Univ.) FRANK.

**H. Jesser** und **A. Schrempf**, *Arsengehalt in Leichenaschen.* Zur quantitativen Best. von As in Leichenaschen wurde neben der MARSHschen Methode die quantitative Best. nach RAMBERG vorgenommen, die einwandfreiere Ergebnisse zeitigte (vgl. Z. Unters. Lebensmittel **52**. 448). Ein positiver As-Befund in Leichenaschen kann nicht ohne weiteres auf Giftmord zurückgeführt werden, da As längere Zeit noch im Verbrennungsofen u. in den Leichenaschen nachgewiesen werden kann, wenn zuvor entweder eine andere durch Giftmord verstorbene Person oder eine zu Lebzeiten mit As behandelte Person verbrannt worden ist. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **20**. 278—83. 24/2. 1933. Stuttgart, Chem. Unters.-Anst.) FRANK.

**H. Jesser** und **A. Schrempf**, *Arsengehalt in Leichenaschen.* (Vgl. vorst. Ref.) (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **73**. 133—35. 10/3. 1933. Stuttgart, Chem. Unters.-Anst.) FRANK.

**Juan A. Sánchez**, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Stovains.* In wss.-alkoh. Lsg. kann im Stovainchlorhydrat zunächst unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator die Salzsäure mit NaOH titriert werden. Ist der Umschlagspunkt erreicht, so fügt man Rosolsäure als Indicator zu u. titriert nun die freie Base mit 0,1-n. $H_2SO_4$. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 155—56. 1933.) WILLST.

**J. Herzog** und **H. Tietz**, *Bestimmung des Gehaltes an Campher und Weingeist im Campherspiritus.* Vorgeschlagen wird folgendes Verf. A.-Best.: 15 g Campherspiritus im Meßkolben (100 ccm) abwägen, in einen Scheidetrichter (150 ccm) überführen, den Kolben 2-mal mit je 40 ccm W. nachspülen, den hierbei ausgeschiedenen, an der Kolbenwandung haftenden Campher mit 20 ccm Pentan herauslösen, diese Lsg. ebenfalls in den Scheidetrichter geben, dort alles mit 5 g NaCl schütteln, die alkoh.-wss. Lsg. in den alten Kolben ablassen u. noch 2-mal mit je 10 ccm Pentan im Scheidetrichter ausschütteln; die alkoh.-wss. Fl. in ein Pyknometer (50 ccm) dest. u. den A.-Geh. auf 15 ccm nach einer Tabelle (WINDISCH) berechnen. — Campherbest.: Die vereinigten Pentanausschüttlungen in einen mit 5 g fl. Paraffin tarierten Enghalsrundkolben (250 ccm, $h = 13$ cm) geben, mit Pentan nachspülen, das Pentan vorsichtig ohne Campherverlust abdest., diese Erwärmung nach Abdest. der Pentanhauptmenge $^1/_2$ Stde. fortsetzen, Exsiccator, nach 2 Tagen wägen, bis nach weiteren je 4 Stdn. der Gewichtsverlust $<$ 6—8 mg. Gewichtszunahme des Kolbens mit fl. Paraffin = Campher in 15 g Campherspiritus. Das Verf. ist recht genau. In Kontrollverss. wurden von bekannten Camphermengen 98,95 u. 99,1 % wiedergefunden. (Apoth.-Ztg. **47**. 1592—93. 24/12. 1932. Berlin, Hageda.) DEGNER.

**Noel L. Allport** und **T. Tusting Cocking**, *Colorimetrische Bestimmung von Mutterkorn.* Eingehende Verss. zur Vereinfachung der colorimetr. Methode der B. Ph. 1932 zur Standardisierung des Mutterkorns u. seiner Zubereitungen. Ersatz des *p-Dimethylaminobenzaldehyd* durch andere Aldehyde bringt keine Vorteile. Verss., den Einfluß des Sonnenlichts durch Katalysatoren zu ersetzen, führen zur Verwendung von $FeCl_3$. Reagens: 0,125%ig. Lsg. von p-Dimethylaminobenzaldehyd in $H_2SO_4$ (65% Vol./Vol.). Zusatz von 0,1% einer 5%ig. $FeCl_3$-Lsg. Vergleich mit dem offizinellen Reagens ergibt zufriedenstellende Resultate. Tabelle. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5**. 341—46. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**James Coutts**, *Bestimmung von Santonin in Artemisia.* Vff. geben eine gravimetr. Best.-Methode, die die bisher nötige Anbringung von Korrekturen, die durch die merkbare Löslichkeit des Santonins im verwendeten Lösungsm. (A.) bedingt war, umgeht. Einzelheiten der Methodik vgl. Original. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5**. 369—77. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**P. A. W. Self** und **C. E. Corfield**, *Die Bestimmung von Colchicin in Samen und Kormus sowie Zubereitungen.* Vff. beschreiben neue Verff. zur Erlangung eines reineren Alkaloidrückstandes. Die Anwendung von Phosphorwolframsäure u. von Jod für die Reinigung des Colchicins ist nicht nötig. Vff. erreichen diese durch Behandeln der Colchicinlsg. mit $Na_2SO_4$ u. Ä. Bei der Unters. des Kormus u. des aus ihm bereiteten Trockenextraktes werden geringe Mengen Verunreinigung im Rückstand entfernt durch Lösen des Colchicins mit Wasser. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5**. 347—56. 1932.) P. H. SCHULTZ.

**E. Witte**, *Über ein neues Gerät zur Prüfung der Dichtigkeit radioaktiver Präparate.* Der bei undichten Präparaten aus der entweichenden Emanation gebildete akt. N wird an elektr. aufgeladenen Drähten konzentriert u. im Elektrometer gemessen. (Strahlentherapie **46**. 374—77. 8/2. 1933. Göttingen Univ.-Frauenklinik.) P. L. GÜ.

# H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

**Belani**, *Filtermasse.* Eingehende Beschreibung der Herst. von Baumwolle für Filterzwecke, insbesondere der amerikan. *Hullfibre.* (Kunststoffe **23.** 55—57. März 1933.) H. SCHMIDT.

**Frank E. E. Germann**, *Feste Kohlensäure aus Rauchgas durch Anwendung des Joule-Thomsoneffekts.* Vf. diskutiert die Nachteile der Methoden der $CO_2$-Auswaschung mit Lösungsmm., die im allgemeinen für Gase mit einem $CO_2$-Geh. unter 17% nicht anwendbar sind. Daß die direkte Kompression u. Abkühlung für relativ $CO_2$-arme Gase zur $CO_2$-Abscheidung nicht in Frage kommt, ergibt sich aus der POYNTING-Gleichung für das Verhältnis von Dampfdruck u. Gesamtdruck. Vf. gibt eine Kurve für die Dampfdruck-Temp.-Beziehungen bei der Abscheidung fester $CO_2$ aus einem Gemisch von 10% $CO_2$ u. 90% $N_2$. $CO_2$ läßt sich unter Ausnutzung des JOULE-THOMSON-Effekts ohne Anwendung äußerer Kühlmittel aus derartigen Gasmischungen, z. B. Rauchgas, in fester Form gewinnen durch Kompression auf 120—300 at u. Entspannung auf 10 at, wobei Abkühlung auf — 104° eintritt. Etwa 90% der $CO_2$ werden hierbei fest abgeschieden. (Ind. Engng. Chem. **25.** 150—52. Febr. 1933. Boulder, Univ. of Colorado.) R. K. MÜLLER.

**H. G. Littler**, *Feste $CO_2$ und ihre Verwendung.* (Oil Colour Trades J. **83.** 518. 24/2. 1933.) SCHEIFELE.

---

**Erik Rotheim**, Oslo, *Verfahren zum Zerstäuben von Materialien* mittels eines verflüssigten Gases, in dem das zu zerstäubende Material gelöst ist, 1. dad. gek., daß die Lsg. auf dem Wege von dem Innern eines die Lsg. aufnehmenden druckfesten Behälters zu einer Ausspritzöffnung mittels in dem Ausströmungskanal eingeschalteter Widerstände unter möglichster Vermeidung von Schleuderwrkgg. einer derart weitgehenden, sprunghaft stattfindenden Druckverminderung ausgesetzt wird, daß die Lsg. vor Eintritt in die Ausspritzöffnung in eine Dispersion von Flüssigkeitsteilchen in Gas übergeführt worden ist. — Die Ansprüche 2—4 beschreiben eine geeignete Vorr. — Als Druckmittel kommen in Frage *Dimethyläther, Methylchlorid, Isobutan* u. andere niedrigsd. KW-stoffe, z. B. *Rhigolen, Cymogen, Methylnitrit* u. *Vinylchlorid,* die sich bei niedrigem Druck kondensieren u. in den meisten Anstrichstoffen lösen. (**D. R. P. 527 137** Kl. 75c vom 23/11. 1928, ausg. 13/6. 1931, Norw. Prior. 23/11. 1927. **A. P. 1 892 750** vom 12/11. 1928, ausg. 3/1. 1933. Norw. Prior. 23/11. 1927.) BRAUNS.

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm (Erfinder: **H. O. Lindgren**), *Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen.* Das Verf. eignet sich besonders zur Entfernung des an festen Stoffen, wie Kohle o. dgl., anhaftenden Öles; es findet u. a. Anwendung zur Verarbeitung der bei der *Kohlenhydrierung* erhaltenen Massen. Das Öl o. dgl. wird ganz oder teilweise durch eine andere Fl. ersetzt, woauf diese lösende Fl. durch eine andere Fl. während des Zentrifugierens verdrängt wird, die eine höhere D. als die lösende Fl., aber eine geringere D. als die festen Stoffe aufweist, z. B. eignen sich W. oder Salzlsgg. Gegebenenfalls setzt man nach der Verwendung des Lösungsm., jedoch vor oder während des Zentrifugierens, einen Stoff, wie Na-Phosphat oder KOH, hinzu, der durch Emulgierung die Entfernung der anhaftenden Fl. erleichtert. (**Schwed. P. 71 107** vom 10/12. 1927, ausg. 10/2. 1931.) DREWS.

**Ernest Thomas Wilkins**, East Greenwich, *Trennen von festen und flüssigen Stoffen.* Die betreffende Suspension wird in einen mit vielen geneigten Wänden versehenen kon. Behälter geleitet. Der Abstand der einzelnen Wände voneinander ist gering; die Neigung der Wände ist so bemessen, daß die abgeschiedenen festen Teilchen sich nicht auf ihnen ablagern können, sondern nach unten gleiten u. sich am Boden des Behälters ansammeln. Der Austritt, sowie der Einlaß der Fl. befinden sich am oberen Teil des Behälters. — Es werden noch weitere Ausführungsformen derartiger Trennanlagen beschrieben. Die Vorr. eignen sich insbesondere für die Verarbeitung von Kohle, Mineralien o. dgl. enthaltenden wss. Suspensionen. (**E. P. 386 312** vom 4/6. 1931, ausg. 9/2. 1933.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Haltmeier**, Köln a. Rh.), *Verfahren zum Anzeigen, Aufzeichnen oder Regeln der Flüssigkeitshöhe in einem Behälter* nach Patent 565703, dad. gek., daß die Fortleitung der von der Flüssig-

keitshöhe beeinflußten Schwingungen durch Übertragungselemente von geringer Biegungssteifigkeit, wie Drähte, Saiten, Ketten, Seile, Litzen, Bänder, Schnüre oder Riemen erfolgt. — Durch diese Maßnahme soll die vollständige Beseitigung der störenden Eigenschwingungen der Übertragungsleitung erreicht werden, da die Leitung bei Verwendung der genannten Materialien neben geringer oder überhaupt nicht vorhandener Biegungssteifigkeit eine große innere Reibung besitzt. (**D. R. P. 570 921** Kl. 74b vom 1/4. 1931, ausg. 25/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 565 703; C. 1933. I. 982.**) HEINR.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Haltmeier**, Köln a. Rh.), *Verfahren zum Anzeigen, Registrieren oder Regeln von Flüssigkeitshöhen in Behältern* nach Patent 565703, dad. gek., daß der schwingende Hilfsbehälter sich im Innern des Behälters, dessen Flüssigkeitshöhe ermittelt werden soll, befindet. Er hat z. B. die Gestalt eines Trichters u. ist durch elast. Zwischenglieder mit der Wandung des Hauptbehälters verbunden. — Das Verf. läßt eine Verringerung der Wandstärke des Hilfsbehälters zu, was für die Anzeigegenauigkeit von Vorteil ist. Weiter ergibt sich neben einem einfachen Gesamtaufbau eine bequeme Anbringung an fast allen Stellen des Behälters. (**D. R. P. 571 991** Kl. 42e vom 27/3. 1930, ausg. 8/3. 1933. **Zus. zu D. R. P. 565 703; C. 1933. I. 982.**) HEINRICHS.

**Borden Co.**, New York, übert. von: **Edwin J. Lockwood**, Peekskill, *Herstellung von fester Kohlensäure.* Die Vorr. besteht aus einem Expansionsraum, einem Druckrohr für die Zuleitung der $CO_2$ u. einer turbinenartigen Anlage, deren Flügel so angeordnet sind, daß sie durch die einströmende $CO_2$ in Bewegung gesetzt werden. Die $CO_2$ wird an einer solchen Stelle in den Expansionsraum geleitet, daß die entstandene feste $CO_2$ auf den Boden des Raumes fallen kann. Man kann nicht nur reine gasförmige bzw. fl. $CO_2$, sondern auch Gemische von $CO_2$ mit $N_2$ oder anderen Gasen verwenden. Die $CO_2$ bzw. das Gasgemisch wird unter einem Druck von 1600 Pfund je Quadratzoll in den Expansionsraum eingeführt. Die Turbine dient zum Antrieb von elektr. Generatoren. Motoren o. dgl. (**A. P. 1 895 886** vom 22/3. 1930, ausg. 31/1. 1933.) DREWS.

**Aktiebolaget Karlstads Mekaniska Verkstad**, Karlstad (Erfinder: **J. D. Ullgren**), *Trocknen von körnigen, pulverigen oder stückigen Stoffen.* Die näher beschriebene Vorr. eignet sich insbesondere zur Verarbeitung von Kohle, Torf, Sägemehl, Getreide, Holzmasse, Erz, Sand o. dgl. Der Trockenapp. selbst besteht aus einem schalenartigen Behälter, der oben mit einer zentralen Einlauföffnung für das Trockengut u. unten mit einer zentralen Zufuhröffnung für das Trockengas versehen ist. Am Boden der Schale befinden sich radial angeordnete heb- u. senkbare Kratzer, die durch eine vertikale Treibachse in Bewegung gesetzt werden. Die konstruktiven Einzelheiten der Anlage werden näher beschrieben. (**Schwed. P. 71 633** vom 10/11. 1927, ausg. 14/4. 1931.) DREWS.

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Durchführung chemischer Reaktionen in Gasen und Dämpfen* mit Hilfe eines mechan. u. magnet. verblasenen Hochspannungslichtbogens, dad. gek., daß die Gase in der Richtung von unten nach oben durch quer zur Gasrichtung liegende, annähernd parallele u. ungefähr senkrecht zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes sich erstreckende Elektrodenschienen durchgetrieben werden, wobei der Lichtbogen ungefähr in der Mitte der Elektroden gezündet u. die Gasgeschwindigkeit so groß gewählt wird, daß der Lichtbogen unter gleichzeitiger Einw. des magnet. Kraftfeldes sich zu einer nach oben gerichteten Fläche ausbreitet, deren Fußpunkte auf den Elektrodenschienen von innen nach außen wandern. — Das Verf. eignet sich zur *Oxydation von Luftstickstoff*, zur Erzeugung von *HCN* aus $N_2$ u. KW-stoffen, zur Spaltung von $CH_4$ oder anderen KW-stoffen in $C_2H_2$ u. $H_2$. (**Schwz. P. 157 932** vom 16/10. 1931, ausg. 2/1. 1933.) DREWS.

---

**Ignacio Puig**, Quimica practica. Barcelona: Manuel Marin 1933. (XVI, 415 S.) 8°. Rust., 12; tela 15—.

**Der Chemie-Ingenieur.** Ein Handbuch d. physik. Arbeitsmethoden in chem. u. verwandten Industriebetrieben. Hrsg. von **Arnold Eucken** und **Max Jakob.** Bd. 1. Physik. Arbeitsprozesse d. Betriebes. Tl. 2. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. gr. 8°.

1, 2. Mechan. Materialtrenng. Hrsg. von **A. Eucken.** Bearb. von **Carl Naske, H. Madel, W. Siegel.** (X, 385 S.) M. 36.—; Lw. M. 38.—.

## III. Elektrotechnik.

**J. S. Little**, *Die Fabrikation mit Zellstoff isolierten Drahtes.* Apparative Beschreibung. (Paper Trade J. **96.** Nr. 8. 29—32. 23/2. 1933.) FRIEDEMANN.

---

**Stickstoffwerke G. m. b. H.**, Berlin, *Beeinflussung der Alkalität der Anolyten bei elektrolytischen Prozessen*, 1. dad. gek., daß die Beweglichkeit der Hydroxylionen durch Anwendung von Diaphragmen, deren Porosität — gemessen an der Durchlässigkeit für W. — weniger als 1 g W. pro qdcm/Stde. bei 1 cm Ws Überdruck beträgt, unter den Wert der Beweglichkeit der anderen anwesenden Ionen, gegebenenfalls bis zum Grenzwert Null, vermindert wird. — 2. Anwendung des Verf. nach 1 auf die Herst. von *Ferricyansalzen* aus Ferrocyansalzen auf elektrolyt. Wege. — 3. dad. gek., daß Diaphragmen verwendet werden, die durch Einlagerungen auf die gewünschte Porosität gebracht sind. — 4. Herst. von gemäß 3 zu verwendenden, minder durchlässigen Diaphragmen, dad. gek., daß die Einlagerungen unter Stromdurchgang erzeugt werden. — 5. Verf. nach 4, dad. gek., daß der Stromdurchgang so lange fortgesetzt wird, bis sich die Stromstärke auf einen konstanten Betrag einstellt. (**D. R. P. 571 649** Kl. 12h vom 13/11. 1929, ausg. 3/3. 1933.) DREWS.

**Lindsay-Mc Millan Co.**, übert. von: **William R. Pate** und **Joseph A. Gitzen**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Bindemittel für Kabelisolationen.* Als Bindemittel für Sand in der Isolierung von Kabeln dient ein Gemisch aus ca. 40% Kolophonium, ca. 10% Leuchtpetroleum, ca. 44% Schweröldestillat, ca. 5% Leinöl u. ca. 1% Kiefernöl. (**Can. P. 298 469** vom 19/10. 1929, ausg. 18/3. 1930.) EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von den elektrischen Strom leitendem Viscoseschwamm*, dad. gek., daß der Schwammasse vor der Koagulation *Graphit* in feinster Verteilung einverleibt wird. (**D. R. P. 568 808** Kl. 39b vom 6/3. 1932, ausg. 23/1. 1933.) ENGEROFF.

**Herbert Greger**, Akita, Japan, *Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität durch eine Brennstoffzelle*, dad. gek., daß ein in allen seinen Bestandteilen völlig geschmolzener Elektrolyt benutzt wird, der aus Carbonaten der Alkali- u. Erdalkalimetalle u. den Halogensalzen der Alkali- u. Erdalkalimetalle besteht. — Die günstigsten Betriebstempp. der Zelle gemäß der Erfindung liegen zwischen dem F. des Elektrolyten u. 700°. Der Vorteil der Zelle besteht darin, daß prakt. keine Verdampfung des Elektrolyten stattfindet. Bei der Arbeitstemp. der Zelle ist die Verdampfung noch so gering, daß man sie auch innerhalb langer Zeitperioden vernachlässigen kann. Billige Metalle, wie z. B. Fe oder alitiertes Fe, können mit Vorteil als Konstruktionsmaterial für die Zelle benutzt werden. Die den Carbonaten als Lösungsm. beigemischten Halogensalze verhalten sich völlig neutral u. rufen keine Polarisation in der Zelle hervor. Es findet keine andere Rk. als die Oxydation des Brennstoffes statt. (**D. R. P. 570 600** Kl. 21b vom 6/6. 1930, ausg. 17/2. 1933. Japan. Prior. 11/12. 1929.) HEINRICHS.

**C. H. Everett**, London, und **C. R. Carr**, Chicago (Erfinder: **C. H. Everett**), *Akkumulatorengehäuse.* Die bei dem Zusammenbau des Gehäuses benutzten Bolzen bestehen aus korrosionsbeständigem Material, z. B. aus einer *Pb-Legierung.* Für die Wandplatten können ebenfalls korrosionsbeständige Metalle benutzt werden. (**Schwed. P. 71 540** vom 1/12. 1927, ausg. 7/4. 1931. A. Prior. 3/9. 1927.) DREWS.

**C. H. F. Müller Akt.-Ges.**, Hamburg-Fuhlsbüttel, *Röntgenröhre zur Erzeugung verschiedener monochromatischer Strahlen*, dad. gek., daß auf ihrer Anodenvorderfläche zwei oder mehr voneinander verschiedene Metalle angeordnet sind u. daß jedem der Metalle eine für sich allein heizbare Glühkathode derart zugeordnet ist, daß beim Heizen der Kathode nur das ihr zugeordnete Metall von Elektronen getroffen wird. — Die Erfindung macht es möglich, die verschiedensten charakterist. Strahlungen zu erzeugen, ohne die Antikathode auswechseln zu müssen. (**D. R. P. 571 957** Kl. 21g vom 9/4. 1929, ausg. 9/3. 1933.) HEINRICHS.

**Ernst Pohl**, Kiel, *Abänderung des Verfahrens zur Erhöhung der Belastbarkeit von Röntgenröhren nach Patent 511 127*, dad. gek., daß die Relativbewegung zwischen Antikathode u. Kathodenstrahl dadurch erreicht wird, daß durch eine Bewegungsvorr. das Röhrengefäß samt der in diesem Falle starr damit verbundenen Antikathode relativ zu der mit dem Röhrengefäß durch ein biegsames Glied verbundenen Kathode bewegt wird. (**D. R. P. 572 975** Kl. 21g vom 1/4. 1928, ausg. 10/3. 1933. Zus. zu **D. R. P. 511 127; C. 1931. I. 127.**) HEINRICHS.

**N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Jan Hendrik de Boer**, **Willem Christiaan v. Geel** und **Hendrik Emmens**, Eindhoven, Holland), *Trockengleichrichter*, dad. gek., daß die Anode wenigstens teilweise aus rotem oder violettem Phosphor besteht. Als Kathode können z. B. Metalle, die mit einem Oxydhäutchen überzogen sind, verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist Al, das mit einer dünnen Schicht einer Al-Verb., z. B. $Al_2O_3$ überzogen ist. — Der Gleichrichter

nach dem Patent soll sich besonders günstig hinsichtlich des inneren Widerstandes u. der Gleichrichterwrkg. erwiesen haben. (D. R. P. **570 764** Kl. 21g vom 14/2. 1931, ausg. 20/2. 1933.) Heinrichs.

## IV. Wasser. Abwasser.

**H. Haupt** und **W. Steffens**, *Die aktive Kohle in der Wasserreinigung.* Übersicht an Hand von Literaturmitteilungen. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **25**. 98—112. Febr. 1933. Bautzen.) Manz.

**M. Pilod** und **F. Codvelle**, *Oligodynamische Wirkung der Metalle. Experimentelle Studie und Anwendung auf die Reinigung des Trinkwassers.* Sehr ausführliche Besprechung der oligodynam. Erscheinungen hinsichtlich Wrkg. der verschiedenen Metalle, der biolog. Eigg. des oligodynam. wirksamen W., der Beständigkeit dieser Wrkgg. nach Entfernung des Metalls, der für die Aktivierung günstigen Bedingungen, des Mechanismus der Metallwrkg. u. der Anwendung zur Trinkwassersterilisation vom hygien. Standpunkt. Die eigenen Verss. der Vff. erstrecken sich auf dest. W. u. dessen Einw. auf B. Coli unter Aufstellung der oligodynam. Einheit, entsprechend der Aktivität eines W., das 2 Millionen Colikeime im ccm bei 24-std. Einw. bei 37° abtötet. Fe ist inaktiv, Sn bleibt auch in Ggw. von Cu inaktiv, Zn verstärkt die Wrkg. von Cu, dagegen hemmt Pb die Wrkg. von Cu. Ag u. Cu aktivieren nur $CO_2$ oder O-haltiges W. entsprechend der Dauer der Berührungszeit u. gesteigerter Temp. (Ann. Hyg. publ., ind. sociale [N. S.] **1932**. 654—94. Val-de Grâce.) Manz.

**L. M. Clark** und **L. S. Price**, *Die Rolle des Natriumaluminats bei der Beschleunigung der Ausscheidung der festen Phasen bei den Wasserenthärtungsverfahren.* Vff. berichten über vergleichende Verss. über die Wrkg. eines Aluminatzusatzes auf die Fällung von Ca- u. Mg-Salzlsgg. durch theoret. berechnete Mengen Kalk-Soda bei 30° u. über die Prüfung der beobachteten Bodenkörper. Der Zusatz von 30 mg/l Na-Aluminat hat auf die Fällung des gegenüber der Lsg. positiv geladenen $CaCO_3$ keinen Einfluß, der Bodenkörper enthält kein Al; dagegen wird bei Mg-Salzen, besonders ausgeprägt bei $MgCl_2$ ohne Erhöhung der Gesamtalkalität eine raschere u. weitergehende Ausscheidung der Härte, insbesondere des MgO erzielt, wobei die gesamte $Al_2O_3$ in den Nd. eingeht. Die Wrkg. des Aluminats beruht nicht auf der Bldg. eines Mg-Aluminats, sondern auf der Flockung des stark wasserhaltigen positiv geladenen $Mg(OH)_2$ durch das kolloid gel. negativ geladene $Al(OH)_3$ der Aluminatlsg. Der Zusatz wirkt am besten, wenn er kurz nach dem Zusatz von Kalk-Soda erfolgt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Transact. 35—44. 10/2. 1933.) Manz.

**W. Wesly**, *Chemische Entgasung des Speisewassers.* Entgegnung auf die Bedenken von Lederer (C. **1933**. I. 1984). $SO_2$ wird nur bei einem auch nach Behandlung noch laugenhaltigen Speisewasser angewandt. In den Rohrleitungen hinter der Reinigungsanlage findet keine weitere Erwärmung des W. statt, daher auch keine $CO_2$-Abspaltung. (Chemiker-Ztg. **56**. 1038. 28/12. 1932. Ludwigshafen, I. G. Farbenindustrie A.-G.) Manz.

**E. Seyb** und **W. Wesly**, *Die Entgasung des Kesselspeisewassers mit Schwefeldioxyd und Natriumsulfit.* Die Umsetzung zwischen O u. Sulfit verläuft in reinem salzarmem W., bei erhöhter Temp., bei Überschuß von Sulfit u. in Ggw. kleiner Mengen Cu-Salze beschleunigt. In dest. W. ist die theoret. erforderliche Sulfitmenge bei 20° nach 10 Minuten zu 50%, bei 50° in 90 Minuten u. bei 85° fast augenblicklich zu 100% umgesetzt. In salzhaltigem W. (Speisewasser) ist die Rk. mit 100% überschüssigem Sulfit bei 85° nach 1 Stde. vollständig. Es werden Beispiele für die Anwendung von $SO_2$ u. Sulfit zur Entgasung nach chem. u. therm. Vorbehandlung gegeben u. ein für die Verwendung von $SO_2$ geeigneter App. wird beschrieben. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **14**. 45—48. Febr. 1933. Merseburg, Ludwigshafen, I. G. Farbenind. A.-G.) Man.

**Harold Wilson**, *Einige Grundsätze der Abwasserreinigung.* Vortrag. Es werden die chem. Grundlagen der Abwasserreinigungsverff. besprochen u. die mit Rücksicht auf die Verhältnisse Südafrikas, die Trockenheit u. den hohen Sulfat- u. Stärkegeh. gebotenen Sondermaßnahmen erörtert. (J. South-Afric. chem. Inst. **16**. 9—25. Jan. 1933. Johannesburg.) Manz.

**Herm. Mohler**, *Die nephelometrische Sulfatbestimmung in Trinkwasser.* Bei einem Sulfatgeh. unter 30 mg/l $CaSO_4$ ergibt die nephelometr. Best. auf 1—3 mg/l genaue Werte. Man setzt zu 20 ccm W. 0,5 ccm 10%ig. HCl, 5 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg., 1 ccm

1%ig. Gummilsg. u. vergleicht nach 5 Minuten. (Z. analyt. Chem. **92**. 15—18. 1933. Zürich, Chem. Labor. der Stadt.) MANZ.

**W. N. Demjanenko** und **M. W. Boltina**, U. S. S. R., *Herstellung eines Wasserenthärtungsmittels.* Eine Na-Aluminatlsg. wird zunächst mit Al-Pulver u. darauf mit einer Wasserglaslsg. vermischt u. das ausgeschiedene Gel bei etwa 50—80° getrocknet. (**Russ. P. 26 249** vom 24/12. 1930, ausg. 30/4. 1932.) RICHTER.

**A. L. Faber & Co., G. m. b. H.**, München, *Auflösen von Kesselstein.* Man verwendet verd., Protein enthaltende Säuren; als Proteinzusätze kommen Leim, Gelatine u. dgl. in Betracht. (**Tschechosl. P. 38 146** vom 30/1. 1930, ausg. 25/11. 1931.) SCHÖN.

[russ.] P. N. Butyrin und F. F. Laptew, Tabellen zur Umrechnung von Wasseranalysen in Äquivalente. Moskau-Leningrad: Geolog. Verlag 1932. (38 S.) Rbl. 1.25.

## V. Anorganische Industrie.

**B. A. Ssass-Tissowski**, *Neues über die Chlorelektrolyse.* Übersicht neuerer Verff. zur elektrolyt. $Cl_2$-Herst. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 4. 43—47.) SCHÖNFELD.

**M. W. Borodulin** und **R. G. Beloserskaja**, *Bitumenimprägnierung der Chlorbäder.* Aus Asbestzement hergestellte Teile der elektrolyt. Bäder zur *$Cl_2$-Herst.* werden am zweckmäßigsten mit einer aus 70—75% Steinkohlenteer u. 25—30% Pech enthaltenden M. imprägniert. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 7. 20—23.) SCHÖNF.

**S. S. Urasowski**, *Zur Darstellung von Metallcarbonylen.* Günstigste Rk.-Bedingungen bei Herst. von *$Ni(CO)_4$* bei Normaldruck: 45—50° u. 1,5 l CO pro Minute auf 100 g Ni-Pulver. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Ni u. CO ist in hohem Maße von der Verteilungsfeinheit des Ni abhängig; die besten Resultate lieferte auf Bimsstein niedergeschlagenes, frisch reduziertes Ni. Gegen Verunreinigungen ist das $Ni(CO)_4$ äußerst empfindlich; schon die geringen, aus den Kautschukverbb. stammenden S-Spuren zersetzen das $Ni(CO)_4$. — Übersicht über die Eigg. u. Anwendung des Fe- u. Ni-Carbonyls. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 5. 23—28. Charkow.) SCHÖNFELD.

**W. S. Jatlow**, *Zur Gewinnung von Soda und Kalistickstoff aus Sylviniten.* (Vgl. C. **1930**. II. 2933.) Fortsetzung der Unterss. über die Verarbeitung von Sylviniten auf Soda u. Kali-Stickstoff nach G. CLAUDE. Das im Sylvinit enthaltene $MgCl_2$ u. $CaSO_4$ ist ohne Einfluß auf die Zus. der nach dem CLAUDE-Verf. bereiteten Lsgg., da $Ca^{\cdot\cdot}$ u. $Mg^{\cdot\cdot}$ prakt. restlos als Carbonate bei Auflösung des Sylvinits in der $NaHCO_3$-Mutterlauge ausgeschieden werden. Anhäufung von $SO_4''$ in den Lsgg., herrührend von $CaSO_4$, beeinflußt nicht den NaCl- u. $NH_4Cl$-Geh. der zur Carbonisation bestimmten Lsgg. Sie beeinflussen den $K^{\cdot}$-Geh., der beinahe um die Hälfte abnimmt. Bei der Carbonisation von $SO_4''$ enthaltenden Lsgg. gehen in den Nd. weder $K^{\cdot}$, noch $SO_4''$ über; die nach Na berechnete Ausbeute ist befriedigend. Die nach Aussalzen des $NH_4Cl$ durch Lösen von Sylvinit u. Abkühlen auf 0° erhaltenen Lsgg. (d. h. mit KCl + NaCl + $NH_4Cl$ gesätt. Lsgg.) können nach Trennung vom Nd. u. Erhöhung der Temp. noch NaCl lösen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 3. 34—37.) SCHÖNFELD.

**S. Burghardt**, *Über hochaktive Bleicherden und ihre Darstellung.* Schilderung einer Anlage zum Aufschließen von Bleicherden mit Mineralsäuren. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 3. 50—51.) SCHÖNFELD.

**Oesterreichische Chemische Werke G. m. b. H.**, Wien, übert. von: **Kamillo Konopicky** und **Richard Staufer**, *Gewinnung und Lagern von Wasserstoffsuperoxyd.* Die mit dem $H_2O_2$ o. dgl. in Berührung kommenden App. oder deren Teile bestehen aus Ni u. Al enthaltenden Legierungen. Folgende Legierung zeichnet sich durch besondere Widerstandsfähigkeit aus: 53,35 Gewichtsteile Ni, 34,77 Gewichtsteile Al, 8,29 Gewichtsteile Fe u. 3,43 Gewichtsteile Cr. (**E. P. 386 293** vom 7/4. 1931, ausg. 9/2. 1933. Oe. Prior. 10/4. 1930.) DREWS.

**Gedeon Richter vegyészeti gyár r.-t.**, Budapest, *Haltbare, feste organische Wasserstoffsuperoxydverbindungen.* Die mit Stabilisatoren (organ., anorgan. Säuren, saure Salze u. dgl.) versetzte organ. $H_2O_2$-Verb. wird nach einer Verweilzeit abermals

mit Stabilisatoren behandelt. Die Zugabe von Stabilisatoren kann öfters wiederholt werden. (**Ung. P. 104 996** vom 6/10. 1931, ausg. 1/2. 1933.) G. König.

**Raymond F. Bacon**, Bronxville, *Kreisverfahren zur Verarbeitung von Sulfiden.* Die Sulfide werden unter Bldg. von $H_2S$ u. Chlorid in HCl gel. Das Chlorid wird unter Abspaltung von gasförmiger HCl in Oxyd übergeführt. Die gasförmige HCl wird in das Lösegefäß für die Sulfide unterhalb der Fl.-Oberfläche eingeführt, so daß wenigstens ein Teil der HCl gel. u. zur Rk. mit weiterem Sulfid gebracht wird. Der $H_2S$ wird in elementaren S übergeführt. (**A. P. 1 897 921** vom 21/10. 1927, ausg. 14/2. 1933.) Drews.

**Catalytic Process Corp.**, New York, übert. von: **Cyril B. Clark**, Scarsdale, *Herstellung von Schwefelsäure.* Die Gase eines Schwefelbrenners gelangen in ungetrocknetem Zustand zunächst in einen Staubscheider u. danach in einen Kontaktapp., in dem ein großer Teil des $SO_2$-Geh. in $SO_3$ übergeführt wird. Danach leitet man das Gas nach Durchströmen eines Kühlers in einen zweiten Kontaktapp., in dem weiteres $SO_2$ zu $SO_3$ oxydiert wird. Die Temp. des den zweiten Kontaktapp. verlassenden Gases liegt oberhalb des Kondensationspunktes der $H_2SO_4$. Mit einer Temp. von 600° F oder darüber gelangt das Gas nunmehr in die Kondensationsanlage. Soll z. B. $H_2SO_4$ von 60° Bé gewonnen werden, so wird der Kondensationsturm mit Säure von dieser Stärke beschickt. Hierbei werden 85% des in den Gasen enthaltenen $SO_3$ absorbiert, während der Rest von 15% nach Zugabe von W. abgeschieden wird. Die auf letztere Weise gewonnene Säure wird der zirkulierenden Säure zugesetzt. Diese selbst wird durch Zugabe von W. auf der gewünschten Grädigkeit gehalten. Die entstandene überschüssige Säure wird fortlaufend aus der Anlage entfernt. Man kann nach diesem Verf. eine $H_2SO_4$ bis zu einer Konz. von 98% gewinnen. (**A. P. 1 896 287** vom 10/9. 1929, ausg. 7/2. 1933.) Drews.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel und Basel)**, Basel, *Reinigung der Frischgase bei der katalytischen Herstellung von Ammoniak.* Die katalyt. Reinigung wird bei Niederdruck vorgenommen, wobei jedoch das Frischgas zur weiteren Verbesserung des Reinigungsgrades nach Kompression zwischen Syntheseapp. u. $NH_3$-Kühler in den Hochdruckkreislauf eingeführt wird. Der $NH_3$-Kühler kann als $NH_3$-Abscheider ausgebildet werden. Die Einführung des vorgereinigten u. komprimierten Frischgases erfolgt durch einen Injektor, der in das Kreislaufsystem vor den $NH_3$-Abscheider eingebaut ist. — Bei der katalyt. Reinigung findet die Umsetzung des im Frischgas enthaltenen $O_2$ mit $H_2$ statt. Gegebenenfalls wird von den für die $NH_3$-Synthese benötigten Frischgasen nur der $H_2$ katalyt. gereinigt. (**Schwz. P. 157 025** vom 17/7. 1931, ausg. 16/11. 1932.) Drews.

**Kali-Chemie A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Fritz Crotogino**, Neustaßfurt), *Herstellung von Ammonsulfat und Pottasche*, dad. gek., daß man Kieserit mit $(NH_4)_2CO_3$ einerseits auf $(NH_4)_2SO_4$, andererseits auf $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ verarbeitet u. das letztere zur Darst. von $K_2CO_3$ auf dem Wege über das Engelsche Salz ($MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O$) verwendet. (**D. R. P. 571 293** Kl. 121 vom 4/4. 1926, ausg. 27/2. 1933.) Drews.

**Państwowa Fabryka Związków Azotowych**, Chorzów, *Entfernung von Natriumchlorid aus Ammoniumchlorid.* Das $NH_4Cl$ wird in der Wärme mit k. gesätt. $NH_4Cl$-(+ NaCl-)Lsg. ausgelaugt. Z. B. werden 1000 kg rohes $NH_4Cl$ mit 20% NaCl-Geh. bei 100° mit 3220 kg der Mutterlauge mit 21% $NH_4Cl$ u. 17,5% NaCl-Geh. behandelt. Nach Erreichen des Gleichgewichts enthält die Lsg. 53% $NH_4Cl$ u. 17,5% NaCl bei 100°. Nach Abkühlen auf 20° scheiden sich 660 kg reines $NH_4Cl$ aus. Das Filtrat wird zum Auslaugen von weiterem $NH_4Cl$ benutzt. (**Poln. P. 15 686** vom 13/4. 1929, ausg. 20/4. 1932.) Schönfeld.

**Dow Chemical Co.**, Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Midland, *Herstellung von pulverförmigem wasserfreiem Magnesiumchlorid.* Eine gepulverte Mg-Verb., die mit HCl unter Bldg. von $MgCl_2$ reagiert, wird in einem sich sehr schnell bewegenden Strom von HCl suspendiert, wobei Tempp. eingehalten werden, bei denen das W. des $MgCl_2$ verdampfen kann. Das $MgCl_2$ wird so lange in Suspension gehalten, bis die Entwässerung im wesentlichen beendet ist. Das wasserfreie $MgCl_2$ wird sodann von den h. Gasen getrennt. Aus den h. Gasen wird durch Kondensation wss. HCl abgeschieden; das entfeuchtete Gas kehrt in den Kreislauf zurück. (**A. P. 1 896 406** vom 5/4. 1929, ausg. 7/2. 1933.) Drews.

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von technisch reinem Magnesiumperchlorat* in Fortbldg. des Verf. gemäß D. R. P. 549 645, 1. dad. gek., daß das bei Zusatz von vorzugsweise äquivalenten Mengen $MgCl_2$ zu einer sd. Lsg. von Na-

Perchlorat u. bei fortgesetzter Verdampfung des Lösungswassers sich ausscheidende NaCl von der Mg-Perchloratlsg. abgetrennt u. diese auf festes Salz verarbeitet wird. — 2. dad. gek., daß der Mg-Perchloratlsg. in der Siedehitze weitere Mengen von Na-Perchlorat zur Vervollständigung der NaCl-Ausscheidung zugeführt werden. — 3. dad. gek., daß aus der von festem NaCl befreiten Lsg. Mg-Perchlorathexahydrat durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht wird, wobei gegebenenfalls der Lsg. W. in solchen Mengen zugeführt wird, daß die NaCl-Konz. der Mutterlauge unterhalb des Sättigungspunktes bleibt. — 4. gek. durch wiederholte Anwendung des Verf. auf die jeweils verbleibenden Mutterlaugen. (**D. R. P. 571 385** Kl. 12i vom 17/6. 1931, ausg. 28/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 549 645; C. 1932. II. 418.**) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Rossteutscher**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Herstellung von krystallisiertem Aluminiumsulfat* aus Fe-haltigen, durch Aufschluß von Ton, Bauxit oder anderen tonerdehaltigen Rohstoffen mit $H_2SO_4$ gewonnenen Lsgg. der üblichen techn. Konz., 1. dad. gek., daß man diese Lsgg. mit festem $AlCl_3$ oder einer entsprechend konz. Lsg. von $AlCl_3$ vermischt u. das ausgefällte $Al_2(SO_4)_3$ von der Fe-haltigen salzsauren Lsg. trennt. — 2. dad. gek., daß man zwecks Erhöhung der Ausbeute an $Al_2(SO_4)_3$ die $AlCl_3$-Lsg. in Form eines zur Sirupdicke eingedampften Salzbreies verwendet. — 3. dad. gek., daß man an Stelle einer $AlCl_3$-Lsg. eine Lsg. verwendet, die durch Aufschließen von Ton, Bauxit oder anderen tonerdehaltigen Mineralien mit Salzsäure erhalten worden ist. — 4. dad. gek., daß man zur Erzielung eines besonders Fe-armen $Al_2(SO_4)_3$ die event. vorhandenen Ferroverbb. in an sich bekannter Weise in Ferriverbb. überführt. — 5. dad. gek., daß man die Fe-haltige $AlCl_3$-Lsg., nachdem man dieselbe event. konz. u. gegebenenfalls nach einer der bekannten Enteisenungsmethoden vom Fe befreit hat, von neuem verwendet. (**D. R. P. 571 589** Kl. 12m vom 22/4. 1932, ausg. 2/3. 1933.) DREWS.

---

[russ.] **W. W. Ternowski**, Salze von Mineralsäuren. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (272 S.) Rbl. 3.60.

**Zanetti**, The significance of nitrogen. New York: Chemical Found 1932. (102 S.) 8°.

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

**W. L. Fabianac**, *Die Farbe in der Keramik.* Kurze Übersicht. (Chem. Trade J. chem. Engr. **92**. 197—98. 10/3. 1933.) SCHUSTERIUS.

**Werner Mylius**, *Die Glasforschung in der letzten Zeit.* Übersicht. (Glas-Umschau **9**. 147—56. 1932.) SCHÖNFELD.

—, *Schema derjenigen Faktoren, die den Auflösungsvorgang von feuerfestem Material in Glasschmelzen bestimmen.* Für das Verh. feuerfesten Materials gegen die Glasschmelze ist einerseits das Rk.-Gefälle, andererseits die Rk.-Oberfläche maßgebend. Es wird ein schemat. Plan aller bei diesen beiden Punkten mitwirkenden Faktoren gegeben, der die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Eigg. zueinander überblicken läßt u. daraus auf das voraussichtliche Verh. des Materials Schlüsse zu ziehen gestattet. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**. 130—31. 23/2. 1933.) RÖLL.

**C. S. Linder**, *Was verursacht Glaswannendefekte?* Bei dem heutigen Stand der Wannensteinfabrikation sind Betriebsstörungen durch Bruch der Wannensteine in den seltensten Fällen auf Materialfehler zurückzuführen. Viel öfter sind Wahl einer ungeeigneten Steinsorte, falsche Behandlung, zu starke Ausnutzung der Steine Ursache vorzeitiger Abnutzung. Das Auftreten von Glassteinen kann auf ungeeignete Zus. des Steines, aber auch auf falsche Schmelztechnik zurückzuführen sein. (Ceram. Ind. **20**. 91—93. 108. Febr. 1933. Pittsburgh, Plate Glass Co.) RÖLL.

**L. Springer**, *Antimonoxyd als Läuterungsmittel für Glas.* $Sb_2O_3$ allein hat keine besondere läuternde Wrkg., dagegen läutert es zusammen mit $KNO_3$ gut. Es hat in dieser Kombination auch gute entfärbende Wrkg., die stärker ist als die von $Sb_2O_3$ allein. Es kann als Ersatz für das giftige $As_2O_3$ als Läuterungsmittel Verwendung finden. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**. 180—81. 16/3. 1933. Zwiesel, Staatl. Fachschule f. Glasind.) RÖLL.

**H. Forestier**, *Die feuerfesten Produkte in der Metallurgie.* Anforderungen. Kontroll- u. Unters.-Methoden (vgl. CHAUDRON u. GARVIN, C. **1930**. I. 2466). Quarzsteine u. deren Herst., Tonmaterialien (Sillimanit, Mullit), MgO, Spezialmaterialien (Chromit, Carborundum, Bauxit, Dolomit, Graphit, Zirkonsteine). (Monit. Produits chim. **15**. Nr. 167. 5—13. 15/2. 1933.) R. K. MÜLLER.

**J. B. Austin** und **R. H. H. Pierce jr.**, *Zusammensetzung und Wärmeausdehnung von Silicakoksofenziegeln nach längerem Gebrauch.* Querschnitte durch Ziegel, die ein Jahrzehnt im Gebrauch gewesen sind, zeigen die Verteilung der einzelnen $SiO_2$-Modifikationen. Die therm. Ausdehnung, besonders in niederen Temp.-Gebieten, kann das Auftreten von Rissen bewirken. (J. Amer. ceram. Soc. **16**. 102—06. Febr. 1933. Kearny, N. J., U. S. Steel Corporation.) Schusterius.

**Richard H. Stone**, *Graphit als feuerfestes Material.* Es werden einige Analysen von amerikan. u. ausländ. Graphitsorten angegeben. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit dem Graphitgeh., sinkt aber mit der Erhitzungsdauer infolge Oxydation des Kohlenstoffs. (J. Amer. ceram. Soc. **16**. 96—101. Febr. 1933. Swissvale, Pa., Vesuvius Crucible Comp.) Schusterius.

**A. E. Badger**, *Der Einfluß verschiedener Gase auf die Verglasung keramischer Massen.* W.-Dampf beschleunigt die Verglasung, wenn er in der Ofenatmosphäre anwesend ist, u. die Massen eine genügende Menge Feldspat enthalten. Die Viscosität wird herabgesetzt. Für die Praxis wird vorgeschlagen, $Al(OH)_3$ in die Kapseln mit der Ware einzubringen, wobei dann das Hydrat genügend W. abgibt, um in kürzerer Zeit eine gewisse D. zu erreichen, oder diese zu erhöhen. Auf ähnliche Verhältnisse im Magma wird hingewiesen. $O_2$, $N_2$, $CO_2$ u. $H_2$ sind ohne wesentlichen Einfluß. (J. Amer. ceram. Soc. **16**. 107—17. Febr. 1933. Urbana, Ill., Univ., Engin. Exp. Stat.) Schusterius.

**Lennart Forsén**, *Die Chemie des Portlandzementes in komplex-chemischer Darstellung.* Anknüpfend an die Vorstellungen von A. Werner wird gezeigt, daß man die Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze als Orthoaluminate mit dem Anion $[Al(OH)_6]'''$ bzw. als Metaaluminate mit dem Anion $[Al(OH)_4]'$ auffassen kann. Folgende Verbb. sind darstellbar: $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7\,H_2O$ ($5\,H_2O$), $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ ($6\,H_2O$), $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 18H_2O$ ($6\,H_2O$), $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13\,H_2O$ ($7\,H_2O$). In Klammern sind die W.-Gehh. der Anhydride notiert. Ferner folgende Doppelsalze: $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 31{,}5\,H_2O$ ($7{,}5\,H_2O$), $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$ ($6{,}5\,H_2O$), $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10\,H_2O$ ($6\,H_2O$) u. einige andere, die sämtlich durch krystallopt. u. analyt. Angaben sowie Mikrophotographien belegt sind. Komplexchem. Erklärung für die verschiedenen Löslichkeiten von Gips-Halbhydrat u. Dihydrat u. der Erhärtung von Baugips. — Nachweis, daß das Schnellbinden des Zements auf Rkk. zwischen Silicaten u. Aluminaten zurückzuführen ist. Alle Abbindeverzögerer fällen die Al-Komponente aus der Rk.-Lösung von Zement u. W. als schwerl. Doppelsalze. Keimwrkg. der Ca-Aluminate für die Ausbildung des krystallin. $Ca(OH)_2$ in abgebundenem Zement u. Bedeutung dieser krystallin. Neubildungen für die Festigkeiten der Zemente. Angabe eines Rk.-Schemas für die Rkk. des Portlandzements beim normalen Abbinden. (Zement **22**. 73—77. 87—91. 100. 23/2. 1933. Lojo-Kalkwerk, Åbo-Akademie u. Zementfabrik Limhamn.) Elsner v. Gronow.

**A. Kleinlogel** und **K. Hajnal-Kónyi**, *Beziehungen zwischen Abbindezeit und Wärmeentwicklung des Zements. Ein Vorschlag zu einer anderen Wertung des Abbindevorganges bei Zement.* Die Best. von Abbindebeginn u. Abbindeende mit der Vikatnadel ist mit großen Schwankungen der ermittelten Werte verknüpft. Man kann die beim Abbinden freiwerdenden Wärmemengen nach Gary oder die dabei auftretenden Temp.-Erhöhungen zur Best. der Bindezeiten heranziehen. Die pro Zeit- u. Mengeneinheit entwickelten Wärmemengen werden als ein Maß der Abbindegeschwindigkeit betrachtet. Korrekturen wegen der Wärmeabgabe der Proben während der Verss. sind anzubringen. Kurven für die Temp.-Erhöhung einiger Zemente in Abhängigkeit von der seit dem Anmachen verstrichenen Zeit werden mitgeteilt, Abbindebeginn u. -ende werden in diesem Diagramm eingetragen. (Zement **22**. 2—7. 5/1. 1933.) Elsner v. Gronow.

**K. Koyanagi**, *Die Wirkung von Kalkhydrat auf die Hydratation des Tonerdeschmelzzementes.* Beschreibung mit Mikrophotographien der beim Einwirken von Kalkhydrat auf Tonerdezement entstehenden Hydratationsprodd. Diskussion des Einflusses des Kalktonerdeverhältnisses auf die Krystallform. Angabe der Bildungswärme, der chem. Zus. u. der opt. Eigg. der Krystalle. (Zement **22**. 129—34. 9/3. 1933.) Elsner v. Gronow.

**Heinrich Luftschitz**, *Wann können Gneis- und Granitquetschsande als Zuschlagstoffe schädlich wirken?* Wenn Pyrit in den Quetschsanden vorhanden ist, ist die Möglichkeit der Bldg. von $FeSO_4$ aus dem $FeS_2$ in der Nässe gegeben. Das $FeSO_4$ kann sich mit dem CaO des Zementes zu $CaSO_4$ umsetzen u. Gipstreiben bewirken.

Der $SO_3$-Geh. von Quetschsanden aus Gneis u. Granit sollte im allgemeinen 0,5% nicht übersteigen. (Zement **22**. 136—38. 9/3. 1933.) Elsner v. Gronow.

**J. M. Portugais**, *Pflege von Portlandzementbeton.* Zusammenstellung der Einflüsse von Temp., feuchter Lagerung, Zusatz von $CaCl_2$ zum Anmachewasser usw. auf die Festigkeit von Beton. (Canad. Engr. **64**. Nr. 4. 9—12. 24/1. 1933.) Elsner v. Gronow.

**C. A. G. Weymouth**, *Einflüsse der Teilchenpackung in Mörteln und Beton.* Ableitung von Vorschriften über die Korngrößenverteilung der Zuschlagstoffe. Diskussion des Einflusses des mittleren Abstands der Teilchen u. falscher Korngrößenverteilung auf Verarbeitbarkeit u. Festigkeit. (Rock Products **36**. Nr. 2. 26—31. 25/2. 1933.) Elsner v. Gronow.

**Eberhard Spohn**, *Die Kalkgrenze des Portlandzementes.* Nachweis einer bestimmten Temp.-Grenze (ca. 1450°), über die hinaus Kalkbindung durch die Hydraulefaktoren nicht mehr stattfindet, so daß die Gleichgewichte des Rankin-Diagramms nicht erreicht werden. Best. der Temp.-Grenze für verschiedenen $Fe_2O_3$- u. $Al_2O_3$-Geh. Angabe eines Nomogramms zur Best. des richtigen CaO-Geh. in der Praxis. (Zement **21**. 702—06. 717—23. 731—37. 15/12. 1932. Berlin, Zementtechn. Inst. d. T. H.) Elsner v. Gronow.

**D. Steiner**, *Nomogramm zur Bestimmung des richtigen Kalkgehaltes.* In Ergänzung der Arbeit von Spohn (vorst. Ref.) über die Kalkgrenze des Portlandzements wird ein neues Diagramm zur Best. des richtigen Kalkgeh. auf Grund der Formel von Rühl für den Kalksättigungsgrad mitgeteilt. Bei gegebenem hydraul. u. Silicatmodul hat man in der Lage des Schnittpunkts dieser Linien im Diagramm einen direkten Maßstab für die richtige oder unrichtige Einstellung des Rohmehls. (Zement **22**. 99—100. 23/2. 1933.) Elsner v. Gronow.

---

**Sklené Hutě dřive J. Schreiber & Synovci**, Tschechoslowakei, *Farbige Glasuren.* Man trägt die Glasur (z. B. aus Cu) auf Sulfidgläser auf; es genügt in diesem Falle einmaliges Brennen, während das sonst übliche nochmalige Brennen mit Kohle u. dgl. zwecks Red. der Cu-Verb. überflüssig wird. (**Tschechosl. P. 37 981** vom 7/8. 1929, ausg. 10/11. 1931.) Schönfeld.

**Celluloid Corp.**, Newark, V. St. A., *Verbundglas*, dessen Zwischenschicht aus einer 254—0,50 mm dicken Cellulosederiv.-Folie besteht, wird unter Verwendung eines Klebmittels hergestellt, das aus einem Cellulosederiv., einem Harz u. 10—100% Weichmachungsmitteln (berechnet auf das Cellulosederiv.) besteht. Als geeigneter Klebstoff hat sich ein Gemisch aus 100 Teilen *Cellulosenitrat*, 10 Teilen *Dammarharz*, 150 Teilen Aceton, 300 Teilen *Butylacetat*, 250 Teilen A., 300 Teilen *Äthylacetat* u. 0,5 Teilen *Harnstoff* erwiesen. (**E. P. 384 289** vom 25/2. 1931, ausg. 29/12. 1932. A. Prior. 27/2. 1930.) Engeroff.

**Josef Hassmann**, Karlsbad, *Verhinderung des Beschlagens von Glas durch Feuchtigkeit.* Es wird auf das Glas eine Lsg. aufgetragen, bestehend aus 100 Teilen W., 2 Teilen schwach alkal. Salze, wie $K_2CO_3$ oder $Na_2CO_3$, Borax u. dgl. u. 2—5 Teilen Saponinextrakt. (**Tschechosl. P. 38 447** vom 4/12. 1929, ausg. 25/12. 1931.) Schönfeld.

**Lepol Internationale Patent-Verwertungs G. m. b. H.**, Berlin, und **N. V. „Solopol" Ingenieursbureau tot Exploitatie van het System Polysius**, Haag, Holland, *Herstellung von Zement* u. dgl. Die gekörnte, trockene Rohmischung oder Rohmasse wird auf einem Wanderrost o. dgl. vor der Einführung in den zum Sintern dienenden Drehrohrofen mittels Abgase dieses Ofens getrocknet u. geglüht. Die Trocken- u. Glühräume sind unmittelbar oberhalb des Wanderrostes o. dgl. angeordnet, liegen gegebenenfalls innerhalb e i n e s Gehäuses, sind aber dann durch eine bewegliche Scheidewand getrennt, welche nur einem Teil der Ofenabgase den Durchgang gestattet. Die Hauptmenge dieser Abgase wird in einen unterhalb des Rostes angeordneten Kasten gesaugt. Dieser ist ebenfalls durch eine Scheidewand in 2 Hälften geteilt. Aus der unter dem Trockenraum gelegenen Hälfte wird diesem Luft oder ein schon abgekühlter Teil der abgesaugten Abgase zugeführt. Zerspringen der gekörnten Rohmischung wird vermieden. (**E. P. 386 330** vom 9/4. 1931, ausg. 9/2. 1933. **Zus. zu E. P. 288 192.**) Kühling.

**Bernard Heimann**, Datteln, *Zement- und Mörtelmassen.* Den trockenen Zement- u. Mörtelmassen werden Gemische von $BaSO_4$, CaO, $SiO_2$, Wasserglas, Aluminiumsilicat u. fettsaurem Al beigemischt. Die beizumischende M. wird z. B. in der Weise hergestellt, daß einem Gemisch von je 9 Teilen $BaSO_4$, CaO u. $SiO_2$ 1 Teil Wasserglas u. 30 Teile Aluminiumsilicat zugesetzt u. je 9 Teile des Erzeugnisses mit je 1 Teil fettsaurem Al vermengt werden. Die mit etwa 1% ihres Gewichtes an dieser M. vermischten Zement- u.

Mörtelmassen liefern nach dem Abbinden Gegenstände, welche wasserdicht u. beständig gegen Säuren, Alkalien u. atmosphär. Einww. sind. (**Schwz. P. 157 606** vom 23/11. 1931, ausg. 16/12. 1932.) KÜHLING.

**Soc. An. pour le Traitement des Mineraux Alumino-Potassiques**, Lausanne, *Leichte Baustoffe.* Mit Gasblasen angefüllten Zementbreien werden bereits erhärtete u. zerkleinerte Erzeugnisse früherer Ausführungen des Verf. beigemischt. Im Gegensatz zu Erzeugnissen, welchen derartige Stoffe nicht beigemischt sind, sind die Baustoffe gemäß der Erfindung frei von unregelmäßig wirkenden inneren Spannungen u. deshalb viel haltbarer als die ersteren. (**Schwz. P. 158 182** vom 3/11. 1931, ausg. 2/1. 1933.) KÜHLING.

---

[russ.] **Wera Petrowna Bagretzowa**, Chem. Prozesse bei der Erhärtung u. Zerstörung von Baumaterialien u. Beton. Tl. I. Moskau: Akademie für Kriegsingenieure RKKA 1932. (48 S.) Rbl. 1.75.

## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

**J. Jagannatha Rao** und **V. Subrahmanyan**, *Organischer Dünger aus Abwasser, Müll und pflanzlichen Abfällen.* Durch Zusatz von mineral. Düngerstoffen wird weder Schnelligkeit der Zers., noch Düngerwert des mit Abwasser vermischten Mülls beeinflußt; normalerweise tritt ein erheblicher N-Verlust ein, dagegen wird nach Zusatz von aktiviertem Schlamm, der dabei gut trocknet, eine Zunahme des Gesamt-N durch Aufnahme aus der Luft beobachtet. Der aus dem Müll gewonnene Dünger ist von guter Wrkg. u. wird durch Superphosphatzusatz verstärkt. Durch Behandlung mit Bordeauxmischung wird die Mikroflora verändert, es verschwinden Fungi, unter starker Entw. von Actinomyces. Kot läßt sich nur nach vorheriger Verflüssigung mit Abwasser verteilen, bei rascher Zers. ist der N-Verlust noch erheblicher. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. **15**. 89—106. 1932. Bangalore, Indian Inst. of Science.) MANZ.

**A. Bömer** und **P. Rintelen**, *Kohlensäurebegasung im Freiland.* Zweijährige Freilandverss. mit Kohlensäurebegasung von 8 verschiedenen Früchten ergaben Ertragssteigerungen u. Qualitätsverbesserungen der begasten Früchte, wobei Blattfrüchte für eine Begasung sich dankbarer zeigten als Halmfrüchte. Von letzteren reagierte besonders Hafer schlecht auf eine Begasung. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. B. **12**. 49—85. Febr. 1933. Münster i. W., Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

**L. Schmitt**, *Beiträge zur Frage des Nährstoffverhältnisses im Nitrophoska.* Vegetationsverss. mit Hafer zur Prüfung der Zweckmäßigkeit des Nährstoffverhältnisses in den Nitrophoskasorten. Als $P_2O_5$-armer Boden diente ein fast neutraler Lößlehmboden, der nach NEUBAUER 19,4 mg $K_2O$ u. 3,0 mg $P_2O_5$ enthielt. Er wurde mit Leunasalpeter, Chlorkalium u. Superphosphat so gedüngt, daß das Nährstoffverhältnis der Zus. von Nitrophoska III entsprach. Steigerung der $P_2O_5$-Gabe um das $1^1/_2$ bis 2 fache, wodurch ein Nährstoffverhältnis von 1 : 1,5 : 1,25 bzw. 1 : 2,0 : 1,25 entsteht. Durch die Veränderung des Nährstoffverhältnisses konnten keine Mehrerträge an Körnern erzielt werden. Dagegen stieg der $P_2O_5$-Geh. der Körner von 0,911 auf 0,973 g u. der des Strohes von 0,388 g auf 0,835 g. Der $K_2O$- u. N-Geh. der Erntesubstanz wurde durch die Steigerung nicht beeinflußt. Ähnliche Resultate wurden mit einem $K_2O$-armen Niederungsmoorboden (nach NEUBAUER 2,6 mg $K_2O$, 1,5 mg $P_2O_5$) erzielt, an welchem die Zweckmäßigkeit des Nährstoffverhältnisses in Nitrophoska I u. II geprüft wurde. Eine erhöhte $K_2O$-Düngung vermochte nur reifebeschleunigende Wrkgg. auszuüben u. führte zu keiner Ertragssteigerung, wohl aber zur Erhöhung des prozent. $K_2O$-Geh. der Erntesubstanzen. Eine gleichzeitige Erhöhung des $K_2O$- u. $P_2O_5$-Geh. in Nitrophoska I (1 : 1,50 : 2,50 statt 1 : 0,75 : 1,25) bewirkte ebenfalls keine Ertragssteigerungen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **7**. 584—88. 1932. Darmstadt, Landw. Versuchsstation.) W. SCHULTZE.

**A. Dhein** und **Th. Remy**, *Beiträge zu den physiologischen Grundlagen der Kalisalzdüngung.* Es wird über umfangreiche Gefäß- u. Feldverss. über den Einfluß einer Kalisalzdüngung auf die Zus. der Pflanzenasche, die Rk. des Pflanzensaftes u. den Wasserhaushalt berichtet. KCl u. $K_2SO_4$ sind in der Ertragswrkg. gleich. Im allgemeinen wird das Kation in höherem Maße aufgenommen als die Anionen, von diesen wieder das Cl-Ion stärker als das $SO_4$-Ion. Durch das Überwiegen der Kationen in der Pflanze erhält diese ein Pufferungsvermögen, so daß eine Rk.-Änderung des Zellsaftes nicht eintritt, Wirkungsunterschiede der einzelnen Kalisalzformen auf diesem

Wege also nicht erklärt werden können. Das aufgenommene Kali ist hauptsächlich in den Knollen enthalten, während Cl u. $H_2SO_4$ sich in den Assimilationsgeweben des Laubes vorfinden. Die Schutzwrkg. der Kalisalze gegen Insektenschaden wurde bestätigt, wobei das Chlorid dem Sulfat überlegen war. Die prozentige Aschenzus. der Knollen wurde nur unbedeutend, die des Laubes dagegen stark geändert. Durch eine Kalisalzdüngung werden der W.-Geh. der Pflanze erhöht u. die Transpiration gefördert, die W.-Verdunstung des Bodens dagegen herabgesetzt, u. zwar durch das Chlorid stärker als durch das Sulfat. Ein Endbericht über die umfangreichen Verss. wird angekündigt. (Landwirtsch. Jb. **76**. 953—1019. 1933. Bonn, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre.) LUTHER.

**E. Blanck**, *Die sogenannte „Humussäureverwitterung" im Lichte neuester Bodenforschung.* Die Kaolinisierung des Feldspates u. die allgemeine Verwitterung der Gesteine können nicht auf die Humussäure zurückgeführt werden, die nur ein sehr geringes Aufschlußvermögen besitzt. Die das Gestein durchziehenden Lsgg. enthalten freie Schwefelsäure u. Salpetersäure u. insbesondere deren Salze. Diese Stoffe, die durch die Zers. von Eiweiß entstehen, besitzen ein sehr hohes Aufschlußvermögen u. spielen bei dem Verwitterungsprozeß eine sehr bedeutende Rolle. (Ernährg. d. Pflanze **29**. 41—43. 1/2. 1933.) W. SCHULTZE.

**N. W. Barritt**, *Der Nitrifikationsverlauf in Böden und biologischen Filtern.* Sammelbericht über das bisher vorliegende Schrifttum. (Ann. appl. Biol. **20**. 165—84. Febr. 1933. Rothamsted.) GRIMME.

**W. H. Mac Intire, J. B. Young** und **W. M. Shaw**, *Basenaustausch, hervorgerufen durch Calcium-, Magnesium- und Natriumnitrat in einer 6 Fuß hohen Säule aus Untergrundboden.* Neunjährige Lysimeterverss. mit einem Lehmboden, dem $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ u. $Mg(NO_3)_2$ zugesetzt wurde. Die Gefäße waren den jährlich anfallenden Ndd. ausgesetzt. Im Ablaufwasser wurden die Nitrat- u. die verschiedenen Ionenmengen bestimmt. Die durch Na ausgetauschten Ca- u. Mg-Mengen waren bedeutend geringer als die Ca- u. Mg-Mengen, welche durch gegenseitigen Ca-Mg-Austausch frei wurden. Die zurückgewonnene, dem $Ca(NO_3)_2$ entstammende Ca-Menge u. die durch Austausch mit $Mg(NO_3)_2$ entstandene Ca-Menge waren ungefähr gleich; ebenso umgekehrt. Die ausgetauschten Kaliummengen waren sehr gering. (Soil Sci. **35**. 49—53. Jan. 1933. Univ. of Tennessee, Agricultural Exper. Station.) W. SCHULTZE.

**C. M. Bible**, *Kalianalysen. Über die Methoden zur Vermeidung von Fehlern bei der Kalibestimmung in phosphorsäurereichen Düngemitteln.* Die Schwierigkeiten, die auf den Angriff der Quarzschalen durch die beim Eindampfen u. Glühen gebildeten Metaphosphate zurückzuführen sind (vgl. LOCKHART, C. **1932**. I. 438), umgeht Vf. durch Zusatz von etwas K-freiem NaOH während des Eindampfens. Dadurch bilden sich nur Orthophosphate, die beim Glühen ohne Einfluß auf die $SiO_2$ sind. Die so gefundenen $K_2O$-Werte liegen den theoret. wesentlich näher als die nach der offiziellen Methode ermittelten. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**. 234—35. 1932. Pittsburgh, Pa., Univ.) ECKSTEIN.

**G. W. Rabowski** und **M. A. Schilowa**, *Formaldehydmethode zur Gesamtstickstoffbestimmung in Calciumcyanamid.* 4—5 g Cyanamid werden im 500 ccm-KJELDAHL-Kolben mit fein vermahlenem $K_2SO_4$ (10 g) versetzt, mit 30 ccm $H_2SO_4$ (1,84) benetzt u. in üblicher Weise erhitzt. Verd. auf 200 ccm, Filtration. 45 ccm Filtrat werden mit 30%ig. NaOH grob, dann mit $^1/_2$-n. NaOH genau neutralisiert, 10 ccm Methylrot-neutrales $CH_2O$ zugesetzt, die in Freiheit gesetzte Säure (aus $NH_4$-Sulfat) mit $^1/_2$-n. NaOH u. Phenolphthalein titriert. Enthält das Cyanamid viel $N_2O_3$, so werden aus der auf 200 ccm aufgefüllten Lsg. 75 ccm mit 30%ig. NaOH grob neutralisiert u. dann festes $Na_2CO_3$ bis zur alkal. Rk. zugesetzt. Die Lsg. wird zu 150 verdünnt, 50 ccm Filtrat werden angesäuert, zum Vertreiben der $CO_2$ gekocht, abgekühlt, neutralisiert u. wie oben titriert. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 4. 50—51.) SCHÖNFELD.

---

**Aktiebolaget Kemiska Patenter**, Landskrona (Erfinder: **S. G. Nordengren**), *Trocknen von phosphorsäurehaltigen Düngemitteln, wie Superphosphat,* durch Ausschleudern in einem erhitzten Gasstrom, gegebenenfalls mit nachfolgender Abkühlung in einem Gasstrom von niedrigerer Temp., dad. gek., daß der zu trocknende Stoff während des Ausschleuderns in dem erhitzten Gasstrom fein verteilt wird, zweckmäßig mittels in einer Horizontalebene rotierender Messer o. dgl. — Die Temp. des Gases innerhalb des Trockenraumes soll ca. 150° betragen. Für die Durchführung des Verf.

wird die Verwendung von Verbrennungsgasen empfohlen. (**Schwed. P. 71 649** vom 25/6. 1929, ausg. 21/4. 1931.) DREWS.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel und Basel], Emil Lüscher** und **Ernst Stirnemann**, Basel, *Calciumnitrat.* W. enthaltendes $Ca(NO_3)_2$ wird, zweckmäßig unter Evakuieren u. bei Tempp. von 90 bis 50°, bis zu einem Geh. von 90 bis 95% wasserfreiem $Ca(NO_3)_2$ eingedampft u. durch Umrühren o. dgl. in der Hitze das Erzeugnis in eine krümelige Form übergeführt. Das so behandelte Salz erstarrt beim Erkalten zur sehr harten Körnern, welche lagerbeständig u. streubar sind. Dem h. Erzeugnis können andere Düngesalze, besonders Salze des K, in fast beliebiger Menge zugegeben werden, ohne daß die mechan. Verarbeitbarkeit leidet. (**Schwz. P. 157 959** vom 1/11. 1930, ausg. 2/1. 1933.) KÜHLING.

**Ruhrchemie Akt.-Ges.**, Oberhausen-Holten, *Düngemittel.* Teilref. nach E. PP. 370993, 370995 u. 370996; vgl. C. **1932**. II. 1499. Nachzutragen ist: Ein brauchbares Säuregemisch kann durch katalyt. Oxydation von gasförmigen Mischungen von $NH_3$ u. $SO_2$ erhalten werden. Man kann auch zunächst $NH_3$ für sich oxydieren u. den Oxydationsprodd. $SO_2$ zuleiten. (**Oe. P. 131 568** vom 10/2. 1930, ausg. 25/1. 1933. D. Priorr. 23/2., 10/10., 22/10. u. 4/11. 1929.) KÜHLING.

**Spolek pro Chemickou a Hutní Výrobu**, Aussig, *Komplexe Düngemittel*, bestehend aus Gemischen von K-, Mg- u. $NH_4$-Carbonaten vom Typ des ENGELschen Salzes. Als Rohstoff wird z. B. Carnallit verwendet. Oder man geht von einem Gemisch von Kieserit, KCl oder $K_2SO_4$ aus, das in entsprechendem Verhältnis gel. u. mit $NH_4HCO_3$ gefällt wird. (**Tschechosl. P. 38 368** vom 20/2. 1930, ausg. 10/12. 1931.) SCHÖNFELD.

---

[russ.] **Wjatscheslaw Petrowitsch Kotschetkow**, Hilfsbuch der Mineral- u. Hilfsdünger. Moskau-Leningrad: Sselchosgis 1933. (211 S.) Rbl. 3.—.

[russ.] **Nikolaj Jewgrafowitsch Pestow**, Colorimetr. Best. der Phosphorsäure in Düngemitteln. Leningrad: Goschimtechisdat 1932. (74 S.) Rbl. 1.50.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Ian William Wark** und **Alwyn Birchmore Cox**, *Grundlagen der Flotation.* II. *Eine Experimentalstudie über den Einfluß von Cyanid, Alkali und Kupfersulfat auf die Wirkung von Kaliumäthylxanthat an Mineraloberflächen.* (I. vgl. C. **1932**. I. 2374.) Vff. untersuchen den Gesamteinfluß der Alkalinität u. Cyanidkonz. auf den Kontakt zwischen Luft u. einigen sulfid. Mineralien in einer Lsg., die 25 mg K-Äthylxanthat im l enthält. Bleiglanz wird von Cyanid nicht beeinflußt. Die Menge Cyanid (NaCN) zum Drücken der Cu- u. Fe-Mineralien nimmt in nachstehender Reihenfolge zu: Pyrit, Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferindig, Kupferglanz. Der Einfluß von Cyanid auf Cu- u. Fe-Mineralien ist nur von der Cyanidionenkonz. abhängig. In Ggw. von Kupfersulfat als belebendem Mittel werden Zinkblende, Marmatit u. Christophit von Cyanid u./oder Alkali beeinflußt. Im Gegensatz hierzu wird Magnetkies nicht in gleicher Weise durch Kupfersulfat belebt. Je höher die Konz. von Kupfersulfat ist, um so mehr nimmt für Zinkblende u. Kupferkies die Fähigkeit zu, der Wrkg. von Cyanid zu widerstehen. Es wird angenommen, daß Kupfersulfat u. NaCN die Cu- u. Cyanidionenkonz. gegenseitig verringern u. zwar durch die Bldg. des komplexen Cupricyanions $Cu(CN)_3'$. Über einem $p_H = 8,5$ wird Pyrit durch 150 mg/l $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ aktiviert, aber in weniger alkal. Lsgg. steigert das Cu offenbar die Wrkg. von Cyanid. Die Aktivierung von Zinkblende durch Kupfersulfat in einer neutralen, cyanidfreien Lsg. ist wirksamer als in einer alkal., cyanidhalten Lsg. Es zeigt sich, daß die Kontaktkurven für Kupferkies in Ggw. von Kupfersulfatzusatz Kurven konstanter Cu-Ionenkonz. sind. (Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **1933**. Nr. 495. 22 Seiten.) KUNO WOLF.

**A. Kříž** und **F. Pobořil**, *Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis des Systems Fe—C—Si.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. **1931**. I. 3046) untersuchen die Vff. das System Fe-Si-C innerhalb der Konzz. 8—16% Si, 1,5—4,0% C, so daß nunmehr das Gebiet 1—16% Si insgesamt erforscht ist. Die Haltepunktsbestst. wurden im Vakuum durchgeführt. Die Ergebnisse der Unterss. sind dargestellt in 2 Schnitten des metastabilen Systems parallel zum System Fe-$Fe_3C$ bei 4 u. 6% Si, in Schnitten des stabilen Systems parallel zum System Fe-C bei 8, 10, 16% Si, ferner in Projektionen auf die Randsysteme Fe-Si u. Fe-C, in Projektionen auf die Konz.-Fläche, in Schnitten parallel

zum System Fe-Si bei 0,1, 0,22, 0,52, 2,54% C u. in isothermen Schnitten bei 1000, 1160, 1170 u. 1300°. Es treten nur die bereits bekannten Phasen auf. (J. Iron Steel Inst. **126**. 323—49. 1932. Pilsen.) WENTRUP.

**J. E. Hurst**, *Verbessertes Roheisen, sein Einfluß auf die Erzeugung von hochwertigem Eisenguß.* Die Analysen, mechan. Eigg. u. Abschreckproben der alten bevorzugten Roheisensorten u. der neuen verbesserten Roheisen werden miteinander verglichen. Der Einfluß der Verwendung des verbesserten Roheisens auf die Herst. hochwertigen Gusses von gleichmäßiger Zus. u. besonderen Eigg. wird kurz besprochen. (Metallurgia [Brit. J. Metals] **7**. 115—16. Febr. 1933.) WENTRUP.

**A. John Macdonald**, *Hochofenschmelzpraxis.* Teil II. (I. vgl. C. **1933**. I. 1342.) Die widersprechenden Anschauungen über das Verh. des $Al_2O_3$ in der Schlacke, sein Einfluß auf die entschwefelnde Wrkg. der Schlacke u. auf die Si-Aufnahme im Gießereiroheisen, die Rolle des CaO u. MgO werden besprochen. (Blast Furnace Steel Plant **21**. 103—06. Febr. 1933.) WENTRUP.

**F. Eisenstecken**, **E. H. Schulz** und **L. Bierner**, *Über das Verhalten des Gasschwefels und die Schwefelbilanz beim basischen Siemens-Martin-Prozeß.* Ausführliche Darst. der bereits C. **1933**. I. 491 referierten Arbeit. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund **3**. 19—39. Dez. 1932.) WENTRUP.

**Lorenz Bierner**, *Über die Schwefelung des Eisens durch Schwefelwasserstoff und die dabei auftretenden Gleichgewichte.* Vf. untersucht die Gleichgewichte der Rk. $Fe + H_2S \rightleftharpoons FeS + H_2$ bei Tempp. zwischen 550 u. 1080°. Die verwendete Vers.-Anordnung wird eingehend beschrieben, als Bodenkörper diente mit BeO gemischtes Eisenpulver. Die Gleichgewichte wurden durch Aufbauverss. mit reinem Fe im $H_2S$-Strom u. Abbauverss. mit sulfid. Bodenkörpern im $H_2$-Strom festgestellt. Die Kurve der Gasgleichgewichte bei Tempp. von 550 bis 1080° zeigt zwischen 875—910° eine ausgesprochene Stufe, in der Weise, daß der S-Geh. bei höheren Tempp. stärker abnimmt. Die bei 800, 875, 852, 882° aufgenommenen Auf- u. Abbauisothermen ergeben im Zusammenhang mit Analysen des Bodenkörpers, daß der Bodenkörper von 683—837° etwa ein Drittel, bei 875° etwa zwei Drittel Schwefel mehr als dem FeS entspricht, oberhalb 875° den dem Eisenmonosulfid entsprechenden S-Geh. aufweist. Danach entspricht der Bodenkörper bei 683—837° etwa der Formel $Fe_3S_4$, bei 875° der Formel $Fe_3S_5$. Mit steigender Temp. weist dann auch das FeS wieder einen etwas höheren S-Geh. auf. Die Bodenkörper wurden auch röntgenograph. untersucht. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund **3**. 41—54. Dez. 1932.) WENTRUP.

**F. Eisenstecken** und **L. Bierner**, *Thermodynamische Auswertung der Versuchsergebnisse bei der Schwefelung des Eisens durch Schwefelwasserstoff.* (Vgl. vorst. Reff.) Vff. werten die erhaltenen Vers.-Ergebnisse zur Berechnung der Wärmetönungen der auftretenden Rkk. bei verschiedenen Tempp. aus. Für 910° ergibt sich für die Rk. $Fe + H_2S \rightleftharpoons FeS + H_2$ eine Wärmetönung von 11,98 kcal, der eine solche von 11,96 kcal auf Grund theoret. Errechnung gegenübersteht. Die Wärmetönung zwischen 800 u. 837° ergibt 34,01 kcal, zwischen 837—875° 11,19 + 34,01 = 45,20 kcal entsprechend der Bldg. von $Fe_3S_4$ u. $Fe_3S_5$. Die Temp.-Abhängigkeit des Gleichgewichtes, der S-Geh. der festen Phase u. die errechneten Wärmetönungen werden miteinander verglichen. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund **3**. 55—58. Dez. 1932.) WENTRUP.

**E. Wharton**, *Kuppelofenuntersuchung; Fortschritt, Praxis und Wert in der Eisengießerei.* Die Entw. der Kuppelofenpraxis in den letzten Jahren — Auswahl des Rohmaterials, Konstruktion, Windmengenmessung, Heißwind, verbesserte Wärmewirtschaft durch größere Düsenzahl, mechan. Begichtung, Ofenfutter, Schlackenführung — wird kurz besprochen. (Foundry Trade J. **48**. 124—26. 16/2. 1933.) WENTRUP.

**R. C. Good**, *Die Wirkung von Zusätzen beim Gußeisen.* Der Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeit, sowie die Wrkg. von Si-, Mn-, Cr-Zusätzen zum Gußeisen auf die Festigkeitseigg. wird kurz besprochen. (Foundry **61**. Nr. 2. 24—25. 54. Febr. 1933.) WENTRUP.

**J. E. Hurst**, *Die Wirkung weniger bekannter Elemente als Zusätze zum Gußeisen.* Der Einfluß von Be, B, Na, K, Mg, Ca, Zn, Sc, As, Zr, Sn, Sb, Ce, Bi, Pb auf Eisen im allgemeinen u., soweit darüber etwas bekannt ist, auf Gußeisen im besonderen wird an Hand des Schrifttums erörtert. (Foundry Trade J. **48**. 137—39. 23/2. 1933.) WENTRUP.

**W. H. Spencer** und **M. M. Walding**, *Die Wirkung von elf Metallen und Legierungen auf die physikalischen Eigenschaften von grauem Gußeisen.* Vff. untersuchen die Einw.

von Metallen u. Legierungen, die mitunter als Verunreinigungen des Gußschrotts auftreten können, auf die üblichen mechan. Eigg. u. die krit. Abkühlungsgeschwindigkeit von grauem Eisen. Es werden hierbei behandelt: Pb, Sb, Sn, Bi, Cd, As, Ferroarsen, Cu, Bronze, Messing, Lagermetall. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. **4.** 491—509. Febr. 1933. Birmingham, Ala.) WENTRUP.

**E. Longden**, *Schwindung, Werfung und Verkrümmung bei Grauguß.* Um Verwerfung bei schweren Güssen zu vermeiden, muß schon bei der Konstruktion auf gleichmäßigen Querschnitt u. ä. geachtet werden. Auch die Analyse des Eisens ist von großer Wichtigkeit. An verschiedenen Beispielen (Werkzeugmaschinenbetten, Rädern, Gießformen) werden die maßgebenden Gesichtspunkte erläutert. (Foundry Trade J. **46.** 395—98. 408. **47.** 3—5. 12. 1932.) WENTRUP.

**Bernhard Osann**, *Ein neues Verfahren der Gußeisenprüfung.* Vf. teilt ein Verf. zur Best. der Biegefestigkeit u. Durchbiegung von Gußeisen mit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß kein Normalstab, sondern ein Stab, dessen Durchmesser der Wandstärke des Gußstückes entspricht, verwendet wird. (Gießerei **20.** 63—65. 17/2. 1933.) WENTRUP.

**W. Broniewski** und **S. Jaslan**, *Der Einfluß von Sauerstoff auf die Eigenschaften des Kupfers.* Legierungen des Cu mit $Cu_2O$ wurden bis zu 8% $Cu_2O$ untersucht u. die Ergebnisse in Schaubildern wiedergegeben. Die Thermokraft des Cu wird durch die Oxydation offenbar nicht beeinflußt, die elektr. Leitfähigkeit geht dadurch etwas zurück, während der elektr. Widerstand zu einem flachen Maximum ansteigt. Dieser Anstieg wird durch eine mit der Temp. steigende Löslichkeit des O in Cu erklärt. Die Brinellhärte zeigt einen Anstieg bis zum Eutektikum des Systems $Cu$-$CuO_2$ u. fällt dann langsam ab. Die Kurve der Zugfestigkeit weist einen ähnlichen Verlauf auf, doch ist ihr Anstieg schwächer u. ihr Abfall stärker. Die Kurve der Elastizitätsgrenze hat nach einem schnellen Anstieg bei 0,8% $Cu_2O$ einen Knick u. steigt von da an nur wenig an. Offenbar wird durch diesen Knick die Grenze der festen Lsg. angedeutet. Die Einschnürung u. die Bruchdehnung werden am stärksten durch die Oxydation beeinflußt, beide zeigen einen raschen Abfall. Der Einfluß des O auf das Cu ist selbst in dem Bereich bis zu 1% $Cu_2O$ nicht zu vernachlässigen; Härte u. Elastizitätsgrenze steigen u. Dehnung u. Einschnürung vermindern sich hier schon merklich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196.** 174—77. 16/1. 1933.) GOLDBACH.

**D. K. Crampton**, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Wärmebehandlung auf die Stauchfähigkeit von Messingdraht.* Untersucht wurden drei Legierungsgruppen, die erste mit sehr niedrigem Pb- u. Fe-Geh. u. mit Cu-Gehh. von 64—100%, die zweite mit gleichbleibendem Cu-Geh. von 66—67%, Pb-Zusatz zwischen 0,01—0,52% u. die dritte Gruppe mit demselben Cu-Geh., wenig Pb, wobei der Fe-Zusatz von 0,02 bis 0,27 geändert wurde. Drähte aus diesen Werkstoffen wurden auf die übliche Weise im Nietkopfmacher angeköpft u. dabei auf ihr Verh. nach folgenden Gesichtspunkten untersucht: Ausbeulung infolge von Druck u. Biegungsbeanspruchung, Risse infolge von Scherspannungen, Faltenbldg. am Unterrand des Kopfes u. Rauigkeit der Oberfläche infolge Gleitung der Krystallflächen. Eine Tabelle enthält die Rangordnung, die den einzelnen Legierungen danach zukommt. Für die gebräuchlichen Anköpfungsarbeiten wäre demnach eine Legierung mit 65% Cu, unter 0,10% Pb u. unter 0,10% Fe am günstigsten, für stärkere Verformungen ohne Zwischenglühungen eine Bronze mit 90% Cu, unter 0,05% Pb u. unter 0,05% Fe. (Metal Progr. **23.** Nr. 3. 21—24. März 1933.) GOLDBACH.

**Ronald J. M. Payne** und **John L. Haughton**, *Einige Versuche zur Herstellung von Beryllium-Magnesiumlegierungen.* (Metal Ind., New York **30.** 437. Nov. 1932. — C. **1933.** I. 1504.) GOLDBACH.

**Luigi Usoni**, *Beitrag zur Kenntnis der mechanischen Anreicherung beryllführender Gesteine.* Die Flotation von Beryll gelingt in einem verhältnismäßig engen Bereich um $p_H = 7$. Für die Trennung des Berylls von Quarz werden zweckmäßig 100 g Na-Oleat, 150 g Pine-oil u. 50 g $Pb(NO_3)_2$ auf 1 t Erz verwendet. Die besten Ergebnisse werden bei einer Mahlfeinheit — 150 + 200 erhalten. (G. Chim. ind. appl. **15.** 13—15. Jan. 1933. Rom, Ing.-Schule.) R. K. MÜLLER.

**I. Gigurtu**, *Die Goldgewinnung in Rumänien.* Überblick über die Methoden der Au-Gewinnung u. die Ausbeutung der siebenbürg. Vorkk. (An. Minelor România **16.** 109—11. März 1933.) R. K. MÜLLER.

**E. Schuch**, *Umwandlung und Eigenschaftsänderungen der Legierungen Gold—Kupfer.* Unterss. an Legierungen der Zus. AuCu haben gezeigt, daß die Umwandlung

dieser Phase in ein neues Gitter mit starker Härtung verbunden ist, wenn sie bei niedriger Temp. vor sich geht. Die bei niedrigen Tempp. beständige, geordnete tetragonale Phase ist in ungestörtem Zustande kaum härter als der reguläre Mischkrystall, während der durch langsame Umwandlung erhaltene Zwischenzustand durch hohe Festigkeit u. Härte gekennzeichnet ist. Um die innere Ursache hierfür zu finden, wurden die bei Anlassen abgeschreckter Proben eintretenden Veränderungen der Härte u. der Leitfähigkeit sowie gleichzeitig die aus Präzisionsaufnahmen abzulesenden Gitteränderungen verfolgt. Der Intensitätsabfall mit zunehmendem Reflexionswinkel zeigt eine Verteilung, wie sie nur durch Überlagerung der Reflexe von zwei Krystallarten herrühren kann. Während der Umwandlung müssen also beide Grenzphasen gleichzeitig vertreten sein. — Die Härte ändert sich annähernd mit dem Verschwinden der kub. Phase u. erreicht mit dem völligen Verschwinden der ursprünglichen kub. Linien ihren Höhepunkt. Für den Vergütungsvorgang ist danach offenbar die Menge der neuen Phase maßgebend. Die innere Ursache der Härte ist in irgendeiner Störung des Gitters bei der Umwandlung zu suchen, die als Folge der im Gegensatz zu $AuCu_3$ starken Gestaltsänderung u. des Zerfalls des AuCu-Gitters in drei Scharen von Krystallplatten bei der Umwandlung entstehen. — Die Leitfähigkeitsänderung erfolgt wesentlich langsamer als die Härteerhöhung u. das Verschwinden der kub. Phase. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 145—47. 17/3. 1933.) GOLDBACH.

**E. F. Northrup**, *Praktische Methoden zur Erhitzung von festen Körpern durch elektrische Induktion.* Die Anwendung elektr. Spulen für die Wärmebehandlung von Rasierklingenstählen u. verchromten Rohren wird beschrieben. Der Vorteil der Methode besteht in der Verhinderung von Oxydbldg. auf der Metalloberfläche während der Erhitzung. (Iron Age **131**. 310—11. 23/2. 1933. Trenton, N. J., Ajax Electrothermic Corpn.) GOLDBACH.

**G. Falck**, *Wärme als Werkzeug. Metallverbindung.* Eine Übersicht über die verschiedenen Löt- u. Schweißverff. (Z. Ver. dtsch. Ing. **77**. 251—52. 4/3. 1933. Berlin.) LÜDER.

**Heinrich Schneider**, *Acetylenschweißung als Konstruktionselement in der modernen Kältetechnik.* An Hand von App. u. Maschinen zur Erzeugung tiefer Tempp. zeigt Vf. die weitgehende Anwendung der Schweißung u. Lötung als Konstruktionselement. (Autogene Metallbearbeitg. **26**. 33—43. 1/2. 1933. Sürth.) LÜDER.

**D. E. Roberts**, *Wirtschaftliche Betrachtungen zum Schweißen von Aluminium.* Vergleich der Zus. u. der Temp. der Gebläse, der Eigg. der Schweißung u. des Gasverbrauchs beim O—H- u. beim O—$C_2H_2$-Schweißen vom wirtschaftlichen Standpunkt. Die O—$C_2H_2$-Methode ist danach wirtschaftlicher. (Metal Ind., New York **31**. 61—62. Febr. 1933. New York, The Linde Air Products Co.) GOLDBACH.

**A. B. Winterbottom** und **J. P. Reed**, *Zunderentfernung durch Beizen.* Die Konst. des Zunders wird erörtert u. untersucht. Die Beizverss. werden an Proben, die bei bestimmter Temp. verzundert sind, in HCl u. $H_2SO_4$ durchgeführt. Sie beziehen sich insbesondere auf die Zeiten, die bei verschiedener Säurekonz. u. Beiztemp. zur Entfernung des Zunders erforderlich sind. Es ergibt sich, daß der Beizvorgang seinen Ausgang nimmt von den FeO-haltigen inneren Schichten des Zunders. Sind diese Schichten nicht vorhanden, wie dies bei einem Zunder der Fall ist, der im Temp.-Gebiet des unbeständigen FeO gebildet ist, so macht die Entzunderung Schwierigkeiten. Zum Schluß werden Folgerungen für die wirtschaftlichste Form des Beizens gezogen. Zur Kontrolle der Veränderung der Säure während des Betriebes wird vorgeschlagen, ihre elektr. Leitfähigkeit zu messen. (J. Iron Steel Inst. **126**. 159—204. 1932. Birmingham.) WENTRUP.

**W. I. Archarow**, *Röntgenographische Untersuchung des Verlaufs der Oxydation von Eisen bei hohen Temperaturen.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 1239.) Die Wiederholung der in der I. Arbeit ausgeführten Verss. mit verbesserter Methodik u. unter eindeutigeren Bedingungen ergab im wesentlichen eine Bestätigung der erhaltenen Resultate. Schon nach 1 Sek. erreicht die Oxydation ein solches Stadium, daß es möglich ist, röntgenograph. FeO u. $Fe_3O_4$ nachzuweisen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß auch die $Fe_2O_3$-Schicht im Anfangsstadium vorhanden ist. Der Oxydationsprozeß selbst kann als eine Diffusion der O- u. Fe-Atome in den festen krystallin. Phasen, welche die Anlaufschichten bilden, aufgefaßt werden. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **2**. 674—79. 1931. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

**M. Straumanis**, *Die elektrochemische Theorie der Korrosion der Metalle.* (Vgl. C. **1933**. I. 2164.) Es wird die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle Mg, Zn, Al, Cd, Fe, Tl, Sn, Ni, Pb u. Cr bei Anwesenheit geringer Mengen edlerer Metalle besprochen. Für Zn ist die Reihe der Metalle, die die Auflsg. immer stärker beschleunigen, folgende: Bi, Ag, Sb, Au, Co, Cu, Ni, Pt; unwirksam sind Tl, Cd, Sn, Pb u. Hg wegen ihrer hohen Überspannung. Es ist kein Parallelismus zwischen Wirksamkeit u. fallender Überspannung zu erwarten, da sowohl die Zahl der Lokalelemente wie der innere Widerstand der Ndd. mitspricht. Es wird das Verh. des Al in Säuren u. Basen besprochen. Bei allen näher untersuchten Fällen ist für die Auflsg. der Metalle in $O_2$-freien Säuren u. Basen die Berechnung nach der Korrosionsformel möglich. Erfolgt der Zutritt des Sauerstoffs zur korrodierenden Oberfläche gleichmäßig, bleiben die Korrosionsvorgänge stets im Einklang mit der Lokalstromtheorie. Bei der Korrosion der Metalle bei ungleichmäßigem $O_2$-Zutritt ist ebenfalls kein Widerspruch gegen die Korrosionsformel vorhanden, jedoch ist die Tätigkeit der Lokalelemente stark gehemmt. Dafür bildet sich eine kathod. u. anod. Zone aus (vgl. EVANS u. HOAR, C. **1932**. II. 2869). Es wird der Abbau des Krystallgitters des Metalles durch korrodierende Fll. besprochen. (Korros. u. Metallschutz **9**. 29—36. Febr. 1933. Riga [Lettland], Anorg.-Chem. Lab. d. Univ.) GAEDE.

**F. Tödt**, *Korrosion und Reststrom.* Vf. antwortet auf eine Kritik von ECKELL (C. **1932**. I. 1498) an seinen Arbeiten (C. **1928**. II. 2190. **1930**. II. 1433). Er betont, daß es sich als richtig erwiesen hat, wenn man den Mechanismus der Sauerstoffdepolarisationskorrosion durch galvan. Makroelemente nachahmt u. mißt. Die gefundene Stromstärke ist dabei gleichzeitig ein Maß für die $O_2$-Menge, die an die edlere Metallfläche diffundiert. Die Anwendung der Meßmethode zur Best. der prakt. Korrosion muß für jeden Einzelfall geprüft werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 146—47. März 1933.) GAEDE.

**John G. Vear**, *Einige Betrachtungen zur Korrosion von Eisenkonstruktionen.* Prakt. Anweisungen über das Aufbringen von Rostschutzanstrichen auf Eisenkonstruktionen. (J. Oil Colour Chemists' Ass. **16**. 39—45. Disk. 45—49. Febr. 1933.) GOLDBACH.

**L. W. Haase**, *Über die Einwirkung kupferhaltigen Leitungswassers auf Aluminium.* Die Unters. verschiedener Leitungswässer führte zu dem Resultat, daß nur in dem seltenen Fall, daß $H_2SO_4$ die Acidität des $H_2O$ verursacht, eine Abscheidung von Cu auf Al-Oberflächen möglich ist, die wegen des Potentialunterschieds zwischen Cu u. Al zu einer Zerstörung des Al führt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 137. 10/3. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) GOLDB.

---

**Adolphe Victor Kroll**, Grevenmacher, Luxemburg, *Verfahren zum Sintern von Feinerzen.* Die Anwendung des bei der Durchführung chem. Rkk. bekannten Verf. der tangentialen Führung der zum Schweben gebrachten Erzteilchen in einem vorzugsweise kreisrunden Ofenraum zum Zusammenbinden von feinkörnigen, oxyd. Massen der Schwermetalle, wie z. B. Feinerz oder Gichtstaub, durch Sintern. Die sich infolge der Schleuderwrkg. nach u. nach an den inneren Ofenwandungen absetzenden Teile der Ofenbeschickung können dauernd oder zeitweise entweder durch selbsttätig wirkende Hilfsmittel, z. B. Abstreicher oder auch durch vollständige Schmelzung oder Abfließen ohne Ausscheidung der Metalle u. der Schlacke entfernt werden. — Das Verf. arbeitet um so besser, je schneller der Umsatz erfolgt, also je rascher die Gase sich mit dem Staub wirbelförmig bewegen. Diese Herst. von Sinterprodd. durch zentrifugale Schleuderung der feinen Massen im erweichten Zustand mit Hilfe von Gaswirbeln stellt eine vorteilhafte Vorbereitung von Feinerzen für ihre nachherige Verhüttung u. Red. im Hochofen oder sonstigem metallurg. Spezialofen dar, da im Gegensatz zu völlig geschmolzenen Schlacken hierbei die Sintermassen ihre für die Behandlung im Hochofen vorteilhafte Gasdurchlässigkeit behalten. (**D. R. P. 567 120** Kl. 18a vom 10/2. 1929, ausg. 28/12. 1932.) HABBEL.

**S. C. G. Ekelund**, Stockholm, *Reduktion von Erzen mittels Gasen in Kanalöfen.* Die für die Verarbeitung der Erze benötigten h. Generatorgase werden dem Ofen ganz oder teilweise von einem Generator zugeführt, der mit fl. Schlacke u. einer zirkulierenden Mischung von Generatorgas u. den Dest.-Prodd. arbeitet, die aus einer über dem eigentlichen Generatorturm gelegenen, zur Vorwärmung u. Dest. von Brennstoffen bestimmten Kammer stammen. Die gesamte Anlage wird näher beschrieben. (**Schwed. P. 71 534** vom 14/7. 1927, ausg. 7/4. 1931. A. Prior. 15/10. 1926.) DREWS.

**Krefelder Stahlwerk A.-G.**, Krefeld, *Stahl mit hohem Formänderungswiderstand bei Temperaturen von 800° und darüber*, gek. durch die nachstehende Zus.: 0,1—1,0% C, 10,0—15,0% W, bis 2,0% Mn, 12,0—15,0% Cr, 12,0—15,0% Ni. Das W kann zum Teil durch Mo ersetzt sein. — Der Stahl besitzt neben hoher Warmfestigkeit u. Elastizität sowie Beständigkeit gegen Oxydation in der Hitze noch gleichzeitig einen hohen Formänderungswiderstand u. kann daher zur Herst. von Ventilen, Teilen von Gas- u. Dampfturbinen u. ähnlichen Gegenständen verwendet werden. (**D. R. P. 570 232** Kl. 18d vom 28/2. 1925, ausg. 13/2. 1933.) HABBEL.

**Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges.**, Berlin u. Wien, *Korrosions- und feuerbeständige Chromstahllegierung* mit 0,1—1,5% C u. 5—28% Cr, gek. durch einen Geh. von 1 bis 20% Ta. Für besondere Fälle kann noch 1—5% Si u. 0,5—3,5% Mo einzeln oder gemeinsam zugesetzt werden. — Ein Stahl mit 0,2% C, 1% Si, 19% Cr u. 8% Ta durch 50 Stdn. einer Temp. von 1100 bis 1300° ausgesetzt, weist keine Spuren der Einw. dieser Wärmebehandlung auf. (**D. R. P. 570 231** Kl. 18d vom 1/7. 1927, ausg. 13/2. 1933 u. **Oe. P. 130 917** vom 30/6. 1927, ausg. 27/12. 1932.) HABBEL.

**Metallges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Zinnreiche Lagermetallegierung*, bestehend aus 55—97% Sn, 2—22% Sb, 0—40% Pb, 0,5—16% Cu mit einem Zusatz von 0,2—0,6% Cd. — Das Cd tritt in die aus Mischkrystallen bestehende Grundmasse ein u. führt ihre Verfestigung ohne Schädigung der Plastizität herbei. (**D. R. P. 569 430** Kl. 40b vom 22/2. 1928, ausg. 2/2. 1933.) GEISZLER.

**Wilson Mechanical Instrument Co. Inc.**, New York, *Härteprüfer*, der nach dem Tiefenunterschiedsverf. arbeitet, gek. durch eine allseitiges Ausschwingen zulassende Führung, z. B. eine ringförmige Schneide für den Druckbolzen an seinem dem Prüfkörper abgewendeten Ende u. eine für sich bekannte, den Druckbolzen nach dem Aufsetzen auf den Prüfkörper freigebende Führung an seinem dem Prüfkörper benachbarten Ende. — Durch die Bauweise nach dem Patent soll die Reibung, die die erforderliche Empfindlichkeit beeinträchtigt, auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. (**D. R. P. 571 886** Kl. 42k vom 11/6. 1930, ausg. 7/3. 1933. A. Prior. 16/4. 1930.) HEINRICHS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erhöhung der Leitfähigkeit der Lichtbogenatmosphäre* h. Gase usw., insbesondere beim elektr. Schweißverf., dad. gek., daß man in der Atmosphäre fein verteilte *Alkalisalze*, wie *Ferrocyankalium*, *K-Titanat* usw. zerstäubt. Man kann auch die Elektrode mit einer Schicht dieser Salze überziehen. (**Tschechosl. P. 38 641** vom 27/2. 1929, ausg. 10/1. 1932. D. Prior. 14/3. 1928.) SCHÖNFELD.

**Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Akt.-Ges.**, Gleiwitz (Erfinder: **Karl Taussig**, Gleiwitz), *Erzeugung von Metallüberzügen auf feuerflüssigem Wege*, wobei nach Art der Trockenverzinkung die Gegenstände vor dem Eintauchen in das Metallbad durch eine Flußmittellsg. geführt werden, dad. gek., daß als Lösungsm. für das Flußmittel, wie $ZnCl_2$, eine leicht flüchtige, brennbare Fl., wie A. (Brennspiritus), $CH_3OH$ oder Aceton verwendet wird. — Zwecks Steigerung der Metallisierungsgeschwindigkeit wird das flüchtige Lösungsm. von dem gebeizten Metall durch einen h. Luftstrom oder durch Verbrennen entfernt. (**D. R. P. 571 260** Kl. 48b vom 19/3. 1932, ausg. 27/2. 1933.) KÜHLING.

**Metallisator Berlin Akt.-Ges.**, Berlin, *Veredelung hölzerner Gegenstände mittels des Metallspritzverfahrens* nach Patent 531 391, dad. gek., daß man die metallisierte plast. Oberfläche mit einer andersartigen u. in der Farbe gegenüber dem Metallüberzug abweichenden M., z. B. Spachtelmasse, überzieht, u. hierauf die Oberfläche nochmals so weit abschleift u. glättet, bis die erhaben liegenden metallüberzogenen Maserungen wieder hervortreten. (**D. R. P. 570 634** Kl. 48b vom 27/11. 1930, ausg. 18/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 531 391; C. 1931. II. 2213.**) KÜHLING.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, übert. von: **Henry Carl Staehle**, Schenectady, V. St. A., *Rostschutz von Eisen und Stahl*. Die zu schützenden Gegenstände werden in beliebiger Art mit einer wss. Lsg. von Ammoniumoleat bedeckt u. die Lsg. zur Trockne abgedampft. Es hinterbleibt eine dünne Schicht von freier Ölsäure, welche den Schutz bewirkt. (**E. P. 386 542** vom 15/6. 1932, ausg. 9/2. 1933. A. Prior. 17/6. 1931.) KÜHLING.

**Jocelin Guipet** und **Georges Nobilleau**, Courbevoie, Frankreich, *Schützen von Eisen, Stahl und anderen Metallen vor atmosphärischen Einwirkungen*. Die zu schützenden Metalle werden eingebettet in Gemische von gepulvertem, möglichst oxydfreiem Zn, $BaCO_3$, Sand u. natürlichem $ZnCO_3$ oder $K_4Fe(CN)_6$ u. die M., zweckmäßig unter Druck auf unterhalb des F. des Zn liegende Tempp. erhitzt. Gegebenenfalls wird das Erhitzen

unter Verwendung eines von $ZnCO_3$ u. $K_4Fe(CN)_6$ freien Gemisches wiederholt. Die Erhitzungsdauer richtet sich nach der Stärke der gewünschten Schutzschicht u. beträgt z. B. 10 Stdn. (**Schwz. P. 157 046** vom 25/9. 1931, ausg. 16/11. 1932.) KÜHLING.

---

**Bericht über d. 2. Korrosionstagung** am 17. Oktober 1932 in Berlin, veranstaltet vom Verein dt. Ingenieure, Verein dt. Eisenhüttenleute, Dt. Ges. f. Metallkunde, Verein dt. Chemiker. Berlin: VDI-Verl. 1933. (V, 61 S.) 8°. M. 4.—.

[russ.] **P. P. Akimow**, Affinage von Gold. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (48 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] **L. I. Kukanow** und **K. M. Jurjew**, Methoden zur Prüfung der Metalle auf Ermüdung. Leningrad-Moskau: Gosmaschtechisdat 1932. (71 S.) Rbl. 1.80.

[russ.] **F. M. Loskutow**, Metallurgie des Bleis. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (120 S.) Rbl. 3.—.

[russ.] **A. A. Lunew** und **S. F. Stenkow**, Legierungen auf der Basis $A_1$. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1932. (94 S.) Rbl. 2.50.

[russ.] **A. G. Pitschugin**, Entstehung der Lagerstätten von Nichteisenmetallen. Moskau-Leningrad: Zwetmetisdat 1933. (48 S.) Rbl. 1.—.

## IX. Organische Industrie.

**M. Strada**, *Katalysatoren für die Synthese der aliphatischen Alkohole: Wirkungsweise, Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung und ihrer Aktivität.* (Vgl. NATTA u. STRADA, C. **1931**. II. 1958.) Bei der Synthese höherer Alkohole als Methanol aus CO u. $H_2$ mit Katalysatoren, die Alkalisalze von organ. Säuren der Fettreihe enthalten, wird der Einfluß des Säureradikals auf die Aktivität u. die Dauer des Katalysators, sowie auf die Zus. des durch die Synthese erhaltenen Prod. untersucht. Als Katalysator diente calcinierter Smithsonit, der mit gesätt. Lsgg. der folgenden K-Salze getränkt wurde: Formiat, Acetat, Propionat, n-Butyrat, n-Valerianat. Im Gegensatz zu den Katalysatoren mit höheren Säureradikalen altern die mit Formiat u. Acetat nicht merklich. Die mengenmäßige Bldg. höherer Alkohole hängt vom Prozentgeh. vorhandenen Alkalis ab, ebenso die Zus. des gebildeten Prod., u. zwar diese mehr vom Prozentgeh., als von der ursprünglichen Kombination. Der Bldg.-Mechanismus der höheren Alkohole beruht auf einem Red.- u. Wiederbildungsprozeß der Fettsäuresalze durch Einw. des $H_2$ u. CO. So erklärt sich die verschiedene Zus. des Prod. der Anfangsperiode von dem des Gesamtablaufs, die mit steigendem Mol.-Gew. der Säure sich stärker ausprägt. Nach langer Wrkg.-Dauer ist die Zus. der Katalysatoren unabhängig vom Säureradikal ungefähr dieselbe. Die verschiedene Aktivität u. Dauer, die bei den Formiat- u. Acetatkatalysatoren ein Maximum gegenüber solchen mit Hydrat, Carbonat oder Säuren mit höherem Mol.-Gew. aufweisen, ist dem verschiedenen chem. Zustand zuzuschreiben, das der Katalysator im Verlauf annimmt. Es bestätigte sich, daß die katalyt. Wrkg. des Alkalis sich mit der Basizität seines Hydrats steigert. — Die Katalysatoren wurden bei einem Druck von 250 at bei 380—420° angewandt. Oberhalb 450 bis 500° inaktivieren sie sich sehr schnell. Das Gas, wie es über die Katalysatoren geleitet wurde, besaß folgende Durchschnittszus.: 7% $CO_2$, 28% CO, 62% $H_2$, 2% $CH_4$, 1% $N_2$. (G. Chim. ind. appl. **14**. 601—607. Dez. 1932. Mailand, Polytechnikum.) HELLR.

---

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Beller**, Baton Rouge, V. St. A., und **Martin Luther**, Mannheim), *Gewinnung hochmolekularer Alkohole* aus Oxydationsprodd. fester oder fl., nichtaromat. KW-stoffe, 1. dad. gek., daß man die hochmolekularen Alkohole aus den Oxydationsprodd. nach an sich bekannter Abtrennung der sauren Bestandteile u. gegebenenfalls nach Abtrennung der Hauptmenge des unangegriffenen Ausgangs-KW-stoffs mit wasserhaltigen niederen aliphat. Alkoholen oder deren wasserhaltigen Estern mit niederen aliphat. Säuren extrahiert. — 2. dad. gek., daß man die Oxydationsprodd. vor der Extraktion hydriert.— Durch 5-std. Blasen mit Luft bei 160° oxydiertes Hartparaffin wird mit überschüssiger Natronlauge von sauren Bestandteilen befreit. Nach Abschleudern der unverseifbaren Oxydationsprodd. von der Hauptmenge des unveränderten Hartparaffins werden die ersteren mit $H_2$ in Ggw. von Ni bei 250° unter 50 at Druck behandelt, um die vorhandenen Carbonylverbb. je nach der Dauer der $H_2$-Behandlung mehr oder weniger in Alkohole umzuwandeln. 100 Gewichtsteile dieses Red.-Prod. werden mit 300 Gewichtsteilen Methanol von 96% in der Wärme verrührt. Nach dem Stehenlassen haben sich 2 Schichten gebildet, deren obere eine Lsg. hochmolekularer Alkohole in Methanol

darstellt u. aus der nach Abdest. des Methanols *Alkohole* der Hydroxylzahl von ca. 190 bis 200 erhalten werden. Die Extraktion wird bis zur prakt. Erschöpfung des Materials an Alkoholen wiederholt. Ebenso läßt sich die Extraktion mit wasserhaltigem A. oder wasserhaltigem Methyl- u. Äthylformiat durchführen, deren W.-Geh. zweckmäßig zwischen 0,5 u. 20% beträgt. Die nach dem Verf. isolierten Alkohole sind von hellgelbem bis weißem Aussehen, angenehmem Geruch u. von fl., salbenartiger oder fester Konsistenz. Ihre Sulfonsäuren u. Schwefelsäureester stellen *Wasch-* u. *Emulgiermittel* dar. (**D. R. P. 570 952** Kl. 12o vom 18/7. 1930, ausg. 22/2. 1933.) R. Herbst.

**Produits Chimiques Purs**, Paris, *Gewinnung von flüchtigen organischen Produkten*, z. B. *Essigsäure*. Das Verf. des F. P. 714 219; C. **1932**. I. 3498 eignet sich allgemein zur Gewinnung flüchtiger organ. Prodd., welche in einem inerten Medium verd. sind. Wenigstens eines der zu gewinnenden Prodd. wird in dem verdünnendem Medium mit einer Substanz in Berührung gebracht, die in Ggw. der Verdünnungsmittel mit dem Prod. eine stabile Verb. ergibt. Diese Verb. wird sodann zwecks Entfernung des in ihr enthaltenen Verdünnungsmittels u. zur Zerlegung erhitzt. Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (**Schwz. P. 157 931** vom 23/6. 1931, ausg. 2/1. 1933. F. Prior. 28/6. 1930.) Drews.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Herstellung von heterocyclischen Basen*, dad. gek., daß man in Weiterbldg. des Hauptpat. hier die katalyt. Kondensation der aliphat. Alkohole (ausgenommen $CH_3OH$) mit $NH_3$ bei erhöhter Temp. mit Hilfe von Kontakten bewirkt, die CdO enthalten. — Man erhält z. B. mit einem Kieselsäuregel—CdO-Katalysator aus A., $NH_3$ u. $H_2$ ein zu wesentlichen Teilen aus *Picolin*, *Lutidin* u. *Kollidin* bestehendes Prod. — Die Kontakte können auch neben CdO noch $Al_2O_3$ u. $ThO_2$ enthalten. (**D. R. P. 569 630** Kl. 12p vom 11/10. 1931, ausg. 6/2. 1933. Zus. zu **D. R. P. 565 798**; **C. 1933. I. 1019.**) Altp.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Nicodemus**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Otto Wulff**, Hofheim, Taunus), *Herstellung von Sulfonsäuren des Piperidins und seiner Alkylhomologen*. Hierzu vgl. E. P. 382922; C. **1933**. I. 1517. Nachzutragen ist, daß die *Pyridin-3-sulfonsäure* in wss. Lsg. als Na-Salz hydriert wird. (**D. R. P. 567 924** Kl. 12p vom 21/6. 1931, ausg. 11/1. 1933.) Altpeter.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfonsäuren des Piperidins, Tetrahydrochinolins oder ihrer Alkylhomologen*. Hierzu vgl. D. R. P. 567924; vorst. Ref., u. E. P. 382 922; C. **1933**. I. 1517. Nachzutragen ist folgendes: Durch Hydrierung von *chinolin-6-sulfonsaurem Na* mit Ni-Trägerstoffkatalysator bei 70 at, 80—100°, in wss. Lsg. erhält man die *Py-Tetrahydrochinolin-6-sulfonsäure*, ll. in W., leicht oxydierbar mit $KMnO_4$, läßt sich leicht acylieren, F. der Säure 238—258°. — Ebenso erhält man *Py-Tetrahydrochinolin-8-sulfonsäure*. (**F. P. 738 842** vom 20/6. 1932, ausg. 30/12. 1932. D. Priorr. 20/6. u. 27/7. 1931.) Altpeter.

**Albert Rothmann**, Berlin-Charlottenburg, (Erfinder: **Kurt Fricker**, Berlin-Charlottenburg), *Darstellung von Aminochinolinen* oder deren Abkömmlingen, dad. gek., 1. daß man die entsprechenden Nitroso- bzw. Nitrochinoline in hochprozentiger Eg. gel. oder verteilt in Ggw. eines Edelmetallkatalysators ohne Anwendung von Überdruck bei Zimmertemp. mit molekularem $H_2$ behandelt, — 2. daß man in Fällen, in denen die Ausgangsstoffe in W. ll. Alkalisalze zu bilden vermögen, die Hydrierung in wss. Lsg. in Ggw. von Alkali bewirkt. — Z. B. erhält man aus *5-Nitroso-8-oxychinolin* in n-NaOH mit Pd-Kieselgur die *5-Aminoverb.* — *6-Nitrochinolin* gibt in 30%ig. $CH_3COOH$ mit $H_2$ u. Katalysator die *6-Aminoverb.* Ebenso lassen sich erhalten: *6-Methoxy-8-aminochinolin*, *6-Chlor-8-aminochinolin*, *Amino-8-oxychinolin-5-sulfonsäure* (F. des in W. wl. Hydrochlorids über 279°). (**D. R. P. 567 923** Kl. 12 p vom 13/5. 1931, ausg. 11/1. 1933.) Altpeter.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

**Arthur E. Weber**, *Der Einfluß des Sonnenlichtes auf Küpenfarbstoffe im reduzierten Zustand*. Die Leukoverbb. mancher Küpenfarbstoffe sind sehr lichtempfindlich: wird die reduzierte Färbung der Sonne ausgesetzt, so entstehen stark unegale Färbungen. Die Lichtempfindlichkeit hängt von der chem. Konst. ab. So sind die Farbstoffe *Golden Orange 4 R* u. *RRT* sehr empfindlich, nicht aber die Marke *G*. Die ersteren Farbstoffe sind *Dibrom-* bzw. *Trichlorpyranthrone*, die G-Marke *Pyranthron*. Unter dem Einfluß des Lichts wird in der alkal. Küpe aus den halogenierten *Dihydropyranthronen* das Halogen als Na-Salz abgespalten u. die Leukoverb. der G-Marke gebildet.

Andere *Anthrachinonderivv.*, z. B. die *gechlorten Dihydroanthrachinonazine*, zeigten die Erscheinung nicht. Sehr empfindlich sind halogenierte Indigos, z. B. *Brilliant Indigo 4 B* (*Tetrabromindigotin*) u. die entsprechende *Tetrachlor*-Marke (*B*), die gleichfalls Halogen abspalten. *Helindonechtscharlach R*, ein *Dibromdiäthoxythioindigo*, geht unter Halogenverlust in das halogenfreie *Helindon Orange R* über; ähnlich verwandelt sich das reduzierte *Cibabordeaux B*, ein *Dibromthioindigo*, teilweise in *Thioindigo* um. Halogenfreie Prodd. zeigen die Erscheinung nicht. Seifen läßt im allgemeinen die Fehler stärker hervortreten. Kunstlicht wirkt schwächer als Sonnenlicht. Trockne Leukoverbb. werden nicht zersetzt. (Amer. Dyestuff Reporter **22**. 157—60. 27/2. 1933.) FRIEDEMANN.

**E. Köster**, *Peregal O. Ein neues Hilfsmittel für die Naturseidenfärberei. Peregal O* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. ist härtebeständig u. unempfindlich gegen Säuren, in der Küpenfärberei wirkt es küpenstabilisierend u. egalisiert sehr gut. Auch zum Ausegalisieren unegaler Färbungen kann es dienen. In der Seidenfärberei hat es auf die Farbstoffe keine ungünstige Wrkg., gibt stets saubere, klare, kontrollierbare Färbebäder, netzt gut u. egalisiert gut. Auch in der Mischgewebefärberei bietet es Vorteile, da das Ziehvermögen vieler Farbstoffe in neutralen Bädern günstig beeinflußt wird. (Mh. Seide Kunstseide **38**. 118—20. März 1933.) SÜVERN.

**L. Voigt**, *Celliton-, Cellitonechtfarbstoffe und Cellitazole für Acetatkunstseide.* Anwendung u. Eigg., Farbmuster. (Z. ges. Textilind. **36**. 115—16. 1/3. 1933.) FRIEDE.

**E. W. Pierce**, *Wollfärberei.* Allgemeines über die richtige Vorbereitung der Wolle u. ihre Färbung mit sauren Beizen- u. Küpenfarbstoffen. (Amer. Dyestuff Reporter **22**. 128—30. 13/2. 1933.) FRIEDEMANN.

**C. Skipton**, *Das Drucken von Wolle.* Allgemeine Übersicht über den Wolldruck; die Bleiche der Wolle durch Schwefeln, durch saure Bisulfitbäder, durch Behandeln mit $H_2O_2$ u. mit $KMnO_4$. Eingehende Besprechung der Chlorbehandlung der Wolle u. der daraus resultierenden erhöhten Affinität zu Farbstoffen. Na-Hypochlorit soll die Wolle weniger gelb machen als Chlorkalk; gegen Vergilbung empfiehlt sich Nachbehandlung in einer salzsauren $SnCl_2$-Lsg. oder in Stannatlsg. Für manche Zwecke ist Ammonhypochlorit nützlich. Anwendung von *Aktivin* zum Chloren der Wolle. Zur Beize verwendet man $SnCl_2$ oder Alaun, selten $ZnSO_4$. Namentlich bei Alaunbeize hat man sich vor unfreiwilligem Wasserfestmachen der Wolle zu hüten; dies kann bei schlecht entfetteter Wolle durch Bldg. von Al-Stearaten geschehen. Die Druckpasten u. ihr Ansatz, die Verdickungen u. Netzmittel, die Red. der Farbstoffe, die Rolle des Ammoniaks u. des $NaClO_3$, des Alauns u. der anderen Beizen. Wrkg. des Dämpfens, speziell bei den bas. Farbstoffen. Besprechung der drucktechn. Eigg. der sauren Farbstoffe, der Alkaliblaus, der Neolane, der direkten Baumwollfarbstoffe, der Beizenfarbstoffe, der Türkischrote mit *Alizarin S* u. der *Eriochromfarbstoffe.* (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **68**. 181. 18 Seiten bis 563. 1932.) FRIEDEMANN.

**W. F. A. Ermen**, *Besonderheiten im Baumwolldruck.* Erweiterte Fassung der C. **1933**. I. 312 ref. Arbeit unter besonderer Betonung des Druckens von Küpen- u. *Indigosolfarbstoffen.* (J. Soc. Dyers Colourists **49**. 39—41. Febr. 1933.) FRIEDEMANN.

**T. C. Hutchins**, *Abmustern in Druckereibetrieben.* Krit. Erörterung der Schwierigkeiten, die sich im Zeugdruck der Abmusterung entgegenstellen. Besondere Ratschläge für die Behandlung der Indigosole. (Amer. Dyestuff Reporter **22**. 143—46. 165—66. 27/2. 1933.) FRIEDEMANN.

**Victoroff**, *Über die Stabilität von Diazolösungen.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 1200.) Zwecks Stabilisierung wurden Diazolsgg. mit neutralisierenden Substanzen versetzt, wie alkal. wirkenden Salzen, Carbonaten, Phosphaten, Acetaten u. Formiaten von Na, Ca, Cr, Zn oder mit Hydraten, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ u. $Cr(OH)_3$. Als Amin diente dabei das *p-Nitranilin* in 0,1-n. Diazolsg. Der bei entsprechender Herst. im Dunklen viele Wochen haltbaren Diazolsg. wurden die Zusätze entsprechend 1. 1 Mol. freier HCl, 2. 1 Mol. freier HCl u. der an die Diazoverb. gebundenen HCl zugegeben. Um diese stark alkal. Lsgg. titrieren zu können, mußte man zuerst eine gemessene Menge Diazolsg. zu *β-Naphtholat* zugeben u. dann mit einer salzsauren Diazolsg. bekannten Titers fertig titrieren. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit u. der Grad des Zerfalls Funktionen der $p_H$-Werte sind u. mit der Verschiebung nach der OH-Seite zunehmen. Die beigefügte Tabelle zeigt demgemäß für $Na_2CO_3$ u. $Ca(OH)_2$ die stärkste Zers., ebenso zeigt sie einen Abfall der Wrkg. von Ca nach Cr, also mit abnehmender Basizität der Kationen. In allen Fällen ist die Zers. erst schnell, dann viel langsamer.

Vf. bespricht dann den Chemismus der Zers. eines Diazoniumsalzes: in alkal. Lsg. geht er erst schnell vor sich, bis im Verlaufe der chem. Umwandlungen wieder $H^{\cdot}$-Ionen entstehen, die den Prozeß entgegengesetzt beeinflussen. — Dies alles gilt für das Verh. im Dunklen, das Sonnenlicht verursacht stets starke Zers. Man kann, um Diazokörper lange haltbar zu machen, sie in *Azophore* verwandeln oder ihnen *Bzl.*- oder *Naphthalinsulfosäuren* einverleiben. Unterstützt wird die Wrkg. der Sulfosäuren durch Zugabe von Salzen, in denen gleichfalls die $H^{\cdot}$-Ionen vorherrschen, wie $Al_2(SO_4)_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $NaHSO_4$. Brauchbar für das genannte Verf. sind z. B.: *p-Nitrotoluolsulfosäure* (*Reservesalz Kalle*) oder die *1,3,6-Trisulfosäure des Naphthalins* (*Paradurol*) oder *β-Naphthalinsulfosäure*. Bei der Titration der Diazoverb. mit dem Naphtholat fällt auf, daß in Abwesenheit von Na-Acetat die Oxyazoverb. als farbige kolloidale Lsg. erhalten bleibt; bei Zugabe einer Spur eines Elektrolyten geht diese Lsg. sofort in einen gefärbten Nd. über. Mit diesen Erscheinungen hängt auch die Verbesserung der Reibechtheit durch Zugabe von Elektrolyten zur Diazolsg. zusammen. Mit der geringen Dissoziation der Essigsäure hängt ihr Wert beim Färben von *Paranitranilinrot* zusammen. Zum Schluß weist Vf. noch auf die Möglichkeit hin, Diazolsgg. durch Zusatz reduzierender Substanzen stabiler zu machen. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts **37**. 3—6. Jan. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Neue Musterkarten.* In der Musterkarte „Die Platinechtfarbstoffe" gibt die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. eine Übersicht über die bisher erschienenen Prodd. In einer anderen Karte zeigt die Firma Säurealizarinrot 3 BG in Modetönen auf loser Wolle. (Dtsch. Färber-Ztg. **69**. 59. 5/2. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* Eine Karte der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. zeigt Saisonfarben Viscosekunstseide-Agfa Sommer 1933. (Z. ges. Textilind. **36**. 90. 15/2. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Musterkarten und Farbstoffe.* Eine Musterkarte der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. zeigt Unifärbungen auf Wolle-Acetatkunstseidenkrepp, im neutralen $Na_2SO_4$-Bade hergestellt. Zur Erzielung eines geschmeidigen glatten u. leicht knirschenden Seidengriffs auf Kunstseide dient *Soromin SG* der Firma, das auch zum Avivieren von Naturseide u. mercerisierter Baumwolle dienen kann. *Emulphor A öllöslich*, ein neutral reagierender Kaltemulgator emulgiert Öle auch ohne Mitverwendung von Seifen. (Mh. Seide Kunstseide **38**. 127—28. März 1933.) SÜVERN.

**Hans Hadert**, *Der Ruß; Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.* (Farben-Chemiker **4**. 92—95. März 1933.) SCHEIFELE.

**J. A. Schaeffer**, *Einige Bemerkungen über Bleipigmente.* Hochdisperse Bleimennige mit hohem $Pb_3O_4$-Geh. bietet gegenüber der gewöhnlichen Krystallmennige mehrere Vorteile. Ein neues sublimiertes Bleiweiß (super sublimet white lead) ist von bemerkenswerter Weiße u. eignet sich u. a. für Wegmarkierungen. (Amer. Paint J. **17**. Nr. 19. 15. 51—52. 20/2. 1933.) SCHEIFELE.

**M. Meier**, *Die Rostschutzfarben des Bleis.* Angaben über die gute techn. Eignung von Bleisuboxyd. (Österr. Chemiker-Ztg. **36**. 28—29. 15/2. 1933.) SCHEIFELE.

**C. R. Platzmann**, *Erdfarben und Mineralfarben in der Bauindustrie.* I. Teil. Für die Färbung von Zementwaren eignen sich Eisenoxydrot, Ocker u. evtl. Zinkgelb, Umbra, Ultramarinblau, Chromoxydgrün u. Ultramaringrün, sowie Manganschwarz u. Kohleschwarz. Ungenügende Mahlfeinheit z. B. von Kohleschwarz kann zu späteren Treiberscheinungen Anlaß geben. Die Kornfeinheit der Farben soll nicht wesentlich unter der des Zements liegen. Die Raumbeständigkeit des Zementmörtels wird beeinträchtigt durch gipshaltige Farben. Geh. an lösl. Salzen gibt zu Ausblühungen Anlaß. Auch müssen die Farben alkalifest u. lichtecht sein. Von den Kalk- u. Zementfarben wird weiter verlangt, daß sie in W. unl. sind u. keine nennenswerte Mengen an lösl. Sulfaten u. Chloriden enthalten. (Farben-Chemiker **4**. 88—92. März 1933.) SCHEIFELE.

**E. Gussjatskaja**, *Über die Anwendungsmöglichkeiten der grünen Manganpigmente.* Nachprüfung der auf der Schmelze von $MnO_2$ mit $Ba(OH)_2$ beruhenden Verff. zur Herst. grüner Mn-Farben. Hierbei hängt die Farbe vom $Ba(OH)_2$-Überschuß ab. Um das Festhaften der M. an den Tiegelwänden zu vermeiden, wird zweckmäßig ein Oxydationsmittel ($KClO_3$, $Na_2O_2$ usw.) zugesetzt. Zur Erzielung eines schönen, hellgrünen Tones bei der Schmelze von $MnO_2$ mit $Ba(NO_3)_2$ ist ein Überschuß an letzterem notwendig. Auch bei der Schmelze von $MnO_2$ mit $BaO_2$ ist ein Zusatz von 0,2—1% eines Oxydationsmittels notwendig. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1932**. Nr. 7. 9 bis 11.) SCHÖNFELD.

**Junius D. Edwards** und **Robert I. Wray**, *Neuerungen auf dem Gebiet der Holzgrundierung.* Grundierung mit Aluminiumbronzefarbe erhöht die Wasserfestigkeit u. Haltbarkeit des Anstriches in zahlreichen Fällen. Vielfach werden Bauhölzer zum Schutz gegen Verwitterung während der Lagerung mit Aluminiumfarbe grundiert. (Amer. Paint J. **17**. Nr. 16. 43—46. Nr. 17. 16—18. 42. 6/2. 1933.) SCHEIFELE.

—, *Untersuchungs- und Prüfungsmethoden von Farben und Lacken. A.S.T.M.-Vorschriften für die systematische Analyse von weißen Leinölfarben.* Fortsetzung u. Schluß zu C. **1932**. I. 1442. (Farben-Chemiker **3**. 57—58. 101—03. 139. 1932.) PANGR.

**T. Hamburger**, *Zur Analyse von Druckfarben.* Im Anschluß an Bemerkungen von BEUERLE (C. **1932**. II. 2733) u. frühere Angaben (C. **1932**. I. 3501) wird betont, daß die Best. des Körpergeh. einer Druckfarbe, sowie der Farbtiefe bzw. Farbkraft für den Druckereibetrieb wichtig ist. Eine Ausfällung der in Olein gelösten Farbbasen durch Mineralöl dürfte ohne prakt. Bedeutung sein. Zur Unters. von schwarzen Druckfarben kann man auch die Methode von BEKK (C. **1931**. II. 3270) heranziehen, die durch Verwendung einer autotyp. geätzten Skala (Kupferklischee) inzwischen verbessert wurde. (Chemiker-Ztg. **56**. 1037—38. 28/12. 1932.) SCHEIFELE.

---

**Spolek pro Chemickou a Hutní Výrobu**, Aussig, *Feste Diazopräparate für Färberei und Druck*, insbesondere zur Herst. unl. Azofarbstoffe auf der Faser, gek. durch Anwendung von halogenierten Naphthalinmonosulfosalzen der Diazoverbb. von nicht sulfonierten Aminen. Man verwendet z. B. die Salze der *4-Chlor-* oder *5-Chlornaphthalin-1-sulfosäure* oder der *1,4-Dichlornaphthalin-5-sulfosäure.* (**Tschechosl. P. 37 846** vom 25/3. 1929, ausg. 25/10. 1931.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 430632, dad. gek., daß man hier 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredialkyl- oder -arylimide mit o-Diaminen kondensiert. Hierbei wird der Arylaminorest verdrängt. — Beim Erhitzen von *1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäurediphenylimid* mit *o-Phenylendiamin* erhält man den in der Patentschrift 430632, Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff. An Stelle des o-Phenylendiamins kann man 4-Äthoxy-1,2-diaminobenzol u. andere o-Diamine verwenden. (**D. R. P. 571 737** Kl. 22e vom 13/1. 1931, ausg. 4/3. 1933. **Zus. zu D. R. P. 430 632; C. 1926. II. 1202.**) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer, Ludwig Zeh**, Wiesdorf, und **Bernhard Bollweg**, Leverkusen), *Darstellung von Schwefelsäureestern der Leukoverbindung von Küpenfarbstoffen.* (**D. R. P. 570 769** Kl. 22e vom 31/7. 1930, ausg. 20/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 557 826; C. 1932. II. 4393.** — C. **1933**. I. 2002 [F. P. 41032].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer, Ludwig Zeh**, Wiesdorf, und **Bernhard Bollweg**, Leverkusen), *Darstellung beständiger, saurer, wasserlöslicher Schwefelsäureester der Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 570769, darin bestehend, daß man Küpenfarbstoffe in Ggw. von $NH_3$ u. tertiären Basen u./oder indifferenten Verdünnungsmitteln mit $H_2S$ reduziert, auf das so erhältliche Rk.-Gemisch ohne Isolierung der Leukoverb. $SO_3$ oder solches abgebende Mittel einwirken läßt u. die so erhältlichen Schwefelsäureester gegebenenfalls in an µ. für sich bekannter Weise in beständige Salze überführt, dad. gek., daß man hier an Stelle oder neben Ammoniak primäre oder sekundäre Amine verwendet. — Besonders geeignet sind solche Basen, die leicht Sulfide zu bilden vermögen, wie Butylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, N-Äthylcyclohexylamin u. Piperidin. — *Tetrabromindigo* reduziert man in Dimethylanilin nach Zugabe von Piperidin bei etwa 20° mit 20° durch $H_2S$, führt das Rk.-Gemisch in ein bei — 10 bis 0° hergestelltes Veresterungsgemisch aus $HClSO_3$, Dimethylanilin u. Chlorbenzol ein u. verestert unter langsamer Temp.-Steigerung bei 40—50°; hierauf rührt man eine Lsg. von Soda in h. W. ein, filtriert vom unveresterten Farbstoff u. fällt aus dem Filtrat das Estersalz durch NaCl als weiße Krystallmasse. In analoger Weise behandelt man den *5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo.* (**D. R. P. 572 082** Kl. 22e vom 31/7. 1930, ausg. 9/3. 1933. **Zus. zu D. R. P. 570 769; vgl. vorst. Ref.**) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von chlorechten N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazinen.* Man behandelt N-Dihydroanthrachinonazinsulfonsäure in $H_2SO_4$ mit $MnO_2$ oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln. (**Belg. P. 367 397** vom 31/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930. D. Prior. 6/2. 1929.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Hoffa**, Frankfurt a. M., und **Fritz Müller**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Thioindigofarbstoffen*, darin bestehend, daß im Kern durch die CN-Gruppe substituierte Oxythionaphthene oxydiert oder mit o-Diketonen oder ihren reaktionsfähigen Derivv. kondensiert werden. — Die Farbstoffe liefern gegen h. Alkalien widerstandsfähige Färbungen. — *1,3-Dimethylbenzol-2-cyan-5-thioglykolsäure* gibt mit $HClSO_3$ *4,6-Dimethyl-5-cyan-3-oxythionaphthen*, Krystalle aus Eg., F. 174—175°. Durch Kondensation mit *4-Methyl-5-chlorthionaphthenchinon-2-p-dimethylaminoanil* erhält man das *4,4',6-Trimethyl-5-cyan-5'-chlorthioindigo*, krystallin. Pulver, der Baumwolle kräftig rotviolett färbt. Durch Oxydation von *4,6-Dimethyl-5-cyan-3-oxythionaphthen* mit Ferricyankalium erhält man einen Baumwolle rosa färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus *4,6-Dimethyl-5-cyan-3-oxythionaphthen* u. *5,7-Dichlorisatin* ist rotbraun. (**D. R. P. 570 766** Kl. 22e vom 8/5. 1930, ausg. 20/2. 1933.) Franz.

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Herstellung von Farblacken* durch Fällen von bas. Farbstoffen aus ihren wss. Lsgg. mit Türkischrotöl auf Substraten, dad. gek., daß den gefällten Farbstoffen eine kleine Menge eines in sauren Medien capillarakt. Stoffes zugegeben wird. — Unter den in sauren Medien capillarakt. Stoffen sind genannt: hochsulfierte Sulforicinate; Salze von Basen, die den Charakter saurer Seifen aufweisen; aromat. Sulfosäuren, die in saurem Medium ein gutes Netzvermögen besitzen. Geeignete Substrate sind $CaSO_4$, Tonerdehydrat, Schwerspat, Kaolin usw. Beispiel: 100 Teile Lenzin (Calciumsulfat, G. Zerr & Rübencamp, Handbuch der Farbenfabrikation, S. 145, Abs. b) werden mit 500 Teilen k. W. angeschlemmt. Ferner wird 1 Teil Tetramethylphenyl-p,p'-diaminodiphenonnaphthofuchsonimoniumchlorid mit der gleichen Menge 40%ig. Essigsäure in 100—200 Teilen h. W. gel. u. dem aufgeschlemmten Lenzin zugegeben. Man fügt nun nochmals 0,5 bis 1 Teil Essigsäure zu u. fällt mit 1—2 Teilen des handelsüblichen Türkischrotöles bei 20—30°. Nun fügt man 0,2 Teile einer 10%ig. Lsg. des Trimethylammoniummethylsulfats des Monooleyläthylendiamins unter Rühren hinzu. Dann läßt man absitzen, filtriert u. trocknet bei gelinder Wärme. Der so erhaltene Lack netzt sich sehr leicht, z. B. in W. Ebenso gute Ergebnisse erhält man durch Verwenduug von 0,2 Teilen des Na-Salzes der Sulfosäure des Diamylesters der Phthalsäure, mit Alkalisalzen der Benzylbutylnaphthalinsulfosäure oder mit hochsulfierten, säurebeständigen Sulforicinaten. (**Schwz. P. 157 345** vom 16/9. 1931, ausg. 1/12. 1932.) Drews.

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

**G. W. Pigulewski**, *Lokalisation der ätherischen Öle und der Harze in den Nadeln.* Nadeln von Abies sibirica von 30 mm Länge enthielten 0,3—0,34 mg Harz. Das Verhältnis äth. Öl: Harz betrug bei den gleichen Nadeln 1,04. Die Harzgänge einer Nadel hatten ein Vol. von ca. 0,77 cmm. Durch Stehenlassen der Nadeln nach Entleerung der Harzkanäle mit A. u. dann mit Ä. wurde festgestellt, daß etwa 70—80% des Gesamtharzes im Parenchymgewebe der Nadeln enthalten sind; ihr Geh. an äth. Öl, bestimmt durch W.-Dampfdest. beträgt 5,36%. Durch Extraktion mit A. u. mit Ä. wurde der Harzgeh. der Nadeln verschiedener Pinusarten zu 4,75—11,09% des Nadelgewichtes ermittelt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 135—39. 1932. Leningrad, Univ.) Schönfeld.

**R. W. Aldis** und **M. Rangaswami**, *Die Wasserbeständigkeit von Schellack.* Im Anschluß an die Unters. von Paisley (C. **1932**. I. 3352) wird angegeben, daß Filme aus reinem, ungebleichtem Schellack durch Zusatz von Trikresylphosphat in der Neigung zum Weißanlaufen u. zur Absorption von W. nicht verbessert wurden. Nur neigten solche Filme beim raschen Trocknen weniger zum Reißen. Bei eingebrannten Schellackfilmen dagegen konnte die Wasserfestigkeit bedeutend gesteigert werden. (Current Sci. **1**. 217. Jan. 1933.) Scheifele.

**P. Grodzinski**, *Über die Bearbeitung von Kunstharzen.* (Kunststoffe **23**. 63. März 1933.) H. Schmidt.

**Heinrich Pincass**, *Styrolkunstharze.* Über die Herst. u. Verwendung von Styrol u. Metastyrol. (Kunststoffe **23**. 49—50. März 1933.) H. Schmidt.

**Konrad Weil**, *Neuere Kunstharze für Anstrichmittel.* Allgemeiner Überblick über das Gebiet der synthet. Harze. (Farbe u. Lack **1933**. 90. 22/2.) Scheifele.

**Otto Merz**, *Die Celluloseesterlacke im Schrifttum 1932.* Publikationen über Roh-

stoffe; Herst., Verwendung u. Eigg. sowie Prüfung von Celluloseesterlacken. (Nitrocellulose **4**. 19—23. Febr. 1933.) Scheifele.

**Glenn H. Pickard**, *Einfluß von Trockenstoffen auf die Haltbarkeit von Öllacken.* Leinöl-Harzester- u. Holzöllack-Harzesterlacke gleicher prozentualer Zus. (23,6% Harzester, 55,2% Leinöl bzw. Holzöl, 21,2% Lackbenzin) wurden mit Lsgg. der Linoleate u. Naphthenate von Kobalt, Mangan u. Blei in vier steigenden Konzz. 1 : 3 : 7 : 10 (Konz. 1 : 0,038% Co, 0,038% Mn 0,144% Pb) siccativiert u. zwar jeweils nur mit einem Metall, durch Verdünnerzusatz auf ca. 50% Nichtflüchtiges eingestellt u. dann in jeweils dreifacher Ausfertigung im zweifachen Auftrag auf zur Hälfte mit Einbrennemaille grundierten Stahlblechen mit 45° Neigung gegen Süden teils in Dayton u. teils in Cincinnati Ende Juli 1932 der Witterung ausgesetzt. Nach $2^1/_2$ monatlicher Bewitterung zeigten die Holzöllacke sowie die Bleitrockner versetzten Leinöllacke noch keinerlei Defekte, während bei den Leinöllacken mit Mangan- u. Kobalttrockner es den Anschein hatte, daß die Lebensdauer der Filme mit steigendem Trocknergeh. abnimmt. Zusätzlich wurden die Lackfilme noch auf Reißfestigkeit u. Dehnung geprüft, sowie Ultraviolettlichtbestrahlung u. Alterungsprobe unterworfen. (Amer. Paint J. **16**. Nr. 53-D. 16. 17/11. 1932.) Scheifele.

—, *Studien über den Einfluß von Metallresinaten in Öllacken.* Gefällte Resinate von Pb, Zn, Ca, Mg u. Al, sowie geschmolzenes Na-Resinat wurden mit Holzöl-Leinölmischung (1 : 4) zu Lacken verarbeitet, die geprüft wurden auf Trockenzeit, Viscosität, Farbe, Hautbldg., Beständigkeit gegen k. u. h. W., Elastizität u. Außenbeständigkeit. Die Resultate waren nicht ganz eindeutig u. die Wetterprüfung bisher noch zu kurz (45 Tage). Es ließ sich ledigleich erkennen, daß jedes Metallresinat dem Lack charakterist. Eigg. verleiht u. ein hoher Geh. an Trocknermetall ungünstig wirken kann. (Paint, Oil chem. Rev. **94**. Nr. 10. 39. 68. 17/11. 1932.) Scheifele.

**John Mc. E. Sanderson**, *Lacklösungsmittel.* Von den Eigg. der Lacklösemittel interessieren Lösefähigkeit, Geruch u. Giftigkeit sowie Brennbarkeit u. Verdunstungsgeschwindigkeit. Die Lacklösemittel lassen sich nach Ursprung u. chem. Zus. einteilen in Terpene u. verwandte Prodd., Erdöldestillate, Kohlenteerdestillate, Alkohole, Ester, Ketone, Chlorverbb. u. Sonstiges. (Paint, Oil chem. Rev. **95**. Nr. 2. 10—11. 26/1. 1933.) Scheifele.

---

**Wilfred Stewart Rothera, Stanley Blythen** und **Henry Robert Gillespie**, Nottingham, England, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd*, dad. gek., daß die Kondensation von Harnstoff u. Formaldehyd in Ggw. einerseits von Säuren oder nicht alkal. reagierenden Salzen u. andererseits von organ., selbst mit Formaldehyd reagierenden Körpern sauren Charakters erfolgt. — Z. B. werden 10 g Phenol, 95 g 30%ig. Formaldehyd u. 0,096 g $H_2SO_4$ zum Sieden erhitzt, darauf 20 g Harnstoff zugegeben u. das Gemisch bis zur Dickflüssigkeit weitererwärmt. Aus der trüben M. wird das W. abgepreßt. Nach Härtung u. Trocknung stellt sie eine dichte M. von elfenbeinartiger Beschaffenheit dar. (Vgl. Oc. P. 95663; C. **1924**. II. 2429.) (**D. R. P. 568 629** Kl. 12o vom 20/11. 1921, ausg. 28/1. 1933. **Zus. zu D. R. P. 563 037; C. 1932. II. 4395.**) Eben.

**Friedrich Wilhelm Spiecker**, Bomlitz-Walsrode, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten*, dad. gek., daß 1 Mol Harnstoff oder Harnstoffderiv. mit 1 Mol oder weniger als 1 Mol Formaldehyd oder der äquivalenten Menge eines Formaldehydderiv. in ammoniakal. Lsg. zur Rk. gebracht wird. Zweckmäßig wird 1 Mol Harnstoff mit 0,9—1 Mol Formaldehyd (oder einer dieser Menge gleichwertigen Menge Paraformaldehyd) in ammoniakal. Lsg. zur Rk. gebracht, wodurch eine klar filtrierende, beständige Lsg. eines 1 : 1-Harnstoff-Formaldehydkondensationsprod. erhalten wird, u. diese Lsg. wird zweckmäßig unter vermindertem Druck oder im Vakuum, durch Eindampfen konz. Zweckmäßig wird die Rk. zur Herst. des 1 : 1-Harnstoff-Formaldehydkondensationsprod. in Ggw. von durch das entstehende Kondensationsprod. oder seine Zerfallsprodd. zu konservierenden Kautschuklatex durchgeführt, wozu die Ausgangsstoffe vor dem Eintreten der Rk. mit der gewünschten Menge Latex oder einem Teil derselben gemischt werden. Es wird je ein Beispiel für die Herst. der Kondensationsprodd. unter Anwendung von wss. Formaldehydlsg., von Paraformaldehyd u. von wss. Formaldehydlsg. in Ggw. von Latex gegeben. (**D. R. P. 570 473** Kl. 12o vom 23/10. 1928, ausg. 25/2. 1933.) Eben.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **Allen Rogers**, Brooklyn, V. St. A., *Nitrocelluloselack*, der außer Weichmachungsmitteln u. Ölen, *Cumaronharz* u. ein harzartiges Prod. aus Esterharz u. *Glyptal* in Mengen bis zu 18% enthält. (**A. P. 1 884 255** vom 27/1. 1930, ausg. 25/10. 1932.) ENGEROFF.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**A. W. K. de Jong**, *Die Modifikationen des Guttaperchakohlenwasserstoffes.* II. (I. vgl. C. **1932**. I. 1449.) Durch Dilatometerverss. wurde festgestellt, daß das schwammartige Prod. zwischen 61 u. 64,5° schrumpft, u. daß diese Kontraktion nicht durch Unreinheit oder Oxydation verursacht wird. Die Kontraktion wird vom Schmelzen begleitet. Die Prodd., die durch Zusammenmischen des schwammartigen Prod. u. des Krystallisationsprod. einer Bzl.-Lsg. erhalten wurden, zeigten keine Kontraktion, sondern dehnten sich nach dem Schmelzen etwas aus. — Es wird eine Methode angegeben, um aus Sheet-Balata einen reinen KW-stoff zu erhalten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13). 699—706. 1932. Leiden, Univ.) BONDY.

**R. Krech** und **B. Wurzschmitt**, *Technische Rotfärbung von Gummiwaren.* An Vulkanisate, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, werden hinsichtlich ihrer Rotfarbstoffe besonders hohe Ansprüche gestellt. In manchen Ländern sind antimonhaltige Gummifarbstoffe (Goldschwefel) verboten, während die organ. Farbstoffe bei geeigneter Auswahl sowohl den Bedingungen der Lebensmittelindustrie standhalten u. in ihren techn. Verwendungsmöglichkeiten große Vorteile gegenüber den bisherigen anorgan. Farbstoffen aufweisen (hohe Farbkraft bei niedrigem spezif. Gewicht, keine Beeinflussung der krit. Temp. gewisser Vulkanisationsbeschleuniger, bessere Nuancierungsmöglichkeiten usw.), wie auch den Vorschriften der Lebensmittelgesetzgebung in jeder Beziehung genügen. (Chemiker-Ztg. **57**. 141—42. 22/2. 1933.) FROMANDI.

**H. P. Stevens**, *Die Verwendung von Kautschuk in Druckereien.* (India Rubber J. **85**. 164—66. 11/2. 1933.) FROMANDI.

---

**Dewey and Almy Chemical Co.**, übert. von: **Stephen B. Neiley**, Massachusetts, *Wärmeempfindlichmachen von Kautschukmilch* durch Zusatz von Zn-Ammoniumsalzen, wobei man von $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, Zn-Acetat, -Formiat, -Benzoat ausgehen kann. Statt $NH_3$ kann man auch Amine, wie Methyl-, Äthyl-, Hydroxylamin, verwenden. Vorzugsweise verwendet man das Umsetzungsprod. von Ammoniumbenzoat auf kolloidales ZnO, wobei das Ammonbenzoat als Konservierungsmittel für die Kautschukmilch wirkt. (**A. P. 1 896 054** vom 14/9. 1931, ausg. 31/1. 1933.) PANKOW.

„**Vulkan**" **Gummiwarenfabrik Weiss & Baessler A.-G.**, Leipzig-Lindenau (Erfinder: **C. F. Reichenbach**), *Pudern von Gummiwaren.* Zu Oe. P. 127011; C. **1932**. I. 3003 ist nachzutragen, daß nicht nur amorphe, sondern auch kolloide Kunstharze verwendet werden. (**Schwed. P. 71 276** vom 30/10. 1929, ausg. 3/3. 1931.) DREWS.

**Beach Laboratories, Inc.**, übert. von: **Andrew T. K. Tseng**, Michigan, *Herstellung von Bremsschuhen, -bändern oder Kupplungen aus Kautschukmischungen.* Man verwendet 12—14 (%) Crepe, 5—20 PbO, 10—50 Baryt, 2—10 ZnO, 1—15 Ruß, 1—10 S-Pulver, 5—40 Asbestgarnabfälle, die mit $^1/_3$ ihres Gewichts Messingdrahtteilchen gemischt sind, 1—15 Graphit. (**A. P. 1 896 335** vom 15/7. 1929, ausg. 7/2. 1933.) PANKOW.

**Franz Christ** und **Mährische Seilerwarenfabrik Karl Fischer's Söhne**, Mähren, *Riemen.* Mit Kautschuklsg. getränktes Gewebe wird beiderseitig mit Rohgummischichten überzogen, die Halbware gerollt u. in Formen vulkanisiert. (**Tschechosl. P. 38 520** vom 18/12. 1929, ausg. 25/12. 1931.) SCHÖNFELD.

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Josef Pázler**, *Das Wachstum der Rübe im Jahre 1932.* (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57**. 193—97. 201—06. 24/2. 1933.) TAEGENER.

**E. W. Schmidt**, *Über die Beeinflussung von Nematodencysten der Zuckerrübe durch physikalische Faktoren.* (Vgl. C. **1932**. II. 2551.) Bei den Verss., die Zuckerrübennematoden im Boden durch physikal. Maßnahmen zu bekämpfen, hat sich gezeigt, daß die physiolog. Voraussetzung, genügende Empfindlichkeit des Cysteninhaltes den verschiedenen physikal. Einflüssen, wie Hitze, Kälte, Wärme, Trockenheit u. osmot.

Druck gegenüber, nicht gegeben ist, um daraufhin ein prakt. Bekämpfungsverf. aufzubauen. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **82**. 963—68. Dez. 1932.) TAEGENER.

**F. Hardy**, *Die Klärung von Zuckerrohrsaft durch Bauxit.* Gewöhnlicher Bauxit ist chem. inaktiv, erhält aber durch Erhitzen auf 400—600° adsorptive Eigg. Vf. behandelte Zuckerrohrsäfte mit gebranntem Bauxit; es zeigte sich, daß gebrannter Bauxit ein wirksames Reagens für die Klärung u. Entfärbung von Zuckerrohrsaft ist. Es resultieren hellere u. reinere Säfte als bei Verwendung von Kieselgur oder Kalk, die Bldg. stark gefärbter Verbb., unerwünschter kolloidaler Substanzen (Pentosane usw.), sowie unl. Kalksalze wird verhindert u. auch der Säuregrad merklich dadurch herabgesetzt (von 5,2 auf 6,4 $p_H$). Die Viscosität wird vermindert, gel. Ionen u. vor allem Phosphate entfernt u. keine neuen Fremdstoffe in den Saft eingeführt. Allerdings müssen 3—4% auf Saftgewicht berechnet angewandt werden. Durch überhitzten W.-Dampf (350°) u. nachfolgende Behandlung in einem rotierenden Ofen kann der verbrauchte Bauxit regeneriert werden. (Int. Sugar-J. **35**. 64—68. Febr. 1933.) TAEGENER.

**O. Spengler** und **St. Böttger**, *Über die zweckmäßigste Zugabe des Scheidekalkes zum kalten Rohsaft.* Vff. untersuchten den Einfluß der Arbeitsbedingungen (Art der Vorscheidung, Vorscheidedauer, Art der Restkalkzugabe u. Dauer der k., sowie h. Hauptscheidung), unter denen das beste Saftreinigungsverf., das in einer k. optimalen Vorscheidung bei 35—40° mit anschließender Restkalkzugabe zum k a l t e n Saft besteht, in der Praxis durchführbar ist. Hierbei ist es möglich, ohne nachteilige Folgen die zur Reinigung der Säfte sonst notwendige Gesamtkalkmenge auf unter 1% CaO (Rübe) herabzusetzen. Auf die richtige Durchführung der optimalen Vorscheidung — entweder gleichmäßiger Zusammenlauf des Vorscheidekalkes u. des Rohsaftes oder $p_H$-Unterteilung der optimalen Vorscheidekalkmenge durch Schöpfwerk zum abgemessenen Rohsaft — ist Wert zu legen. Bei Verwendung von Kalkmilch (als Restkalkzusatz) ist keine anormale Bldg. von Inkrustationen an den Rohsaftvorwärmern zu befürchten. Erfahrungen bei Anwendung von Trockenkalk in dieser Beziehung liegen noch nicht vor. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **83**. 107—24. Febr. 1933.) TAEGENER.

**P. Honig**, *Methoden zur Kontrolle der Krystallisation.* Krystallbldg. in Zuckerlsgg. erfolgt nur, wenn die Lsg. übersätt. ist (Übersättigungskoeff.: 1,2—1,4). Hinsichtlich der Krystallbldg. glaubt Vf. zwischen der Kornbldg. in Zuckerlsgg. u. dem Nd. von suspendierten Teilchen in gewissem Grade einen Parallelismus annehmen zu müssen, welcher die Natur der Nichtzuckerstoffe anzeigt, die im Innern der Zuckerkrystalle unter dem Einfluß von Schutzkolloiden usw. enthalten sind. Nach Aufzählung der bereits bestehenden Kontrollmethoden (CLAASSEN, BRENDEL etc.) gibt Vf. seine eigenen Beobachtungen mit dem Betriebsrefraktometer genauer bekannt. Bei höherer Temp. tritt die Anfangskornbldg. bei höherer Übersaturation ein u. auch das Wachsen der Krystalle ist schneller beendet als bei niederen Tempp. Feinkornbldg. erfolgt, wenn die Füllmasse im Kochapp. bezüglich der Temp. u. Konz. nicht homogen ist u. Unregelmäßigkeiten während des Kochprozesses auftreten. Die Hauptsache ist eine gute Zirkulation u. konstante Eigg. der Füllmasse; Faktoren, die auch von der Bauart der App. abhängen. — Kontrollapp. allein setzen den Kocher dazu nicht instand. (Int. Sugar-J. **34**. 426—28. Nov. 1932.) TAEGENER.

**W. Reicher**, *Heizwert von Melasse.* Der (untere) Heizwert von Melasse beträgt 3673 Cal (für Melassetrockensubstanz) u. 2902 Cal für Melasse von 82° Bx. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928—1931**. 630—31.) SCHÖNFELD.

**Aleksander Szymański**, *Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und ihre Messung mit dem Tensiometer von du Noüy.* Schilderung des neuen DU NOÜY-Tensiometers der „Cambridge Instrument Cy.“ (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928** bis **1931**. 488—501.) SCHÖNFELD.

**Aleksander Szymański**, *Vergleichende Bestimmungen der Oberflächenspannung von Zuckerraffinerieprodukten.* Beststt. der Oberflächenspannung (nach DU NOÜY) sämtlicher Raffinerieprodd. Die Methode eignet sich zur Kontrolle der Filtration, des Adsorptionsvermögens von Spodiumsorten u. Aktivkohlen u. zur Bewertung von Krystallzucker u. anderen Raffinadeprodd. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928—1931**. 502—26.) SCHÖNFELD.

**Aleksander Szymański**, *Über Farbe und Oberflächenspannung von Konsumzucker.* Es wird ausgeführt, daß die Färbung des Krystalls sich aus einer äußeren, vom Ablauf herrührenden u. einer inneren, beruhend auf der Adsorption der Farbstoffe durch die Zuckerschicht, zusammensetzt. Gewöhnlicher Krystallzucker hatte die Farbe 0,55—2,38° St., raffinierter 0,15—0,39°; die Oberflächenspannung betrug im ersten

Fall 90,5—80,5%, im zweiten 101,3—98,0%. Spektrophotometr. Bestst. der Farbe verschiedener Weißzucker. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928** bis **1931**. 527—57.) SCHÖNFELD.

**K. Smoleński**, *Oberflächenspannung der Zuckerfabriksprodukte.* Mittlere Oberflächenspannung poln. *Weißzucker* 80,3%. Unters. des Einflusses von gewissen Nichtzuckern auf die Oberflächenspannung von *Saccharose*lsgg. (von HCl, NaOH, $Na_2CO_3$, $Ca(OH)_2$, $NH_3$, $N(CH_3)_3$, Essigsäure u. Acetaten, Buttersäure). Der Einfluß der Nichtzucker auf die Oberflächenspannung der Saccharoselsg. ist keine rein additive Eig.; sie läßt sich durch $\Delta\sigma = \Delta\sigma_r + \Delta\sigma_s + s$ ausdrücken, worin $\Delta\sigma_r$ den Einfluß der Nichtzucker $\Delta\sigma_s$, der Einfluß der Saccharose u. $\Delta$ die Abweichung von der Additivität bedeutet. $\Delta$ ist negativ, d. h., die Oberflächenspannung ist niedriger als die additiv berechnete. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928-1931**. 471-481.) SCHÖNF.

**K. Smoleński** und **W. Kozłowski**, *Oberflächenspannung wässeriger Saccharoselösungen.* (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928—1931**. 482—87. — C. **1931**. I. 2850.) SCHÖNFELD.

**M. Werkenthin**, *Der Capillarimeter von Cassel zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.* Der von der Firma STRÖHLEIN & CO., Braunschweig, vertriebene App. ist für die Zuckerindustrie ungeeignet. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach **1928—1931**. 617—22.) SCHÖNFELD.

---

[russ.] **P. W. Tichwinski** und **A. S. Kostomarow**, Verwertung der Zuckerfabriksabfälle. Woronesh: „Kommuna" 1933. (56 S.) Rbl. 1.30.

## XV. Gärungsgewerbe.

**H. Wüstenfeld** und **C. Luckow**, *Untersuchung über die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Lagerung von Weindestillaten im Großbetrieb.* (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 208—20. Febr. 1933. — C. **1932**. II. 1850 u. **1933**. I. 147.) GD.

**Willy Verbruggen**, *Die Verzuckerung der Stärke.* Zusammenfassender Vortrag unter spezieller Berücksichtigung der Brauindustrie. (Petit J. Brasseur **41**. 198—201. 24/2. 1933.) SILBEREISEN.

**P. Petit**, *Die Verzuckerung bei hoher Temperatur.* Die aus Stärke gebildete Zuckermenge kann bei einer Verzuckerungstemp. von 70° auf das 1,5-fache, bei 75° sogar auf das 4-fache erhöht werden, wenn die Verzuckerung mit mehrmaligen aufeinanderfolgenden, u. zwar jedesmal geringen Diastasegaben vorgenommen wird. Verlängerung der Zeit u. Erhöhung der Diastasemenge allein haben wesentlich geringeren Einfluß als gerade die langsame sukzessive Einw. niedriger Diastasemengen. Bei Tempp. von 60° u. darunter liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Die sich hieraus ergebenden Folgerungen für die Beschaffenheit von Malz u. Bier werden besprochen. (Brasserie et Malterie **22**. 353—57. 20/2. 1933.) SILBEREISEN.

**M. van Laer**, *Studien über Maniok. Maniok* ist für die Brauerei als *Malzersatz* gut verwendbar, wenn es vorher durch Auswaschen von den reichlich vorhandenen Puffersalzen befreit wird, die das Säuern des Bieres verhindern. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] **1**. 30—34. 1931.) KOBEL.

**M. Vermeylen**, *Flockung, Ausscheidung und Klärung im Lagerkeller.* Besprechung der physikal.-chem. u. kolloidchem. Erscheinungen bei der Lagerung des Bieres. (Petit J. Brasseur **41**. 221—24. 3/3. 1933.) SILBEREISEN.

**F. Segler**, *Die biologischen Verhältnisse bei Herstellung der Filterplatten und ihre Einwirkung auf das Bier.* Verss. mit neuer u. gebrauchter Filtermasse ergaben für beide Fälle eine Verschlechterung des Bieres hinsichtlich der biol. Beschaffenheit. Namentlich bieten bei gebrauchter Filtermasse die vom Filter zurückgehaltenen Extraktreste Keimen aus Luft u. W. günstigen Nährboden u. vermindern daher die biol. Haltbarkeit des Bieres. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **73**. 155. März 1933.) SILBER.

**H. Siegfried**, *Versuche über den Nachweis von Schmierölen in Preßluft und deren Einfluß auf die Schaumhaltigkeit.* Krit. Nachprüfung der gebräuchlichsten Ölbest.-Methoden. Verss. zur Feststellung des Einflusses verschiedener Öle u. Fette auf die Beschaffenheit des Bierschaumes zeigten, daß Kompressoren-, Maschinen-, Motoren- u. Olivenöl in prakt. in Frage kommenden Mengen die Schaumbldg. u. Schaumfähigkeit nicht beeinträchtigen, während sich schon geringe Mengen von Butter, Schweinefett u. Staufferfett ungünstig auf die Schaumhaltigkeit auswirken. (Schweizer Brauerei-Rdsch. **44**. 27—32. 20/2. 1933.) SILBEREISEN.

**Philippe Malvezin**, *Über die Auswertung der Adsorptionsgesetze in der Weinkellerei.* An Hand eines Diagramms wird gezeigt, daß die organ. Säuren im Wein (Essigsäure, Weinsäure) nur wenig von Kohle oder Kaolin adsorbiert werden. (Progrès agric. viticole **99** (50). 166—67. 12/2. 1933.) Groszfeld.

**F. Schmitthenner** und **L. Weimar**, *Die Ferrocyankaliumschönung (Blauschönung) bei Traubensüßmosten.* Süßmoste enthalten oft von den Spritzmitteln für die Pflanzeher Cu-Verbb., die Trübungen verursachen. Die Störung wird restlos durch Blauschönung behoben. Auch fast Fe-freie Cu-haltige Moste kommen vor u. liefern dann bei der Vorprüfung auf Fe statt grüner rotbraune Färbung. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **54**. 80 u. Allg. dtsch. Konserven-Ztg. **20**. 102—03. 16/2. 1933. Kreuznach, Seitz-Werke, G. m. b. H.) Groszfeld.

**Curt Luckow**, *Welche Methoden der Extraktbestimmung muß der Destillateur kennen?* Beschreibung der direkten u. indirekten Prüfungsverff. (Destillateur u. Likörfabrikant **46**. 39—42. 26/1. 1933.) Groszfeld.

**Sigge Hähnel**, *Nachweis und Bestimmung von Aldehyd in Spirituosen.* Das Schiffsche Reagens ist das einzige, das für den Nachweis von 5 mg Aldehyd pro l 30%ig. Sprit genügend empfindlich ist. Zus. des Reagens (durch Vf. modifiziert): 1 g Rosanilinhydrochlorid in 400 ccm W. lösen (im 1 l-Meßkolben). Dazu setzt man eine Lsg. von 25 g kryst. $Na_2SO_3$ in 100 ccm W. u. danach 100 ccm 2,5 n. HCl. Dann füllt man auf u. läßt 2 Tage stehen. Ausführung des Nachweises: 10 ccm der auf einen A.-Geh. von 30% verd. Probe werden mit 3 ccm Reagens versetzt. Nach $^1/_2$ Stde. beurteilt man die Färbung. — Unter Verwendung des Pulfrich-Photometers läßt sich diese Nachweismethode zu einer quantitativen colorimetr. Bestimmungsmethode ausgestalten. (Svensk kem. Tidskr. **45**. 27—42. Febr. 1933. Reymersholm.) Willst.

---

**Ferdinand Chevalaz**, Rolle, Schweiz, *Vorrichtung zum Klären von Wein.* Im Zwischenraum eines doppelwandigen Gefäßes ist *Rohbaumwolle* derartig angeordnet, daß der zu klärende Wein unter Druck durch sie hindurchgehen muß. Rohbaumwolle hat im Gegensatz zu bearbeiteter Baumwolle oder Watte außer der Filtereig. noch die Eig., unerwünschte Geschmacksstoffe zu absorbieren. (**Schwz. P. 157 328** vom 26/8. 1931, ausg. 1/12. 1932.) Schindler.

---

Jules Ventre, Traité de vinification pratique et rationnelle. I. Le raisin, les vinifications. Paris: Coulet 1933. (508 S.) 8°. br.: 50 fr.

## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**Merres** und **Turnau**, *Über das Färben von Lebensmitteln in früherer Zeit.* Darst. der gesetzlichen Maßnahmen in Deutschland um 1800. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. **1933**. 14—16. 31/1. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) Groszfeld.

**J. E. Thomas**, *Die Schwefelung von Aprikosen.* Die $SO_2$-Aufnahme der Aprikosen hängt hauptsächlich von der Dauer der $SO_2$-Einw. ab, weniger von der absol. $SO_2$-Konz. Trocknung der geschwefelten Ware im Dunkeln verringert den $SO_2$-Geh., während Trocknung an der Sonne die $SO_2$ konserviert. Vor dem Schwefeln mit W. übersprühte Ware nimmt etwas mehr $SO_2$ auf als trockne. Bei gelagerter Ware zeigen sich nach u. nach $SO_2$-Verluste, am meisten bei feucht gepackter Ware. (Commonwealth Australia. J. Council sci. ind. Res. **5**. 228—35. 1932.) Grimme.

—, *Die Herstellung von Kunsthonig.* Beschreibung einer Arbeitsweise, bei der 70 kg Zucker mit 25 kg W. u. 100 g konz. HCl bei 75—80° invertiert u. die Säure dann mit $NaHCO_3$ neutralisiert wird. Je nach Dauer der Inversion (20 Min. bezw. 35 Min.) erhält man ein fl., noch saccharoschaltiges, oder ein bald erstarrendes Prod. Über weitere Einzelheiten, Aromatisierung usw. vgl. Original. (Allg. dtsch. Konserven-Ztg. **20**. 86—87. 9/2. 1933.) Groszfeld.

**Nicolás E. Moyano Carreras**, *Das Trocknen und die Fermentation des Tabaks.* (Rev. ind. agricola Tucumán **22**. 131—35. 1932.) Willstaedt.

**Ladislaus Barta**, *Biochemische Untersuchung der Tabaktrocknung und -fermentation.* II. Mitt. *Über den Zusammenhang zwischen dem Enzymgehalt (Peroxydase, Oxygenase und Katalase) des Tabaks und der bei der Fermentation eintretenden Nicotinverminderung.* (I. vgl. C. **1932**. I. 3510.) Bei dem an Peroxydase u. Oxygenase sehr armen Gartentabak war während der Fermentation keine Nicotinverminderung wahrnehmbar. Bei den Debrecener-, Szegeder Rosen- u. Kapatabaken besteht zwischen der Größe des

Peroxydase- u. Oxygenasegeh. u. der Nicotinverminderung kein Zusammenhang; dagegen ließen die Verss. zwischen dem *Katalase*geh. der Tabake u. der *Nicotinverminderung* während der Fermentation eine bestimmte Beziehung erkennen. (Biochem. Z. **257**. 406—10. 28/1. 1933. Debrecen, Univ., Medizin.-chem. Inst.) KOBEL.

**E. Waser** und **Marta Stähli**, *Untersuchungen am Tabakrauch.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 690.) Die entnicotinisierende Wrkg. der Gesundheitsspritze Ninicotin auf den Zigarettenrauch entsprach nicht den Angaben. Die von TRAUBE aus stalagmometr. Unterss. abgeleiteten Angaben wurden nicht bestätigt. Die Adsorptionswrkg. des Silicagels auf im Rauch suspendiertes Nicotin ist gegenüber dem gel. stark zurückgedrängt. (Z. Unters. Lebensmittel **64**. 569—73. Zürich, Kantonschemiker.) GD.

**Robert Bauer**, *Über die Konstanz der Gefrierpunktsdepression der Milch im Verlauf einer Lactationsperiode.* Tabellen u. Einzelheiten im Original. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 42—49. Jan. 1933. Wien, Landw.-chem. Bundesversuchsanstalt.) GD.

**G. D. Elsdon** und **J. R. Stubbs**, *Der Gefrierpunkt von pasteurisierter und sterilisierter Milch.* Durch Erhitzen wird (Tabellen im Original) die Gefrierpunktsdepression nicht oder nur sehr wenig erniedrigt. Auch bei starkem Erhitzen bis zur Bräunung tritt keine störende Änderung ein. (Analyst **58**. 7—11. Jan. 1933. Liverpool, The Lancashire County Council Lab.) GROSZFELD.

**C. D. Kelly**, *Der Einfluß bestimmter Milchsäurestreptokokken auf die chemischen Änderungen in Cheddarkäse während der Reifung.* Bei den Verss. mit Str. lactis u. Str. cremoris betrug der Geh. an Nichtprotein (l. in $CCl_3 \cdot COOH$) im reifen Käse nie mehr als 24%. Mit Ausnahme des in W. l. Proteins wurde in den ersten 10—13 Tagen nur wenig Protein verändert. In dieser Periode wird unter Zunahme der Bakterien auf die Höchstzahl der Milchzucker zers. Die Zunahme der Proteinhydrolyse nach etwa 10 Tagen steht in nahem Zusammenhang zu einer schnellen Zerstörung der Bakterien. Das Protein in Käsen mit genannten Bakterien unterliegt ähnlichen Änderungen wie in Handelskäsen ohne Zusatz von Reinkulturen. Beide lieferten Käse von gleicher Güte, auf Geschmack u. Aroma ist ihr Einfluß nur gering. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. **1932**. Techn. Bull. No. 200. 26 Seiten. Sept.) GROSZFELD.

**C. D. Kelly**, *Milchsäurestreptokokken im Zusammenhang mit den ersten Reifungsstufen von Cheddarkäse.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit Stämmen von Str. cremoris bereitete Käse waren während der ersten Reifungsstufen besser an Geschmack u. Aroma als mit Str. lactis; im verbrauchsfertigen Käse war der Unterschied nur gering. Die Bakterienzahl stieg in 10—13 Tagen auf 100 Milliarden im g u. nahm dann rasch ab. In käuflichem Cheddarkäse überwiegt Str. lactis, nur 9% der Proben enthielten Str. cremoris. Bei Zusatz von Reinkulturen der Bakterien zu Milch trat nicht immer ein Vorherrschen der zugefügten Art ein. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. **1932**. Techn. Bull. No. 201. 24 Seiten. Sept.) GROSZFELD.

**Y. M. Kramer** und **M. Jansen**, *Eine einfache Methode zur Mikroprojektion bei der Untersuchung von Milchsedimenten.* Beschreibung u. Abb. einer Einrichtung unter Verwendung einer Glühlampe als Lichtquelle. (Chem. Weekbl. **29**. 764—65. 1932. Den Haag, Vereenig. v. Zuivelind. en Melkhygiene.) GROSZFELD.

**M. Hahn**, **W. Strauß** und **K. N. Kyriazidis**, *Eine objektive, nephelometrische Methode der Milchfettbestimmung.* Das Verf. beruht auf Lichtdurchlässigkeitsmessung mit dem Extinktiometer von MOLL an der 1 : 50 verd. Milch. Die Trübung bleibt etwa $^1/_2$ Stde. nach Verd. konstant. Abweichung des Vf. gegen GOTTLIEB-RÖSE im Mittel unter 0,1%. Durch Säuerung wird der Trübungswert kaum beeinflußt. Unterschiede zwischen roher u. dauerpasteurisierter Milch wurden nicht gefunden. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **114**. 347—57. 1932. Berlin, Univ.) GROSZFELD.

---

**Standard Brands Inc.**, Dover, übert. von: **Charles N. Frey**, New York, *Nahrungsmittel.* Man chloriert *Mehl* bis zu $p_H$ von 5,1—5,6 unter weiterem Zusatz von Stoffen, z. B. Alkalien, so daß beim Verbacken ein Prod. von annähernd neutraler Rk. erhalten wird. (**A. P. 1 897 251** vom 5/3. 1926, ausg. 14/2. 1933.) SCHÜTZ.

**Martin Cohn**, Deutschland, *Herstellung eines Sojabohnenmehles von verbessertem Geschmack.* Man behandelt Sojabohnen mit schwach angesäuertem W. bei einer Temp. von höchstens 75°, worauf die M. getrocknet u. vermahlen wird. Dann wird das erhaltene *Mehl* entsprechend gewünschter Farbe oder Geschmack vorsichtig auf etwa 35° u. höher erhitzt, gegebenenfalls unter period. Unterbrechung der Erhitzung. (**F. P. 740 470** vom 25/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Prior. 20/7. 1932.) SCHÜTZ.

**Coffein Co. Dr. Erich Scheele G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung koffeinfreien Kaffees.* Man extrahiert die Kaffeebohnen mit Lösungsmm., die während ihrer Einw. mit W. emulgiert, gegebenenfalls unter Bewegung beider Fll., werden. Die Emulsion kann durch dauernde Umschichtung der Fll., z. B. oberes u. unteres Absaugen der Fll. u. Hindurchführen durch die Kaffeebohnen erzeugt werden. (**F. P. 739 527** vom 6/7. 1932, ausg. 13/1. 1933. D. Prior. 7/7. 1931.) Schütz.

**Coffex A.-G.**, Neuhausen b. Schaffhausen, *Koffeinfreier Kaffee.* Man verwendet als Extraktionsmittel *Dichloräthan.* Vor der eigentlichen Extraktion wird der *Kaffee* im Autoklaven bei einem Gesamtfeuchtigkeitsgeh. von höchstens 16% erhitzt. (**Schwz. P. 157 021** vom 4/4. 1932, ausg. 16/11. 1932.) Schütz.

**Livingston Coffee Co.**, übert. von: **William J. Livingston**, Chicago, *Kaffeepräparat.* Man verrührt grob gemahlene geröstete *Kaffeebohnen* mit etwa 2 Gew.-% *Trockeneiweiß*, welches an der Oberfläche der Kaffeeteilchen haften bleibt, worauf letztere nochmals gemahlen werden. Bei der Bereitung des Kaffeegetränkes tritt schnell eine Klärung ein. (**A. P. 1 897 393** vom 19/4. 1930, ausg. 14/2. 1933.) Schütz.

**Hans Neef**, Kilchberg b. Zürich, *In kochenden Flüssigkeiten auflösbares Kaffeepräparat.* Grobgeschrotteter *Kaffee* wird im Gemisch mit geringen Mengen $K_2CO_3$ geröstet, worauf das Röstprod. perkoliert u. aus dem Rückstand der Rest der Extraktivstoffe des Kaffees gewonnen wird. In die so erhaltene, den gesamten Extrakt enthaltende Lsg. wird ein geleebildendes Mittel, z. B. *Agar*, gebracht, indem mindestens ein Teil der Extraktlsg. mit dem geleebildenden Mittel aufgekocht wird. (**Schwz. P. 154 799** vom 30/10. 1931, ausg. 1/12. 1932.) Schütz.

---

**Ciro Ravenna**, Manuale di analisi chimica agraria e bromatologica. 3. ed. Bologna: N. Zanichelli (Mareggiani) 1932. (XIX, 392 S.) 8°. L. 50.—.

[russ.] **Alexander Alexandrowitsch Schmuk**, Gesammelte Arbeiten zur Chemie des Tabaks. Krasnodar: Narkomsnab 1932. (100 S.) Rbl. 3.—.

## XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

**T. G. Kowalew** und **W. W. Illarionow**, *Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fetter Öle.* In Forts. der früheren Unterss. (vgl. C. **1932**. II. 1543) über die Veränderung der DE. von fetten Ölen unter dem Einfluß von Bestrahlungen usw. wurde der Zusammenhang zwischen den Veränderungen der DE. u. der SZ. u. JZ. näher verfolgt. DE.-Beststt. an mit Sonnenlicht bestrahltem *Heringsleberöl* (JZ. 113,59) zeigen aber, daß die DE. sich fast ausschließlich nur bei Veränderung der SZ. ändert u. Proben mit gleicher SZ. aber verschiedener JZ. gleiche DE.-Werte ergeben. Ferner werden die Zusammenhänge zwischen der Veränderung der DE. u. dem Oxysäuregeh. der Öle diskutiert. Die Zusammenstellung der Befunde über die Veränderung der DE. von *Oliven-*, *Ricinus-* u. *Fischöl* zeigt, daß diese Konstante bei restlosem Abbau der Glyceride um 1,1—1,2 zunimmt. Deren weitere Zunahme ist in der Hauptsache auf Rechnung der Bldg. von Oxysäuren zurückzuführen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **135**. 327—34. 30/12. 1932.) Schönfeld.

**J. Davidsohn**, *Fetthärtung ohne Wasserstoff?* Nach einem in letzter Zeit propagierten Härtungsverf., das angeblich weder Katalysatoren noch $H_2$ erfordert, hergestellte Hartfette waren durch abnorm hohen Geh. an Unverseifbarem (über 7%) u. entsprechend erniedrigte VZ. aufgefallen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29**. 545—46. Okt. 1932.) Schönfeld.

**C. D. V. Georgi** und **Gunn Lay Teik**, *Bleichen von Palmöl.* Ein Palmöl mit niedriger SZ. ließ sich sehr gut durch Behandeln mit Luft bei 90° in Ggw. von Boraten oder Resinaten des Co, Mn oder Ni ausbleichen (Katalysatormenge 0,01%). Am wirksamsten war Co-Borat u. Co-Resinat. (Malayan agric. J. **21**. 23—32. Jan. 1933.) Schön.

**H. W. Avis**, *Sheanüsse.* Schilderung der Verarbeitung der Früchte u. Kerne des Sheabaumes durch die Eingeborenen Westafrikas u. der Eigg. der Sheabutter. (Food Manuf. **8**. 95—97. März 1933.) Schönfeld.

**A. Heiduschka** und **H. Häbel**, *Untersuchungen über Muskatnußfett.* Für ein Muskatnußfett der Kennzahlen: F. 42°, $D.^{15}$ 0,9779, SZ. 32, VZ. 176, EZ. 144, RMZ. 1,10, Polenske-Zahl 1,50, JZ. (Hübl) 36,25, $n_D^{40}$ = 1,4704 wurde folgende Zus. festgestellt: 2,4% äth. Öl ($D.^{25}$ 1,063, JZ. 139), 42,5% *Trimyristin*, 15,9% Tripalmitin, 5% freie Myristinsäure, 9% freie Palmitinsäure, 6,2% *Triolein*, 8,5% Unverseifbares, 9,4% harziger Rückstand. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**. 56—63. Jan. 1933.) Schönfeld.

**W. Reinders, Ch. L. Doppler** und **E. L. Oberg**, *Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von Kakaobutter.* Kakaobutter ist ein Gemisch von zwei oder mehreren Glyceriden, die zusammen als homogene Mischkrystalle krystallisieren. Bei Abkühlen auf Zimmertemp. erstarrt Kakaobutter zu einer homogenen, feinkrystallin. M., die u. Mk. keine besondere Struktur zeigt; es ist dies die metastabile $\beta$-Form. Nach einiger Zeit erscheinen Kerne einer anderen Krystallform, die auf Kosten der $\beta$-Form weiter wachsen, bis letztere verschwindet; es bleibt die stabile $\alpha$-Form zurück. Die Umwandlung von $\beta$ in $\alpha$ ist von einer Volumkontraktion begleitet. Außerdem scheint noch eine unstabile $\gamma$-Form zu bestehen, die aber mit der Zeit verschwindet, so daß schließlich nur die $\alpha$-Form zurückbleibt. Zur F.- u. E.-Best. wird die dilatometr. Best. der Schmelzkurve empfohlen. Das Gebiet der E. u. F. liegt für die $\beta$-Form zwischen 17—24°, für die $\alpha$-Form zwischen 25—35°. Bei 32° konnte Kakaobutter in 2 Fraktionen getrennt werden; die eine hatte den F. 23—32°, die andere 26—37°. Um festzustellen, ob die Bestandteile der Kakaobutter auch in anderen Fetten vorkommen, wurde unterkühlte Kakaobutter mit verschiedenen Fetten auf einer Glasplatte vermischt u. u. Mk. das Erscheinen von $\alpha$-Krystallen beobachtet. $\alpha$-Krystallwachstum wurde festgestellt im Gemisch mit Oleomargarin, Oleostearin, Palmkernfett, Borneotalg. Die spontane Bldg. von Kernen der $\alpha$-Form hat ein Maximum unter 0°, die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit (aus der $\beta$-Form) hat ein Maximum bei ca. 21°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** ([4] 13). 917—39. 15/10. 1932. Delft, Haarlem.) Schönfeld.

**Th. Ruemele**, *Forschungsergebnisse über die Seifenviscosität.* I. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 17—19. 10/1. 1933.) Schönfeld.

—, *Kali- und Natronseifen.* Vf. tritt für die weiteste Anwendung fl. K-Seifen u. Schmierseifen ein, die wirksamer als Na-Seifen u. leichter zu dosieren sind. (Parfum. mod. **27**. 9—13. Jan. 1933.) Schönfeld.

**James G. Vail**, *Natronwasserglas in Seife.* Ohne den Wert des Wasserglases mit dem der Seife gleichzusetzen, weist Vf. auf die unter Umständen wertvollen Eigg. eines Wasserglaszusatzes zu Seifen hin, insbesondere beim Waschen mit hartem W. u. die Verbesserung der emulgierenden Kraft der Seifen. (Seifensieder-Ztg. **59**. 508 bis 509. 1932.) Schönfeld.

**R. Sornet**, *Analyse und Rekonstitution einer Rasiercreme.* Es wird gezeigt, wie auf Grund der Analyse, insbesondere der Best. von Alkali, Fettsäuren, Vaseline u. Stärke, das Rezept für die Herst. der Rasiercremes zu errechnen ist. (Rev. Marques Parfum. Savonn. **10**. 422—25. Nov. 1932.) Schönfeld.

---

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm (Erfinder: **H. O. Lindgren**), *Gewinnung von lecithinreichen Produkten aus vegetabilischen Ölen*, welche durch Pressen oder durch Extraktion erhalten wurden, dad. gek., daß zum Öl unter gleichzeitigem Einleiten von W.-Dampf Kochsalz oder ein anderes geeignetes Koagulierungsmittel zugesetzt wird, worauf die entstandene Lecithinemulsion durch Zentrifugieren abgetrennt wird. — Gegebenenfalls wird das Öl zuvor durch Alkalizusatz neutralisiert. (**Schwed. P. 71 528** vom 7/8. 1928, ausg. 7/4. 1931.) Drews.

**Etablissements H. Leroudier**, Frankreich, *Herstellung von Oleomargarin.* Die Trennung des *Oleomargarins* von dem abgepreßten *Talg* erfolgt, indem man die bei dem üblichen Verf. erhaltene erste fl. Brühe in einer durch *W.* gekühlten Vorr. bekannter Art zirkulieren läßt. Die gesammelte Fl. wird einige Zeit der Ruhe überlassen u. kann am Ausfluß des Gefäßes in großer Ausbeute gesammelt werden. Das so erhaltene Magma wird dann in üblicher Weise abgepreßt. (**F. P. 740 567** vom 28/7. 1932, ausg. 27/1. 1933.) Schütz.

---

[russ.] **P. Limonow** und **J. Kalugin**, Fabrikation der Pflanzenöle. Moskau-Ssamara: Mittelwolga-Verlag 1933. (173 S.) Rbl. 3.20.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

**A. Grammont**, *Bemerkungen über die Bleicherei.* Die *Bleicherei*, ihre Arten, ihre Chemikalien, die der Bleiche unterworfenen Textilfasern. (Ind. textile **49**. 182—84. 242—44. 368—69. 493—96. 1932.) Friedemann.

**G. L. Atkinson**, *Die Ausrüstung leichter Kleiderstoffe.* Ratschläge zur Vermeidung der *Wasserfleckigkeit* bei der Ausrüstung leichter Wollstoffe. (Canad. Text. J. **50**. Nr. 4. 23—24. 24/2. 1933.) Friedemann.

**Jean Mohler**, *Das Feuersichermachen von Textilstoffen.* Vf. teilt die *Feuerschutzmittel* ein in solche, die das Textilgut mit einem feuersicheren Überzug umgeben, solche, die durch Schmelzen einen derartigen Überzug bilden u. endlich solche, die Gase entwickeln, die eine Verbrennung hindern. Sehr bewährt hat sich z. B. eine Imprägnierung, die 6% Borax u. 5% Borsäure enthält. Die verbreitetste Imprägnierung ist die in einem Bade mit lösl. Salzen, wie Al-, W- u. $NH_4$-Phosphaten, -Sulfaten usw., obgleich die Erzeugung unl. Salze in zwei Bädern in der Wäsche usw. Vorteile bietet. Je niederer ein Salz schm., um so leichter wird die schützende Hülle gebildet; besonders eignen sich hier die Ammonsalze. Vf. erwähnt dann eine Reihe Al-, Zn- u. Ammonsalze, die sich als Feuerlöschmittel prakt. bewährt haben. (Ind. textile **49**. 623—24. 682—84. Nov. 1932.) Friedemann.

**H. Franke**, *Verbessertes Imprägnieren zur Herstellung wasserdichter Gewebe.* Licht- u. luftechte *Imprägnierungen* erreicht man durch gleichzeitiges Niederschlagen von Tonerdebeize u. Kautschukabbauprodd. auf der Faser; die Kautschukabbauprodd. werden erzielt, indem man vulkanisierten Altgummi mit Kolophonium u. eventuell Paraffin auf 170—200° erhitzt u. die Harze dann mit $NH_3$ verseift. Ferner kann man Textilien wasserabstoßend machen, indem man durch oberflächliche Veresterung Fettsäureradikale, etwa in der doppelten Menge wie bei unbehandelter Faser, einführt. In flüchtigen Lösungsmm., z. B. in hochsiedendem Bzn. ausgeführt, erfordern diese Veresterungen Tempp. von 110—120°, hingegen kommt man mit 65—70° aus, wenn man die Faser, Baumwolle oder Wolle, in die Schmelze des Säureanhydrides, etwa *Stearyl-*, *Palmityl-* oder *Laurinsäureanhydrid* einbringt, 6—8 Stdn. darin beläßt u. mit Bzn., $CS_2$ oder ähnlichen Mitteln extrahiert. Eine Imprägniermasse, die bei Zeltbahnen u. Wagenplanen die Schmiegsamkeit in den Falten erhält, stellt man aus 1 l Leinöl, 200 g NaCl u. 50 g Rindertalg durch Aufkochen, Erkaltenlassen u. Zusatz von 100 g Glycerin, etwas Borsäure oder Magnesia u. dem nötigen Farbstoff her. (Z. ges. Textilind. **36**. 132. 8/3. 1933.) Friedemann.

**W. J. R. Hauser**, *Imprägnierung von Geweben mit Latex.* Vortrag. Zusätze von Nekal, Igepon oder Praestabitöl verbessern die Benetzung des Latex bei der Imprägnierung von Geweben. Diskussion. (Amer. Dyestuff Reporter **22**. 119—28. 13/2. 1933.) H. Müller.

**W. J. R. Hauser**, *Imprägnierung von Geweben mit Latex.* Zum Teil inhaltlich ident. mit vorst. ref. Arbeit. An einer Reihe von Abb. wird noch gezeigt, wie durch Zusätze von oberflächenaktiven Stoffen zu Latex eine bessere Benetzung von Geweben erreicht werden kann. (Rubber Age [New York] **32**. 242—44. 10/1. 1933.) H. Müller.

—, *Bleichen und Färben von Angorakaninchenwolle.* Die sehr feine u. weiche Wolle des Angorakaninchens muß schonend u. unter sorgfältiger Vermeidung von Laugenresten behandelt werden. Man kann sie mit $SO_2$ bleichen, doch ist die Behandlung mit $H_2O_2$ u. $NH_3$ vorzuziehen. Man kann auch Wäsche u. Bleiche in einem mit Seife, $NH_3$ oder Na-Silicat u. $H_2O_2$ besetzten Bade vereinigen. Farbstoffe nimmt die Kaninchenwolle sehr gut auf, besonders saure Farbstoffe färben sehr klar u. egal. Behandlung von Mischgeweben aus Kaninchenwolle u. Viscoseseide. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **68**. 73—76. 1932.) Friedemann.

—, *Das Bleichen der Seide. Seide* bleicht man bei 60—70° mit 30 Teilen $H_2O_2$ 3%ig., 70 Teilen W., u. $NH_3$ oder Wasserglas bis zur schwach alkal. Rk. Bei $KMnO_4$ nimmt man 25—30 g Permanganat auf 50 l W., behandelt kochend h. u. behandelt in einem frischen k. Bade nach, dem man 200 g $NaHSO_3$ u. 100 g $H_2SO_4$ 66°Bé. zugegeben hat. (Dtsch. Färber-Ztg. **69**. 114. 12/3. 1933.) Friedemann.

**F. W. Klingstedt**, *Über die Zusammensetzung des Fichtenholzes.* Kurze Stellungnahme zum Problem des Aufbaues der Holzkomponenten. Es wird die Ansicht vertreten, daß vor einer ernsthaften Diskussion über die Frage der Verteilung der Methoxyl- u. Acetylgruppen im Fichtenholz noch mehr experimentelles Material vorliegen muß. (Svensk Pappers-Tidn. **35**. 750—55. 1932. Åbo.) Hellriegel.

**Peter Klason**, *Über die chemische Formel des Nadelholzlignins.* I. Daß Hägglund (vgl. C. **1933**. I. 1706) bei der sauren u. alkal. Holzhydrolyse nur wenig mehr als 1% Essigsäure fand, während Vf. früher 2,1% gefunden hatte, beruht darauf, daß einmalige Dest. im Vakuum bei der Essigsäurebest. nach Schorger zu niedrige Werte liefert. Bei näherer Prüfung gab ein saurer Aufschluß wiederum 2,09% Essigsäure, wobei die Dest. mit $H_3PO_4$ statt mit $H_2SO_4$ (Fresenius) vorgenommen wurde, da $H_2SO_4$ in wss. Lsg. bei 100° bereits etwas flüchtig ist. Außerdem ergab eine quantitative Formaldehydbest. in einem alkal. Aufschluß, daß in der Ligninmolekel auf 2 Acetyle genau

1 Methylendioxyl kommt. Die Annahme HÄGGLUNDS, daß Essigsäure in verschiedener Weise im Holz gebunden ist, wird abgelehnt. Durch die quantitative Best. der Methylendioxylgruppe wird die Individualität der Ligninmolekel, die jedoch 2 Wasserstoffatome weniger enthält, bekräftigt. (Svensk kem. Tidskr. **44**. 285—88. Svensk Pappers-Tidn. **35**. 717—18. 1932.) HELLRIEGEL.

**Peter Klason**, *Über die chemische Formel des Nadelholzlignins.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Erwiderung an KLINGSTEDT (vgl. vorvorst. Ref.) (Svensk Pappers-Tidn. **36**. 47—48. 31/1. 1933.) HELLRIEGEL.

**Erik Hägglund**, *Essigsäure aus Fichtenholz.* KLASONS Kritik (vgl. vorvorst. Ref.) an der SCHORGER-Best. der Essigsäure wird zurückgewiesen. Eine Nachprüfung der früheren Angabe (vgl. C. **1933**. I. 1706) über den Essigsäuregeh. wurde so vorgenommen, daß Holzmehl mit 2,5%ig. $H_2SO_4$ nach SCHORGER behandelt u. in der erhaltenen Lsg. die gebildete Essigsäure mit Ä. extrahiert wurde. Insgesamt wurden 1,27% Essigsäure gefunden. In der extrahierten Säure wurde Ameisensäure nach HOLMBERG u. LINDBERG bestimmt, u. es ergab sich 76,7 (75,2)% Essigsäure u. 23,3 (24,8)% Ameisensäure. Der Geh. an leicht hydrolysierbarer Essigsäure im Fichtenholz beträgt demnach ca. 0,9%. Erneute Kochung des Rückstandes des obigen Aufschlusses mit $H_2SO_4$ gab nur noch sehr geringe Mengen flüchtiger Säure. (Svensk Pappers-Tidn. **35**. 749—50. 1932.) HELLRIEGEL.

**Ch. Groud**, *Eucalyptus und Papierindustrie.* Vork., Eigg. u. Wert als Papierholz der verschiedenen *Eucalyptusarten.* (Papeterie **55**. 186—89. 25/2. 1933.) FRIEDE.

**W. Hirschkind**, *Das Bleichen von Holzschliff.* (Paper Mill Wood Pulp News **55**. Nr. 52. 6—10. Pulp Paper Mag. Canada **33**. 489—90. 24/12. 1932. — C. **1933**. I. 334.) FRIEDEMANN.

**Arne Waller**, *Über den Chlorverbrauch beim Bleichen von Sulfitcellulose.* Für den Verlauf der Chlorkalkbleiche spielen folgende Faktoren die Hauptrolle: Herauslösen der Inkrusten; Oxydation schon ausgelöster Inkrusten; Verdunstung, Chloratbldg. usw.; Angreifen der Cellulose. Die ersten beiden sind dabei von besonderer Wichtigkeit für den Chlorverbrauch. Nach einer für die Untersuchung des Chlorverlustes bei der Weiteroxydation gelöster Inkrusten ausgearbeiteten Methode wurden die Geschwindigkeitskurven des Chlorverbrauchs für die Einstufenbleiche bei einer Stoffkonz. von 6 u. 9% ermittelt. Der Chlorverbrauch zur Weiteroxydation gel. Stoffes ergab sich zu 34 bzw. 26% des Gesamtverbrauchs. Beim Übergang zur Zweistufenbleiche läßt sich eine Ersparnis von 15—20% berechnen. Die Chlorersparnis, die man mit den neueren Bleichmethoden erzielt, beruht wesentlich auf der Anwendung hoher Stoffkonzz. (Svensk Pappers-Tidn. **36**. 8—17. 15/1. 1933.) HELLRIEGEL.

**R. Sansone**, *Verschiedene Methoden der Papierfärbung.* Beschreibung einer zweckmäßigen Apparatur. (Papeterie **54**. 1049—53. 1932.) FRIEDEMANN.

**D. Mc Neill**, *Die Bildung des Papiers auf dem Sieb der Fourdriniermaschine.* Papiertechn. Darlegung der Blattbldg. auf der Papiermaschine. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. **85**. Nr. 3. Techn. Suppl. 74—78. 1/3. 1933.) FRIEDEMANN.

**Otto Nordström**, *Trocknung von Sulfatkochspänen.* In einem Vortrage werden die Vorteile der Trocknung der Sulfathackspäne mittels der Abgase aus dem Sodaofen u. die Arbeitsweise des Trockenturmes dargelegt. Abb. u. Beschreibung der amerikan., tschech. u. schwed. Anlagen. Mitteilungen von Betriebsergebnissen bzgl. Einfluß der Trocknung auf Stoffqualität, Kocherausbeute, Chemikalien- u. Dampfverbrauch u. a. (Svensk Pappers-Tidn. **35**. 161—66. 192—201; Pappers-Trävarutidskr. Finland **1932**. 309—12. Sundsvall.) KRÜGER.

**E. Morterud**, *Zirkulationskochung.* (Vgl. C. **1932**. II. 3325.) Kritik an den Angaben von LUNDBERG (Paper Trade J. **93**. Nr. 25 [1931]. 33—34). An Hand schemat. Abb. verschiedener Konstruktionen für den zwangläufigen Laugenumlauf (direkt u. indirekt) wird nachgewiesen, daß direkt gekochter Stoff dem nach der Methode von BROBECK gekochten, qualitativ mindestens gleichkommen müsse, was durch Unters. eines direkt gekochten Stoffes bestätigt wird. (Papir-Journalen **20**. 163—66. 3/9. 1932.) KRÜGER.

—, *Gas- und Laugenzirkulation. System Wallin-Svensson.* Neues System der *Laugenzirkulation,* bei dem die Lauge von oben nach unten durch den mit Fasersubstanz gefüllten Kocher u. dann, von unten nach oben, durch eine gegen Faser abgedichtete Rohrleitung gepumpt wird; in die Umwälzrohrleitung werden $SO_2$-Gase eingeführt. (Papierfabrikant **31**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 112. 5/3. 1933.) FRIEDEMANN.

**A. S. Schpitalny, A. I. Meos** und **L. I. Mirlas**, *Über die Frage des Reifens von Viscose.* (Experimenteller Teil von **N. D. Borsdyko** u. **R. S. Ljaschtsch.**) Es wird der Einfluß der Konz. von NaOH u. $CS_2$ in der Viscose u. im Xanthogenat auf den Zerfall des Xanthogenats u. die Geschwindigkeit der Viscosereife näher untersucht. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2.** (64.) 89—96. 1932.) H. Schmidt.

—, *Die Lösungsfrage in Acetatseidefabriken, ein vernachlässigtes Gebiet zur Betriebskostensenkung.* Die Lösungsmittelwiedergewinnung mittels Aktivkohle ist geschildert u. ihre Wirtschaftlichkeit dargetan. (Kunstseide **15.** 82—84. März 1933.) Süvern.

**Fritz Ohl**, *Trockenspinnen von Kunstfäden und Trockenspinnapparaturen nach Reichspatenten.* Zusammenstellung nach der Patentliteratur. (Chem. Apparatur **20.** 41—43. 10/3. 1933.) Süvern.

**H. Mark**, *Die Feinstruktur und die mechanischen Eigenschaften der Fasern.* (Vgl. C. **1932.** II. 1253.) Die außerordentliche Festigkeit der aus Cellulose bestehenden Fasern wird rechner. zu begründen versucht. (Rayon Rec. **6.** 498—501; Trans. Faraday Soc. **29.** 6—13. Jan. 1933.) Süvern.

**W. B. Sellars**, *Die Herstellungsmethoden für Kunstseide. Faktoren, welche die Affinität zu Farbstoffen beeinflussen.* Schilderung des Viscose-, des Nitro-, des Acetat- u. des Kupferoxyd-Ammoniakverf. Bei Viscoseseide wird die Färbefähigkeit des Fadens von den Spannungen, denen er ausgesetzt war, von der Art der Trocknung, der Feuchtigkeit u. der Anzahl der Einzelfasern beeinflußt. Bei Nitroseide ist der Grad der Nitrierung u. der Denitrierung, sowie die Art, wie das Lösungsm. verdunstet ist, maßgeblich. Bei Acetatseide hängen Glanz u. Farbstoffaufnahme von den Spinnbedingungen u. von dem Prozentsatz an gebundener Essigsäure ab. Kupferseide hat von den regenerierten Cellulosen die höchste Affinität zu direkten, die geringste zu bas. Farbstoffen; bei Nitroseide ist es umgekehrt, während Viscose in der Mitte steht. Mattierte Fasern weichen mehr oder weniger in der Farbstoffaufnahme von den glänzenden ab. (Amer. Dyestuff Reporter **22.** 131—34. 13/2. 1933.) Friedemann.

**F. V. Davis**, *Einige Fälle von Schimmelbefall an Materialien aus Seide-Celluloseacetat. Celluloseacetat* ist an sich sehr unempfindlich gegen Mikroorganismen. An Mischgeweben aus Naturseide u. Acetatseide wurde aber beobachtet, daß das Acetat beim Färben hellere Stellen zeigte, die eine höhere Anzahl an Mikroorganismen aufwiesen als n. gefärbte Stellen. Diese Erscheinung konnte beliebig reproduziert werden, wenn eine mit *Schimmelpilzen* geimpfte Seidenkette mit Acetatschuß verwebt u. 6 Monate in feuchter Atmosphäre gelagert wurde. Anwesenheit von Gelatineschlichte auf dem Acetatschuß befördert diese Entw. (J. Text. Inst. **24.** Transact. 86—89. Febr. 1933.) Friedemann.

—, *Das Dekatieren von Kunstseiden- und Kunstseidenmischgeweben.* Für Kunstseidenkrepps werden die Finishmaschinen der Firma Kettling u. Braun, Crimmitschau i. Sa. empfohlen. (Mh. Seide Kunstseide **38.** 128—31. März 1933.) Süvern.

**Bernh. Teufer**, *Ist das Sanforisierverfahren für Kunstseide von Bedeutung?* Der Effekt des Sanforisierens ist nicht neu, es sind ausreichend Mittel vorhanden, krumpffreie Ware zu liefern. Das Verf. ist abzulehnen. (Kunstseide **15.** 93—94. März 1933.) Süvern.

**Johann Eggert**, *Herstellung von Acetylcellulosefolien im Kleinbetrieb.* Vf. bespricht die zu verwendenden Acetylcellulosen, Weichmacher u. Lösungsmm. (Methylenchlorid mit Alkoholen.) (Kunststoffe **23.** 50—53. März 1933.) H. Schmidt.

**P. L. Mann**, *Messung und Prüfung der Wasserstoffionenkonzentration.* Wesen u. Ausführung der $p_H$-Wertmessung sowie ihre Bedeutung für die Technik, speziell die Textilindustrie werden beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **22.** 167—68. 27/2. 1933.) Friedemann.

**C. G. Winson**, *Bericht über eine Methode zur Messung der Elastizität („resilience") von Wolle.* (J. Text. Inst. **23.** Transact. 386—93. Dez. 1932. Wool Industries Res. Assoc.) Krüger.

**C. O. M. Steward**, *Die Bestimmung von Wasser in Wolle durch Destillation.* Vf. gibt folgendes Verf. an, das auf der Methode der W.-Best. in Petroleum nach Dean u. Stark (vgl. auch Hamm u. Jessup, C. **1929.** II. 3118) beruht. 30 g Wolle, z. B. Kammzug, werden in eine 2 l-Messingflasche gebracht, mit 300 ccm Perchloräthylen (Kp.$_{760}$ 119°) übergossen u. an eine Destillationsvorr. angeschlossen, die in eine graduierte Bürette endet. Nach 30 Min. Erhitzung ist alles W. überdest. u. kann sogleich als Schicht über dem Perchloräthylen abgelesen werden. Verss. ergaben die Gleich-

wertigkeit der Methode mit der üblichen Konditionierung. (J. Text. Inst. **24**. Transact. 98—102. Febr. 1933.) FRIEDEMANN.

**Sigurd Köhler**, *Untersuchungen über die Bestimmung des Säuregrades und der Kupferzahl von Papier, besonders im Hinblick auf schwedisches Archivpapier.* (I. vgl. C. **1933**. I. 335.) Beschreibung der in der Staatlichen Prüfungsanstalt angewandten Ausführungsform der SCHWALBE-BRAIDYschen Kupferzahlbest. Das Erhitzen erfolgt 3 Stdn. in einem mit Thermoregulator versehenen $CaCl_2$- oder Glycerinbad auf 98°. Im Rk.-Gemisch wird das überschüssige $CuSO_4$ jodometr. bestimmt. Das Rk.-Gemisch (2,5 g Cellulose; 100 ccm $CuSO_4$-$Na_2CO_3$-$NaHCO_3$-Lsg.) wird in einem 1-l-Kolben mit flachem Boden, auf den mittels Korken ein 75-ccm-Scheidetrichter u. ein kurzes, offenes, gebogenes Glasrohr aufgesetzt ist, mit 5—6 ccm KSCN-Lsg. (10 g/100 ccm) u. 25 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ vermischt, durch den Scheidetrichter werden 55 ccm 6-n. HCl langsam unter Schütteln zugegeben, Korken mit Scheidetrichter entfernt, einige ccm Stärkelsg. zugesetzt u. mit $^1/_{20}$-n. J-Lsg. titriert; Blindvers. Die einfachere J-Titration gibt mit der ursprünglichen SCHWALBE-BRAIDY-Methode prakt. übereinstimmende Werte. Die Kupferzahl von Papier ändert sich bei Belichtung, auch im zerstreuten Tageslicht. (Svensk Pappers-Tidn. **35**. 444—50. 15/7. 1932. Statens Provningsanstalt.) KRÜGER.

**Karl Mandl**, *Die Prüfung von Zigarettenmundstückpapieren auf Elastizität.* Prüfapparat, bei dem das Papier in Streifen von 30 mm Breite um einen drehbaren Dorn gewickelt u. die Drehung des Dorns beim Entspannen der Rolle gemessen wird. (Papierfabrikant **31**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 113—14. 5/3. 1933.) FRIEDEMANN.

**Harold M. Annis**, *Die verbesserte Wachsprobe zur Messung der Leimung von Streichpapieren.* (Paper Trade J. **96**. Nr. 2. 32—34. 12/1. 1933.) FRIEDEMANN.

---

**Koppers Comp.**, Pittsburg, V. St. A., *Verfahren zur Behandlung von Geweben.* Beansprucht ist ein Verf. zum Appretieren von Geweben, bei welchem ein cellulosehaltiger Brei auf dem Gewebe ausgebreitet wird, 1. dad. gek., daß der cellulosehaltige Brei nach dem Aufbringen auf das Gewebe mit an sich bekannten Gelatinierungsmitteln für Cellulose behandelt wird. — 2. dad. gek., daß man das Gelatinierungsmittel mindestens so lange einwirken läßt, daß der cellulosehaltige Brei wenigstens teilweise gelatiniert wird, jedoch nicht so lange, daß das Gewebe erheblich angegriffen wird. — 3. dad. gek., daß als Gelatinierungsmittel ein Lösungsm. für Cellulose verwendet wird, dessen Überschuß, wenn die Gelatinierung in dem gewünschten Maße eingetreten ist, entfernt wird. — 4. dad. gek., daß das mit dem cellulosehaltigen Brei überzogene Gewebe vor der Einw. des Gelatinierungsmittels einer Pressung u. Trocknung unterworfen wird. — 5. dad. gek., daß das überzogene Gewebe der Einw. einer Calciumthiocyanatlsg. unterworfen wird, deren Kp. etwa bei 134—140° liegt, d. h. die einen Geh. von 68 bis 74 Gewichts-% Calciumthiocyanat $[Ca(CNS)_2 \cdot 3H_2O]$ aufweist u. die 20 bis 30% einer 40%ig. Formaldehydlsg. enthält. — 6. dad. gek., daß der gelatinierte Brei in das Gewebe hineingepreßt wird. — 7. dad. gek., daß das mit dem gelatinierten cellulosehaltigen Brei überzogene Gewebe vor der Pressung mit W. bespritzt oder der Einw. von Dampf unterworfen wird, um das Gelatinierungsmittel zu verdünnen. (**D. R. P. 570 375** Kl. 8k vom 1/1. 1928, ausg. 15/2. 1933. A. Prior. 7/6. 1927.) BEIERSD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hilfsmittel bei der Behandlung von Textilien.* Verwendung von polymeren Carbonsäuren, die durch gemeinsame Polymerisation von Äthylen-$\alpha,\beta$-dicarbonsäuren mit ungesätt. Verbb. erhalten werden können, oder ihrer wasserlöslichen Derivv. als Hilfsmittel bei der Behandlung von Textilien. Es wird angeführt das Polymerisationsprod. aus Acrylsäurenitril u. Itaconsäure u. die Polycarbonsäuren, die durch gemeinsame Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Vinyläthyläther, Vinylacetat, Inden oder Styrol erhalten werden. (**D. R. P. 571 665** Kl. 23c vom 23/12. 1930, ausg. 3/3. 1933.) RICHTER.

**Erba Akt.-Ges., Fabrik Chemischer Produkte**, Schweiz, *Behandlung von Textilstoffen.* Beim Appretieren, Weichmachen, Imprägnieren von Textilien mit Fetten oder anderen wasserunl. Stoffen arbeitet man zweckmäßig mit stark verd. Emulsionen (etwa 10% u. noch weniger einer konz. Emulsion, berechnet auf das Gewicht der Ware), deren disperse Phase eine andere Ladung besitzt als das zu behandelnde Material, u. behandelt die Ware damit so lange, bis aus der Flotte die emulgierte Phase mehr oder weniger stark ausgezogen ist. (**F. P. 739 214** vom 28/6. 1932, ausg. 6/1. 1933. D. Prior. 17/12. 1931.) BEIERSDORF.

**Erba Akt.-Ges., Fabrik Chemischer Produkte**, Schweiz, *Erhöhung der Netzfähigkeit von Mercerisierlaugen.* Man fügt zu den Laugen Gemische von *Phenolen* mit wenigstens teilweise hydrierten carbocycl. Alkoholen mit 5—6 C-Atomen im Kern, z. B. *Naphthenalkohole, Terpineole* oder solche enthaltende Stoffe. Auch kann man noch andere aliphat., aromat. oder hydroaromat. Verbb., wie hydrierte Phenole, Naphthensäuren usw., mitverwenden. (**F. P. 740 497** vom 26/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Priorr. 27/7., 17/12. 1931 u. 27/4. 1932.) Beiersdorf.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Ulrich, Karl Saurwein** und **Fritz Siefert**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Mercerisierlaugen*, gek. durch die Verwendung von Sulfonierungsprodd. der von 120 bis 160° sd. Anteile der bei der katalyt. Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs zu sauerstoffhaltigen Verbb. neben oder statt Methanol entstehenden Prodd. (**D. R. P. 553 907** Kl. 8k vom 24/9. 1931, ausg. 7/2. 1933.) Beiersdorf.

**Leo Perutz**, Prag, *Veredeln von Bastfasern.* Die Fasern werden mit Oxalsäure in Ggw. von Verbb. mit alkoh. HO-Gruppen, wie Methylglykol, behandelt. (**Tschechosl. P. 38 173** vom 19/6. 1929, ausg. 25/11. 1931.) Schönfeld.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zum Veredeln von Baumwolle* durch Behandlung mit Alkalilauge u. Schwefelkohlenstoff, 1. gek. durch fortwährende oder vorübergehende Anwendung von Tempp., welche wesentlich + 5° nicht übersteigen, z. B. von Tempp. zwischen 0 u. — 25° oder darunter. — 2. dad. gek., daß die Behandlung der Baumwolle mit Schwefelkohlenstoff in Ggw. von Alkalilauge bei 0° übersteigenden Tempp., z. B. bei Zimmertemp. oder darüber, wie bei 30—50° erfolgt u. daß die so behandelte Baumwolle dann bei An- oder Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff der Einw. von Alkalilauge bei Tempp. ausgesetzt wird, welche wesentlich + 5° nicht übersteigen, z. B. bei 0 bis — 25° oder darunter. — 3. dad. gek., daß man Baumwolle vorerst mit gegebenenfalls verd. Schwefelkohlenstoff behandelt, dann mit Alkalilauge bei Tempp. über 0°, z. B. bei Zimmertemp. oder darüber, wie bei 30—50° behandelt u. schließlich bei Anwesenheit von Alkalilauge u. bei An- oder Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff, der Einw. von Tempp. aussetzt, welche wesentlich + 5° nicht übersteigen, z. B. von 0 bis — 25° oder darunter. — 4. dad. gek., daß man Baumwolle mit Alkalilauge, welche einen Schwefelkohlenstoffzusatz enthält, zuerst bei Tempp. über 0°, z. B. bei Zimmertemp., oder bei 30—50° u. dann bei Tempp. behandelt, welche wesentlich + 5° nicht übersteigen, z. B. bei 0 bis — 25° oder darunter. — 5. dad. gek., daß man Baumwolle mit starker Alkalilauge tränkt, gegebenenfalls den Überschuß der Lauge entfernt, dann mit Schwefelkohlenstoff in fl. oder Dampfform behandelt u. schließlich der Einw. von Alkalilauge bei Tempp. aussetzt, welche wesentlich + 5° nicht übersteigen, z. B. von Tempp. zwischen 0 u. — 25° oder darunter. — 6. dad. gek., daß man Baumwolle mit starker Alkalilauge tränkt, gegebenenfalls den Überschuß der Lauge entfernt u. dann mit einer Mischung von Alkalilauge mit Schwefelkohlenstoff teilweise oder ganz bei Tempp. behandelt, welche + 5° nicht übersteigen, z. B. bei 0 bis — 25° oder darunter. — 7. dad. gek., daß man der Alkalilauge, mit der die Baumwolle bei tiefen Tempp. behandelt wird, eine Substanz aus der Cellulosegruppe, z. B. Cellulose oder in Ggw. von W. gemahlene Cellulose oder mercerisierte Cellulose oder ein Cellulosehydrat, vor oder während der Wrkg. der niedrigen Tempp. zusetzt. — 8. dad. gek., daß die Baumwolle mit mercerisierenden Mitteln, z. B. starker Alkalilauge, oder mit oxydierenden oder reduzierenden Bleichmitteln oder mit hydrolysierenden Mitteln, z. B. einer starken Mineralsäure, vorbehandelt wird. — 9. dad. gek., daß die Kältebehandlung bis zur beginnenden oder gänzlichen Krystallisierung oder Frierung der Alkalilauge geführt wird. (**D. R. P. 567 980** Kl. 8k vom 3/5. 1924, ausg. 12/1. 1933. Oc. Prior. 23/5. 1923.) Beiersdorf.

**Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag**, Falun (Erfinder: **J. W. Bergman**), *Gewinnung von Alkali aus Zellstoffablaugen.* Bevor die Abfallaugen eines Kochers der oxydierenden Verbrennung unterworfen u. bei der Sulfatzellstoffherst. verwendet werden, versetzt man sie mit Alkali bzw. Alkalisalzen u. $SO_2$ in der erforderlichen Menge u. benutzt sie bei neuen Kochungen als Kochsäure. Das Verf. kann mehrmals wiederholt werden, bis die Abfallauge die erforderliche Konz. erreicht hat. — Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**Schwed. P. 71 405** vom 6/2. 1926, ausg. 17/3. 1931. **Zus. zu Schwed. P. 66 727; C. 1931. II. 3565.**) Drews.

**Zellstoffabrik Waldhof, Otto Faust** und **Valentin Hottenroth**, Mannheim, *Veredeln von Cellulose.* Man verwendet um so weniger konz. Lauge, je niedriger ihre Temp. ist. Z. B. werden 100 kg gebleichte Sulfitcellulose 2 Stdn. bei 0° mit 300 l

8—9%ig. NaOH behandelt, das abgepreßte Material 5 Tage bei 25° nach Zerteilen liegen gelassen, ausgewaschen u. neutralisiert. Bei einer Arbeitstemp. von —10° verwendet man eine Lauge von 6—8%. (**Tschechosl. P. 38 252** vom 1/7. 1929, ausg. 10/12. 1931. D. Prior. 9/8. 1928.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Derivaten der Cellulose, Stärke und dergleichen.* Man läßt ein Gemisch von gasförmigem *Alkylenoxyd* u. einem Alkylierungsmittel, z. B. *Äthylenoxyd* u. *Methylchlorid*, auf Cellulose oder andere Kohlehydrate unter vermindertem Druck bei 40° in Ggw. von Alkali einwirken u. erhält hierbei gemischte Alkoxy-Alkylderivv. der Cellulose von verschiedener Löslichkeit. Durch weitere Behandlung dieser Verbb. mit Alkylierungsmitteln bzw. durch aufeinanderfolgende Behandlung von Alkalicellulose mit Alkylenoxyd u. Alkylierungsmitteln werden gemischte Alkoxycellulosederivv. von veränderten Eigg. gewonnen, die als Emulgierungs- u. Verdickungsmittel in der Zeugdruckerei Verwendung finden. (**E. PP. 383 612** vom 12/2. 1931, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 15/2. 1930 u. **383 617** vom 13/2. 1931, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 15/2. 1930. **Zuss. zu E. P. 359 618; C. 1932. I. 3913.**) ENGEROFF.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Schweiz, *Verminderung des Glanzes von Kunstseide.* Man schlägt auf der Seide in einem Zweibadverf. eine unl. *Ba-Verb.* nieder, u. zwar in Ggw. einer *Wachs-* oder *Paraffinemulsion.* (**F. P. 739 745** vom 7/7. 1932, ausg. 16/1. 1933. Schwz. Prior. 24/7. 1931.) BEIERSDORF.

**I. P. Bemberg Akt.-Ges.**, Wuppertal-Oberbarmen, *Dünne Folien und Filme aus Cellulose und Cellulosederivaten* werden durch Längs- u. Querstreckung der Gebilde mittels geeigneter Vorr. erhalten. Die Gebilde werden entweder während der Fällung oder im gefällten, aber noch plast. Zustand gestreckt. (**E. P. 378 342** vom 22/2. 1932, ausg. 1/9. 1932. D. Prior. 20/2. 1931.) ENGEROFF.

---

[russ.] **I. I. Kusnetzow**, Technologie des Holzes. Bd. I. Moskau-Leningrad: Forsttechn. Verlag 1933. (375—484 S.) Rbl. 1.75.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**H. Hock** und **H. Fischer**, *Über ein Vorkommen von Graphit in Braunkohle.* In der Braunkohle des Kasseler Reviers, die schon äußerlich die therm. Einw. des über dem Lager erstarrten Basaltmagmas zeigt, u. an der sich die typ. physikal. u. chem. Eigg. eines bei der Druckverschwelung gewonnenen Halbkokses feststellen lassen, konnte Graphit nachgewiesen werden. Er bildet durch äußerst feine Verteilung einen dichten eisengrauen Überzug auf der Kohlenoberfläche. Für seine Entstehung wird nicht kontaktmetamorphe Umwandlung der Kohlensubstanz angenommen; es scheinen sich vielmehr die bei der Einw. des schmelzfl. Basaltmagmas durch Druckdest. der Kohle entstandenen KW-stoffe an dem vorhandenen tonigen Zwischenmittel zu Graphit zers. zu haben. Brikettierungsverss. mit graphithaltiger Kohle zeigten, daß geringe Gehh. an Graphit ohne Einfluß sind. (Braunkohle **32**. 153—54. 11/3. 1933. Clausthal, Bergakademie.) BENTHIN.

**A. N. Gartman**, *Thermolyse des Holzes in Gegenwart von Ätznatron.* Es wurde die Verkohlung von mit NaOH getränktem Birkenholz untersucht. Imprägnierung mit 1%ig. NaOH führte zu einer Steigerung der Ausbeute an $CH_3OH$ u. *Aceton*, andererseits zu einem empfindlichen Rückgang der Ausbeute an $CH_3 \cdot CO_2H$. Die Dest. selbst vollzieht sich unter geringerem Wärmeverbrauch. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **1932**. Nr. 3. 40—43.) SCHÖNFELD.

**G. Agde** und **R. Hubertus**, *Zusammenhänge des Schwelvorganges mit der Capillarstruktur der Braunkohle und des Schwelkokses.* Die Arbeit gibt Aufschluß über die Entstehung der Schwelkoksstruktur, über die Abhängigkeit der Capillarstruktur von den Schwelvorgängen. Auf Grund genauer Vol.-Messungen an Rohkohlen, auf verschiedene Weise entwässerten Kohlen u. an Schwelkoksen, sowie von Entwässerungs-, Schwel- u. Aktivierungsverss. werden die Vol.-Verhältnisse bei der Schwelkoksbldg. festgestellt. Die Schwelkokscapillaren werden nicht durch den Austritt des Teeres gebildet, sondern zum größten Teil aus den entwässerten Capillaren der Kohle selbst. Die Größenordnung der Schwelkokscapillaren, die nach der KELVINschen Gleichung berechnet wurden, liegt zwischen Moleküldimensionen (unter 1 $\mu\mu$) u. wenigen 100 $\mu\mu$. Die meisten Capillaren haben Durchmesser unter 10 $\mu\mu$. Entstehen bei der Schwelung capillarenreiche Schwelkokse mit viel Feincapillaren u. wird wenig Kohlensubstanz als Gas ab-

gespalten, so ist die Teerausbeute hoch. Wenn jedoch aus der Kohlensubstanz unter starker Gasabspaltung an entleerbaren Feincapillaren ärmere Schwelkokse gebildet werden, ist die Teerausbeute niedrig. Diese Erscheinungen werden eingehend diskutiert. (Braunkohle **32**. 129—34. 4/3. 1933. Darmstadt, Techn. Hochschule.) BENTHIN.

**W. Brass**, *Über den Einfluß der Kohlenwasserstoffe in Feuergasen.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 1876.) Theoret. Ausführungen über die den Wirkungsgrad von Verbrennungsvorgängen erhöhende Wrkg. von Rußteilchen in den Flammengasen. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **55**. 62—64. 26/1. 1933.) RÖLL.

**W. Litterscheidt**, *Die neuere Kohlenforschung und ihre Bedeutung für die Gastechnik.* Übersicht über die modernen Unters.-Methoden zur Best. der für die Verkokung im allgemeinen wichtigen Eigg. der Kohlen u. zur Bewertung des Kokses. Ausführliche Literaturzusammenstellung. (Gas- u. Wasserfach **76**. 169—75. 11/3. 1933. Essen.) SCHUSTER.

**E. Czakó** und **E. Schaack**, *Zehn Jahre Gasnormung. Rückblick und Ausblick.* Einheitlichkeit u. Gleichmäßigkeit als Grundlage der Normung für die Beschaffenheit des Stadtgases. Entw. der Vereinheitlichung in den letzten 10 Jahren. An Hand eines umfangreichen statist. Materials wird gezeigt, welche Gleichmäßigkeit in bezug auf Verbrennungswärme, D., unbrennbare Bestandteile, WOBBE-Zahl u. OTT-Zahl im prakt. Betrieb erreicht wird. Bedeutung der Zündgeschwindigkeit. Einführung einer neuen Kennziffer, gegeben durch den Quotienten WOBBE-Zahl/OTT-Zahl; diese Kennziffer dient als Vergleichszahl zur prakt. Kennzeichnung der Verbrennungsintensität von Gasen. Vorschläge zur Erweiterung der Richtlinien für die Beschaffenheit des Stadtgases durch Einführung einer Prüfbrennerzahl u. einer Kennziffer. Ausführliche Literaturzusammenstellung. (Gas- u. Wasserfach **76**. 153—66. 11/3. 1933. Frankfurt a. M.) SCHUSTER.

**Fritz Kellner**, *Neuzeitliche Gaserzeugung im Kokereibetrieb.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1933**. I. 1052 referierten Arbeit. Anschließend weist **Herbordt** auf den Amerika-Wellman-Gaserzeuger hin. (Gas- u. Wasserfach **76**. 110—12. 18/2. 1933. Essen.) J. SCHMIDT.

**K. Bunte**, *Gummi- oder Harzbildner in gereinigtem Stadtgas.* Kurze Übersicht über die Art der Harzbildner u. ihre Entstehung. (Gas- u. Wasserfach **76**. 183—84. 11/3. 1933. Karlsruhe.) SCHUSTER.

**F. Sierp**, *Die Anwendung der aktiven Kohle zur Entphenolung des rohen Ammoniakwassers.* Beschreibung des auf der Zeche Bruchstraße ausgeübten Verf. Das nach KÖNIG über Drehspäne u. Koks gut entteerte Rohammoniakwasser wird nach Vorwärmung auf 60—65° mit akt. Kohle (1,5—2 mm) entphenolt u. geht dann mit 60° u. 50 mg Restphenol/cbm zu den Ammoniakabtreibern. Für 25 cbm/*h* sind bei 0,8 bis 1,6 g Phenol 2000 kg akt. Kohle erforderlich, die $3^1/_2$ Stdn. beladen werden. Dann wird auf einen 2. Adsorber umgeschaltet u. der 1. in umgekehrter Richtung mit Benzol (etwa 10 cbm) regeneriert, was ebenfalls $3^1/_2$ Stdn. dauert. Schließlich wird mit Dampf vom Bzl. befreit, u. der Adsorber ist wieder betriebsfertig. Bzl. u. Phenole werden durch Destillation getrennt. Die Phenolöle bestehen aus 4—7,5% Bzl., 64—66% saure Anteile (etwa gleiche Anteile Phenol u. Kresol), 18—23% Neutralöle, 6—9% Pyridin u. 10—14% Pech. Bei gutem Wärmeaustausch benötigte die Anlage 3,5% Dampf/Tag u. 48 kWh/Tag. (Gas- u. Wasserfach **76**. 105—09. 18/2. 1933. Essen, Ruhrverband.) J. SCHMIDT.

**A. Sander**, *Fortschritte der Teerchemie in den letzten sechs Jahren.* (Teer u. Bitumen **31**. 1—5. 15—18. 25—29. 37—40. 1/1. 1933. Berlin.) CONSOLATI.

**Daniel Mangrané Mangrané**, *Neue chemische Theorie der Schmierung und der Schmiermittel.* Die Schmierfähigkeit eines Schmiermittels ist weniger von seiner physikal. Beschaffenheit als von seiner chem. Zus. abhängig. (Quim. e Ind. **10**. 37—42. Febr. 1933.) CONSOLATI.

**Jacques Thomas**, *Ursprung und Gewinnung von Bitumina und Asphalten.* Klassifikation u. Charakterisierung der natürlich vorkommenden Bitumina; Beschreibung der bei der Dest. von Rohölen entstehenden bituminösen Stoffe einschließlich der bei höherer Temp. mit Luft geblasenen Erdölpeche; Angaben über das Vorkommen von Asphaltkalkgesteinen u. ihre Verwendung. (Nature, Paris **1932**. II. 19—24.) HOSCH.

**Walter Obst**, *Bitumen und Teer in ergänzender Zusammenarbeit.* (Teer u. Bitumen **31**. 82—83. 1/3. 1933.) CONSOLATI.

**R. N. Traxler** und **C. U. Pittman**, *Grenzflächenspannung von Asphaltstoffen gegenüber wäßrigen Lösungen.* Zum Studium von Asphaltemulsionen wurden Unterss.

angestellt über die Beziehung zwischen zwei verschiedenen gefluxten Asphalten u. NaOH-Lsgg. sowie Fll., die NaCl u. $CaCl_2$ enthielten. Vff. zeigen, daß bei verschieden gewählten Konzz. die Grenzflächenspannung beeinflußt wird u. daß bei Ggw. zweier verschiedener Alkalisalze, die Wrkg. des einzelnen Salzes beeinträchtigt wird. — Kurven u. Tabellen im Original. Die bei diesen Unterss. benutzten Meßmethoden werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem. **24**. 1003—05. 1932.) HOSCH.

**Großjohann**, *Der heutige Stand des Teerstraßenbaues.* (Teer u. Bitumen **31**. 73—79. 1/3. 1933. Düsseldorf.) CONSOLATI.

**Prevost Hubbard**, *Behandlung von Sand- und Lehmwegen mit Bitumen.* Vf. erörtert die verschiedenen Methoden zur Herst. von Straßenbelägen u. die hierfür benötigten maschinellen Vorr. (Canad. Engr. **63**. Nr. 11. 19—20. 1932.) HOSCH.

**F. Wehrmann**, *Probenahme und Schüttgewicht von Kohlen.* Besprechung der neueren einschlägigen Veröffentlichungen (GRUMELL, BUNTE). Zusammenfassende Mitteilung von systemat. Verss. über die Probenahme in den Gaswerken von Berlin, Hamburg, Dresden, Duisburg u. im Gasinstitut Karlsruhe. Vergleich von Schüttgewichten aus Kistenverss. mit den Ergebnissen von Kammerfüllungen. (Gas- u. Wasserfach **76**. 180—83. 11/3. 1933.) SCHUSTER.

**Josef Dvořák**, *Über die Bestimmung der Oxydierbarkeit von Motorschmierölen.* Die vom V. D. E. vorgeschriebene Ölalterungsmethode kann mit demselben Erfolg nicht durch andere, raschere Methoden ersetzt werden. Von allen Metallen übt Cu den stärksten katalyt. Einfluß auf die Ölalterung aus. Wirksam ist hierbei nur die Metalloberfläche u. nicht die gewichtsmäßige Menge. (Chem. Obzor **8**. 5—11. 1933. Prag.) CONSOLATI.

---

**Alfred Roemelt**, Bochum, *Verfahren zur trockenen Aufbereitung von staubförmigem Gut, wie Kohlenstaub, Erzstaub*, dad. gek., daß die im Luftstrom getragenen oder im ruhenden Luftraum frei fallenden Teilchen durch einen Luft- oder Gasstrom getroffen werden, dem durch Vernebelung gebildete feinste Bläschen von geeigneten Stoffen beigemengt sind, derart, daß der mit den Bläschen aufgeladene Strom die Teilchen, an welchen die Nebelbläschen anhaften, weiter mitnimmt u. an anderer Stelle ablagert wie die unbehafteten Teilchen. — Bei der Aufbereitung von Kohlenstaub lagern sich die Bläschen an der Kohle an, die infolgedessen weiter getragen wird als die nicht netzungsfähigen tauben Gesteinsteilchen. (**D. R. P. 568 755** Kl. 1c vom 11/10. 1928, ausg. 23/1. 1933.) GEISZLER.

**Carl Marischka**, Leopoldau, *Schätzungsweise Bestimmung der Temperatur und der Schichthöhe der Schlacke in Gaserzeugern*, 1. dad. gek., daß einem am Umfang des Generators in Höhe des Rostes vorgesehenen Hohlring Fl. in gewisser Menge u. gleichbleibender Temp. zugeführt wird, durch deren Messung an verschiedenen Stellen des Hohlringes der Wärmezustand in der Umfangszone des Brennstoffes gemessen u. danach der Gang des Generators kontrolliert u. geregelt wird. — 5 weitere, auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. (**D. R. P. 571 335** Kl. 24e vom 7/1. 1931, ausg. 27/2. 1933. Oe. Prior. 7/1. 1930.) DREWS.

**Ventilatoren- und Maschinenfabrik Heimpel & Besler**, Mödling bei Wien, *Verfahren zur Herstellung eines aus Feuergasen, Luft und Wasserdampf bestehenden Heizgasgemisches für Trocknungsanlagen*, dad. gek., daß in den Weg der mit gleichbleibendem Wärmeinhalt erzeugten u. in an sich bekannter Weise mit geringstem Luftüberschuß, also mit höchster Temp., verbrannten Feuergase nach Verlassen des Wärmeerzeugers W. eingebracht wird, worauf dann erst zur Abkühlung des Feuergas-Wasserdampfgemisches der Zusatz von Frischluft oder bzw. u. Brüdenabgasen in regelbaren Mengen erfolgt. — Wesentlich ist also, daß die Zusätze W., Frischluft oder bzw. u. Brüdenabgase in der ganz bestimmten Reihenfolge beigegeben werden u. daß die Feuergase mit geringstem Luftüberschuß erzeugt werden, um bei höchster Verbrennungstemp. die günstigste W.-Verdampfung zu ermöglichen u. bei der Abkühlung des Feuergas-Wasserdampfgemisches durch Frischluft oder bzw. u. Brüdenabgase Wasserdampf an diese abzugeben, um sie höher zu sättigen. (**D. R. P. 570 542** Kl. 82a vom 27/6. 1931, ausg. 17/2. 1933. Oe. Prior. 19/11. 1930.) HEINRICHS.

**Panhandle Refining Co.**, Texas, *Cracken von Kohlenwasserstoffen* zwecks Gewinnung von *Motortreibmitteln*, dad. gek., daß das fl. Öl unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erhitzt, das h. Öl in ein Expansionssystem geleitet wird, wo ein Unterdruck herrscht u. die Dämpfe in die Crackzone geleitet werden, in der ein Druck unter dem atmosphär. u. hohe Temp. herrschen; in der Vorheizzone herrscht eine Temp.,

welche ebenso hoch oder höher ist, als der Kp. des Öles bei dem Druck im Expansionssystem. Zweckmäßig beträgt die Temp. der Crackzone 530—650°. (**Tschechosl. P. 38 517** vom 18/7. 1929, ausg. 25/12. 1931.) SCHÖNFELD.

**Petroleum Chemical Corp.**, Delaware, übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Greenwich, Connecticut, V. St. A., *Verfahren zur Acetylierung von Olefinen.* Die Fraktion, die bei der Dest. von gecracktem Petroleum Olefine mit 4 u. 5 C-Atomen im wesentlichen enthält, wird mit *Essigsäure* in Ggw. eines Katalysators in *sekundäres Butyl-* u. *Amylacetat* übergeführt. Die zu verestemde Fraktion kann durch weitere Fraktionierung von tertiären Olefinen u. unpolymerisierten Diolefinen befreit werden. Mehrere Zeichnungen erläutern die App. (**A. P. 1 894 662** vom 6/5. 1930, ausg. 17/1. 1933.) DONAT.

**Auguste Haeck** und **Jean Spiltoir**, Belgien, *Herstellung von zum Carburieren und Verbrennen geeigneten Ölgemischen.* Teer-, Schiefer- oder andere Öle werden bei Tempp. unter 150°, gegebenenfalls im Vakuum, abdest. Aus den Dämpfen werden durch plötzliche Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit die Verunreinigungen kondensiert. Dann werden die restlichen Dämpfe gemeinsam kondensiert, wobei ein homogenes Gemisch entstehen soll. (**F. P. 728 023** vom 9/12. 1931, ausg. 28/6. 1932.) WALTHER.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entwässern oder Entsäuern von Mineralölen* bzw. gleichzeitigem Entwässern u. Entsäuern von insbesondere zu elektr. Isolierzwecken dienenden *Mineralölen* durch Behandeln der Öle mit bas. Metalloxyden, gek. durch die Verwendung von Alkalioxyden. (**D. R. P. 570 178** Kl. 23c vom 20/5. 1926, ausg. 13/2. 1933.) RICHTER.

**N. Taszlicki**, Antwerpen, *Verfahren zur Herstellung von Starrschmieren.* Hydroxylierte Fette werden mit Mineralölen u. hochkonz. Alkali, gegebenenfalls unter Zusatz von höheren Fettsäuren, Neutralfetten u. Wachsen vermischt. (**Schwz. P. 157 953** vom 14/11. 1931, ausg. 2/1. 1933.) RICHTER.

**Hugo Wagner**, Bern, *Festes Obenschmierölpräparat in Tablettenform*, gek. durch mindestens einen aliphat., acycl. u. mindestens einen aromat. Körper mit mindestens zwei Benzolkernen. (**Schwz. P. 157 954** vom 15/4. 1932, ausg. 2/1. 1933.) RICHTER.

**James Mc Connell Sanders**, England, *Oberflächenbehandlung von für die Aufnahme von Asphalt bestimmten Behältern.* Zu E. P. 381632; C. **1933**. I. 1234 ist nachzutragen, daß man die Wandungen der Behälter, welche meist einen oxyd. Belag aufweisen, mit einer eine organ. oder anorgan. Säure enthaltenden Lsg. behandelt. Man benutzt Lsgg., welche z. B. 10 g Oxalsäure, 10 g Glycerin u. 100 g W. enthalten. Eine andere geeignete Lsg. besteht aus 8 g $H_3PO_4$, 10 g Glycerin u. 100 g W. oder aus 7 g $NaH_2PO_4$, 9 g Glycerin u. 100 g W., oder aus 3,2 g $H_3PO_4$, 17 g $CaCl_2$ u. 100 g W. Das $CaCl_2$ kann gegebenenfalls durch Chloride des $NH_4$, Na, K, Fe, Al, Mn, Zn, Mg o. dgl. ersetzt werden. Die durch die Einw. der Säuren oder der Säure abspaltenden Stoffe an den oxyd. Schichten hervorgerufene geringfügige $H_2$-Entw. genügt zur Verminderung der Adhäsion des Asphalts an den Wandungen. Die gleiche Wrkg. wird durch hygroskop. Stoffe hervorgerufen. Die genannten Lsgg. erhalten im Bedarfsfalle einen Zusatz eines Schutzkolloides, wie Leim, Gelatine, Casein o. dgl. Ist eine Oxydschicht auf den Behälterwandungen nicht vorhanden, so wird sie z. B. durch Erhitzen erzeugt. (**F. P. 740 078** vom 18/7. 1932, ausg. 20/1. 1933. E. Prior. 23/7. 1931 u. 8/2. 1932.) DREWS.

**American Container Corp.**, St. Paul, Minnesota, V. St. A., übert. von: **Rufus N. Chamberlain**, Chicago, *Säurefeste Masse* zur Herst. von Sammlerkästen. Organ. Fasern, wie Wolle oder Jute, werden mit einem Asphalt von niedrigem F. getränkt u. in eine geschmolzene Mischung von schwer schmelzbarem künstlichen Asphalt u. Gilsonit eingetragen. Der M. wird außerdem ein mit Asphalt getränktes $SiO_2$ enthaltendes Material, z. B. Kieselgur, beigemischt. Das Prod. ist leicht verformbar u. besitzt gute Festigkeitseigg. (**A. P. 1 886 269** vom 6/12. 1927, ausg. 1/11. 1932.) GEISZLER.

---

[russ.] Ssergej Ssemenowitsch Nametkin, Chemie des Erdöls. Tl. 1. Moskau-Leningrad: Wiss.-Techn. Erdölverlag 1932. (254 S.) Rbl. 4.10.

[russ.] Allssojus-Torfinstitut, Techn. Lehrbuch der Torfmooruntersuchung. Moskau: Sselkolchosgis 1932. (268 S.).

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

**Fredrich Olsen**, Dover, New Jersey, V. St. A., *Reinigung von Nitrocellulose.* Cellulose wird in üblicher Weise nitriert, von der überschüssigen Nitriersäure durch

Abzentrifugieren befreit u. mit W. gewaschen. Die Nitrocellulose wird dann mechan. in der Wärme zerkleinert u. einer kurzen Hydrolyse unerwünschter Celluloseester, wie der Sulfate, durch Aufkochen mit angesäuertem W. unterworfen. Darauf wird die meiste Säure durch Waschen mit h. W. u. endlich durch Neutralisieren mit Carbonaten entfernt. Die letzten Spuren Säure werden durch Behandlung mit Lsgg. organ. $N_2$-Verbb., z. B. einer wss., $^1/_2$%ig. Harnstofflsg., oder einer $^1/_2$%ig. alkoh. Diphenylaminlsg. entfernt, worauf in üblicher Weise gelatiniert werden kann. Durch den Prozeß wird ein vorzüglicher Stabilisierungseffekt erreicht. (**A. P. 1 893 677** vom 1/3. 1929, ausg. 10/1. 1933.) Eben.

**Edwin H. Burrows**, Cleveland, Ohio, und **Worthington Hoyt**, Cleveland Heights, V. St. A., *Sprengstoffmischung.* Einen stabilen Sprengstoff von guter Schlagsicherheit, der bei der Detonation keine schädlichen Dämpfe entwickelt, erhält man, wenn in einer Mühle in 29,5 Teile feingemahlenes $Ba(NO_3)_2$ eine Mischung aus 1,5 Teilen *Al-Pulver*, 9 Teilen gekörntem Al, 3 Teilen Harz u. 54 Teilen $NH_4ClO_4$ eingearbeitet wird. Nach 20 Min. werden dann noch 2 Teile Paraffinwachs u. 1 Teil Braunkohlenwachs, entweder in geschmolzenem Zustande oder in einem flüchtigen Lösungsm. gel. zugesetzt. Nach weiterer mechan. Bearbeitung in mit Kugeln gefüllten Siebtrommeln ist der Sprengstoff gebrauchsfertig. Er kommt in Patronen zur Verwendung. (**A. P. 1 891 500** vom 2/5. 1931, ausg. 20/12. 1932.) Eben.

**Luis Emir d'Asteck Callery**, Spanien, *Sicherheitssprengstoff.* Ein $N_2$, C, $O_2$ u. $H_2$ enthaltender Sicherheitssprengstoff vom spezif. Gewicht 1,3—1,7 u. vom Flammpunkt 225—250° wird erhalten, wenn man in eine mit 40—55% *Formaldehyd* u. gegebenenfalls 50% $NH_4NO_3$ gesätt. Lsg. bis zur Sättigung $NH_3$-Gas einleitet. Die Temp. wird hierbei unterhalb 10° gehalten. Dann wird mit $HNO_3$ von über 1,52 Bé oder $H_2O_2$ bei Tempp. bis höchstens 5°, im Falle, daß die Lsg. $NH_4NO_3$ enthält, bis höchstens 15° oxydiert, bis sich ein dicker Nd. abscheidet. Dieser wird durch Abdekantieren der Fl. u. nachfolgendes Zentrifugieren getrocknet. (**F. P. 736 962** vom 11/5. 1932, ausg. 5/12. 1932. Span. Prior. 19/3. 1932. **F. P. 738 900** vom 21/6. 1932, ausg. 30/12. 1932. Span. Prior. 23/3. 1932.) Eben.

**Otto Schmitt**, Küppersteg, *Verfahren zur Herstellung von Sprengkapseln* mit in abgestufter Verdichtung u. sonst verschiedener Beschaffenheit eingepreßter Sprengstoffüllung, dad. gek., daß die einzelnen Schichten außerhalb der Kapsel in Tablettenform gepreßt werden, worauf sie in der gewünschten Reihenfolge in die Hülse eingeführt werden. Zweckmäßig werden beim Pressen der einzelnen Füllungsabschnitte kurze zylindr. Ringe in der Weise benutzt, daß sie den gepreßten Sprengstoff in ihrem Innenraum mit beiden Endflächen bündig in sich aufnehmen u. werden die einzelnen Satzstücke in eine beiderseits offene, an dem oberen Ende mit einer Stützzicke versehene Hülse, deren unteres Ende anschließend durch einen Verschlußdeckel abgeschlossen wird, eingesetzt. Hierbei können die einzelnen Pressungsstufen unabhängig voneinander vorgenommen werden, wobei auch der Preßdruck für aus verschiedenen Sprengstoffen bestehende Abschnitte nach Maßgabe der günstigsten Wirkungsverhältnisse gewählt werden kann. Dazu 5 Abbildungen. (**D. R. P. 568 830** Kl. 78e vom 2/4. 1931, ausg. 24/1. 1933.) Eben.

**Soc. Française des Munitions de Chasse, de Tir et de Guerre**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Komprimieren von Leucht-, Zünd- und Sprengmassen.* Die Kompression von Hauptladungen der verschiedensten Art kann herabgemindert werden, wenn die Komprimierung vermittelst eines geriffelten, kon. Stempels erfolgt. Das Verf. kann auch zum Komprimieren von Zwischenzündpulvern mitsamt der Hauptladung dienen. Dazu 5 Abbildungen. (**F. P. 736 056** vom 28/4. 1932, ausg. 18/11. 1932.) Eben.

**Otto Schmitt**, Küppersteg, *Brandsatz für Zeitzündungen*, dad. gek., daß er aus einem Gemenge von Knallquecksilber u. fein zerkleinerten Harzen oder harzähnlichen, schmelzbar festen, phlegmatisierenden Massen besteht. *Verf. zur Herst. des Brandsatzes*, dad. gek., daß die harzähnlichen Phlegmatisierungsstoffe dem fein zerkleinerten Knallquecksilber in gel. Zustande beigemischt werden. Zweckmäßig werden sie in dem zur Herst. des Knallquecksilbers aus $Hg(NO_3)_2$ dienenden A. unmittelbar oder mittelbar gel. Als Harze kommen Fichtenharz oder Kolophonium, als harzähnliche Stoffe Bernstein oder Teerpech in Frage. Bei Anwendung von A. als Lösungsm. wird, falls das Harz in A. unl. ist, ein in A. l. oder mit ihm emulgierbares Lösungsm., z. B. Bzl., verwendet. Die Verarbeitung des Brandsatzes zu Zeitzündern geschieht zweckmäßig durch

Einpressen der pulverförmigen M. in kleine Metallröhren von passender Länge. (**D. R. P. 571 622** Kl. 78e vom 7/10. 1930, ausg. 3/3. 1933.) EBEN.

**Zünderwerke Ernst Brünn A.-G.**, Krefeld-Linn, *Elektrischer Zünder mit schwer entflammbarer Vergußmasse*, dad. gek., daß als Vergußmasse chlorierte KW-stoffe oder Gemische von diesen, die einen F. unter 150° aufweisen, verwendet werden. Die chlorierten KW-stoffe, z. B. *Hexachlorhexan*, 1,2,3- u. 1,3,5-*Trichlorbenzol*, *Hexachlornaphthalin* oder ein Gemisch der Chlorierungsprodd. des Naphthalins u. Toluols vom F. 110 bis 120° besitzen genügend hohe Isolationsfähigkeit für die in Frage kommenden elektr. Ströme u. haften genügend an der Hülse. (**D. R. P. 570 460** Kl. 78e vom 1/3. 1925, ausg. 16/2. 1933.) EBEN.

**André Blanc**, Frankreich, *Knallmischung*. Eine Mischung aus 30 g *Gummiarabicum*, 15 g $P_4S_3$, 12 g $MgCO_3$, 5 g $CaCO_3$, 25 g *Ocker* u. 60 g $KClO_3$, worin also $P_4S_3$ u. $KClO_3$ im Verhältnis 1 : 4 vorhanden sind, kann vorteilhaft ohne Papierumhüllung als Knallmischung für Kinderpistolen verwendet werden. (**F. P. 41 470** vom 3/9. 1931, ausg. 10/1. 1933. **Zus. zu F. P. 721 636; C. 1932. I. 3529.**) EBEN.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Edwin R. Theis**, *Eine Studie über die Kalkung und Enthaarung von tierischen Häuten*. Es wurden die Änderungen in der Hydratation u. Quellung bei der Kalkung von Häuten verfolgt, wobei die Epidermis, die Lederhaut (Corium) u. alte reife Haare gesondert der Kalkeinw. ausgesetzt wurden. Zwischen dem gebundenen u. freien W. des Hautgewebes besteht ein Gleichgewicht. Beim Kalken, Weichen u. Quellen nimmt der Geh. an gebundenem W. konstant zu. Die Epidermis erleidet dabei größere Hydratation als die Unterhaut. Alte Haare hydratisieren viel stärker als der übrige Teil der Haut. Die Hydrolyse (gemessen am abgespaltenen, in W. l. N) tritt beim Kalken zuerst bei reinen Haaren u. der Epidermis auf; die Haut selbst wird nur langsam angegriffen. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **26**. 352—88.) SCHÖNFELD.

**Makoto Shimidzu**, *Über Haifischhaut und Haifischleder*. Beschreibung des Herst.-Prozesses für loh- u. chromgares Leder aus Haifischhaut. Für das Entchagrinieren bewährte sich 5 n. HCl + 10% NaCl in einer Flotte von 200%. Die fertigen Leder wurden auf Reißfestigkeit u. Dehnung untersucht. (Gerber **59**. 11—12. 10/2. 1933. Tokio, Univ. f. Technologie.) SELIGSBERGER.

**Leopold Pollak**, *Sulfitiert man besser im offenen Rührbottich oder im Autoklav?* Das Sulfitieren des Quebracho im Autoklaven bietet folgende Vorteile: Man kann den Gerbstoff in Ggw. der Sulfite auflösen, ohne daß die Gefahr einer Oxydation besteht; die Sulfite werden also besser ausgenützt. Im Bottich braucht man zur Auflösung des Festextraktes allein 4 Stdn. u. bis zur Erzielung der wünschenswerten Säurebeständigkeit mindestens 10 Stdn., im Autoklaven dagegen insgesamt nur $5^1/_2$ Stdn. Der Dampfverbrauch ist daher geringer. Die Haltbarkeit der Cu-Autoklaven ist größer als die der Holzbottiche. (Gerber **59**. 22—23. 10/3. 1933.) SELIGSB.

**K. Seshachalam Choudary**, *Terminalia pallida als Gerbstoff*. Analyt. Unterss. über die gerber. Eigg. von Terminalia pallida, vielfach im Vergleich mit denen von T. chebula. Die Rinde enthält ca. 16%, die Fruchtschale 22,5—23,5% Gerbstoff, auf Trockengewicht bezogen. Aus den Fruchtschalen wurden Gerblsgg. hergestellt u. in ihnen der Gerbstoffverlust beim Stehen, die PROCTERsche Kalkwasserzahl u. das Säurebildungsvermögen bestimmt. Tabellen vgl. Original (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **17**. 68—70. Febr. 1933.) SELIGSBERGER.

**M. C. Lamb** und **J. A. Gilman**, *Die Lösung von Chlorophyll durch Cellulose-lösungs- und -verdünnungsmittel*. (Hide and Leather **85**. Nr. 6. 22. 11/2. 1933. — C. **1933**. I. 2032.) SELIGSBERGER.

**R. S. Edwards**, *Das Durchdringungsvermögen des Leders für Wasser*. Es wird eine Methode zur Messung des W.-Penetrationsvermögens durch Leder beschrieben. Die Beziehung zwischen dem absorbierten W. ($V$) u. der Zeit $t$ entspricht: $V = A\,t^n$, worin $A$ u. $n$ Konstanten sind. $n$ wurde bei verschiedenen Ledersorten zu etwa 0,5 ermittelt. Die Temp. u. Feuchtigkeit der Luft auf der „trockenen" Lederseite sind von großem Einfluß auf das Durchdringungsvermögen. Bei konstanter Temp. wird die Penetrationszeit stark erhöht, wenn man die relative Luftfeuchtigkeit auf der „trockenen" Seite herabsetzt. Erhöhung der Temp. bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit setzt die Penetrationszeit stark herab. In den ersten Stadien der Absorption bleibt das absorbierte W.-Vol. prakt. in allen Fällen konstant, bei geringer

relativer Luftfeuchtigkeit absorbiert das Leder weiteres W., ohne daß Durchdringung eintritt. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **15**. 495—53.) Schönfeld.

---

**J. Fazekas**, Pesterzsébet, *Glanzmittel für die Fleischseiten von Sohlen- und Unterleder.* Die aus Casein durch Behandeln mit den Hydroxyden, Oxyden, Carbonaten, Fluoriden oder dgl. Verbb. der Erdalkalimetalle erhaltenen Caseinsalze, werden mit Farbstoffen, z. B. Erdfarben, mineral. oder Anilinfarbstoffen, oder Pigmenten gemischt. Drei Unteransprüche enthalten zahlenmäßige besondere Ausführungsformen. (**Ung. P. 104 987** vom 23/12. 1930, ausg. 1/2. 1933.) König.

**Joseph Schmucker**, Dresden, *Verfahren zur Vorbereitung des Leders zur Aufnahme von Klebstoff*, 1. dad. gek., daß das Oberleder mit einer eine Lsg. von Sumach, Galläpfel in Spiritus enthaltenden Celluloidlsg. abgewaschen u. damit zur Aufnahme des Klebstoffs vorbereitet wird. — 2. dad. gek., daß auch dem Klebstoff eine bestimmte Menge der Lsg. beigemischt wird. — Zum Verkleben von Lederstücken werden dieselben vor dem Aufbringen eines Klebstoffs, bestehend aus einer Mischung von Celluloid, Harz, Aceton u. Nitrobenzol, der eine Lsg. von Eichenrinde u. Galläpfeln in Aceton, Spiritus, Ricinusöl, Eukalyptusöl u. Mirbanöl zugesetzt wird, mit einer Celluloidlsg., die eine Lsg. von Sumach u. Galläpfel in Spiritus enthält, abgewaschen. (**D. R. P. 560 678** Kl. 71a vom 24/10. 1929, ausg. 5/10. 1932.) Seiz.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**J. Wetzler**, *Neue Wege der Knochenentfettung.* Zur Schonung des Knochenrohmaterials muß die Entfettung bei möglichst niedriger Temp. u. niedrigstem Feuchtigkeitsgeh. durchgeführt werden. Beim natürlichen Verwitterungsprozeß der lagernden Knochen tritt mit der W.-Abnahme gleichzeitig Verminderung des Fettgeh. auf. Zur Erreichung niedriger Entfettungstempp. wird empfohlen, das Extraktionsbenzin einer fraktionierten Dest. zu unterziehen, u. die vereinigten, niedrigsd. Bestandteile für den Beginn des Extraktionsprozesses zu verwenden. Es folgt dann Extraktion mit der mittleren Fraktion. Erst wenn der Feuchtigkeitsgeh. der Knochen auf ca. 25% gesunken ist, werden die höheren Fraktionen herangezogen. Auf diese Weise wird bei Beginn der Entfettung die Verdunstung des W. bei niedriger Temp. u. damit eine gute Fettqualität erreicht. Durch die einheitliche Zus. der Benzinfraktion können die Benzinverluste niedrig gehalten werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit u. damit die Lösegeschwindigkeit der Lösungsmm. für das Fett ist bei spezif. leichteren Fraktionen größer als bei schwereren; die Entfettung ist auch vollkommener. Netzmittel fördern die Entfettung. W.-Entziehung des Extraktionsgutes vor der Entfettung bei Tempp. unterhalb des F. des Knochenfettes ist vorteilhaft, wobei das Extraktionsgut zweckmäßig durch Rühren in Bewegung gehalten wird. Die Vortrocknung der Rohknochen mittels Gegenstromtrockner unter Verwertung der Abhitze wird empfohlen. (Kunstdünger u. Leim **29**. 398—405. 1932.) Bach.

---

**Carl Schleicher**, Buchs, *Leim und Gelatine aus Gerbabfällen.* Die Lederabfälle werden mit wss. Alkalilaugen unter Zusatz von $Ba(OH)_2$ gekocht. Z. B. werden 1000 kg Abfälle der Chromgerbung mit 1000—1500 l Alkali u. 2% Kalk gekocht:

$$Ht \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 = 2Cr(OH)_3 + 3CaSO_4 + L$$

(Ht = Haut, L = Leimsubstanz). Der Kalk wird so zugesetzt, daß ein $p_H$ von 7,8 bis 8,2 erreicht wird. Im Maße der Sulfatbldg. wird $Ba(OH)_2$ zugesetzt zwecks Bldg. von unl. $BaSO_4$. Beim Kochen unter Druck kann man auch $NH_3$ verwenden:

$$Ht \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + L$$
$$3(NH_4)_2SO_4 + 3Ba(OH)_2 \longrightarrow 3BaSO_4 + 6NH_4OH$$

(**Poln. P. 15 754** vom 27/11. 1929, ausg. 30/4. 1932. F. Prior. 8/1. 1929.) Schönfeld.

**I. F. Laucks, Inc.**, übert. von: **Irving F. Laucks** und **Glenn Davidson**, Seattle, V. St. A., *Wasserfester Kaltleim*, bestehend aus einem Gemisch von zerkleinerten entölten eiweißhaltigen Samen, z. B. *Soyabohnenmehl, Kolophonium* oder einem anderen Harz, einem Alkalihydroxyd, CaO u. $H_2O$, gegebenenfalls mit einem Geh. an Cu-Verbb., Chromaten oder Bichromaten, Kresol u. l. Silicaten. — Z. B. besteht der Leim aus 30 Teilen Soyabohnenmehl, 5 Teilen Kolophonium, 1,5 Teil $CuSO_4$, 0,5 Teil $Na_2Cr_2O_7$, 90 Teilen $H_2O$, 1 Teil Kresol, 26 Teilen 18%ig. NaOH-Lsg., 6 Teilen $Ca(OH)_2$ in 15 Teilen $H_2O$ u. 15 Teilen Wasserglas. (**A. P. 1 845 427** vom 29/10. 1923, ausg. 16/2. 1932.) Sarre.

**Robeson Process Co.**, New York, übert. von: **Fredrick J. Wallace**, Brooklyn, V. St. A., *Kitt*, bestehend aus einem Gemisch von *Sulfitablauge*, einer alkal. *Casein*lsg. u. *Ton*. — Zur Herst. des Kitts vermischt man z. B. 2 Gewichtsteile Casein, gel. in NaOH-Lsg., mit 44 Teilen Sulfitablauge von 44° Bé, erhitzt das Gemisch auf 140° F, rührt 51 Teile Ton hinein, entfärbt mit 2 Teilen Na-Hyposulfit u. gibt noch 1 Teil Wasserglas oder 1 Teil billigen tier. Leim hinzu. Der Kitt wird vornehmlich zum Befestigen von Linoleum o. dgl. verwendet. (**A. P. 1 848 981** vom 13/9. 1930, ausg. 8/3. 1932.) SARRE.

**Silica Products Co.**, übert. von: **Roy Cross**, Kansas City, V. St. A., *Dichtungsmittel für Luftschläuche u. dgl.*, bestehend aus Bentonit, Asbestfasern u. gegebenenfalls MgO, Zement, Hochofenschlackenmehl, Wasserglas oder Calciumsilicat. Zum Gebrauch werden die Gemische mit W. zum Brei angerührt. (**A. P. 1 896 611** vom 10/7. 1929, ausg. 7/2. 1933.) KÜHLING.

---

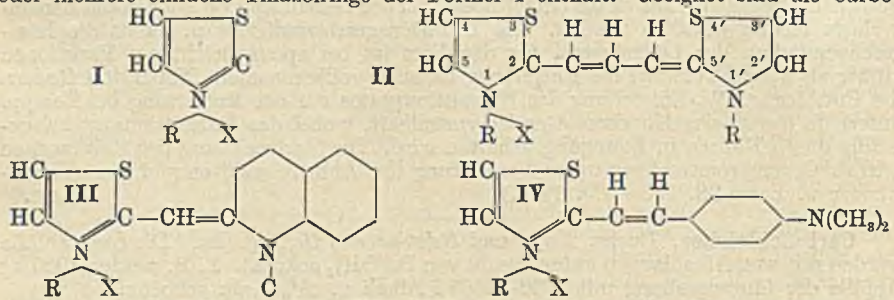
[russ.] **Fedor Iwanowitsch Kosyrew**, Knochen und leimgebende Abfälle. Moskau: KOIS 1932. (93 S.) Rbl. 1.50.

## XXIV. Photographie.

**K. Hickman, W. Weyerts** und **O. E. Goehler**, *Elektrolyse silberhaltiger Thiosulfatlösungen.* Für die Aufarbeitung von Ag-haltigen Filmfixierbädern wird an Stelle der Fällung von $Ag_2S$ die elektrolyt. Abscheidung von Ag empfohlen. Als Regenerierbäder dienen große Zellen mit 100 Quadratfuß (929 qdm) Kathodenfläche, durch die ein Strom von 300 Amp. bei 1—1,5 V hindurchgeht. An der Anode wird $S_2O_3''$ zu $S_3O_6''$ u. $S_4O_6''$ u. $SO_4''$ oxydiert, $S_4O_6''$ wird kathod. teilweise wieder zu $S_2O_3''$ reduziert. An der Kathode scheidet sich Ag mit etwas $Ag_2S$ u. Gelatine ab. Die Elektrolyse muß unter starkem Rühren u. in Ggw. von $H_2SO_3$ u. $Na_2SO_3$, zweckmäßig unter Zusatz von Cr-Alaun (zur Fällung der Gelatine), vorgenommen werden. Die Einzelheiten der prakt. Ausführung sind eingehend beschrieben. (Ind. Engng. Chem. **25**. 202—12. Febr. 1933. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) R. K. MÜLLER.

---

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Sensibilisieren photographischer Emulsionen.* Der Emulsion werden Farbstoffe zugesetzt, deren Molekül einen oder mehrere einfache Thiazolringe der Formel I enthält. Geeignet sind die Carbo-




cyanine (Rotsensibilisatoren) der Formel II, die Pseudocyanine (Grünsensibilisatoren) der Formel III u. die Styrilverbb. (Blaugrün-, Grün- u. Gelbsensibilisatoren) der Formel Formel IV. Z. B. wird zur Rotsensibilisierung die Emulsion in einer Lsg. von *1:1'-Diäthylthiazolcarbocyaninjodid* gebadet. (**E. P. 386 903** vom 11/8. 1932, ausg. 16/2. 1933. D. Prior. 12/8. 1931.) GROTE.

**W. D. Potapow**, U. S. S. R., *Herstellung photographischer Entwickler*, darin bestehend, daß als reduzierender Bestandteil Titansulfat verwendet wird. (**Russ. P. 26 190** vom 14/3. 1931, ausg. 30/4. 1932.) RICHTER.

**Kodak A.-G.**, Berlin, *Herstellen von Tonbildfilmen.* Die Belichtung findet durch den Emulsionsträger hindurch statt, wobei der Emulsion ein Farbstoff einverleibt ist, der das Licht, für welches die Emulsion hauptsächlich empfindlich ist, absorbiert. Das Licht wird dem zu verwendenden Farbstoff angepaßt. Hierdurch wird das Bild nur in der Nähe des Schichtträgers erzeugt. (**D. R. P. 571 141** Kl. 57b vom 12/12. 1929, ausg. 11/3. 1933. A. Prior. 17/5. 1929.) GROTE.

---

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 14. April 1933.