

Chemisches Zentralblatt.

1933 Band I.

Nr. 18.

3. Mai.

Geschichte der Chemie.

—, *Professor Hans von Euler — 60 Jahre.* Kurze biograph. Notizen u. Übersicht über die wichtigsten Arbeitsgebiete von v. EULER. (Svenska Bryggarefören. Månadsbl. svensk Bryggmästare-Tidn. **48.** 45—47. Febr. 1933.) WILLSTAEDT.

H. Schneiderhöhn, *Friedrich Rinne zum 70. Geburtstag.* Die Tätigkeit RINNES auf dem Gebiet der Gesteinskunde, Geologie, Krystallographie u. a. wird gewürdigt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12.** 136. 10/3. 1933.) WENTRUP.

Eitel, Scheumann und Schiebold, *Friedrich Rinne.* Ehrung des Mineralogen zu seinem 70. Geburtstag am 16. März 1933. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A. **1933.** 81—82.) ENSZLIN.

William Kirkby, *Joseph Priestley.* Zu seinem 200. Geburtstage. (Chemist and Druggist **118.** 256—57. 11/3. 1933.) DEGNER.

Max Speter, *Guyton de Morveau.* Den von NIERENSTEIN (C. **1932.** II. 650) als „bisher allgemein übersehen“ bezeichneten Brief von DE MORVEAU hat Vf. schon in einem früheren Artikel (C. **1931.** I. 1406) erwähnt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51.** 764. 1932. Berlin.) R. K. MÜLLER.

M. Nierenstein, *Guyton de Morveau.* Der Brief von DE MORVEAU (vgl. vorst. Ref.) ist Vf. schon seit über 15 Jahren bekannt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **51.** 764—65. 1932. Bristol, Univ.) R. K. MÜLLER.

Max Speter, „Chemische Briefe“ von Libavius bis Liebig. (Chemiker-Ztg. **56.** 1021. 24/12. 1932.) BARZ.

Mary Elvira Weeks, *Die Entdeckung der Elemente.* XIX. Die radioaktiven Elemente. (XVIII. vgl. C. **1933.** I. 1393.) (J. chem. Educat. **10.** 79—90. Febr. 1933. Lawrence, Univ. of Kansas.) LESZYNSKI.

H. D. Barnes, *Einige Bemerkungen zur Geschichte der Biochemie.* (J. South-Afric. chem. Inst. **16.** 1—8. Jan. 1933. Johannesburg.) MANZ.

Ludwig Brunner, *Die Arzneimittel im Wandel der Zeiten.* (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **73.** 91—92. 17/2. 1933.) DEGNER.

J. G. Gilmour, *Die Anfänge der Britischen Pharmazie.* Geschichtlicher Rückblick. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **5.** 421—31. 1932.) P. H. SCHULTZ.

William Kirkby, *Aqua hungarica sive Spiritus Rosmarini.* Beitrag zur Geschichte dieses Präparates. (Pharmac. J. Pharmacist **129** ([4] 75). 268. 1932.) DEGNER.

R. Alther, *Weiteres über das Oleum Hyperici.* (Vgl. LANG, C. **1933.** I. 457.) Geschichtlicher Rückblick. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **70.** 615—18. 1932.) DEGNER.

J. Lindner, „X“-Strahlen und ihre Bedeutung in der Heilkunde. W. C. Röntgen zum Gedächtnis. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **73.** 98—99. 21/2. 1933. Würzburg.) PANG.

—, *Alle Laboratoriumsapparate.* Beschreibung u. Abbildungen einiger alchemist. Geräte. (Laboratory **6.** 3—5.) LORENZ.

W. Funk, *Kritische Bemerkungen zur Literatur über die Geschichte der europäischen Porzellanerfindung.* I. Kritik der in F. H. HOFMANN, *Das Porzellan der europäischen Manufakturen im XVIII. Jahrhundert* entwickelten Ausführungen über die Erfindung des Porzellans. Vf. bekämpft die Ansicht, daß TSCHIRNHAUS u. nicht BÖTTGER als Hauptfinder zu gelten habe. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41.** 131—34. 16/3. 1933. Meissen.) SCHUSTERIUS.

J. A. Audley, *Schriftstücke aus dem Wedgwood-Museum, Etruria-II.* (Vgl. C. **1933.** I. 721.) (Trans. ceram. Soc. **32.** 91—94. Febr. 1933.) SCHUSTERIUS.

Otto Kraner, *Das Steinholz und der sogenannte Sorelzement.* Als Erfinder des Steinholzes kann nicht SOREL angesehen werden, da sich dessen Erfindung (Paris 1867) nicht auf die Mitverwendung von organ. u. Asbestfasern für Bodenbelagzwecke bezieht. (Kunststoffe **23.** 35—36. Febr. 1933.) H. SCHMIDT.

- Otto Böhler und Hans Schwoiser**, *Zur Geschichte des österreichischen Edstahles*. (Bl. Gesch. Techn. Heft 1. 103—10. 1932.) RAKOW.
- Georg Kyrle**, *Die Gold-, Silber-, Blei- und Kupfergewinnung in urgeschichtlicher Zeit der österreichischen Alpen*. (Bl. Gesch. Techn. Heft 1. 63—72. 1932.) RAKOW.
- Frère Lazare**, *Von der Entwicklung der Technik in der Parfümerie*. Geschichtliches, Vorschriften für Parfüms aus dem 14. u. 18. Jahrhundert. (Parfums de France 10. 341—45. 1932.) ELLMER.
- Franz Sedlacek**, *Thyrsenblut*. Geschichte des Tiroler Schieferöls („Thyrsenblut“). (Bl. Gesch. Techn. Heft 1. 73—80. 1932.) RAKOW.

- Alfred Seifert, Wilhelm August Lampadius. Ein Vorgänger Liebig's. Ein Beitr. zur Geschichte d. chem. Hochschulunterrichtes. Berlin: Verl. Chemie [Komm.: Haessel Comm.-Gesch., Leipzig] 1933. (95 S.) gr. 8°. nn M. 4.—
- Die Geschichte der Textil-Industrie. Von Otto Johanness [u. a.]. Leipzig, Stuttgart, Zürich: Sud-Verl.; Generalvertr.: Zürich-Leipzig: Orell Fussli Verl. 1932. (X, 543 S.) 4°. Lw. M. 45.—

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

- George W. Bennett**, *Beziehungen zwischen organischer und anorganischer Chemie*. Vf. weist auf den pädagog. Wert der Tatsache hin, daß Beziehungen zwischen organ. u. organ. Chemie bestehen in dem Sinne, daß dieselben Grundgesetze in beiden Gebieten herrschen u. sich z. T. auch in gleichen Erscheinungen äußern. Das wird an einer Reihe von Beispielen, insbesondere aus der Stereochemie, gezeigt. (J. chem. Educat. 10. 20—24. Jan. 1933. Pennsylvania, Grove City College.) BERGMANN.
- J. H. Perry und E. R. Smith**, *Verfahren zur Interpolation von Daten auf Grund der Dühringschen Regel*. Analog der DÜHRINGSchen Gleichung $T_A = k T_B + C$ (T_A u. T_B = absol. Kpp. zweier Stoffe bei gleichem Druck) lassen sich verschiedene andere Beziehungen durch eine lineare Funktion wiedergeben. Als Beispiele werden behandelt: die Temp. gleicher Wärmekapazität von Metallen u. Verb. (auch Gasen), die Temp. gleicher latenter Verdampfungswärme, die Abhängigkeit der gleichen Äquivalentleitfähigkeit von der Ionenstärke, die Temp. gleicher Induktionsperioden der Verharzung von Benzinen, gleiche JOULE-THOMSON-Effekte bei 1 u. u. der Absorptionskoeff. von A. für N_2O im Vergleich mit Methanol. (Ind. Engng. Chem. 25. 195—99. Febr. 1933. Cleveland u. Washington.) R. K. MÜLLER.
- Marius Rebek**, *Versuch einer neuen Darstellung der chemischen Verbindungen*. Besprechung von modernen Anschauungen über chem. Bindung an Hand einiger Beispiele (Bindung nach WERNER in 1. u. 2. Sphäre, Oktettheorie: polare, unpolare u. semipolare Bindung). (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 35—48. Jan. 1933. Laibach, Univ., Organ. Chem. Inst.) JUZA.
- Elmer T. Carlson**, *Untersuchung des Systems $CaO-B_2O_3$* . (Concrete, Cement Mill. Edit. 41. Nr. 3. 41—42. März 1933. — C. 1933. I. 2233.) ELSNER V. GRONOW.
- W. G. Burgers**, *Röntgenographische Untersuchung des Verhaltens von $BaO-SrO$ -Gemischen beim Glühen*. Da CLAASSEN u. VEENEMANS (vgl. C. 1933. I. 2226) aus Dampfdruckmessungen an glühenden $BaO-SrO$ -Gemischen auf Mischkrystallbildung geschlossen haben, untersucht Vf. glühende $BaO-SrO$ -Gemische röntgenograph. Es ergibt sich, daß BaO u. SrO eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden u. daß sich deren Gitterkonstanten innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Zus. linear ändern. Wenn man von einem Gemisch von $BaCO_3$ u. $SrCO_3$ ausgeht, so reicht $3\frac{1}{4}$ Stdn. Glühen bei 1200° oder 20 Min. bei 1400° oder 5 Min. bei 1500° aus, um vollständige Mischkrystallbildung von BaO u. SrO zu erzielen. Die von CLAASSEN u. VEENEMANS beobachtete Abnahme des BaO -Geh. der Oberflächenschicht von $BaO-SrO$ -Gemischen bei fortgesetztem Glühen ist so zu erklären, daß bei den betrachteten Temp. die Diffusionsgeschwindigkeit des BaO kleiner ist als dessen Verdampfungsgeschwindigkeit. Da die Temp., auf die $BaO-SrO$ -Glühkathoden von Radioröhren bei der Herst. erhitzt werden, in gewissen Grenzen schwanken u. die Erhitzungsdauer sehr klein ist, enthalten die fertigen Röhren die Oxide teils mit vollständiger, teils mit teilweiser Mischkrystallbildung. (Z. Physik 80. 352—60. 31/1. 1933. Eindhoven, Holland, N. V. Philip's Gloeilampenfabr., Natuurkundig Lab.) L. ENGEL.
- W. Guertler und A. Bergmann**, *Studien am Dreistoffsystem Silber-Kupfer-Nickel*. Nach einer Besprechung der bisherigen Unterss. der binären Systeme $Ag-Cu$, $Cu-Ni$ u.

Ag—Ni wird die Unters. des ternären Systems Ag—Cu—Ni von DE CESARIS (Gazz. chim. ital. 43. II [1913]. 365) diskutiert. Die Grenze der Mischungslücke im fl. Zustand dieses Systems wird mit Hilfe der chem. Analyse ermittelt. Sie kann mit Sicherheit nur im Gebiet von 0 bis etwa 32% Cu ermittelt werden. Da man aber einen kontinuierlichen Verlauf der Kurve annehmen kann, ist es wahrscheinlich, daß sich die im System Ag—Ni von 1,5 bis 96% Ni (4—98,5% Ag) erstreckende Mischungslücke durch Cu-Zusatz bei etwa 42% Cu schließt. Ni ist daher für die Praxis als Legierungskomponente zu Ag auch bei Anwesenheit von Cu nicht geeignet. Das Raum-Schaubild Ag—Cu—Ni wird an Hand der Daten aus therm.-analyt. u. mikrograph. Unters. nahezu maßstäblich dargestellt u. besprochen. (Z. Metallkunde 25. 53—57. März 1933.)
GOLDBACH.

J. H. Andrew und W. R. Maddocks, *Das Gleichgewicht einiger nichtmetallischer Systeme*. Teil III. *Das Gleichgewicht der Systeme MnSiO₃-Fe₂SiO₄ und FeS-Fe₂SiO₄*. (II. vgl. C. 1932. II. 917.) Die Haltepunktsbest. wurden an Schmelzen im Toniegel mittels Pt—PtRh-Thermoelementen durchgeführt. Das System MnO·SiO₂-2 FeO·SiO₂ zeigt völlige Mischbarkeit im fl. Zustand, beschränkte Mischbarkeit im festen Zustand. Das Eutektikum liegt bei etwa 1180° u. 60% 2 FeO·SiO₂. Auf der Seite des MnO·SiO₂ bilden sich bis etwa 8% 2 FeO·SiO₂ Mischkristalle. Bei 90% 2 FeO·SiO₂ zeigt sich ein Schmelzpunktmaximum, das in seiner Zus. dem Knebelit entsprechen dürfte. Zwischen diesem u. dem 2 FeO·SiO₂ findet anscheinend Mischkristallbildung statt. Das System FeS-2 FeO·SiO₂ zeigt ebenfalls völlige Mischbarkeit im fl. Zustand, beschränkte Mischbarkeit im festen Zustand. Das Eutektikum liegt bei etwa 995° u. 53% 2 FeO·SiO₂. Die Mischkristallbildung auf Seiten des FeS geht bis etwa 1,5% 2 FeO·SiO₂, auf Seiten des letzteren bis etwa 12% FeS. Weiterhin werden Angaben über die D. der untersuchten Materialien gegeben. (J. Iron Steel Inst. 126. 351—63. 1932. Univ. Sheffield, Royal techn. Coll. Glasgow.) WENTRUP.

A. Lalande, *Erstarrungspunkte binärer Mischungen von Äthylalkohol und Diäthyläther*. Nach der früher (C. 1933. I. 2280; vgl. auch C. 1932. II. 2783) beschriebenen Methode werden die Erstarrungspunkte von A.-Ä.-Mischungen bestimmt. Den tiefsten F. von 125,05° besitzt ein Gemisch mit 57,85 Gew.-% A. Eine bis zum F. stabile Mol.-Verb. existiert nicht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 402—04. 6/2. 1933.) LORENZ.

A. R. Ubbelohde, *Reaktionszellen in Kettenreaktionen*. Während bei niedrigen Drucken die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zweier Moll. prakt. unabhängig von ihrer augenblicklichen Lage im Rk.-Gefäß ist, wird bei höherem Druck die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes entfernter Moll. kleiner, die näher Moll. größer. Es ist dann unmöglich, daß der Kettenträger mit Moll. außerhalb einer Zelle des Radius $2(6Dt)^{1/2}$ (D = Diffusionskoeff. des Gases, t = Zeit nach Beginn der Kette) reagiert. Wenn $1/Y$ die Häufigkeit der Stöße, λ die mittlere freie Weglänge, d die D. u. η die Viscosität ist, dann ist $D = 1/3 \lambda c u$. $Y = \lambda/c$, wobei c die mittlere Geschwindigkeit ist. Nach r Zusammenstoßen irgendwelcher Art ist $t = r Y$ u. der Radius der Rk.-Zelle ist $\lambda(8r)^{1/2}$, u. das Vol. $(8)^{1/2} \cdot 4\pi/r \cdot \lambda^3 \cdot r^{1/2}$. Die Zahl der Moll. in der Zelle $\lambda d = 3\eta/c$ ist proportional $r^{1/2}/d^2$, nimmt also rasch mit wachsender D. ab. — Es ergibt sich: wenn Rk.-Prodd. oder Verunreinigungen den Träger deaktivieren, oder dieser eine Wahrscheinlichkeit spontaner Strahlung besitzt, dann nimmt die mittlere Kettenlänge mit steigendem Druck ab. Die Zahl der pro Sek. gestarteten Rk.-Ketten wird mit steigendem Druck nicht genügend steigen, um die Abnahme der Kettenlänge zu kompensieren; die Geschwindigkeit solcher Rkk. wird mit steigendem Druck abnehmen. — Vf. vermutet, daß die obere Druckgrenze von Explosionen ihre Erklärung in solchen Umständen finden dürfte. Es muß dann erwartet werden, daß durch energ. Rührung die mittlere Kettenlänge vergrößert und die obere Grenze nach höheren Drucken verschoben wird. (Nature, London 131. 328. 4/3. 1933. Oxford, Clarendon-Lab.)
LORENZ.

H. I. Schumacher, *Über einige Kettenreaktionen*. (Vgl. C. 1930. II. 2480.) Zusammenfassende Diskussion über einige Kettenrkk., insbesondere die Rkk. zwischen Cl₂ u. O₃, N₂O₅ u. O₃, die therm. Bldg. u. Zers. von Phosgen u. Äthylenjodid. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 437—46. 1931. Princeton.)
KLEVER.

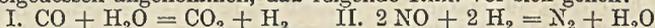
N. N. Ssemenow, *Gasexplosionen und Theorie der Kettenreaktionen*. Krit. Zusammenfassung über die Kinetik der Gasexplosionen u. deren Beziehungen zur Ketten-theorie. (Vgl. hierzu C. 1931. I. 2430. 1932. II. 2783.) (Chem. J. Ser. W. J. physik.

Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 419—36. 1931. Leningrad.)

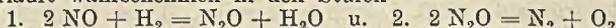
KLEVER.

V. Kondratjew, *Flammenspektrum und Mechanismus der Verbrennungsprozesse*. (Vgl. C. 1930. II. 2995.) Die Diskussion des Mechanismus von Verbrennungsprozessen an Hand von bekannten Daten führte zu der Annahme, daß die in der Flamme spektroskop. nachweisbaren Zwischenverbb., wie OH, SO, NH usw. nicht zufälliger Natur sind, sondern daß ihnen eine bestimmte wichtige Rolle im Rk.-Mechanismus zukommt. Die durch diese Verbb. ausgestrahlte Energie ist gleichfalls für die Kinetik der Prozesse von größter Bedeutung, so daß alle diejenigen Faktoren, die eine Verminderung der Strahlung bedingen, wahrscheinlich auch eine Beschleunigung der Rk.-Geschwindigkeit hervorrufen müssen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 526—29. 1931. Leningrad.)

F. F. Musgrave und **C. N. Hinshelwood**, *Die Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Stickoxyd*. Die Zers. des NO kann manometr. nicht verfolgt werden. Vff. untersuchen nun, ob man die Rk. $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ bei Anwesenheit von CO, das nach $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ reagieren würde, messen kann, ob man also die CO-Oxydation als Indicator für die NO-Zers. verwenden kann. Es wird auch tatsächlich bei 900° eine Druckänderung des Gasgemisches festgestellt. Die Geschwindigkeit der Rk. ist dem Quadrat der NO-Konz. proportional u. unabhängig von dem CO-Druck. Andererseits wurde aber festgestellt, daß NO bei Anwesenheit von CO unter sonst gleichen Vers.-Bedingungen stabil ist. Es ist deshalb nicht anzunehmen, daß die Rk. nach dem angegebenen Schema verläuft. Dagegen konnte festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit der Rk. dem in dem Gasgemisch vorhandenen H_2O -Partialdruck proportional ist. Es wird infolgedessen angenommen, daß folgende Rkk. vor sich gehen:



I. ist eine bei 900° rasch verlaufende heterogene Rk., II. ist eine homogene Rk., mit deren Geschwindigkeit die beobachtete Rk. durchaus zu vereinbaren ist. Rk. II. ist trimol. u. verläuft wahrscheinlich in den Stufen



Die zuletzt angegebene Rk. verläuft bei 900° sehr rasch. Die Messungen wurden bei 920° durchgeführt; sie sind ebenso wie der von den Vff. angegebene Rk.-Mechanismus mit den in der Literatur vorhandenen Angaben über die Rk. 2. zu vereinbaren. (J. chem. Soc. London 1933. 56—59. Jan.)

JUZA.

James Curry und **M. Polanyi**, *Über die Reaktion zwischen Natriumdampf und Cyanhalogeniden*. Die Rk. von Na-Dampf mit CN-Halogeniden (CNHI) wird mit einer Diffusionsmethode untersucht, die sich von der früher beschriebenen (v. HARTEL u. POLÁNYI, C. 1931. I. 1876) etwas unterscheidet. Als Trägergas dient Pentan. Es wird einerseits über das Na, andererseits zwischen die 2 Düsen, die eine Doppeldüse bilden, geschickt. Dadurch wird die Diffusion des Na an die Wand der 2. u. die des CNHI an die Wand der 1. Düse verhindert u. eine Wand-Rk. vollständig vermieden, die bei einer einfachen Düse 20% betrug. — Die Temp. wurde im Rk.-Raum zwischen 300 u. 400° , im Na-Ofen zwischen 270 u. 360° entsprechend einem Na-Sättigungsdruck von 4 bis $100 \cdot 10^{-3}$ mm Hg variiert. Der CNHI-Druck lag etwa bei 0,1 mm, der Pentandruck bei etwa 8 mm Hg. — Bei BrCN sowie bei ClCN war das Verhältnis NaCN: NaHI zwischen 1: 50 u. 1: 150. In beiden Fällen trat bei der Rk. eine Lumineszenz auf; wurde N_2 als Trägergas verwandt, so war die Lumineszenz bei beiden Rkk. etwa gleich, während sie mit Pentan als Trägergas bei ClCN 20-mal schwächer war als bei BrCN. — Die Rk. wird durch folgende Gleichungen dargestellt: $\text{Na} + \text{CNHI} \rightleftharpoons \text{NaHI} + \text{CN}$ u. $\text{HI} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{NaHI} + \text{Na}$. Letztere Rk. verursacht die Lumineszenz; bei Pentan als Trägergas werden die Cl-Atome abgefangen, während die Br-Atome nicht reagieren, dadurch wird der Einfluß des Pentans auf die Lumineszenz erklärt. Ein Rk.-Verlauf, bei dem NaHI aus NaCN u. HI entstehen würde, ist ausgeschlossen, da sonst das Verhältnis NaCl: NaCN ungünstiger sein müßte als das Verhältnis NaBr: NaCN. — Durch Steigerung der Temp. wird NaCN: NaHI kleiner, die Vers.-Genauigkeit reicht aber nicht zur Prüfung der Theorie von v. HARTEL u. POLÁNYI. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 276—82. März 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

GOLDFINGER.

R. Wiebe, **V. L. Gaddy** und **Conrad Heins jr.**, *Die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser bei 50, 75 und 100° von 25—1000 Atmosphären*. Die früheren Messungen bei 25° (C. 1932. II. 2305) wurden vervollständigt. Vff. erreichen das Gleichgewicht von

beiden Seiten (Hindurchperlen von Gas durch die Fl. u. hinterherige Analyse) mit guter Übereinstimmung; Unsicherheit wenige ‰. Für die Änderung des Dampfdrucks mit dem Gesamtdruck wird korrigiert. Sämtliche Isobaren zeigen ein (mit steigendem Druck stärker ausgeprägtes) Minimum der Löslichkeit bei ca. 70°. Ein solches, früher oft abgestrittenes Minimum ist bei mehreren Gasen sicher vorhanden. Eine Voraussage in bezug auf die Löslichkeit bei hohen Drucken auf Grund der Werte für kleinere Drucke ist bislang nach keiner Theorie möglich. (J. Amer. chem. Soc. 55. 947—53. März 1933. Washington, Bur. of Chem. and Soils.) W. A. ROTH.

R. Wiebe und T. H. Tremearne, *Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Ammoniak bei 25° von 25—1000 Atmosphären*. Vf. schütteln Gas u. Fl. in einem etwa 1½ l fassenden Stahlzylinder bis zur Druckkonstanz. Analyse durch Ausfrieren des NH₃ u. gasometr. Best. des N₂. Die Methode wird mit N₂ in W. geprüft. Die Löslichkeit pro g Ammoniak als Druckfunktion steigt nicht linear, sondern mit steigendem Druck langsamer an. (Bei 25 at Gesamtdruck, wovon fast 10 auf NH₃ kommen, 2,22, bei 400 at 37,02, bei 1000 at 54,83 cem N₂ pro g NH₃.) Bei 10 at Gesamtdruck wird kein N₂ gel. (J. Amer. chem. Soc. 55. 975—78. März 1933. Washington, Bureau of Chem. and Soils.) W. A. ROTH.

U. Dehlinger, E. Osswald und H. Bumm, *Über die Umwandlung von Kobalt-einkristallen*. Angaben über die Züchtung von Co-Einkristallen. Eine Abbildung, in der die röntgenograph. bestimmte Orientierung der hexagonalen Krystalle in stereograph. Projektion eingetragen ist, läßt erkennen, daß der Winkel, den die Stabachse mit der als Gleitebene betätigten Oktaederebene, die nach der Umwandlung hexagonale Basis wird, bildet, weitaus der kleinste von den mit den Oktaederebenen möglichen Winkeln ist. Es tritt dieselbe Orientierung auf, die schon an Ti-Einkristallen beobachtet wurde (DEHLINGER, C. 1932. I. 3150). Beim Erhitzen der Krystalle auf 510 u. 920° u. langsamem Abkühlen blieb der Krystall vollkommen erhalten u. die Orientierung dieselbe wie vorher, das Röntgendiagramm zeigte indessen, daß eine Umwandlung tatsächlich eingetreten war. An einem senkrecht zur Stabachse aus dem Krystall herausgeschnittenen Plättchen wurde die Einw. der äußeren Form auf den Umwandlungsverlauf nachgeprüft. Es ergab sich, daß neben der Nachwrgk. einer früheren Umwandlung nur die äußere Form des Krystalls aus den möglichen Gleitebenen die wirksame aussucht. Die Unters. bewiesen, daß bei Abwesenheit von Störungen große Krystalle als Ganzes, ohne Zerfall in einzelne Nadeln, sich umwandeln können. Es wird eine Erklärung dieses Prinzips gegeben. (Z. Metallkunde 25. 62—63. März 1933. Stuttgart, Röntgenlab. an d. Techn. Hochsch.) GOLDBACH.

W. G. Burgers, *Rekrystallisation und Scherverfestigung in Aluminiumeinkristallen*. Bei Al-Einkristallen bilden sich die Keime für neue Krystallite in den örtlich gekrümmten Zonen der Gleitebenen; die Anzahl der sich bildenden Krystalliten wächst dabei mit der Steigerung der Krümmung der örtlich verformten Zonen, also mit der Scherspannung. Wenn der Gesamtbetrag der Scherung auf mehrere sich kreuzende Gleitebenen verteilt ist, wird die Krümmung der örtlichen Verformungen weniger stark sein, als wenn er sich nur auf eine einzige Fläche auswirkt; die Anzahl der sich bei der Rekrystallisation bildenden Krystalliten ist also im zweiten Falle größer. Da sich bei der Dehnung von Al-Einkristallen der Gleitwiderstand nur wenig ändert, wenn die Gesamtleitung auf mehreren Flächen verteilt wird, und die Kaltverfestigung nur vom Gesamtbetrag der Gleitung abhängt, nimmt Vf. an, daß bei Al geringes Rekrystallisationsvermögen mit gesteigerter Verfestigung u. umgekehrt zusammenfällt. (Nature, London 131. 326—27. 4/3. 1933. Eindhoven, Holland, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) GOLDBACH.

G. Tammann und K. L. Dreyer, *Die Erhöhung des elektrischen Widerstandes binärer Mischkrystalle des Kupfers, Silbers und Goldes von den Folgen der Kaltbearbeitung*. (Vgl. C. 1933. I. 1733.) Der durch Kaltverformung erhöhte Widerstand von Cu, Ag u. Au wird durch mischkrystallbildende Zusätze entweder vergrößert oder verkleinert, der spezif. Widerstand dagegen stets vergrößert. Aber auch die drei Metalle Cu, Ag u. Au, die eine natürliche Gruppe des period. Systems bilden, beeinflussen sich gegenseitig in ganz analoger Weise. Die atomare Erhöhung des spezif. Widerstandes ist in allen Fällen verhältnismäßig gering. Die Erhöhung des Widerstandes durch Kaltverformung wird durch Zusatz von Au zu Cu gesteigert, durch Zusatz von Au zu Ag u. durch Zusatz von Ag oder Cu zu Au jedoch verkleinert. Auch Ni-Zusatz zu Cu wirkt verkleinernd. Beim spezif. Widerstand ist die Erhöhung um so größer, je weiter das Zusatzmetall im period. System vom Grundmetall entfernt ist, die Erhöhung des Widerstandes durch Kaltverformung wird demgegenüber um so mehr gesteigert, je

verschiedener die Gitter des Grund- u. Zusatzmetalls u. je größer die Atomradien der Zusatzmetalle sind. (Ann. Physik [5] 16. 657—66. März 1933. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.)
GOLDBACH.

G. Tammann und G. Moritz, *Über die Erholung von der Kaltbearbeitung beim Eisen und Nickel*. Durch die Kaltbearbeitung wird bei Fe u. Ni der Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes verkleinert. Die Temp. für die Erholung ist für den elektr. Widerstand niedriger als für die Härte. Durch den Bearbeitungsgrad wird das Temp.-Intervall der Erholung des elektr. Widerstandes kaum merklich, das der Härte nur wenig verschoben. Die bei der Kaltbearbeitung im Metall zurückbleibende potentielle Energie entwickelt sich beim Fe im Temp.-Intervall des steilen Abfalls der Härte, beim Ni in zwei Temp.-Gebieten, in dem des Verlustes des Magnetismus u. in dem des Abfalls der Härte. Die Zunahme des elektr. Widerstands mit steigendem Bearbeitungsgrad ist für die Härte bei geringen Bearbeitungsgraden am stärksten, für den Widerstand bei hohen. (Ann. Physik [5] 16. 667—79. März 1933. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.)
GOLDBACH.

G. Tammann und V. Caglioti, *Die Erholung des elektrischen Widerstandes und der Härte binärer Eisenmischkristalle von den Folgen der Kaltbearbeitung*. Durch Zusatzmetalle wird der Wendepunkt auf den Erholungskurven der Härte, bei dem die Erholung für den Temp.-Anstieg um 1° am größten ist, bei Fe zu höheren Tempp. verschoben. Bei reinem Fe u. bei Zusätzen von Ni u. W wird dieser Wendepunkt mit wachsendem Walzgrad um höchstens 20° erniedrigt, bei Zusätzen von Co u. V um 50° bzw. 90°. — Bei den Erholungskurven des Widerstands treten meist zwei Wendepunkte auf, von denen der erste nahe der Temp. des Wendepunkts für reines Fe liegt; die Temp. des zweiten entspricht ungefähr der des Wendepunkts auf der Erholungskurve der Härte. Auch bei den Erholungskurven der Temp.-Koeff. des Widerstands finden sich häufig zwei Wendepunkte. — Die Zusatzelemente lassen sich nach ihrem Einfluß auf die Erholung des Widerstandes von Fe durch Kaltbearbeitung in zwei Gruppen teilen: Al-, Si-, V- u. Cr-Zusätze wirken dabei vergrößernd, Co-, Ni-, Mo- u. W-Zusätze verkleinernd. Ebenso wirken diese Zusätze auf die Änderung der $\Delta\alpha$ -Werte. Elemente, deren Ordnungszahlen kleiner sind als die des Fe, vergrößern die Änderung des elektr. Widerstands, die mit größeren Ordnungszahlen verkleinern sie. (Ann. Physik [5] 16. 680—84. März 1933. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.)
GOLDBACH.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

V. Rojansky, *Über ein relativistisches Teilchen mit einer q-Zahlladung*. Es wird die Frage untersucht, ob die verschiedenen quantenmechan. Ausdrücke, die sich ergeben, wenn die Ladung gleich einer q-Zahl gesetzt wird, eine ausreichende physikal. Bedeutung besitzen. (Physic. Rev. [2] 43. 207. 1/2. 1933. Schenectady, New York, Union Coll.)
G. SCHMIDT.

Hellmut Seyfarth, *Elektronen- und Protonenspinmomente und deren Orientierungsmöglichkeiten als Folgerungen aus der quantendynamischen relativistisch-invarianten Differentialgleichung des Mehrkörperproblems*. (Vgl. C. 1932. II. 2010.) (Ann. Physik [5] 16. 636—46. 1/3. 1933. Danzig, T. H., Physikal. Inst.)
L. ENGEL.

Carl Störmer, *Über die Bahnen von Elektronen im axialsymmetrischen elektrischen und magnetischen Felde*. (Ann. Physik [5] 16. 685—96. 1/3. 1933. Oslo.)
L. ENGEL.

Milton S. Plesset, *Das Diracsche Elektron in einfachen Feldern*. Die stationären Lsgg. der relativist. DIRAC-Gleichung werden für verschiedene Potentialfunktionen gesucht. Ist die Potentialenergie ein Polynom in x , in r oder in $1/x$, so ist das Termspektrum kontinuierlich. Dasselbe gilt auch für Polynome in $1/r$ vom Grade höher als 1. Nur für Polynom 1. Grades in $1/r$ ist das Spektrum diskontinuierlich. Die theoret. Bedeutung dieses Verh. u. der Unterschied gegenüber der nichtrelativist. Behandlung des Problems wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 41. 278—90. 1/8. 1932. Yale Univ. Sloane Phys. Lab.)
BORIS ROSEN.

Luis Brú, *Bestimmung der Molekularstruktur mittels der Elektronenbeugung*. VI., VII. und VIII. Mitt. *Athylchlorid, Athylbromid und Athyljodid*. (V. vgl. C. 1933. I. 899.) Für den Abstand Kohlenstoff—Halogen findet Vi. bei Athylchlorid $1,81 \pm 0,08$ Å, bei Athylbromid $2,02 \pm 0,07$ Å, was in guter Übereinstimmung mit den von WIERL (C. 1931. I. 2968) an CCl_4 u. CBr_4 ermittelten Werten steht. Im Athyljodid ist der Abstand C—J $2,32 \pm 0,04$ Å. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 31. 115—21. Febr. 1933. Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica.)
WILLSTAEDT.

Lotte Posener, *Zur Theorie des Elektronenmikroskops*. Die Fragen nach der Ver-

größerung u. der Existenz eines Brechungsindex für das magnet. Feld werden untersucht. Es wird theoret. gezeigt, daß das magnet. Elektronenmikroskop auch Punkte, die nicht auf der Achse liegen, abzubilden vermag. (Z. Physik 80. 813—18. 23/2. 1933.)

BRÜCHE.

William D. Harkins, David M. Gans und Henry W. Newson, Atomzerfall durch relativ langsame Neutronen. Auf einer photograph. Aufnahme ist ein Atomzerfall (N) festgehalten worden, der durch das Einfangen eines Neutrons mit einer Geschwindigkeit, die bisher noch nicht als wirksam angerechnet wurde, hervorgerufen worden ist. Als Neutronenquelle wurde eine Mischung von Be in einem Ra Th-Salz benutzt. Bei diesem Zusammenstoß spielt der Massenverlust des Neutrons eine wesentliche Rolle, da die kinet. Energie nahezu erhalten blieb. Die Massenabnahme wurde auf der Basis des Wertes von 1,0067 ($O_{16} = 16,000$) für das Neutron berechnet u. beträgt für den vorliegenden Zerfallsprozeß 0,0015 Masseneinheiten = $1,4 \cdot 10^6$ e. V. Alle Neutronen, die für den Zerfall wirksam sind, besitzen Geschwindigkeiten, die größer sind als $1,9 \cdot 10^6$ e. V. Da das Neutron eine überschüssige M. in der Größenordnung von 0,006 Einheiten besitzt, so sind wahrscheinlich keine Neutronen aus Be mit kleinerer Geschwindigkeit vorhanden. (Physic. Rev. [2] 43. 208—09. 1/2. 1933. Chicago, Univ.) G. SCHM.

R. J. van de Graaff, K. T. Compton und L. C. van Atta, Die elektrostatische Erzeugung von Hochspannung für Kernuntersuchungen. Zur Erforschung von Kernprozessen wird ein Generator mit sehr hoher Spannung benutzt. Das Prinzip der experimentellen Anordnung bestand in der Entw. eines elektrost. Hochspannungsgenerators, der im wesentlichen aus einer Kugel, die auf einer isolierten Säule montiert war, bestand. Da die Kugel aufgeladen werden mußte u. da der Aufladungsprozeß kontinuierlich erfolgen mußte, näherte sich der Ladungsträger der Kugel, trat in sie ein, u. nach Abgabe seiner Ladung auf die Innenwandung der Kugel kehrte er, parallel zu seinem ersten Wege, zurück. Der Ladungsträger bestand aus einem Gürtel, der sich über zwei Wellen drehte. Der Vorgang verlief folgendermaßen: Der sich bewegend Gürtel trug die Ladung zur Kugel. Für den Niederschlag der Ladung auf den Gürtel war ein Kontakt vorhanden, in einem Gebiet niedrigen Potentials von der Kugel entfernt. Ein weiterer Kontakt war für die Fortbewegung dieser Ladung von dem Gürtel innerhalb der Kugel u. zur Übertragung auf die Kugel vorhanden. Eine Verbesserung in der Anordnung bestand in der Hinzufügung eines Induktionskontaktes, wodurch die Ladung mit entgegengesetztem Vorzeichen durch den Gürtel fortgeführt wurde. 4 Typen solcher Generatoren werden beschrieben. 3 arbeiten in Luft u. sind für 80 000, $1,5 \cdot 10^6$ u. für $10 \cdot 10^6$ Volt entwickelt worden. Der 4. arbeitet im Hochvakuum. Für die Abgabe der elektr. Ladung auf den Gürtel wird die Methode der äußeren oder der Selbsterregung angewandt. Die obere Grenze der erreichbaren Spannung ist durch das Durchschlagsvermögen des isolierenden Mediums, welches die Kugel umgibt u. durch deren Größe festgelegt. Die Vorteile dieser Gleichspannungsmethode im Vergleich zu den Wechsellspannungsmethoden zur Erregung hoher Spannungen werden besprochen. (Physic. Rev. [2] 43. 149—57. 1/2. 1933. Massachusetts Institut of Technology.)

G. SCHMIDT.

L. C. van Atta und R. J. van de Graaff, Ein neuer Typ einer Hochspannungsentladungsröhre. Vff. beschreiben Verss. mit einem Hochspannungsröhr, welches im wesentlichen aus einem Fibercylinder besteht, der sich zwischen den Elektroden erstreckt u. während des Betriebes bis zu einem Druck von $4 \cdot 10^{-6}$ mm Hg evakuiert wurde. Die Spannungsquelle lieferte ein elektrost. Gürtelgenerator. Ein Potential von 300 000 Volt konnte auf eine Länge von 53 cm längs des Rohres aufrechterhalten werden. Trotz der Tatsache, daß die Spannung durch die Entladung begrenzt war, trat in keinem Falle ein Durchschlag auf. Die Verss. mit dem Hochspannungsröhr sprechen dafür, daß die Entladung innerhalb des Rohres durch die Ionisation an den Elektronenoberflächen durch Ionen-, Elektronen- u. Quantenstöße hervorgerufen worden ist. Der Durchschlagsmechanismus wird anschließend besprochen. Es wird eine Anordnung zur Verhinderung des Durchschlages vorgeschlagen. (Physic. Rev. [2] 43. 158—59. 1/2. 1933. Massachusetts Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

David H. Sloan, Hochspannungsvakuumröhr. Ein TESLA-Transformator (50 m Wellenlänge) wird in einer evakuierten Metallkammer aufgestellt u. wird mit einem 70 k-Watt-Röhrenoscillator betrieben. Das freie Hochspannungsende des Transformators trägt eine hohle, zylinderförmige Elektrode zur Anhäufung der Ionen. Für die Erzeugung von hochgespannten Röntgenstrahlen wird eine Röntgenstrahlanode am freien Ende des Transformators benutzt in Verb. mit einem Glühdraht u. einem

Gitter, welches die Emission nur dann freigibt, wenn die Spannung an der Anode in der Nähe der Spitzenwerte ist. Absorptionskurven zeigten eine 600 000 V.-Strahlung bei $5 \cdot 10^{-3}$ Amp. Emission an. (Physic. Rev. [2] 43. 213. 1/2. 1933. California, Univ.) G. SCHMIDT.

B. Sparks und W. Pickering, *Einige neue Koinzidenzmessungen über die Höhenstrahlung*. Vff. entwickeln einen Röhrenkreis zur Aufnahme von Koinzidenzen von 2 oder mehr GEIGER-Zählern. Vorläufige Verss. mit gasgefüllten Zählern bezwecken die Best. der Absorption der Höhenstrahlung durch die Sonne oder den Mond. (Physic. Rev. [2] 43. 214. 1/2. 1933. California, Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

R. M. Langer, *Der Breiteneffekt an Sekundärelektronen, die durch die Höhenstrahlung erzeugt worden sind*. Die Best. des Einflusses des erdmagnet. Feldes auf die Messungen der Höhenstrahlungsintensität ermöglicht die Prüfung von 2 Problemen. I. Die Elektronen bewegen sich mit konstanter Krümmung durch eine Atmosphäre, deren D. sich exponentiell mit der Höhe verändert. II. Die Elektronen bewegen sich durch eine einheitliche Atmosphäre mit einer Krümmung, die zunimmt bei Abnahme der Energie der Elektronen. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, daß für geeignete Werte der auftretenden Parameter (Energieverlust längs des Weges usw.) kein Breiteneffekt von einer Größe von 3% zu erwarten ist für Elektronen, die in der Erdatmosphäre erzeugt worden sind. Dieser Schluß gilt für Messungen, die bis zu Höhen von etwa 6000 Meter ausgeführt wurden. (Physic. Rev. [2] 43. 215. 1/2. 1933. California, Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

Robert A. Millikan und H. Victor Neher, *Die Sonne und die Höhenstrahlung*. Neue Experimente mit Meßinstrumenten gesteigerter Empfindlichkeit sind in niedrigeren u. größeren Höhen ausgeführt worden. Sie lassen keine Anzeichen eines direkten Sonneneinflusses erkennen. Wenn solch ein Einfluß besteht, so erscheint er so gering im Vergleich zu indirekten Einflüssen durch Veränderungen der Wolkendecke, daß er zu vernachlässigen ist. (Physic. Rev. [2] 43. 211. 1/2. 1933. California, Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

Lucien J. B. La Coste, *Lineal und Diagramm für die Projektion reziproker Gitter*. Ein schnell u. genau arbeitendes graph. Verf. für die Umzeichnung von Röntgenreflexen in reziproke Gitterpunkte wird beschrieben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 3. 356—64. Austin, Univ. of Texas.) SKALIKS.

Maurice L. Huggins, *Zwei Lineale für die Analyse von Drehkristallaufnahmen*. Zwei graph. Hilfsmittel werden beschrieben. Das erste ist ähnlich wie das von LA COSTE (vgl. vorst. Ref.), hat aber gewisse Vorzüge. Das zweite dient zur raschen, direkten Ermittlung der Netzebenenabstände bei Aufnahmen auf Platten senkrecht zum Primärstrahl; die Genauigkeit ist hierbei nicht besonders groß. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 4. 10—13. Jan. 1933. Baltimore [Maryland], JOHNS HOPKINS Univ.) SKAL.

Wesley M. Coates und David H. Sloan, *Quecksilberionen hoher Geschwindigkeit*. Die Methode der stufenweisen Beschleunigung von Hg-Ionen, die den Teilchen Energien bis $1,25 \cdot 10^6$ e. V. gibt, ist weiter entwickelt worden, so daß Teilchen mit $2,85 \cdot 10^6$ e. V. Energie erhalten werden konnten. Der Widerstand u. die Kapazität des Beschleunigungssystem ist wesentlich vermindert worden. Vorläufige Verss. mit den zur Beschleunigung der Hg-Ionen verwendeten Röhren haben ergeben, daß jedes Ion, das auf eine Mo-Platte auftritt, daraus 7—10 Sekundärelektronen mit Energien von weniger als 30 V. erzeugt. Außerdem ist festgestellt worden, daß ein beträchtlicher Teil der Ionen hoher Geschwindigkeit selbst an der Mo-Platte gestreut werden. (Physic. Rev. [2] 43. 212—13. 1/2. 1933. California, Univ.) G. SCHMIDT.

H. Beutler, *Eine neue Klasse von Absorptionsserien als Übergang von den optischen zu den Röntgenspektren*. Bei der Unters. der Absorption von Rb-, Hg- u. Cd-Dampf im weiten Ultraviolett mit Vakuumspektrographen u. mit dem Helium-Kontinuum als Lichtquelle wurden Linien aufgefunden, die der Anregung eines inneren Elektrons bei unangeregtem Valenzelektron entsprechen. Dabei sind die Linien des Hg die zu Termen führen, die dicht oberhalb der Ionisierungsspannung liegen, auch bei geringen Drucken diffus, was durch Autoionisation gedeutet wird. Die höheren Terme ergeben stets scharfe Linien. In Emission treten die Linien nicht auf. Eine Übereinstimmung zwischen den Anregungsenergien der stärksten Absorptionslinien des Hg u. den im selben Gebiet liegenden Ultraionisierungspotentialen des Hg (vgl. SMITH, C. 1932. I. 184) ist nicht vorhanden. Einige Linien u. ihre Zuordnung werden angegeben, die ausführliche Publikation wird angekündigt. (Naturwiss. 20. 673. 2/9. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie.) BORIS ROSEN.

H. Beutler, *Die Spektren und Bindungsfestigkeiten „innerer“ Elektronen bei Molekülen*. Die Auffindung von opt. Linienserien, die inneren Elektronen angehören (vgl. vorst. Ref.) läßt vermuten, daß auch bei Moll. Bandensysteme gefunden werden könnten, die einzelnen „inneren“ Elektronen zugehören. Vf. weist darauf hin, daß wahrscheinlich solche Bandensysteme bereits bekannt sind (bei N₂ mit der Konvergenzstelle bei 18,6 Volt vgl. HOPFIELD, C. 1931. I. 896 u. bei CO₂ mit der Konvergenz zu 18,6 Volt vgl. HENNING, C. 1932. II. 1593). Es ergibt sich so vielleicht die Möglichkeit, Aussagen über die Struktur der gemeinsamen Elektronenhülle von Moll. u. die Bindungsfestigkeit der inneren Elektronen zu machen. (Naturwiss. 20. 759. 7/10. 1932.)

LORENZ.

N. Rosen und Philip M. Morse, *Über die Schwingungen von mehratomigen Molekülen*. Eine Lösung der Wellengleichung für die Potentialfunktion $V(x) = B \tan h(x/d) - C \sec h^2(x/d)$ wird angegeben. Diese Wellengleichung wird zur Berechnung der Schwingung des N-Atoms senkrecht zur Ebene der 3 H-Atome im NH₃-Molekül benutzt. Es wird dabei angenommen, daß die entsprechende Potentialfunktion (mit 2 Minima in beiden Gleichgewichtslagen — oberhalb u. unterhalb der Ebene der 3 H-Atome) aus 2 symm. angeordneten Potentialkurven des oberen Typus zusammengesetzt wird. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist am besten, wenn man für den Abstand der beiden Gleichgewichtslagen 0,76 Å, für die Höhe des Potentialberges zwischen ihnen $H = 2050 \text{ cm}^{-1}$ annimmt. Das Trägheitsmoment um die Symmetrieachse wäre dann $4,41 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ in guter Übereinstimmung mit DENNISON u. UHLENBECK (folg. Ref.). (Physic. Rev. [2] 42. 210—17. 15/10. 1932. Massachusetts, Inst. of Technology.)

BORIS ROSEN.

David M. Dennison und G. E. Uhlenbeck, *Das zweiminime Problem und das Ammoniakmolekül*. Die Bewegung eines Teilchens in einem Potentialfeld mit 2 Minima wird nach der Methode von WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN untersucht. Die gewonnene Formel für die Aufspaltung der Niveaus wird auf das Ammoniak-Molekül angewandt. Es wird eine Potentialkurve angegeben, die den speziellen Bedingungen in NH₃ entspricht u. für diese wird eine genaue Lösung angegeben. Der Abstand der beiden Minima ergibt sich zu $0,760 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Unter Benutzung von $A = 2,80 \cdot 10^{-40}$ für das Trägheitsmoment senkrecht zur Symmetrieachse ergibt sich das Trägheitsmoment um die Symmetrieachse zu $C = 4,42 \cdot 10^{-40}$, der Abstand $H-H$ zu $1,64 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $N-H$ zu $1,02 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Die gute Übereinstimmung mit den Resultaten von ROSEN u. MORSE (vorst. Ref.) die eine andere Potentialkurve benutzen, zeigt, daß die Aufspaltung im wesentlichen nur von dem Teil der Potentialkurve abhängt, der zwischen den Minima liegt. (Physic. Rev. [2] 41. 313—21. 1/8. 1932. Univ. of Michigan.) Bo.ROS.

John T. Tate und W. Wallace Lozier, *Dissoziation des Stickstoffs und des Kohlenoxyds durch Elektronenstoß*. Ausführliche Arbeit zu LOZIER (C. 1932. I. 495). Mit einer verbesserten Anordnung, die im wesentlichen der in C. 1931. II. 677 beschriebenen ähnlich war, wurde die kinet. Energie der beim Elektronenstoß in N₂ u. CO gebildeten Zerfallsionen bestimmt. Es wurde gemessen: 1. Die Energieverteilung der gebildeten Ionen. 2. Die minimale Energie der Primärelektronen, die zur Bldg. eines Ions mit bestimmter Energie erforderlich ist. Durch Extrapolation zu 0 V konnte die dem entsprechenden Prozeß zugeordnete Dissoziationsenergie bestimmt werden. 3. Die relative Ausbeute an Ionen bestimmter Energie in Abhängigkeit von der primären Elektronenenergie. Resultate in N₂: Minimale, zur Zerlegung $N_2 + e \rightarrow N^+ + N$ erforderliche Energie V_m beträgt $22,9 \pm 0,5 \text{ Volt}$. Höhere Unstetigkeiten in den gemessenen Kurven werden den Prozessen $N_2 + e \rightarrow N_2^+ \rightarrow N^+ + N^*$ bzw. $N_2 + e \rightarrow N_2^{++} \rightarrow N^+ + N^+$ zugesprochen, die bei $V_m = 33 \pm 1$ bzw. $V_m = 38 \pm 2 \text{ V}$ vorkommen können. Aus $V_m = 22,9 \pm 0,5$ für $N_2 \rightarrow N^+ + N$ wird die Dissoziationsenergie des N₂ zu $8,4 \pm 0,5 \text{ V}$, die von N_2^+ zu $\geq 7,1 \pm 0,5 \text{ V}$ bestimmt. Bei dem Prozeß $N_2 \rightarrow N^+ + N$ liegen die Geschwindigkeiten der Ionen zwischen 2 u. 7 V, die wirksame primäre Elektronenenergie beträgt also 27 bis 37 V (da beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit auseinanderfliegen). Entsprechend ist für $N_2 \rightarrow N^+ + N^*$ die Geschwindigkeit zwischen 1 u. 2 V, der wirksame Bereich zwischen 35 u. 37 Volt. Für $N_2 \rightarrow N^+ + N^+$ gilt entsprechend 4—8 V u. 46—54 Volt. N* entspricht ca. 10 V Anregungsenergie. Die Breite des wirksamen Elektronengeschwindigkeitsgebietes u. die Ionengeschwindigkeiten werden durch die Form der Potentialkurven gedeutet. Die in C. 1932. I. 495 aufgestellte Behauptung, daß bei höheren Elektronengeschwindigkeiten die Zahl der N⁺-Ionen die Zahl der N₂⁺-Ionen übertrifft, wird zurückgenommen u. auf Apparaturfehler zurückgeführt. Negative Ionen wurden nur spurenweise gefunden u. rühren

vielleicht von Verunreinigungen her (H₂O). Resultate in CO: Der Prozeß $\text{CO}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}$ erfordert minimal $20,5 \pm 0,5$ Volt. Die Dissoziationsenergie von CO beträgt $9,3 \pm 0,5$ V., die von CO^+ ist $\cong 6,4 \pm 0,5$ V. Die Geschwindigkeit der Zerfallionen liegt zwischen 1—4 Volt. Bei Elektronengeschwindigkeiten von 10—14 V werden negative Ionen gebildet, die dem Prozeß $\text{CO} + e \rightarrow \text{CO}^- \rightarrow \text{C} + \text{O}^-$ zugeschrieben werden. Die Geschwindigkeit dieser Ionen beträgt 0—1 Volt. Die Ausbeute hat ein steiles Maximum bei $11,4 \pm 0,3$ Volt. Oberhalb 22,5 V entstehen negative Ionen mit Geschwindigkeit 0—2 V, die als Folge des Prozesses $\text{CO} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^-$ gedeutet werden. (Physic. Rev. [2] 39. 254—69. 1932. Minnesota, Univ.) BORIS ROSEN.

Arun K. Dutta, *Das Absorptionsspektrum von Stickoxydul und die Dissoziationswärme von Stickstoff*. Das kontinuierliche Absorptionsspektrum des N₂O wurde im Ultraviolett in 100 cm Schichtdicke mit einem Quarzspektrographen kleiner Dispersion bei verschiedenen Drucken aufgenommen u. mikrophotometr. untersucht. Bei jedem benutzten Druck ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ u. 1 at) wurde die langwellige Grenze zu 2750 Å (104,0 kcal) festgestellt. Die Absorption steigt von dort aus bis zur Grenze des Quarzultraviolett an. Die Absorption wird dem Prozeß $\text{N}_2\text{O} + h\nu = \text{NO} + \text{N}$ zugeschrieben. Aus der gefundenen Grenze u. den bekannten thermochem. Daten wird die Dissoziation von N₂ zu $D_{\text{N}_2} = 8,7$ V. berechnet. Alle bisher für D_{N_2} angegebenen Werte werden zusammengestellt u. krit. verglichen. Der vom Vf. ermittelte Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von TATE u. LOZIER (vorst. Ref.) angegebenen Wert $D_{\text{N}_2} = 8,4 \pm 0,5$ V. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 138. 84—91. 1/10. 1932. Allahabad Univ., India.) BORIS ROSEN.

Ebbe Rasmussen, *Über das Bogenspektrum der Radiumemanation*. Vf. vervollständigt die Analyse des Bogenspektrums der RaEm (vgl. C. 1930. II. 1037). — Durch Verwendung von sehr sauberen Elektroden aus vakuumgeschmolzenem elektrolyt. hergestelltem Eisen u. Geißleröhren aus Pyrexglas gelang es, die Okklusion der Em so weit zu vermeiden, daß die Expositionszeit auf 6—8 Stdn. erhöht werden konnte. Abgesehen von der gesteigerten Intensität des Spektrums wurden dadurch noch viele neue Linien gefunden. Die meisten Linien wurden auf 0,5 Å genau, die stärkeren u. mehr interessierenden auf 0,2 Å ausgemessen. — In einer Tabelle sind alle bisher gefundenen 172 Linien zwischen 10 161,45 u. 3316,14 Å u. die entsprechenden Kombinationen zusammengestellt. Die neuen Kombinationen bestätigen in allen Fällen die früher mitgeteilte Analyse. Eine vollständige Termtablelle enthält 105 Termwerte mit ihren effektiven Quantenzahlen, die inneren Quantenzahlen u. die noch nicht ganz sichergestellten quantentheoret. Termsymbole. 2 Figuren veranschaulichen den Verlauf der effektiven Quantenzahlen der *d*-, *s*- u. *f*-Terme. Die in früheren Arbeiten über die Spektren von Ar, Kr u. X (C. 1932. I. 2547. II. 1416) aufgestellte Behauptung, daß sich die Unregelmäßigkeiten in den *d*-Termfolgen dieser Spektren mit wachsender Atomnummer gegen kleinere Laufzahlen verschieben, wird bestätigt gefunden. (Z. Physik 80. 726—34. 23/2. 1933. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) PATAT.

A. S. Rao, *Das erste Finkenspektrum des Arsens*. In Fortsetzung der C. 1932. II. 3520 referierten Arbeiten wurde das in einem Entladungsrohr angeregte As II-Spektrum im Sichtbaren u. nahen Ultrarot photographiert. Die Triplett-Terme $5p^3D$, $5p^3P$, $4d^3F$, $4d^3P$ konnten identifiziert werden. Mehrere Linien der Kombination $4d^3D - 4f^3F$, $4d^3D - 4f^3D$, $4d^3F - 4f^3G$ wurden festgestellt. Die Hyperfeinstrukturanalyse bestätigte den von TOLANSKY (C. 1933. I. 14) angegebenen Wert $i = \frac{3}{2}$, obwohl die Aufspaltungsbilder mit seinen nicht immer übereinstimmten (vgl. C. 1933. I. 2218). (Current Sci. 1. 42—43. Aug. 1932. Kodaikanal, Solar Phys. Observ.) BORIS ROSEN.

J. B. Green und R. A. Loring, *Zeemaneffekt in Pb III*. (Vgl. C. 1933. I. 1582.) ZEMAN-Effekt in Pb III wurde in Feldern bis 40 000 Gauss mit einem 6,5 m-Konkavgitter untersucht. In der der (*j*,*j*)-Kopplung entsprechenden $6s6p$ -Konfiguration wurden Abweichungen von dem PAULISCHEN *g*-Summensatz beobachtet, die durch Störung seitens $6p^2$ - oder $6s6d$ -Konfigurationen gedeutet werden. (Physic. Rev. [2] 41. 389. 1/8. 1932. Ohio State Univ.) BORIS ROSEN.

Ramart-Lucas, *Beziehungen zwischen dem Absorptionsspektrum und der Struktur der organischen Moleküle*. Zusammenfassender Vortrag (vgl. C. 1932. II. 3872 u. früher) mit anschließender Diskussion. (Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. 4. 239 bis 291. 1931.) OSTERTAG.

J. S. Petrus Blumberger, *Der Azochromophor*. IV. (III. vgl. C. 1931. I. 3334.) Vf. untersucht, inwiefern die bei der Kombination von zwei Azogruppen auftretenden

Farbvertiefungen in Einklang mit der früher entwickelten Theorie zu bringen sind. Es wurde gefunden, daß neben einer immer auftretenden Farbvertiefung infolge konjugierter Kombination zweier Chromophoren, der Unterschied zwischen o-Oxyazofarbstoffen u. den drei anderen Arten von Azofarbstoffen deutlich hervortrat; am kräftigsten wirkt die konjugierte Kuppelung von zwei Azogruppen in der Gruppe der primären Disazofarbstoffe bei den o-Oxyazoderivv. Bei den primären Disazofarbstoffen (Azogruppe in p-Stellung) muß eine Fortsetzung der Polarität durch das ganze Chromophorsystem angenommen werden, weil eine unabhängige Wrkg. immer zu grauen u. braunen Farbstoffen führen würde. In Zusammenfassung ergibt sich, daß beim Studium der Substitutionserscheinungen in der Chemie der Azofarbstoffe die Theorie der abwechselnd induzierten Polarität zusammen mit der Annahme, daß die Polarität der Azogruppe für die selektive Absorption zwischen 400 u. 800 m μ verantwortlich zu machen ist, eine sehr brauchbare Grundlage bildet. (Chem. Weekbl. 29. 454—64. 1932. Delft, Ned. Verf.- en Chemic. Fabriek.) KUNO WOLF.

H. Kopper und A. Pongratz, Studien zum Ramaneffekt. 24. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Moleküle mit kumulierter Doppelbindung). (23. vgl. C. 1933. I. 1743.) Es werden die Ramanspektren mitgeteilt von: Allen, Äthyl-, 1,3-Dimethylallen, von Methyl-, Äthyl-, Isopropylisocyanat, sowie von 2,3-Dibrompropylen, Tribromhydrin u. Vinyläthylcarbinol. Das Schwingungsspektrum des Allens entspricht genau der aus dem üblichen Strukturbild (symm., lineares Mol. mit C=C-Bindung) folgenden Erwartung, in allen Allenverb. tritt eine Aufspaltung der Hauptfrequenz $\Delta \nu = 1074 \text{ cm}^{-1}$ auf. Für die Isocyanatgruppe charakterist. ist eine Frequenz 1420 cm^{-1} , da diese wegen ihrer Intensität nur als Frequenz ω_2 mit nahe symmetr. Schwingungsform aufgefaßt werden kann, so ergibt sich das schwerverständliche Resultat, daß in der Gruppe N=C=O Federkräfte wirken, wie sie sonst nur bei Dreifachbindung (CN im Nitril, CO im Kohlenoxyd) auftreten. (Mh. Chem. 62. 78—89. Febr. 1933.) DADIEU.

George Collins, Die Ramanspektren einer Reihe von Octanolen. Die Ramanspektren von 19 isomeren Octanolen u. von 2-Äthylheptanol-1, Octan u. Heptan werden mit Hg-Erregung aufgenommen. Die Spektren bestehen im allgemeinen aus 7—10 Linien, deren Lage u. Intensität in den einzelnen Isomeren beträchtlich schwanken. Der Vergleich der Ramanspektren u. der Mol.-Struktur gestattet die Zuordnung der meisten Linien zu bestimmten Bindungen u. Mol.-Bewegungen. Der OH-Gruppe entsprechen Linien im Gebiet zwischen 800—1000, der C-C-Bindung solche bei 1000—1200 u. der Methylgruppe Linien bei etwa 1300 cm^{-1} . Die starke Frequenz bei 1440 cm^{-1} wird, wie üblich, der CH₂-Transversalschwingung zugeordnet. (Physic. Rev. [2] 40. 829—34. 1932. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) DADIEU.

E. W. Schpolski, Photochemische Kettenreaktionen in Lösungen. Es werden zwei typ. Beispiele von Rkk. in Lsgg. ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{J}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{KJ}$ u. die Autoxydation von Na_2SO_3 , bzw. die induzierte Oxydation von Alkoholen bei der photochem. Oxydation von Na_2SO_3), die aller Wahrscheinlichkeit nach Kettencharakter besitzen, besprochen, eine ausführliche Analyse der EDERSchen Rk. durchgeführt u. gezeigt, daß auch letztere als Kettenrk. aufzufassen ist. In einer vollkommen reinen „aktinometr.“ EDERSchen Lsg. in Ggw. von O u. der nicht faßbaren Inhibitoren, welche gemeinsam mit dem O die Induktionsperiode bedingen, erscheint folgende Entw. der Kette als wahrscheinlich: 1. Der Anfang der Kette wird durch einen Prozeß im HgCl_2 -Mol. u. nicht in den HgCl_4^{--} u. Hg^{++} -Ionen durch irgendeine Energie hervorgerufen. Durch die Bestrahlung entstehen dabei freie Cl-Atome. Es ist anzunehmen, daß in dem gel. HgCl_2 analoge Prozesse wie bei der opt. Dissoziation der gasförmigen HgCl_2 vor sich gehen. 2. Die weiteren Stadien der Rk. entwickeln sich analog der Rk. von J oder Br mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, d. h. a) $(\text{C}_2\text{O}_4)^{--} + \text{Cl} \rightarrow (\text{C}_2\text{O}_4)^- + \text{Cl}^-$, b) $\text{HgCl}_2 + (\text{C}_2\text{O}_4)^- \rightarrow \text{HgCl} + 2 \text{CO}_2 + \text{Cl}^-$. 3. Durch die Rk.-Wärme der letzteren Rk. kann dann eines der sich bildenden Moll. z. B. HgCl angeregt werden. Beim Zusammenstoß eines solchen angeregten Mol. mit HgCl_2 wird dann leicht ein neues Cl-Atom frei u. die Kette kann sich nach vorstehendem Schema von neuem entwickeln. Durch die Einw. eines der zahlreichen Inhibitoren kann dann die Kette unterbrochen werden. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 2. 468—85. 1931. Moskau.) KLEVER.

M. Reggiani, Untersuchungen über die Reduktion des Kohlensäureanhydrids auf photochemischem Wege. Vf. versucht CO_2 in wss. Lsgg. von Farbstoffen (als Sensibilisatoren) in Ggw. leicht oxydierbarer Stoffe (als Depolarisatoren) in Sonnenlicht

u. künstlichem Licht zu reduzieren. Auch die Verss. von RAJVANSHI u. DHAR (C. 1932. I. 3388) werden wiederholt. Ferner wird die photochem. Red. von *Gallussäure*, *Pyrogallol* u. *Gallocyannin* versucht. In keinem Falle sind Red.-Prodd. wie Formaldehyd, Ameisensäure oder CO, nachweisbar. (Helv. chim. Acta 15. 1383—90. 1932. Zürich, T. H., Physikal.-chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

Hans Freytag, *Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin*. II. Mitt. *Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren und mit Laugen*. (I. vgl. C. 1932. II. 2996.) Vf. berichtet über die Ergebnisse der Verss. über die Einw. von primären, aromat. Aminen auf Photopyridin. Die Photopyridinfarbstoffldg. erfolgt in der wss. Lsg. sofort, in alkoh. Lsg. erst allmählich nach Herausnahme des Photopyridinpapiers. Die Farbstoffe, die mit Photopyridin gebildet werden, zeigen bei den vom α -Naphthylamin abstammenden Sulfosäuren eine braune Grundfarbe, bei den vom β -Naphthylamin abgeleiteten Sulfosäuren eine rote Grundfarbe. Die verschiedene Färbung der einzelnen Photopyridinfarbstoffe, die im Tageslicht u. im filtrierten Ultraviolett beobachtet wird, ermöglicht einen qualitativen Nachweis der Naphthylamin- u. Aminonaphtholsulfosäuren; nur 2-Naphthylamin-7-sulfosäure bildet mit dem Photopyridin keinen Farbstoff. Bei Verdünnungen von 1:10 000 u. mehr gelingt bei den Sulfosäuren noch der Nachweis der Ggw. eines primären, aromat. Amins. — Durch NaOH, KOH u. Ca(OH)₂ wird Photopyridinpapier vorübergehend violett bei purpurvioletter Fluoreszenz im filtrierten Ultraviolett gefärbt; die Färbung wird durch Säuren aufgehoben u. wird durch Na₂CO₃, Na-Borat, Dinatriumphosphat u. NH₃ nicht gegeben. Die Violettfärbung ist bei NaOH noch in einer Verdünnung von etwa 1:30 000 festzustellen. (J. prakt. Chem. [N. F.] 136. 193—201. 3/3. 1933. Brünn, Deutsche T. H., Inst. für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie u. Mykologie.) LORENZ.

Denyse Sachs, *Methoden zur Messung ultravioletter Strahlung*. I. *Photochemische Bildung von Molybdänblau*. Im Licht u. bei Ggw. eines schwachen Red.-Mittels wird Na-Molybdat in saurer Lsg. zu Molybdänblau reduziert. Die Bldg. dieser Substanz liefert ein bequemes Mittel, um quantitativ die Intensität ultravioletter Strahlen zu bestimmen. Vf. untersucht die günstigsten Bedingungen für das Entstehen von Molybdänblau; die geeignetsten Red.-Mittel sind Ameisensäure u. Formaldehyd in saurer Lsg. (J. Chim. physique 29. 474—78. 25/11. 1932.) P. L. GÜNTHER.

R. Suhrmann, *Ursachen für das Auftreten des selektiven lichtelektrischen Effektes*. (Vgl. C. 1931. II. 2426.) Für das Auftreten eines selektiven Maximums, verbunden mit einem Polarisierungseffekt, ist es erforderlich, daß die Schichtdicke des aufgetragenen Alkalimetalls größer als monomolekular ist u. das feinverteilte Alkalimetall durch eine Substanz, die das Metall zu binden vermag, von einer leitenden Unterlage getrennt ist. Die Schichtdicke der Zwischenschicht muß so klein sein, daß sie den Elektronendurchtritt nicht hindert. Für den mit dem Auftreten des selektiven Maximums verbundenen Polarisierungseffekt wird eine Erklärung gegeben. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 30. 161—71. 1931.) FRIESER.

R. Suhrmann und A. Schallamach, *Über das Zustandekommen des spektralen selektiven Photoeffektes an dünnen Alkalimetallhäuten*. An einer unsichtbaren Kalihaut auf einem von adsorbierten Gasresten freien, durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellten Silberspiegel läßt sich bei einer größer als monoatomaren Bedeckung ein bei 343 μ gelegenes selektives Maximum von $1,3 \cdot 10^{-2}$ Coulomb/cal nachweisen. Als trennende Zwischenschicht für die das selektive Maximum hervorruhenden fein verteilten Kaliumatome kann auch die unmittelbar am Silberspiegel sitzende polarisierte Kaliumatomschicht dienen. Bei einer kleiner als monoatomaren Bedeckung kann man nur einen Sattel an der gleichen Stelle beobachten, an der die Reflexionskurve des Silbers ein Minimum besitzt. Bei dieser Bedeckung erfolgt die Elektronenauslösung im Trägermetall u. die Alkaliatome setzen in diesem Fall hauptsächlich nur die Austrittsarbeit der Metalloberfläche herab. (Z. Physik 79. 153—60. 14/11. 1932.) FRIESER.

Richard Schmid, *Lichtelektrische Emission im Magnetfeld*. Vf. untersucht die Beeinflussung der lichtelektr. Emission einer K-Photozelle u. einer offenen bei Atmosphärendruck arbeitenden Zn-Zelle durch ein dem elektr. paralleles Magnetfeld. Bei der Zn-Zelle war die verwendete elektr. Feldstärke zwar viel zu klein, um Stoßionisation zu verursachen, aber groß gegen die zur Überwindung der Austrittsarbeit nötige Feldstärke. Das Magnetfeld bewirkte unabhängig von seiner Polung eine Erhöhung der Emission, deren Größe aber nicht nur von der Photostromstärke u. der magnet. Feldstärke, sondern auch von der Vorbehandlung der Elektroden abhängt. Die Annahme

einer Verringerung des Austrittspotentials durch das Magnetfeld könnte die Vers.-Ergebnisse erklären. (Ann. Physik [5] 16. 647—56. 1/3. 1933. München, T. H., Elektrotechn. Inst., Elektrophysikal. Lab.)
L. ENGEL.

G. Bethe, *Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums*. Beschreibung von Vers.-Reihen über die lichtelektr. Wirksamkeit von wasserstoffbeladenen Pt- u. Pd-Oberflächen. Die Verss. zeigen, daß reiner molekularer Wasserstoff keine Steigerung des Photoeffektes gegenüber den unbeladenen Metallen hervorruft. Der dazu erforderliche Reinheitsgrad des H₂ wird nur erreicht bei Hindurchleitung durch eine fl. K-Na-Legierung, oder wenn der H₂ erst nach Diffusion durch das Metall zu der untersuchten Oberfläche gelangt. Andererseits ruft dieser besonders reine H₂ dann eine lichtelektr. Empfindlichkeitserhöhung hervor, wenn das Metall einer Glimmentladung in H₂ ausgesetzt wird, wodurch eine Beladung mit atomarem Wasserstoff erzielt wird. Daraus wird geschlossen, daß die Wirksamkeit des nicht extrem reinen H₂ auf eine katalyt. Wrkg. von beigemischtem Sauerstoff u. eine dadurch hervorgerufene Überführung in atomaren Wasserstoff zurückzuführen ist. (Z. Physik 80. 701—25. 23/2. 1933. Greifswald, Univ., Phys. Inst.)
ETZRODT.

Norris E. Bradbury, *Photoströme in Gasen zwischen parallelen Platten als Funktion der Potentialdifferenz*. Vf. mißt die Abhängigkeit des Photostromes zwischen 2 parallelen Zn-Platten, deren eine mit einer Quarz-Quecksilberbogenlampe beleuchtet wird, von der angelegten Spannung in H₂ u. N₂ bei verschiedenen Drucken. Es wurde die THOMSONSche Gleichung bestätigt. Die LANGMUIRSche Gleichung (C. 1932. I. 496.) ist nur auf kleine Drucke anwendbar (in H₂ bis 1 mm Hg) u. liefert einen befriedigenden Wert für die mittlere freie Weglänge des Elektrons. (Physic. Rev. [2] 40. 980—87. 1932. California, Univ., Physical Lab.)
L. ENGEL.

Lloyd A. Young und Norris E. Bradbury, *Photoelektrische Ströme in Gasen zwischen parallelen Plattenelektroden*. Der Durchgang von Photoelektronen durch ein Gas wird für den Spezialfall paralleler Plattenelektroden außerhalb des Gebietes der Stoßionisation theoret. untersucht bzgl. seiner Abhängigkeit von Natur u. Druck des Gases, sowie von der beschleunigenden Feldstärke. Mit Hilfe einer Mittelung über sämtliche Streurichtungen, die sich beim elast. Zusammenstoß der Elektronen mit den Gasmolekülen ergeben, wird ein Ausdruck abgeleitet für das Verhältnis des bei einem bestimmten Gasdruck beobachteten Stromes zum Sättigungsstrom bei Hochvakuum. Dieses Verhältnis steigt mit der Wurzel aus der Feldstärke. Die Theorie zeigt gute Übereinstimmung mit früheren Messungen von BRADBURY (vorst. Ref.) u. gestattet die Berechnung des Wirkungsquerschnittes. (Physic. Rev. [2] 43. 34—37. 1/1. 1933. Massachusetts, Inst. f. Technol.)
ETZRODT.

Norris E. Bradbury und Lloyd A. Young, *Der Durchgang von Photoelektronen durch Glimmer*. Das von YOUNG u. BRADBURY (vgl. vorst. Ref.) gefundene Quadratwurzelgesetz der Strom-Spannungsabhängigkeit für den Durchgang von Photoelektronen durch Gase wird auf feste Stoffe angewandt u. an Glimmer experimentell bestätigt. Die Vers.-Anordnung ist dabei so, daß das auslösende Licht von oben durch eine gleichzeitig als Anode dienende W.-Schicht u. durch die Glimmerschicht zur Zinkkathode gelangt. Wegen der Leitfähigkeit von Glimmer ergibt sich der Photostrom als Differenz der Ströme mit u. ohne Belichtung. (Physic. Rev. [2] 43. 84—85. 1/1. 1933. Massachusetts, Inst. f. Technol.)
ETZRODT.

Hans Müller, *Der Kerreffekt und das molekulare Feld in Rochellesalz*. Messungen des Kerreffekts an Rochellesalz zwischen -20° u. $+25^{\circ}$ ergaben für Felder über 200 V/cm eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der Doppelbrechung u. der elektr. Feldstärke in einer kristallograph. Richtung, obwohl Umpolen des Feldes den Effekt nicht umkehrt. An Hand der Beobachtungsdaten schätzt Vf. das molekulare Feld zu $4-8 \cdot 10^8$ V/cm u. die „wahre“ Kerrkonstante zu $1-2 \cdot 10^{-11}$ ccm/Erg, wobei beide Größen temperaturabhängig sind. Das molekulare Feld entspricht einer durchschnittlichen Entfernung der Dipole voneinander von 4 Å, während die durchschnittliche Entfernung der W.-Moll. im Kristall 4,04 Å ist. (Physic. Rev. [2] 40. 1051—52. 1932. Massachusetts, Inst. of Technology.)
L. ENGEL.

Herbert Trotter jr., *Die Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Kerrkonstante von Nitrobenzol in der Nähe eines Umwandlungspunktes (9,6°)*. Ebenso wie viele andere Materialkonstanten zeigt auch die KERR-Konstante des Nitrobenzols eine Unstetigkeit bei 9,6°. (Physic. Rev. [2] 40. 1052. 1932. Univ. of Virginia.)
L. ENGEL.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Albert W. Hull und E. E. Burger, *Das Verschwinden von Gas in Entladungsröhren*. Vff. untersuchen eine Entladung zwischen gut entgastem Metallzylindern in Edelgasen u. einer Spannung von 1000 Volt. Zuerst verschwindet das Gas schnell, dann langsamer u. schließlich erreicht die absorbierte Gasmenge einen Sättigungswert. Durch Ausheizen der Elektroden wurde fast das ganze Gas wieder abgegeben u. die Anfangsgeschwindigkeit der Gasabsorption wieder erreicht. Wenn die beiden Zylinder einzeln erhitzt wurden, zeigte sich, daß auch die Anode, auf die Material aufgestäubt worden war, Gas abgab, im allgemeinen sogar mehr als die Kathode. Daraus schließen Vff., daß das Gas sowohl durch Eindringen in die Kathode als auch durch Adsorption am zerstäubten Nd. verschwinde. (Physic. Rev. [2] 40. 1044. 1932. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) L. ENGEL.

Le Roy L. Barnes, *Die Emission positiver Ionen von erhitzten Metallen*. (Vgl. C. 1933. I. 739.) Vff. erhitzt Drähte im Massenspektrographen bis knapp unter den F. Fe u. Ni gab Fe⁺ u. Ni⁺ ab, während Pt, U u. Th keine positiven Ionen abgab. Rh u. Nb gaben Ionen ab. (Physic. Rev. [2] 40. 1044—45. 1932. Cornell Univ.) L. ENGEL.

C. Benedicks und G. Siljeholm, *Über die Umkehrung des Jouleeffekts*. Vff. weisen auf die Möglichkeit hin, daß zu dem bekannten Effekt der Erzeugung JOULEScher Wärme in einem Leiterstück die Umkehrung gefunden werden könnte: das Auftreten einer Potentialdifferenz an den Enden des Leiters, falls man dessen Temp. ändert. Eine erste Bestätigung glauben sie in dem Vorhandensein des JOHNSON-Effektes zu sehen. (Ark. Mat. Astron. Fysik Ser. B. 23. Nr. 3. 3 Seiten. 21/10. 1932. Stockholm, Metallografiska institutet.) CLUSIUS.

R. W. Sears und J. A. Becker, *Die elektrische Leitfähigkeit von Siliciumcarbid*. Das OHMSche Gesetz ist in Siliciumcarbidkristallen erfüllt u. der spezif. Widerstand eines schwarzen undurchsichtigen Krystalls war 2,13 Ohm·cm, während der eines halbdurchsichtigen Krystalls 0,41 Ohm·cm war. Der Widerstand war unabhängig von der Stromrichtung. (Physic. Rev. [2] 40. 1055. 1932. Bell Telephone Labb., Inc.) L. ENGEL.

Raymond M. Fuoss und Charles A. Kraus, *Die Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. III. *Die Dissoziationskonstante*. (II. vgl. C. 1933. I. 2223.) Unter der Annahme, daß sich die undissoziierten Moll. thermodynam. n. verhalten, zwischen den Ionen COULOMBSche Kräfte wirken u. man die DE. der Lsg. durch die DE. des Lösungsm. ersetzen kann, leiten Vff. die Abhängigkeit der K. von einwertigen Elektrolyten von der DE. des Lösungsm. ab, wobei ein einziger verfügbarer Parameter a von der Dimension einer Länge auftritt, der in der Rechnung die Bedeutung des Abstandes der Ionenmittelpunkte im undissoziierten Mol. hat. Die Abhängigkeit der K. von der DE. von Lsgg. von *Tetraisoamylammoniumnitrat* in Mischungen von Dioxan u. W. läßt sich mit $a = 6,40 \cdot 10^{-8}$ cm sehr gut wiedergeben in einem Bereich, in dem die K. 15 Zehnerpotenzen durchläuft. Hingegen ist a nicht unabhängig vom Lösungsm. So errechnet sich z. B. für die Lsgg. von $AgNO_3$ in *Benzonitril* bei 25°, *Acetonitril* bei 25° u. NH_3 bei -33° nach Messungen von FRANKLIN u. KRAUS (C. 1900. I. 1188; 1905. I. 1126) a zu 1,62, 1,90 u. $5,78 \cdot 10^{-8}$ cm, wobei der hohe Wert von a in NH_3 wegen der Komplexbdg. mit Ag^+ auftritt. Für die Lsgg. von $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 , $RbNO_3$ u. $CsNO_3$ in NH_3 bei -40° errechnet sich nach Messungen von MONOSSON u. PLESKOW (C. 1931. II. 3308) a zu 5,04, 4,46, 3,57, 3,34 u. 3,21. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1019—28. 7/3. 1933. Providence, Rhode Island, BROWN-UNIV., Chem. Lab.) L. ENGEL.

C. W. Davies und W. H. Banks, *Dissoziation der Essigsäure in Wasser*. (Vgl. C. 1933. I. 740. 2058.) Die Werte von JEFFERY u. VOGEL (C. 1933. I. 1414), die niedriger sind als die von MAC INNES u. SHEDLOVSKY (C. 1932. II. 678), müssen wegen der Ggw. von CO_2 im Lösungsm. korrigiert werden. Die korrigierten Werte sind dann größer als die von SHEDLOVSKY u. MC INNES, sind aber zu hoch, da das W. wahrscheinlich außer CO_2 noch Salzverunreinigungen enthält. Diese Unsicherheit dürfte der Differenz zwischen den beiden Werten entsprechen. — Wenn beide Meßreihen auf einer gemeinsamen Basis verglichen werden, dann ergibt sich der gleiche Wert von K_0 . Dies ergibt sich aus einem Diagramm, in dem die Logarithmen der Dissoziationskonstanten aus beiden Meßreihen, nicht korrigiert für die Änderungen der Aktivität, gegen die Quadratwurzel der Ionenkonz. aufgetragen sind, unter Verwendung eines beiden Meßreihen gemeinsamen Wertes von $A_0 = 390,59$. (Nature, London 131. 328—29. 4/3. 1933. London, Battersea Polytechnic.) LORENZ.

Jakob Tobler, *Studien über Knallgasketten*. An Stelle der Diffusionselektrode

wird eine Kohle-Luftkathode aus Kohlegrieß von passender Korngröße in einem zylindr. Baumwollbeutel hergestellt, diese in einen geeigneten Elektrolyten (1-n. NaOH) gehängt u. Luft durch eine Glasritzenutsche hindurchgepreßt. Statt Kohle werden auch edle u. passivierbare Metalle (Cu-, Ag- oder Stahlwolle) genommen. Als Stromableitung dient ein Ni-Draht, als Gegenelektrode ein amalgamierter Zinkblechzylinder. Die Ruhepotentiale für die verschiedenen Kohlesorten werden zusammengestellt. Es werden Werte gefunden, die 0,1—0,3 V. unter den Werten für das reversible Luftpotential liegen. Es wird die zur Aufnahme der Stromspannungskurve angewandte Methode beschrieben. Die prakt. Brauchbarkeit der Elektrode wird durch die zeitliche Konstanz der Leistung bedingt, nicht durch die Charakteristik. Infolge der Benetzung durch den Elektrolyten verlieren Kohle- wie Metallelektroden schnell ihre Leistungsfähigkeit. Die Paraffinierung führt bei weniger akt. Elektroden zu konstanter, bei hochakt. nur zu „quasi“ konstanter Leistung. Es lassen sich Elektroden herstellen, bei denen der Luftverbrauch so vermindert ist, daß die benötigte Pumpenenergie nur 5% der gewonnenen elektr. Energie ausmacht. Die unbedingt nötige Luftmenge nimmt nicht proportional der kleineren Belastung ab. Als bester Elektrolyt erweist sich 20%ig. NaOH. Die depolarisierenden Eigg. der verschiedenen Kohle-Luftelektroden werden charakterisiert durch die Belastung B , die wieder von der Dicke ($2a$) der Elektrode abhängt. $d B = b \cdot d \cdot v (1 - w \cdot a)$ (w = Widerstand des Materials, b = spez. Belastbarkeit). Die Kennziffern der Elektroden werden zusammengestellt. Es wird die Aktivierung der Elektroden durch Imprägnieren mit Eisen unter Anwendung von Ferrichlorid, Blutlaugensalz, Berliner Blau u. Blut sowie durch Anoxydieren beschrieben. Von den Metall-Luftelektroden arbeiten am besten versilberte Kupfer- u. Stahlwolle. Eisen, Nickel, Konstantan, Nickelin, Neusilber u. Manganin sind ziemlich gleich leicht passivierbar. Es werden in n-NaOH paraffinierte u. nicht paraffinierte Wasserstoffelektroden aus platinierter Graphit, platinierter Pt, Ni u. Pt oder Fe u. Pt auf Graphit untersucht. Ni u. Fe ohne Pt wirken nicht elektromotor. aktivierend. Bei nach ATEN (C. 1930. II. 2615) mit Platinmoir entgifteten Systemen wird durch Reaktivierung mittels Totalentladung jede Ermüdungserscheinung aufgehalten. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 148—67. März 1933. Zürich, Phys.-Chem. Lab. d. Eidg. T. H.)

GAEDE.

Emil Baur und Jakob Tobler, *Brennstoffketten*. Es wird ein systemat. Bericht über sämtliche bisherigen Arbeiten über Brennstoffketten gegeben. Folgende Anoden werden besprochen: Das direkte Kohleelement mit wss. Elektrolyten; direkte Kohleelemente mit Elektrolytschmelzen; indirekte Kohleketten mit Kohleanoden; Schwefligsäureketten, Oxydations-Reduktionsketten, Brenngasketten bei gewöhnlicher Temp. (Großoberflächenelektrode, Körnerelektrode, sogen. Diffusionslektrode, echte Diffusionslektrode), dazu gehören H_2 -, Kohlenoxyd-, Erdgas- u. Acetylenelektroden; Gaslektroden bei höherer Temp.; regenerierbare „Fällungselemente“; Brennstoffketten besonderer Art, z. B. mit gasförmigen Elektrolyten, deren Leitfähigkeit durch Ionisation bei hoher Temp. erreicht wird, mit organ. Elektrolyten, ferner Elemente besonderer thermochem. Eigg., die unter Abkühlung Strom liefern. An Kathoden sind genannt: Pt-Luftelektrode; Kohle-Luftelektrode; Kohlekathode in Brennstoffelementen; Luftlektroden aus Nicht-Platinmetallen; Luftlektroden mit Potentialvermittlern; Kathoden von Brennstoffketten bei hoher Temp. Chlor als Depolarisator wird erwähnt. Vff. halten eine Kette, die bei gewöhnlicher Temp. mit alkal. Elektrolyten, mit einer Kohle-Luftelektrode u. mit einer Metallelektrode arbeitet, dessen Potential in der Nähe des H_2 -Potentials liegt nach der augenblicklichen Sachlage für das aussichtsreichste System. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 169—80. März 1933.)

GAEDE.

Alexander Goetz und Alfred Faessler, *Die magnetischen Eigenschaften von großen künstlichen Graphitkrystallen*. Bei Wiederholung ihrer Verss. (C. 1932. I. 3268. II. 499) erhielten Vff. Graphitkrystalle noch höherer magnet. Anisotropie (die Suszeptibilitäten in verschiedenen Richtungen verhielten sich wie 1 : 28), so daß die Verss. ein definitiver Beweis dafür zu sein scheinen, daß der Diamagnetismus dieser Krystalle durch sogenannte freie Elektronen mit großer freier Weglänge verursacht ist. (Physic. Rev. [2] 40. 1053. 1932. California Inst. of Technology.)

L. ENGEL.

Ching Hsien Li, *Die magnetischen Eigenschaften von Magnetitkrystallen bei tiefen Temperaturen*. Ausführliche Darst. der C. 1932. I. 500 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 40. 1002—12. 1932. Illinois, Univ.)

L. ENGEL.

Dean Burk, *Die Reversibilität von Reaktionsfolgen in biologischen Systemen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik*. (Vgl. C. 1929. I. 1366.) Vff. diskutiert die

zur Prüfung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik unternommenen Verss. an biol. Systemen u. betont, daß man die betrachteten Rk.-Folgen von irreversiblen Begleitrrk. unterscheiden u. letztere als Korrektur berücksichtigen muß. Nur in dem einzigen Fall, der von RUHLAND (C. 1925. II. 1687) untersuchten autokatalyt. Red. von CO_2 durch H_2 u. den *Bacillus pycnolicus* konnte der gesamte Lebensprozeß in Rechnung gezogen werden. Die Bilanz der freien Energie zeigt mit einer Genauigkeit von 1,2% vollständige Reversibilität dieser Rk.-Folge an. (J. physic. Chem. 35. 432 bis 455. 1931. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) L. ENGEL.

L. Vahl, *Zustandsänderungen idealer Gase mit endlicher Geschwindigkeit*. Umkehrbare Zustandsänderungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie im Idealfall unendlich langsam vollzogen werden müssen. Vf. untersucht die Größe der Abweichung für mit endlicher Geschwindigkeit verlaufende Zustandsänderungen. 1. Der Begriff des mittleren relativen Geschwindigkeitsquadrats wird unter der Annahme entwickelt, daß Gasmoleküle auf einen sich fortbewegenden Kolben treffen. Der Einfluß der MAXWELL-Verteilung im Gas erweist sich als klein gegenüber der idealisierten Vorstellung, daß alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit haben. 2. Die adiabate Zustandsänderung bei endlicher Kolbengeschwindigkeit wird für das ideale zweiatomige Gas ermittelt. Für eine Mol.-Geschwindigkeit von 500 m/sec, ein Kompressionsverhältnis von 1:2 u. eine mittlere Kolbengeschwindigkeit von 3 m/sec nimmt die Kompressionsarbeit um etwa 1% gegenüber dem Idealfall zu. 3. Die entsprechende Rechnung wird für Luft, CO_2 und SO_2 für die isotherme Zustandsänderung durchgeführt; der Mehraufwand an Arbeit ist von derselben Größenordnung. 4. Mit Hilfe der so erhaltenen Isothermen und Adiabaten werden die Vorgänge für den CARNOTSchen Kreisprozeß bei endlicher Kolbengeschwindigkeit untersucht. Wichtig scheint die Feststellung, daß dann bei geringen Temp.-Differenzen zwischen den Wärmebehältern der Wrkg.-Grad des CARNOT-Prozesses um 50% abnehmen kann. (Forschg. Ingenieurwes. Ausg. A. 4. 31—37. Jan./Febr. 1933. Karlsruhe, Kältetechn. Inst. d. T. H.) CLUSIUS.

C. Gregory, *Berechnung von spezifischen Wärmen zweiatomiger Gase nach der Quantenstatistik*. Die spezif. Wärme zweiatomiger Gase läßt sich aus den Bandenspektren bei genauer Kenntnis der Termstruktur exakt berechnen. Die bisherigen Verff. sind nur Näherungsmethoden, deren Güte abgeschätzt werden soll. — I. Die charakterist. Parameter zur Berechnung der Rotationswärme werden für symm. u. asymm. Moleküle tabelliert. Abweichungen vom klass. Wert R treten erst bei so kleinen T zutage, daß ein experimenteller Nachweis ausgeschlossen erscheint (ausgenommen bei H_2). Die gesamte Berücksichtigung der Wechselwrkg. von Schwingung u. Rotation zeigt, daß der Einfluß dieser Korrektur nur sehr klein ist (bei O_2 u. 410° absol. 0,14%). Die Multiplettstruktur liefert bei Doublettermen außer einem schon von SCHOTTKY berechneten Korrekturgliede nur noch kleine Beiträge (z. B. bei NO für $T = 244,4^\circ$ absol. —0,5%). Bei Σ -Termen ist die Abweichung noch kleiner. — II. Die Schwingungswärme muß im allgemeinen durch genaue Berechnung der Zustandssumme von Fall zu Fall ermittelt werden. — III. Zum Schluß wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die einer Übertragung der gedanklich einleuchtenden Bedeutung des klass. Freiheitsgrades auf das Gebiet der Quantenstatistik entgegenstehen. (Z. Physik 78. 791—800. 28/10. 1932. Karlsruhe, Inst. für theor. Phys. d. Techn. Hochsch.) CLUSIUS.

N. Kürti, *Über das thermische und magnetische Verhalten des Gadoliniumsulfats im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums*. (Vgl. C. 1933. I. 2657.) $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gehorcht bis $1,3^\circ \text{K}$ dem CURIE-LANGEVINSchen Gesetz; wäre das auch am absol. Nullpunkt der Fall, so widerspräche es dem NERNSTSchen Theorem; denn dann müßte 1 g-Ion nichtmagnetisiertes Gadoliniumsulfat bei 0°K die Entropie $R \ln 8$ besitzen. Also ist zu erwarten, daß die Gitterkräfte eine Aufspaltung des entarteten Grundzustandes u. bei tiefen Temp. einen Übergang in den vom Wärmethorem geforderten Ordnungszustand herbeiführen. Bei adiabate. Entmagnetisierung müßte starke Abkühlung eintreten (GIAUQUE, C. 1927. II. 2046), falls man nicht in das Temp.-Gebiet gelangt, wo sich eine Ternaufspaltung bemerkbar macht. Um diese aufzufinden, ist bei tiefen Temp. Best. der spezif. Wärme geeignet. — Vf. mißt zwischen $1,6$ u. 20°K , auch im Magnetfeld. Der App. muß sehr klein gehalten werden: Das Vol. des eigentlichen Calorimeters ist 0,6 cm. Die Temp.-Änderungen beim magnetocalor. Effekt müssen im Lauf von wenigen Sek. gemessen werden (Gasthermometer, wo die Druckänderungen an einem wenig trägen Membranmanometer abgelesen werden). Der Mikroapp. [Verflüssiger für He, Calorimeter, magnet. Einrichtung, Temp.-Messung (Calorimeter = Gasthermometer), Membranmanometer] wird eingehend beschrieben u. ab-

gebildet. Die Manometermembran ist 0,02 mm dicke Ag-Folie, der App. erlaubt, 0,01—0,02 mm Hg zu schätzen, u. registriert schnell. Vf. arbeitet mit 0,3 g Sulfat. — Bei 4,4 u. 2,6° K wird der *magnetocalor. Effekt* zwischen 550 u. 3100 Gauss durchgemessen. Die Magnetisierungsentropie wächst, wie aus dem CURIESchen Gesetz folgt, linear mit $(H/T)^2$. Die CURIESche Konstante C ist pro g-Ion Gd 7,4 g (in Leiden hatte man aus Suszeptibilitätsmessungen 7,5₂ gefunden!). Das CURIESche Gesetz gilt im Gebiet des fl. He u. H₂. Die *spezif. Wärme* wird zwischen 1,6 u. 20° K gemessen, wobei das Salz nur etwa 20% der Wärmekapazität ausmacht. Zwischen 20 u. 10° K fällt die spezif. Wärme etwas steiler ab, als das T³-Gesetz fordert. Der Anschluß an GIAUQUE u. CLARK (C. 1932. II. 2604) ist befriedigend. Bis 7° K ist $C = 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot T^3$. Unterhalb 7° steigt C stark an u. ist bei 1,6° K 500-mal so groß, als sich aus obiger Formel extrapoliert. In einem konstanten Magnetfeld von 1800 Gauss liegen die Werte für die spezif. Wärme C_H merklich höher, als ohne Feld (C_0): $C_H - C_0 = C \cdot (H/T)^2$, wo C die CURIESche Konstante (s. o.) ist. Die Übereinstimmung zwischen Befund u. Berechnung ist gut; Das CURIE-LANGEVINSche Gesetz gilt. Die von der NERNSTschen Theorie geforderte Anomalie der spezif. Wärme setzt bei etwa 7° K ein u. steigt bei 1,6° K noch an. Der Entropieanteil, der von der Verteilung der Dipole auf die 8 Orientierungen des Gd⁺⁺ herrührt ($R \ln 8 = 4,13$ cal pro ° pro g-Ion Gd) muß beim absol. Nullpunkt verschwinden. Ist ΔC die zusätzliche Anomalie der Wärmekapazität pro g-Ion, so muß $\int_0^T (\Delta C)/T \cdot dT = 4,13$ cal pro ° sein. Die Verss. ergaben 0,13 cal pro °,

also 3% von $R \ln 8$; bei 1,6° K ist also der magnet. Anteil der Entropie nur um 3% kleiner als der einer völligen Unordnung der magnet. Dipole entsprechende Wert, was bei magnet. Messungen in die Versuchsfehler fällt. Es wird diskutiert, wie sich bei noch tieferen Temp. der Übergang in den Zustand völliger Ordnung vollzieht. Nimmt man Θ zu 0,26° an, so folgt für die Größe der Termospaltung 0,5₂ cal pro °, einer durchaus wahrscheinlichen Wellenzahl von 0,1₈ cm⁻¹ entsprechend. Es berechnet sich ein Maximum der Anomalie von ca. 1,88 cal pro ° bei ca. 0,26° K. Die Temp., die man durch adiabat. Entmagnetisieren erhalten kann, werden nicht so tief sein, wie GIAUQUE u. CLARK errechnet haben, aber tiefer als beim Verdampfen von fl. He. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 305—24. März 1933. Breslau, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Inst.)
W. A. ROTH.

A. Reychler, *Bemerkung zur Verdampfung des Wassers*. Vf. interpretiert die Möglichkeit, das ideale Gasgesetz auf den Verdampfungsprozeß zu übertragen u. gelangt so zu einem Ausdruck, der sich von der exakten CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Beziehung durch das Fehlen des Gliedes für das Fl.-Vol. unterscheidet. Einige Werte der Verdampfungswärmen des W. werden so berechnet u. mit der Beobachtung verglichen. (Bull. Soc. chim. Belgique 41. 521—24. 5/11. 1932.)
CLAUDIUS.

N. S. Osborne, H. F. Stimson, E. F. Flock u. D. C. Ginnings, *Der Druck von gesättigtem Wasserdampf in dem Gebiet von 100 bis 374°*. Die bisherigen Bestst., namentlich von $d p/d t$, gehen weniger gut zusammen, wie es scheint. — Bei den Messungen der Vf. befindet sich das W. in einem Calorimeter von 320 cem Inhalt aus Spezialstahl (Cr-Ni-W-Stahl); für schnelle Wärmeübertragung sorgen 30 Zwischenwände aus Ag; Heizung elektr.; das Calorimeter ist durch zwei automat. beheizte Ag-Hüllen, zwei dünne Al-Wände u. eine dicke Messinghülle gegen Wärmeverluste geschützt. Der Druck im Calorimeter wird durch eine dünne Ag-Membran auf ein Meßsystem übertragen, das aus einem Windkessel u. zwei kommunizierenden Glas-capillaren besteht, die mit W. bzw. Öl gefüllt sind; der Druck wird mit einem mit Öl gefüllten, ständig rotierenden Kolbenmanometer (Druckwaage) gemessen, die Temp. mit einem Pt-Widerstandsthermometer in einem elektr. heizbaren Ag-Block innerhalb der Calorimeterhülle; Thermolemente geben die Temp.-Differenzen der Teile des Calorimeters gegen den Ag-Block an. Die Grundlage sind Messungen beim Kp. unter genau 1 at.

Die Art der Messung, die der Temp. angepaßt werden muß, wird eingehend beschrieben; namentlich in der Nähe der krit. Temp. ist die Messung schwierig. Alle Temp. sind auf die internationale Skala von 1927 bezogen, die Drucke auf $g = 980,665$. Gemessen wird bei 38 Temp., anfangs in Stufen von je 10°.

Die Ergebnisse werden durch zwei empir. Formeln wiedergegeben:

$$(273,1 + t) \cdot \log_{10} Pat. = a \cdot T + b + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4,$$

wo $x = T^2/298\ 000 - 1$ ist.

	100—275°	275—374°	100—275°	275—374°
a =	+5,424 7285	5,423 1165	d = +107,35	—608,22
b =	—2003,853	—2002, 971	c = —96,252	+1399,0
c =	+87,886	+109,54		

Die Drucke werden von Grad zu Grad tabelliert. Bei 100° ist $d p/d t = 0,03569$ at pro Grad, bei 101° 0,03 676. Bei 373° ist $p = 215,37$, bei 374° 217,96 at. Die Drucke werden in at, centibars, kg/qcm u. in Pfunden pro Quadratzoll angegeben (in letzterem Fall die Tempp. nach ° F). Die Druckmessungen der Vff. sind, bis auf das Gebiet nahe der krit. Temp., auf 0,03% sicher. (Bur. Standards J. Res. 10. 155—88. Febr. 1933. Washington.)

W. A. ROTH.

Erich Schlegel, *Ein i-s-Diagramm für Wasser bis zu 400 at Druck in den Grenzen 0—370°*. Mit vollständiger Quellenangabe wird das ausgeglichene *i-s*-Diagramm für W. gegeben. Vol., Wärmeinhalt u. Entropie des fl. W. wird von 0 bis 370° für Drucke von 50 bis 400 at tabelliert. (Z. techn. Physik 14. 105—07. 1933. Berlin, AEG., Techn. Beratungsstelle.)

W. A. ROTH.

H. Eck, *Zahlentafel und Diagramme für Quecksilberdampf*. Die bisherigen thermodynam. Diagramme für Hg sind überholt oder unvollständig. Ein *i-s*-u. ein *i-p*-Diagramm (letzteres bis 50 at) wird aufgestellt im *p, t*. Wärmeinhalt von Fl. u. Dampf, Verdampfungswärme, Entropie u. spezif. Vol. von Fl. u. Dampf (bis 50 at bzw. 691°) tabelliert. Sämtliche Grundlagen werden in Gestalt von Formeln gegeben. (Forsch. Ingenieurwes. Ausg. A. 4. 21—25. Jan./Febr. 1933. Berlin.)

W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Rudolf Lorenz, *Fortschritte der Kolloidchemie*. Zusammenfassender Bericht unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten aus dem Gebiet der Cellulose-Kolloidchemie. (Zellstoff u. Papier 13. 101—05. März 1933. Köthen, Anhalt.)

JUZA.

Neda Marinresco, *Herstellung von kolloiden Lösungen durch Dispergierung im Ultraschallfeld*. (Vgl. C. 1932. II. 1140.) Durch Ultraschallwellen können niedrig schmelzende Legierungen u. Alkalimetalle bei ihren FF. in die überstehenden Fl.: W., A., Glycerin bzw. Petroleum dispergiert werden. Bei Zimmertemp. gelingt es schon bei Gummigutt, Mastix u. weißem P. — Es wird die Lsg. der Gleichung einer ebenen Welle mit Dämpfungsglied herangezogen, um auf Grund einer Aussage über die Größe der Amplitude an der Grenzfläche fl.—fl. ein Bild von dem Mechanismus der Dispergierung zu erhalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 346—48. 30/1. 1933.) ROG.

H. R. Kruyt und **H. P. Galema**, *Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide*. XVII. Mitt. *Der Einfluß von neutralen Salzen auf Gelatinesole*. (XVI. vgl. C. 1933. I. 392.) In Fortführung u. Erweiterung einer früheren Arbeit (vgl. C. 1930. I. 344) wird gezeigt, daß Neutralsalze auf die Viscosität von Gelatinesolen den gleichen Einfluß haben wie H⁺- bzw. OH⁻-Ionen u. sich in ihrer Wrkg. von diesen nur quantitativ unterscheiden. Die Kurven, die die Abhängigkeit der Viscosität von dem jeweiligen Elektrolytgeh. wiedergeben, schneiden sich manchmal nach dem Durchlaufen des Minimums, wenn man sie für verschiedene Elektrolyte in das gleiche Koordinatensystem einträgt. Dies wurde schon bei Stärkelsgg. (Mitt. XV. C. 1932. II. 3532) gefunden u. dort erklärt. Die Erklärung trifft auch für Gelatinesgg. zu: bei geringem Elektrolytzusatz überwiegen rein capillarelekt. Effekte, die Reihenfolge der Kurven ist n., d. h. mit lyotropen Reihenfolgen übereinstimmend. Ist das Viscositätsminimum durchlaufen, so macht sich aber auch die Adsorbierbarkeit der Ionen geltend. Da die am schwächsten hydratisierten Ionen am stärksten adsorbiert werden, folgt, daß die Viscosität bestimmende Vol. z. B. durch KCl stärker vergrößert wird als durch NaCl oder LiCl, u. daß es in diesen Teilen der Kurven unter Umständen sogar zu einer Umkehrung der lyotropen Reihen kommen kann. — Die Lage des Minimums der Viscosität, also des isoelekt. Punktes, ist durch die Natur der Ionen bestimmt, es liegt um so niedriger, je geringer die Elektrolytkonz. ist, die zu seinem Erreichen notwendig ist. Die Wrkg. 3-wertiger Ionen entspricht dabei der von H⁺- bzw. OH⁻-Ionen. — Im Einklang damit, daß es sich im u. hinter dem Minimum um einen Hydratationseffekt handelt, stehen auch Verss. über die Fällung durch A. am isoelekt. Punkt. Sie zeigen nämlich, daß die zur Trübung der Lsgg. notwendige A.-Konz. geringer wird, je tiefer das Minimum liegt. (Kolloid-Beih. 37. 154—79. 15/2. 1933. Utrecht, van't Hoff-Labor. d. Reichs-univ.)

ROGOWSKI.

J. R. Katz und **J. F. Wienhoven**, *Einfluß lyotroper Substanzen auf die Mutation und das Gelatinieren von Gelatine-Wassergemischen (als Endzustand untersucht)*.

Im Gegensatz zu früheren Unters. anderer Autoren, die den Einfluß auf das Gelatinieren nur durch Unters. von der Zeit abhängigen Zuständen bestimmten, halten Vff. im Einklang mit den Theorien von FREUNDLICH nur die Unters. für vollständig, die die Änderung eines Endzustandes (also wenn Sol-Gel-Gleichgewicht herrscht) als Funktion der Konz. einer zugefügten Substanz behandeln. Da die opt. Drehung einer gelatinisierten Gelatinelsg. nach 24 Stdn. annähernd ihren Endzustand erreicht, wird die Mutarotation als typ. Ausdruck des Gelatinierens betrachtet. Der Einfluß anorgan. Salze auf die Mutarotation von Gelatinelsgg. wird untersucht; dabei werden die Ergebnisse von STIASNY, GUPTA u. TRESSER bestätigt, die eine Verringerung bis zur Ausschaltung der Mutarotation gemäß der lyotropen Reihe feststellen. Als Maß für die Mutarotation wurde von Vff. einmal der Quotient aus der Drehung bei 35° u. derjenigen von 15°, das andere Mal die Differenz aus diesen beiden Größen angegeben. Die Verss. werden in 3%ig. Gelatinelsg. bei konstantem $p_H = 6,7$ durchgeführt. Die Substanzen werden in 1-n. Konz. zugesetzt. Ein Vergleich zwischen dem Einfluß auf die Mutarotation von organ. Schwefelverbb. u. den entsprechenden Sauerstoffverbb. (*Thioharnstoff* u. *Harnstoff*, *Thioglykolat* u. *Glykolat*, *Thioacetamid* u. *Acetamid*) ergibt, daß sowohl ionisierende, wie nichtionisierende Substanzen die Mutarotation herabsetzen u. die Gelatine stark verflüssigen u. zwar die S-Verbb. stärker als die O-Verbb. Die Abhängigkeit der Wrkg. dieser Substanzen auf die Mutarotation u. die Gelfestigkeit von ihrer Konz. ist nicht linear. In gleicher Weise wird der Halogeneinfluß auf die Mutarotation durch Vergleich von halogenierten u. nichthalogenierten Acetaten u. Alkoholen ermittelt. Die Mutarotation wird hierbei durch halogenierte Substanzen stärker erniedrigt als durch nichthalogenierte analoge u. zwar um so stärker, je höher das Atomgewicht des Halogens ist. Die ionisierten Verbb. wirken hier stärker als die nichtionisierten. Die erniedrigende Einfluß auf die Mutarotation wächst mit der Anzahl der Halogenatome im organ. Molekül (festgestellt an vergleichenden Verss. mit *Acetat*, *Mono-*, *Di-* u. *Trichloracetat*). Die Mutarotation wird ferner entsprechend der Kettenlänge der Substanzen beeinflusst, deren Molekül einen hydrophilen u. einen hydrophoben Pol aufweist (Verss. durch Zusatz von Salzen der aliph. Reihe, wie *Acetat*, *Butyrat* etc. u. Alkohole der aliph. Reihe, wie *Athyl-*, *Propylalkohol* etc.). Die Einflußnahme ist nicht stark, jedoch um so stärker, je größer der hydrophobe Rest der Verb. ist. Da auch hier ionisierte u. nichtionisierte Verbb. wirksam sind, erscheint die Ionenwrkg. bei dem Einfluß auf die Mutarotation nicht absolut sicher. Die Wrkg. der entsprechenden Bzl.-Derivv. (*Benzoat*, *Benzolsulfonat* u. *Pyrogallol*) auf die Mutarotation war stärker als die der aliph. Reihe. Wl. Substanzen ohne hydrophile Gruppen (z. B. *Chlf.*) hatten keine Wrkg. Als Erklärung für die Wrkg. der verschiedenen auf die Mutarotation wirkenden Substanzen werden deren capillarak. Eigg., verbunden mit starker polarer Adsorption an der Grenzfläche zwischen Gelatine u. W. angesehen. Da diese Erklärung leichter für den Fall einer intermicellaren Quellung paßt, bei der Gelatine jedoch intramicellare Quellung angenommen wird (vgl. HERRMANN, GERNGROSS u. ABITZ, C. 1931. I. 3573) haben sich Vff. weiter Verss. zur Klärung dieser Erscheinung vorbehalten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 [4] 13). 36—46. Collegium 1933. 75—84. 15/1.) BACH.

Rudolph Albert Peters, *Grenzflächenspannung und Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. C. 1931. I. 2071.) Vf. untersucht die Grenzflächenspannung von *benzol.* Lsgg. von *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Laurinsäure*, *Caprinsäure*, *Hexadecylamin*, *Athylpalmitat* u. *Hexadecylalkohol* gegen wss. Phosphat- u. Glycinpufferlsgg. Bei den Säuren beginnt die Grenzflächenspannung bei $p_H = 5,5$ zu fallen u. wird bei $p_H \sim 9,3$ 0. Mit Ausnahme der Caprinsäure war die Grenzflächenspannung bei gleichem p_H dieselbe, unabhängig davon, ob mit Phosphat oder Glycin gepuffert wurde. Hexadecylamin zeigt im selben p_H -Bereich ($p_H = 5-9$) einen Anstieg der Grenzflächenspannung. Da das p_H der lebenden Zelle ungefähr in der Mitte dieses Bereiches liegt, dürfte diesen Erscheinungen eine wesentliche Bedeutung bei biol. Vorgängen zukommen. Aus seinen Messungen berechnet Vf. die Säure- bzw. Basendissoziationskonstante der COOH- bzw. NH_2 -Gruppe zu $3,2 \cdot 10^{-8}$ bzw. $1,0 \cdot 10^{-7}$. Athylpalmitat zeigt einen ähnlichen Abfall der Grenzflächenspannung wie die Säuren, der aber erst bei $p_H = 7$ beginnt, während bei Hexadecylalkohol die Grenzflächenspannung unabhängig vom p_H ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 133. 140—54. 1931. Oxford, Dep. of Biochemistry.) L. ENGEL.

Neil K. Adam, *Ein Beweis für die Konstitution von Batyl- und Chimylalkohol durch Untersuchungen von Oberflächenfilmen*. (Vgl. C. 1933. I. 1262.) KNIGHT (C. 1931.

I. 1254) hatte auf die weitgehende Übereinstimmung der Oberflächengröße der monomolekularen Filme von Batyl- u. Chimylalkohol auf W. mit den Filmen von Monoglyceriden hingewiesen. DAVIES, HEILBRONN u. OWENS (C. 1931. I. 628) dagegen vermuteten auf Grund ihrer Unterss. daß Batylalkohol nicht der α -, sondern der β -Octadecylglyceryläther ist. Die Wiederholung der Oberflächenmessungen durch den Vf. bestätigte aber die Identität des natürlichen Batylalkohols mit dem synthet. α -Äther u. des Chimylalkohols mit dem α -Hexadecylglyceryläther. (J. chem. Soc. London 1933. 164—65. Febr. London, W. C. 1, Univ. College, Imperial Chem. Ind., Ltd.)

JUZA.

N. K. Adam, *Oberflächenfilme von Cellulosederivaten auf wässerigen Lösungen.* (Vgl. C. 1932. I. 924. 1933. I. 1262.) Aus einer Lsg. in Bzl. + A. können Benzyläther der Cellulose vollständig auf W. zu einem Oberflächenfilm ausgebreitet werden, wobei bei 2 bzw. 2,37 bzw. 2,66 Benzylgruppen pro Hexoserest der Flächenbedarf pro Hexoserest 66 bzw. 78 bzw. $82 \cdot 10^{-10}$ qcm ist. Temp.-Änderung von 13 bis 33° hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Oberflächendruck. Während bei Ausbreitung auf W. der Oberflächendruck mit steigender Fläche bald sehr klein wird (z. B. bei $100 \cdot 10^{-10}$ qcm pro Hexoserest weniger als 0,1 Dyn), läßt die Ausbreitung auf NaOH keinen definierten Flächenbedarf des Moleküls erkennen, sondern der Oberflächendruck nimmt mit steigender Fläche nur allmählich ab. Die Methyl- u. Äthyläther der Cellulose, die aus einer Lsg. in Chlf. vollständig ausgebreitet werden können, zeigen schon auf W. einen langsamen Abfall des Oberflächendruckes mit steigender Fläche, u. Temp.-Änderung hat auch hier keinen wesentlichen Einfluß. Es scheint, daß die stärker abgebauten Methylcellulosen einen etwas höheren Flächenbedarf haben als die hochpolymeren. Trimethylamylose nach HAWORTH kann nicht vollständig zu einem Film ausgebreitet werden (schätzungsweise zu 80—90%), was Vf. dem Unterschied im stereochem. Bau der Cellulose u. der Stärke zuschreibt. Es hängt somit die vollständige Ausbreitbarkeit der besprochenen Cellulosederiv. mit der Geradlinigkeit der Celluloseketten zusammen. Der Vers., durch Ausbreitung von Heptamethyl- β -methylactosid, Heptamethyl- β -methylcollobiosid u. Heptamethyl- β -methylgeniobiosid den Einfluß des stereochem. Baues zu untersuchen, mißlang, weil die zu große Löslichkeit dieser Substanzen die Bldg. eines Films verhinderte. Auf W., wss. Aceton u. verd. HCl konnten Nitrocellulosen nur zu einem kleinen Prozentsatz ausgebreitet werden, wobei im Ultramikroskop sichtbare dunkle Flecke von unzertheiltem Material u. ein monomolekularer Film auftraten. Auch auf Na-Stannitlg. (enthielt 2-n. NaOH + $\frac{1}{100}$ -mol. SnCl₂), $\frac{1}{4}$ -mol. Na₂S u. 0,9-mol. FeSO₄ gelang die vollständige Ausbreitung nicht, während sie auf 2-n. NaOH aus einer Lsg. in Essigester, Butylacetat u. Methylcyclohexanon gelingt, wenn der N-Geh. der Nitrocellulose kleiner als 12,6% ist, d. h. mindestens eine freie OH-Gruppe auf 2 Glucosereste vorhanden ist. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins freier OH-Gruppen zur vollständigen Ausbreitung von Nitrocellulosen hängt sicher mit der großen Adhäsion der OH-Gruppen an W. zusammen. Die Probe mit Diphenylamin u. H₂SO₄ am abgehobenen Film zeigte, daß es von der Ausbreitung auf NaOH ca. 1 Min. dauerte, bis die NO₂-Gruppen abhydrolysiert waren, so daß sich die Beobachtungen an diesen Filmen auf weitgehend hydrolysierte Prodd. beziehen. Die Abhängigkeit des Oberflächendrucks von der Ausbreitungsfläche war unabhängig von dem verwendeten Lösungsm., dem N-Geh. u. der Viscosität der Lsgg. der untersuchten Nitrocellulose. Zur Beurteilung der Adhäsionskräfte zwischen der Endgruppe der HNO₃-Ester u. W. wurde die Ausbreitung von (allerdings unreinem) Hexadecylnitrat u. Dodecylnitrat auf W. untersucht u. mit den Ergebnissen von ADAM u. DYER (C. 1925. I. 931) an analogen Acetaten u. Methyläthern verglichen. Die Ausbreitung der Nitrate ist sehr unvollständig, so daß sie eine geringere Adhäsion für W. zeigen als die Acetate u. sich ungefähr ebenso verhalten wie die Methyläther. Obwohl die Acetatgruppe eine größere Adhäsion für W. zeigt als die OCH₃-Gruppe, gelang weder bei Acetylcellulosen noch bei Celluloseestern von höheren Fettsäuren (untersucht wurde das Triacetat, Tripropionat, Distearat, 2 $\frac{1}{2}$ -Butyrat u. Dilaurat der Cellulose) die vollständige Ausbreitung auf W. Diese Tatsache erklärt Vf. so, daß er annimmt, daß die Hexoseketten flach auf der W.-Oberfläche liegen u. die Filme nur die Dicke einer Hexosegruppe haben, so daß bei der Filmbldg. 3-dimensionale Micellen, soweit solche vorhanden sind, zerstört werden müssen. Deshalb wirkt der Adhäsion an W. die Selbstadhäsion der Cellulose entgegen, die offenbar bei den Estern größer ist als bei den Äthern u. bei der Cellulose selbst am größten ist. Dadurch wird auch erklärlich, daß es trotz der hohen Adhäsion der OH-Gruppen an W. nicht gelang, aus der Kupferoxydammoniaklg.

Cellulosefilme herzustellen. Der Befund von ZOCHER u. STIEBEL (C. 1930. II. 363), daß Acetylcellulosen auf W. vollständig ausgebreitet werden können, dürfte so zu erklären sein, daß der größte Teil der Oberfläche opt. leer u. von einem monomolekularen Film überzogen ist, aber trotzdem stets unzerteilte Flecke vorhanden sind. Während auf W. der Oberflächendruck der Celluloseester bei steigender Ausbreitungsfläche bald sehr klein wird, ist auf 2-n. NaOH wieder der allmähliche Abfall des Oberflächendrucks vorhanden. Den allmählichen Abfall des Oberflächendrucks erklärt Vf. durch Schwingungen der Celluloseketten in der W.-Oberfläche, die dann auftreten müssen, wenn die laterale Adhäsion der Celluloseketten der Wärmebewegung nicht mehr standhält. Aus den Verss. muß man dann schließen, daß die laterale Adhäsion der Ketten bei Ausbreitung auf W. für alle Cellulosederiv. größer ist als auf 2-n. NaOH. Nach einer Diskussionsbemerkung von J. R. KATZ kann man an Stelle von Schwingungen auch Rotation von Hexoseresten um die Cellulosekette als Achse annehmen. Sowohl die Temp. (im Bereich von 15—50°) als auch die Viscosität der Lsgg. des untersuchten Cellulosederiv. als auch die Kettenlänge beeinflussen den Flächenbedarf pro Hexosegruppe nicht merklich, der 55—60·10⁻¹⁶ qcm war. Schließlich stellt Vf. noch Filme aus Mischungen von Nitrocellulose bzw. Benzylcellulose mit Ricinusöl, Campher, Trikresylphosphat, Dibutylphthalat, Cellosolve, Cellosolveacetat u. Phenylbenzylurethan aus Lsgg. in Essigester bzw. einer Mischung von Bzl. u. A. auf 2-n. NaOH bzw. W. her. Campher, Cellosolve u. Cellosolveacetat sind so ll., daß sie aus dem Oberflächenfilm ganz herausgel. werden. Phenylbenzylurethan ist zwar zu ll. in W., um einen Film zu geben, gibt aber auf 2-n. NaOH einen gasförmigen Film, dessen Flächenbedarf durch Nitrocellulose auf ca. 40·10⁻¹⁶ qcm pro Mol. herabgesetzt wird. Ricinusöl bildet auf W. einen fl. expandierten Film, der bei kleinen Drucken einer Fläche von 370·10⁻¹⁶ qcm pro Mol. zutreibt u. bei größerer Fläche nur einen sehr kleinen Oberflächendruck hat. Auf 2-n. NaOH fällt der Oberflächendruck mit steigender Fläche asymptot. ab. Wenn man einen Film aus einer Mischung eines Cellulosederiv. mit Ricinusöl bereitet, so wird der Flächenbedarf des Ricinusöls ein wenig herabgesetzt, wenn man für das Cellulosederiv. seinen n. Flächenbedarf in Rechnung setzt. Diese Herabsetzung des Flächendrucks ist nie so groß, daß man in die Nähe von 60·10⁻¹⁸ qcm pro Mol. kommt, was einem kondensierten Film entsprechen würde, bei dem die langen Ketten aufrecht stehen. Diesen Effekt schreibt Vf. der lateralen Adhäsion zwischen Hexoseketten u. Ölmoll. zu. Trikresylphosphat u. Dibutylphthalat bilden gasförmige Filme, deren Oberflächendruck durch Cellulosederiv. sehr erheblich herabgesetzt wird, was so zu erklären ist, daß die langen Celluloseketten die Moll. von Trikresylphosphat bzw. Dibutylphthalat in ihrer Bewegung behindern. In keinem Fall, in dem eine Substanz zu ll. war, um einen Film zu bilden, wurde sie von einem Cellulosederiv. in der Oberfläche zurückgehalten. (Trans. Faraday Soc. 29. 90—110. Jan. 1933. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Inorganic and Physical Chemistry u. Imp. Chem. Industries, Ltd.)

L. ENGEL.

A. Taubmann, *Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle. IX. Einige experimentelle Beiträge zur Anwendbarkeit der Antonowschen Regel, insbesondere auf Adsorptionsschichten.* Es werden Daten, die in früheren Arbeiten (VII.: C. 1932. II. 2941, VIII.: 2942) für die Grenzflächenspannung an den Grenzflächen W.-Bzl. u. W.-Hexan bei Anwesenheit des grenzflächenakt. p-Toluidins in der Grenzfläche erhalten waren, herangezogen, u. es wird nachgewiesen, daß die ANTONOWSche Beziehung allgemein nicht erfüllt ist. Messungen der Oberflächenspannung von mit Bzl. oder Hexan gesätt. W. ergeben ebenfalls Abweichungen davon. — Die Grenzflächenspannung an der Grenze W.-Bzl. wird durch KOH oder NaOH erhöht. Auch auf diesen Fall läßt sich die ANTONOWSche Regel nicht anwenden. (Kolloid-Z. 62. 76—78. Jan. 1933. Moskau, Lab. f. Kolloidphysik u. physikal. Chem. d. Industr.-Pädagog. LIEBKNECHT-Inst.)

ROGOWSKI.

E. A. Guggenheim und N. K. Adam, *Thermodynamik der Adsorption an der Oberfläche von Lösungen.* In der GIBBSschen thermodynam. Theorie der Oberflächen wird, da für die in Frage kommenden Komponenten des Systems der Oberflächenüberschuß angegeben werden muß, eine mathemat. Fläche, die in dem inhomogenen Gebiet zwischen den beiden Phasen liegt, eingeführt. Die Lage dieser Fläche wurde, z. B. bei der Ableitung der GIBBSschen Adsorptionsgleichung so gewählt, daß der Oberflächenüberschuß der einen Komponente gleich Null ist. Vf. untersuchen nun, welche Form die allgemeinen GIBBSschen Gleichungen annehmen, wenn andere Annahmen bzgl. der Lage der Grenzflächen gemacht werden. (Proc. Roy. Soc., London.

Ser. A 139. 218—36. 2/1. 1933. London, Univ. Coll. Lab. of Physical and Inorganic Chem. Imperial Chem. Industries Ltd.) JUZA.

R. C. Evans, *Das Gleichgewicht zwischen Atomen und Ionen, die an einer Metalloberfläche adsorbiert sind.* Zur Erklärung der bei der Unters. der Verdampfungsgeschwindigkeit von Alkalimetallen, die an h. W adsorbiert sind, gewonnenen Ergebnisse wird die Theorie von BECKER (C. 1930. II. 3120) so erweitert, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen den adsorbierten Ionen u. Atomen ermittelt werden kann. (Proc. Cambridge philos. Soc. 29. 161—64. 31/1. 1933. Clare Coll.) LOR.

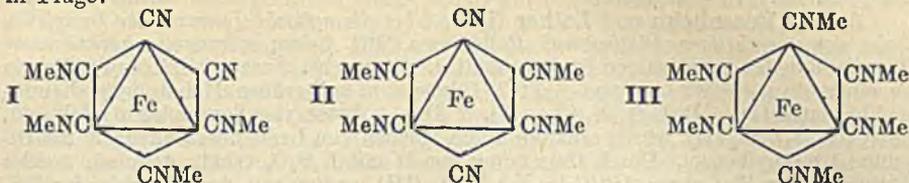
Wilhelm Knop, *Untersuchungen über aktive aschefreie Zuckerkohle.* Die Arbeit beschäftigt sich eingehend mit dem völlig verschiedenen Verh. von aktivierter Holzkohle u. Zuckerkohle bei der Adsorption homologer Reihen (Umkehrung der TRAUBESchen Regel) u. zeigt anschließend Verdrängungsverss., um aus ihnen Schlüsse bzgl. der Orientierung organ. Moleküle an der Kohlenoberfläche ziehen zu können. — Die am wenigsten aktivierte Kohle zeigt die bekannte Umkehrung, bei stärker aktivierten Präparaten stellt sich eine Übergangerscheinung ein, während die aktivste Kohle ein vollkommen n. Verh. aufweist. Die Affinität der Kohle zum Adsorptiv ändert sich nicht mit fortschreitender Oberflächenvergrößerung. Die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit (von Fettsäuren) ist durch die Porengröße bedingt. Bei Kohlepräparaten mit Poren von Moleküldimensionen kann eine Umkehrung der TRAUBESchen Regel eintreten. Als Beweis für die dichte Struktur einzelner Zuckerkohlen ist ihre Inaktivität in dem Adsorptionsverh. gegenüber großmolekularen Farbstoffen anzusehen, da infolge feiner Capillarporen größeren Molekülen die für die Adsorption wirksame Oberfläche nur teilweise zugänglich ist. — Die Verdrängungsverss. lassen (bei Dicarbonsäuren: Bernsteinsäure, Glutarsäure u. Adipinsäure) den Schluß auf eine flache Molekülorientierung an der Kohleoberfläche zu, derart, daß die CH_2 -Gruppen flach an der Oberfläche liegen, während die hydrophilen Gruppen in die Lsg. ragend angenommen werden müssen. Bei Benzolderivv. ist es wahrscheinlich, daß der Benzolring ganz nahe an der Oberfläche liegt u. die hydrophilen Gruppen senkrecht zur Ringfläche angeordnet sind. — An der Kohleoberfläche werden arom. u. aliph. Verbb. mit mehreren polaren Gruppen viel stärker adsorbiert, als es nach ihrem Verh. an der freien W.-Oberfläche zu erwarten ist. Die Affinität Kohle-Valeriansäure ist größer als im Falle Kohle-Propionsäure. — In Fettsäure-A.-Gemischen gilt die gewöhnliche FREUNDLICHsche Exponentialformel für die Fettsäureadsorption. (Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 83. 125—78. Febr. 1933. Berlin, Univ.) TAEGENER.

B. Anorganische Chemie.

Gregory P. Baxter, William E. Shaefer, Merrill J. Dorcas und Edward W. Scripture jr., *Eine Revision des Atomgewichtes von Arsen.* I. Die Analyse von Arsenbromid. II. Die Analyse von Arsenchlorid. KRÉPELKA fand (C. 1931. I. 584) 74,934, umgerechnet 74,938, während der Wert nach ASTON 74,92—74,93 sein soll. Da Vf. etwas weniger als 74,91 finden, führen Massenspektrograph u. Analyse nicht zu ident. Zahlen. AsBr_3 u. AsCl_3 werden in ganz aus Glas zusammengeblasenen App. aus den Elementen (mit As im Überschuß) hergestellt u. (z. T. über As oder Cu) dest., viele Fraktionen analysiert, meist durch Best. der gerade zur Fällung nötigen Menge Ag. Die nephelomet. Schlußbest. wird in ganz verd. Lsgg. oft erst nach Monaten ausgeführt. Als Verhältnis Ag:AgCl wird 0,752 652 statt 0,752 627 gefunden. Die Schlußzahlen für das At.-Gew. in 8 Versuchsreihen schwanken zwischen 74,897 u. 74,924; Mittel 74,906 oder 74,909. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1054—66. März 1933. Cambridge, Mass., Harvard Univ., T. Jefferson Coolidge chem. Lab.) W. A. ROTH.

Ernald G. J. Hartley, *Untersuchungen über alkylierte komplexe Cyanide.* I. Die Isomerie der alkylierten Ferrocyanide. II. Hexaäthylierte Ferrocyanide. Vf. hatte festgestellt (C. 1913. II. 1036), daß man beim Erhitzen von $[\text{Fe}(\text{CNMe})_6]\text{Cl}_2$ (Me = Methyl) zwei Isomere, α - u. β -Tetramethylferrocyanid, erhält. HÖLZL (C. 1927. II. 1018) hatte auch zwei Isomere beschrieben; die von dem letzteren angegebene α -Form stimmt offenbar mit der von dem Vf. beschriebenen überein, für die β -Form gilt dies jedoch nicht. Die Angaben über die β -Form differieren 1. bzgl. des Verh. gegenüber AgNO_3 , 2. gegen FeCl_3 , 3. bzgl. der relativen Löslichkeit gegenüber der α -Form u. 4. gibt HÖLZL an, daß das β -Isomere in wss. Lsg. elektrolyt. dissoziiert ist. Neue Mol.-Gew.-Bestst. zeigen nun, daß sowohl der α - als auch der β -Modifikation die Formel

[Fe(CNMe)₄(CN)₂]Cl₂ zukommt. Für die beiden Isomeren kommen die Formeln I u. II in Frage:



Durch Anlagerung von Methylgruppen müßten also die beiden Modifikationen in die Verb. III übergeführt werden können. Dagegen müßte die Anlagerung von zwei Äthylgruppen zu zwei verschiedenen Verbb. führen. Vf. führt solche Verss. durch. Die gebildeten Verbb. [Fe(CNMe)₆]J₂ · 2 HgJ₂ u. [Fe(CNMe)₄(CNÄth.)₂]J₂ · 2 HgJ₂, die Anlagerung ist allerdings nur bei Anwesenheit von HgJ möglich, die kristallograph. u. opt. untersucht werden, zeigen ein Verh., das mit der Annahme der Formeln I u. II für die Isomeren vollständig zu vereinbaren ist. — Bei der Rk. von Ag₂Fe(CN)₆ mit C₂H₅J, ausgeführt beim Kp. des Äthyljodids, erhält man Tetraäthylferrocyanid, aber keine hoher äthylierte Verb. Vf. zeigt, daß man eine hexaäthylierte Verb. erhält, wenn man die Rk. bei Zimmertemp. durchführt; die Verb. zeigt ein dem [Fe(CNMe)₆]J₂ · 4 AgJ ganz analoges Verh. (J. chem. Soc. London 1933. 101—05. Jan. Oxford. Univ.)

JUZA.

F. Čüta, *Einige Doppelsalze von Cadmiumferricyanid*. (Vgl. C. 1930. I. 351.) Cd₃[Fe(CN)₆]₂ löst sich in Alkalichloridlsgg., wobei Vf. ebenso wie für den Fall des Zn₃[Fe(CN)₆]₂ annimmt, daß die unvollständig dissoziierten Schwermetallechloride in der Lsg. komplex gebunden werden. Die aus der Lsg. auskristallisierenden Doppelsalze sind folgende: Aus KCl-Lsg. scheiden sich gelbrote viereckige Plättchen der Zus. CdKFe(CN)₆ · 2 KCl · 5 H₂O aus, die in der Mutterlauge oder an der Luft in blutrote, mkr. oktaedr. Krystalle von CdKFe(CN)₆ übergehen. Aus w. gesätt. NH₄Cl-Lsg. werden kleine Prismen der Zus. CdNH₄Fe(CN)₆ · 2 NH₄Cl · 1,5 H₂O erhalten, aus bei n. Temp. nicht gesätt. NH₄Cl-Lsg. gelbe Plättchen der Zus. Cd₄NH₄[Fe(CN)₆]₃ · NH₄Cl · 13 H₂O, wl. in W. Aus LiCl-Lsg. scheiden sich rötliche, viereckige, tafelförmige, mkr. Krystalle aus, die der Formel LiCd₄[Fe(CN)₆]₃ · 16 H₂O entsprechen, diese bleiben unverändert, sie sind in k. u. sd. W. fast unl.; es wird noch eine zweite Krystallart gebildet, die jedoch nicht isoliert werden konnte. Aus konz. NaCl-Lsg. werden kub. Krystalle der Zus. Na₂Cd₄[Fe(CN)₆]₃ · 20 H₂O erhalten, wl. in k. u. h. W. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 4. 400—411; Chem. Listy Vědu Průmysl 26. 525—31. Sept./Okt. 1932. Prag, Tschech. T. H., II. Inst. f. analyt. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

H. T. S. Britton und **William E. Battrick**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Komplexbildung mit schwachen Säuren*. VI. *Alkalische Lösungen von Thoriumtartrat*. (V. vgl. C. 1932. II. 3825.) Th wird in alkal. Lsgg. bei Ggw. von Weinsäure als bas. Tartrat, dessen Zus. aber nicht genau definiert ist, in Lsg. gehalten. Vf. weisen nach, daß in den Komplex gewisse Mengen Natriumtartrat eingehen. Es werden an ThCl₄-Lsgg. potentiomet. u. konduktomet. Titrations während der Zugabe von 0—12 Äquivalent Natriumtartrat durchgeführt u. auch das Verh. dieser Lsgg. gegen NaOH untersucht. Bei Zugabe von Natriumtartrat fällt der p_H-Wert der Lsg. etwas ab; zugleich steigt die Leitfähigkeit entsprechend dem Auftreten von freier Säure. Wenn das Maximum der Acidität erreicht ist, das ist der Fall bei Zugabe von 2 Moll. Tartrat, fällt ein bas. Th-Tartrat aus, das während der weiteren Zugabe von 2 Äquivalent Tartrat wieder in Lsg. geht. Die Leitfähigkeit fällt während dieser Periode ab. Der Punkt, bei dem der Nd. vollständig in Lsg. gegangen ist, ist von mehreren Faktoren, z. B. von der Geschwindigkeit der Tartratzugabe, abhängig. Es werden ferner Lsgg., denen verschiedene Mengen Tartrat zugesetzt sind, mit NaOH potentiomet. u. konduktomet. weitertitriert. Bei diesen Titrations erhält man, je nach Menge des in der Lsg. vorhandenen Tartrates u. des NaOH klare Lsgg. oder auch kolloide Suspensionen. (J. chem. Soc. London 1933. 5—9. Jan. Exeter, Univ. College.)

JUZA.

Francisco Cignoli, *Komplexe des Wolframs und Molybdäns mit der Phosphor- und Arsensäure sowie anderen Säuren*. Übersicht. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 22. 149 B—158 B. 1933.)

WILLSTAEDT.

Francisco Cignoli, *Phosphorwolfram-, Phosphorwolframmolybdän-, Arsenwolfram-, Arsenwolframmolybdän-, Phosphorarsenwolframreagens und ähnliche Reagentien*. Vor-

schriften für die Darst. der genannten Reagentien. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 175—85. 1933.)

WILLSTAEDT.

Arthur Rosenheim und Lothar Gerb, *Über die optische Isomerie der komplexen Salze des zweiwertigen Platins und Palladiums*. Vff. haben spiranartig konstituierte Tetrammine des zweiwertigen Pt dargestellt u. untersucht. Zusatz von Toluylendiamin zu einer etwa 40° w. Lsg. von K_2PtCl_4 führte zum gelbgrünen Monotoluylendiamindichlorplatin(II), $Pt(C_7H_{10}N_2)_2Cl_2$ (I). Das Bistoluylendiaminplatin(II)chlorid, $[Pt(C_7H_{10}N_2)_2]Cl_2$ (II), wurde erhalten durch Kochen von I mit überschüssigem 2,3-Diamino-1-methylbenzol. Durch Umsetzung von II mit $K_2S_2O_6$ erhält man ein weißes Dithionat der Platinbase, $[Pt(C_7H_{10}N_2)_2]S_2O_6$ (III), analog mit dem Ba-Salz der Tribrenzcatechinarsensäure das farblose Tribrenzcatechinarsenat, $[Pt(C_7H_{10}N_2)_2][As(C_6H_4O_2)_3]_2$ (IV), u. mit Bromcamphersulfosäure das weiße Bromcamphersulfonat der Platinbase, $[Pt(C_7H_{10}N_2)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ (V). Die opt. Unters. dieser Verb. wurde durch die geringe Löslichkeit u. Zers. ihrer Lsgg. erschwert. Infolge der geringen Lichtdurchlässigkeit der Lsgg. u. da kein filtriertes eindeutiges Licht angewandt werden konnte, waren die Best. der opt. Drehung nicht ganz fehlerfrei. Aus den Messungen von V in Methanolsgg. errechnet sich für das Kation, $[Pt(C_7H_{10}N_2)_2]^{++}$ die molekulare Drehung zu $(M) = -304,3^\circ$. Die Befunde beweisen, daß diesen Amminen eine ster. Struktur zu erteilen ist. — Auf analoge Weise wurden die Ditoluylendiaminverb. des Pd dargestellt: das Chlorid der Palladiumbase, $[Pd(C_7H_{10}N_2)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (VI), u. das Bromcamphersulfonat der Palladiumbase, $[Pd(C_7H_{10}N_2)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ (VII). Die opt. Unters. von VII scheiterten an der zu geringen Löslichkeit u. zu großen Zersetzlichkeit der Verb. Bei dem einbas. Cinchoninumsalz der Palladiumdisalicylsäure, $(C_{10}H_{22}N_2O)[Pd(OC_6H_4CO_2H)_2]$ (VIII), gelang jedoch die Spaltung des Palladiumdisalicylatans in opt. Imoesre; die molekulare Drehung für das Anion in 1% Acetessigesterlsg. ergab sich zu $(M) = -399,2^\circ$. — Es wird über das ster. Gebilde diskutiert. Als einfachstes Modell erwies sich das tetragonale Bisphenoid. — Vers. einer Spaltung der innerkomplexen Ni- u. Pd-Salze des Methylxyglyoxims in opt. Isomere führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. — Im Nachtrag wird auf die von REIHLEN u. HÜHN (C. 1933. I. 199) gefundenen, etwas abweichenden Werte für (M) des Palladiumtetramminations hingewiesen u. diese Unstimmigkeit auf die hier erfolgte Anwendung von opt. nicht reinem Licht zurückgeführt. (Z. anorg. allg. Chem. **210**. 289 bis 302. 6/2. 1933. Berlin N, Wiss. chem. Lab.)

ROEHRICH.

D. Organische Chemie.

E. Bergmann, M. Polanyi und A. Szabo, *Der Mechanismus einfacher Substitutionsvorgänge und die Waldensche Umkehrung*. I. Mitt. Wie von MEER u. POLÁNYI (C. 1933. I. 1397) ausgeführt wurde, ist bei Substitution polarer organ. Moleküle durch negative Ionen WALDENsche Umkehrung zu erwarten. Die von CONANT, KIRNER u. HUSSEY (C. 1924. I. 1181; 1925. I. 1713. 1714) untersuchten Umsetzungen von Alkylchloriden mit Jodionen eignen sich nicht zu einer Nachprüfung, da die konfigurative Zuordnung von Chloriden u. Jodiden nicht möglich ist. Die Theorie ist aber prüfbar, denn wenn die Anlagerung eines Halogenions an ein Alkylhalogenid an der dem Halogenatom entgegengesetzten Seite des Moleküls erfolgt, so muß ein Austausch stattfinden, der bei der Rk. $J' + \begin{matrix} b \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ a \end{matrix} < \begin{matrix} H \\ | \\ J \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} a \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ b \end{matrix} < \begin{matrix} H \\ | \\ J \end{matrix} + J'$ zur Racemisierung führt, die in diesem Fall der WALDENschen Umkehrung entspricht. — Die Theorie wurde an $CH_3(C_2H_5)CHJ$ (I) u. an $CH_3(C_4H_9)CHJ$ (II), zwischen 0,115 u. 0,198 Mol/l bei 30,35° u. bei II auch bei 22° in Acetonlsg. geprüft u. bestätigt. Die NaJ-Konz. wurde von 0,049 bis 0,309 Mol/l variiert. Die Rk.-Geschwindigkeitskonstanten steigen mit der NaJ-Konz. langsamer als proportional, wohl infolge der sich ändernden elektrolyt. Dissoziation. H_2O vermindert die Rk.-Geschwindigkeitskonstante bei 2% Zusatz etwa auf die Hälfte, bei 5% etwa auf ein Fünftel. — Die Aktionskonstante (Stoßzahl) beträgt 10^8 , also etwa $\frac{1}{100}$ des gaskinet. Wertes, die Aktivierungswärme 16300 cal. — II wurde nach der Racemisierung wiedergewonnen u. identifiziert. I reagiert etwas rascher, da die ster. Hinderung geringer ist. — Die Substitutionsgeschwindigkeit der Br-Verb. wurde vorläufig geprüft u. liegt zwischen der der J-Verb. u. der der von CONANT gemessenen Cl-Verb. Die Aktivierungswärme beträgt bei CONANT 18,5 kcal. — Einige in der Literatur beschriebene Fälle von Umkehrungs- u. Racemisierungsrk. werden vom Standpunkt der Theorie des negativen Rk.-Mechanismus diskutiert. — Der positive

Mechanismus läßt sich noch nicht prüfen, es konnte aber die opt. Stabilität eines Carboniumions, das beim positiven Mechanismus auftreten sollte, am Beispiel des $C_6H_5 \cdot (CH_3)CHCl$ in fl. SO_2 geprüft werden; die Lsg. ist in 6 Tagen vollständig racemisiert, während ADAMS u. WALLIS (C. 1933. I. 1446) die konfigurative Stabilität eines negativen Carboniumions, des 9-Phenyl-2,3-benzoxanthyls nachweisen konnten. — Bei der Darst. von I u. II mußte abweichend von den Angaben von PICCARD u. KENYON (C. 1911. I. 713) die Einw. des HJ in 15 Min. bei 55° vorgenommen werden, um die Prodd. opt.-akt. zu erhalten. (Z. physik. Chem. Abt. B. 20. 161—74. März 1933. Berlin, Chem. Inst. d. Univ. u. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

GOLDFINGER. ¶

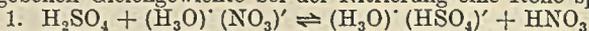
Joseph Kenyon, Henry Phillips und Frank M. H. Taylor, Einige Waldensche Umkehrungsreaktionen der p-Toluolsulfonsäure- und p-Toluolsulfonsäureester des l-Phenylmethylcarbinols. Es ist früher gezeigt worden, daß p-Toluolsulfonsäureester akt. Alkohole mit A. u. Salzen von Carbonsäuren unter WALDENScher Umkehrung reagieren, wobei die p-Toluolsulfogruppe durch den eintretenden Acylrest verdrängt wird (vgl. z. B. GOUGH, HUNTER u. KENYON, C. 1926. II. 2570). Vff. untersuchen nun das Verh. eines Toluolsulfonats, in dem C_6H_5 direkt an das asym. C-Atom gebunden ist, weil nach MC KENZIE u. CLOUGH (J. chem. Soc. London 97 [1910]. 1016. 2564) das Verh. solcher Verbb. von dem ihrer aliph. Analogen abweichen kann. Die Darst. eines geeigneten Ausgangsmaterials stieß auf beträchtliche Schwierigkeiten. l-Mandelsäureäthylester u. l-Phenylmethylcarbinol reagieren nicht glatt mit $C_2H_5 \cdot SO_2Cl$. Das ziemlich unbeständige l-Phenylmethylcarbonyl-p-toluolsulfonat (KENYON u. PHILLIPS, C. 1930. II. 1977) läßt sich leicht oxydieren, das Sulfonat ist aber nicht rein erhältlich. Das Sulfinat wurde deshalb in einer Lsg. des mit dem Sulfonat umzusetzenden Reagens mit Hyperol (= Harnstoff + H_2O_2), das auch bei Abwesenheit von W. angewandt werden kann, oxydiert. Das l-Sulfinat hat dieselbe Konfiguration wie der l-Alkohol (es liefert bei der Hydrolyse unveränderten l-Alkohol zurück); die Oxydation zum Sulfonat greift nur am S-Atom ein u. ändert die Konfiguration nicht; ebenso verläuft die Acetylierung u. die Verätherung des Alkohols ohne Konfigurationswechsel. Dagegen erhält man aus dem l-Sulfonat durch Einw. von Eg. u. von A. bzw. Butylalkohol das d-Acetat u. den d-Äthyläther bzw. d-Butyläther; hier erfolgt also — neben einer beträchtlichen Racemisierung — WALDENSche Umkehrung. Beim Kochen mit LiCl u. K_2CO_3 in A. gibt das l-Sulfonat einen l-Äthyläther. Da bei Abwesenheit von LiCl ein d-Äthyläther erhalten wird, muß der l-Äthyläther aus durch Einw. von LiCl auf das l-Sulfonat gebildetem d- α -Chloräthylbenzol entstanden sein. d- α -Chloräthylbenzol konnte bei der Einw. von LiCl auf das l-Sulfonat in Acetanhydrid isoliert werden. Es ist aus verschiedenen Gründen anzunehmen, daß auch diese Rk. unter Umkehrung verläuft. — Die p-Toluolsulfinate von aliph. u. hydroaromat. Alkoholen geben beim Erhitzen mit Alkoholen unter mit Carbonsäuresalzen keine Äther bzw. Ester; beim Erhitzen von $C_7H_7 \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$ mit d- β -Octanol oder l-Menthol erhält man durch Esterung d- β -Oetyl- bzw. l-Menthyl-p-toluolsulfinat; durch Erhitzen mit A. u. K-Acetat kann man daraus die Alkohole regenerieren. Während die Toluolsulfonate dieser beiden Alkohole mit Carbonsäuren unter Umkehrung Ester liefern, haben neuere Unters. ergeben, daß die Toluolsulfinate ohne Konfigurationswechsel oder Racemisierung in Carbonsäureester übergeführt werden können. Im Gegensatz zum Verh. des Oetyl- u. Menthyltoluolsulfonats reagiert l-Phenylmethylcarbonyl-p-toluolsulfinat besonders in Ggw. von Säuren unter Umkehrung; es gibt mit sd. A. bei Abwesenheit von K_2CO_3 d- α -Phenyläthyläther. Oxydation des Sulfinats durch Luft liegt hier nicht vor, da die Rk. bei Ausschluß von Luft ebenso verläuft. Der d-Äther entsteht auch beim Kochen des Sulfinats mit A. unter Zusatz von Toluolsulfonsäure oder -sulfonsäure. Dagegen entsteht beim Kochen des l-Sulfinats mit A. u. LiCl auch bei Ggw. von K_2CO_3 ein l-Äther, wahrscheinlich unter vorheriger Bldg. von d- α -Chloräthylbenzol, die mit Umkehrung verbunden ist. In essigsaurer Lsg. geht das l-Sulfinat glatt in das d,l-Acetat über. Die Ursache dieser vollständigen Racemisierung ist unbekannt. — Bei der Oxydation isomerisiert sich das Sulfinat in sauren Lsgg. leichter zum entsprechenden Sulfon als in neutralen. Anscheinend werden sowohl die Isomerisierung als auch die Austausch-rkk. durch H-Ionen katalysiert.

Versuche. Drehwerte ohne nähere Bezeichnung gelten für $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ u. $l = 2,5 \text{ cm}$. l-Phenylmethylcarbinol gibt mit $p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ in sd. absol. A., der durch Dest. über K_2CO_3 ständig von W. befreit wird, d- α -Phenyläthyläther, $Kp. 19 \text{ } 73^\circ$, $\alpha = +7,53^\circ$, u. Di-p-tolyldisulfoxyd, F. 75° . Der d-Alkohol gibt mit $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

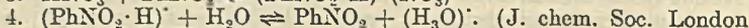
l- α -Phenyl-diäthyläther, $\alpha = -1^\circ$, u. *d,l*-Phenylmethylcarbinol. — *l*-Phenylmethylcarbinyl-*d,l*-*p*-Toluolsulfinat (aus $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SOCl}$ u. dem *l*-Alkohol in Ggw. von Pyridin) gibt mit Eg. *d,l*-Phenylmethylcarbinylacetat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Kp.₁₅ 105°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5045$), u. *d,l-p*-Tolyl- α -phenäthylsulfon (F. 133–134°), mit A. α -Phenyl-diäthyläther (Kp.₁₈ 72 bis 73°, $\alpha = +0,54^\circ$), mit LiCl u. K_2CO_3 in A. *l*- α -Phenyl-diäthyläther (Kp.₁₅ 80°, $n_{\text{D}}^{18} = 1,4978$, $\alpha = -3,88^\circ$ bzw. Kp.₁₄ 79°, $n_{\text{D}}^{19} = 1,4976$, $\alpha_{\text{541}} = -2,8^\circ$). — *l*-Phenylmethylcarbinylacetat, aus dem *l*-Alkohol ($\alpha = -13,15^\circ$) u. $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, Kp.₁₈ 109°, $n_{\text{D}}^{19} = 1,5048$, D.₂₀ 0,930, $\alpha = -23,55^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -58,4^\circ$ in A. — α -Phenyl-diäthyläther, aus der K-Verb. des *l*-Carbinols u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, hat $[\alpha]_{\text{D}} = -83,6^\circ$ in A. — Verss. zur Isolierung von *l*-Phenylmethylcarbinyl-*p*-Toluolsulfonat s. Original. Zu den Umsetzungen wurde eine aus dem Toluolsulfinat mit Hyperol hergestellte Lsg. benutzt. Man erhielt durch Einw. von A. u. K_2CO_3 *d*- α -Phenyl-diäthyläther (Kp.₁₅ 80°, $n_{\text{D}}^{18} = 1,4979$, $\alpha = +4,50^\circ$) mit Butylalkohol u. K_2CO_3 *Butyl-d*- α -phenäthyläther, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (Kp.₂₃ 102°, $n_{\text{D}}^{21} = 1,4961$, $\alpha = +5,11^\circ$), mit LiCl u. K_2CO_3 in A. *l*- α -Phenyl-diäthyläther (Kp.₁₄ 79°, $n_{\text{D}}^{18} = 1,4975$, $\alpha = -2,0^\circ$), mit LiCl u. Acetanhydrid *d*- α -Chloräthylbenzol (Kp.₁₆ 75°, $n_{\text{D}}^{18} = 1,5297$, $\alpha = +0,27^\circ$) u. *d*-Phenylmethylcarbinylacetat (Kp.₁₅ 105°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5054$, $\alpha = +0,35^\circ$), das auch durch Einw. von Eg. bei gewöhnlicher Temp. (mit $n_{\text{D}}^{18} = 1,5047$, $\alpha = +2,75^\circ$) erhalten wird. — *d,l*-Phenylmethylcarbinyl-*p*-Toluolsulfinat geht bei Einw. von Luft teils durch Oxydation, teils durch Isomerisierung, in *p*-Tolyl- α -phenäthylsulfon über; diese Rk. wird durch K_2CO_3 verzögert. — *l*-Butyl- α -phenäthyläther, aus der K-Verb. des *l*- α -Phenäthylalkohols u. Butylbromid in Ä. Kp.₂₁ 100°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4958$, $\alpha = -9,2^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -53,8^\circ$ in A. (J. chem. Soc. London 1933. 173–78. Febr. London S. W. 11, Battersea Polytechnic.)

OSTERTAG.

John A. Hetherington und Irvine Masson, Untersuchungen über Nitrierung. Vff. beschäftigen sich vor allem mit der Frage, warum bei vielen der arom. Nitrierungen ein W.-entziehendes Mittel wie H_2SO_4 von so großer Bedeutung ist u. ob die schädliche Wrkg. des W. bei der Nitrierung darauf zurückzuführen ist, daß bei Anwesenheit von W. die HNO_3 hydratisiert wird u. nur die nicht hydratisierte HNO_3 nitrierend wirken kann. Es werden systemat. Nitrierungen von Nitrobenzol zu Dinitrobenzol über ein großes Mischungsgebiet von HNO_3 , H_2SO_4 u. W. durchgeführt. Die Rk. kommt zum Stillstand, bevor alles HNO_3 u. alles Nitrobenzol verbraucht ist, wenn nicht genug H_2SO_4 vorhanden ist, um alles in der Lsg. enthaltene W. als $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu binden. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Nitrierung von Nitrotoluol. Nitrobenzol selbst wirkt in ähnlicher Weise wie W., aber nur sehr viel schwächer, verzögernd auf die Rk. ein. Es wird ferner angegeben, unter welchen Bedingungen sich bei der Nitrierung zwei Fl.-Schichten bilden; der Sitz der Rk. bei einer Zweiphasennitrierung ist die Säureschicht; in der organ. Schicht geht die Rk. nicht vor sich, trotzdem in ihr beträchtliche Mengen Säure gel. sind. Vff. nehmen an, daß wenigstens die vier im folgenden angegebenen Gleichgewichte bei der Nitrierung eine Rolle spielen:



Der bimolekularen reversiblen Nitrierung selbst kommt dann folgender Verlauf zu: $(\text{PhNO}_2 \cdot \text{H})' + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + (\text{H}_3\text{O})'$. Das Nitrat-Ion spielt bei der Nitrierung offenbar keine Rolle.



1933. 105–14. Jan. Durham, Univ.)

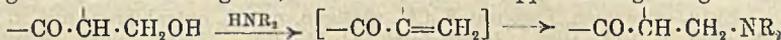
JUZA.

K. Bodendorf und G. Koralewski, Über den Mechanismus der Kondensation zwischen Aminen, Formaldehyd und Ketonen. MANNICH (vgl. Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 255 [1917]. 261; Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 1874) hat gezeigt, daß sich Ketone mit HCHO u. Aminen (oder deren Salzen) meist sehr glatt zu β -Aminoketonen kondensieren lassen:

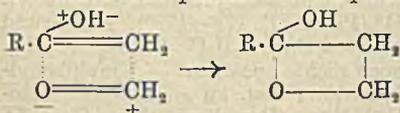


Aus der Tatsache, daß bei Verwendung von Aminen während der Kondensation stark saure Rk. auftrat, folgte er, daß labile Oxymethylverb., entstanden nach: $\text{R}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{R}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$, in denen die bas. Natur des N-Atoms stark geschwächt ist, Zwischenprodd. der Rk. sein könnten. — Um das zu entscheiden, haben Vff. zwei derartige Methylolverb.: *Dimethylaminomethanol* u. *Piperidinomethanol*, näher untersucht. Beide Verb. sind äußerst unbeständig, in Form ihrer Chlorhydrate bzw. Pikrate sind sie haltbarer. Vff. vergleichen nun die Kondensationsausbeuten, die bei völlig gleichartiger Arbeitsweise erhalten wurden, wenn man

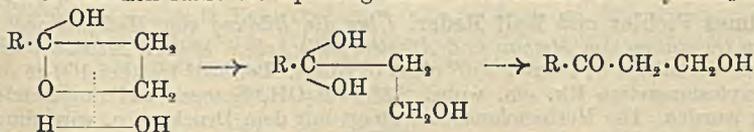
Ketone (benutzt wurden Antipyrin u. Cyclohexanon) a) mit HCHO u. freiem Amin, b) mit dem entsprechenden vorgebildeten Methylolamin u. c) mit HCHO u. salzsaurem Amin kondensierte. Fungierten die Methylolamine tatsächlich als n. Zwischenprodd. der Kondensation, so hätte bei ihrer Anwendung eine höhere Ausbeute oder eine abgekürzte Rk.-Dauer eintreten müssen. Erhalten aber wurden bei gleicher Rk.-Dauer im Falle c die höchste, im Falle b die niedrigste Ausbeute. Wahrscheinlich also vermögen die Methylolamine erst auf dem Umwege über freies Amin u. HCHO mit den Ketonen zu reagieren. Nach EINHORN (Liebigs Ann. Chem. **343** [1905]. 207) verbinden sich auch Säureamide mit HCHO zu Methylolverb., die weitgehende Ähnlichkeit mit den Methylolaminen zeigen. Eine in der Art gleiche Kondensation zwischen ihnen u. Ketonen gelingt aber nicht. Damit scheiden die Methylolamine als Zwischenprodd. der obigen Kondensation aus. — Es wurde nun untersucht, ob im Verlauf der Kondensation primär eine solche zwischen HCHO u. Keton stattfindet, also ob Methylolverb. der Ketone als Zwischenprodd. auftreten. Als Methylolketone wurden zur Unters. herangezogen: 2-Ketobutanol-4 (I), 2-Oxymethylcyclohexanon (II), Phenylpropionalkohol (III) u. Methylolantipyrin (IV) (über die Darst. dieser bisher unbekanntten Verb. wird unten berichtet). I u. II kondensierten sich mit freien Aminen glatt zu den entsprechenden Basen, mit Aminalsalzen aber konnten nachweisbare Mengen von Umsetzungsprodd. nicht erhalten werden. III u. IV versagten in beiden Fällen, auch unter den verschiedensten Vers.-Bedingungen, vollkommen. Der Verlauf der Kondensation von I u. II mit freien Aminen ist wohl so zu erklären, daß Oxymethylketone bei Alkali- oder Säureeinw. leicht unter W.-Abspaltung in α, β -ungesätt. Ketone übergehen, die Amin an die Doppelbindung anlagern:



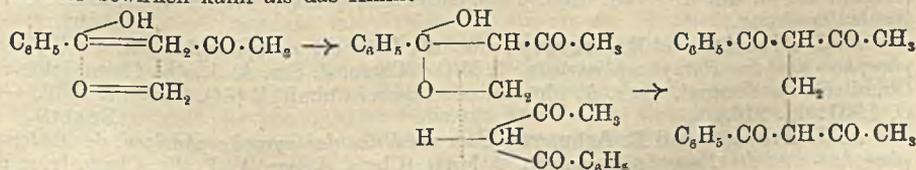
Vinylphenylketon setzt sich schon in der Kälte sehr glatt mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ zu ω -Dimethylaminopropiophenon um. Nach diesem Schema können III u. IV nicht reagieren, da bei diesen eine primäre W.-Abspaltung nicht eintreten kann. Damit scheiden auch die Methylolketone als Zwischenprodd. bei der Kondensation zwischen Aminen, HCHO u. Ketonen aus. — Vff. nehmen an, daß bei der Bldg. der Oxymethylketone vor dem Entstehen des endgültigen Rk.-Prod. eine wechselseitige Beeinflussung der reagierenden Moll. stattfindet, die zuerst zur Bldg. eines lockeren Additionsprod. u. erst über dieses zum eigentlichen Rk.-Prod. führt. Die Leichtigkeit, mit der HCHO mit Ketonen reagiert, läßt sich mit einer primären, lockeren Addition der polaren Gruppen erklären (vgl. nebenst. Formel). (Dabei ist vielleicht eine Stabilisierung des Vierrings nicht einmal notwendig.) Unter dem Einfluß von Säuren oder Alkalien führt die Spaltung unter W.-Addition zu Oxymethylketonen:



seitige Beeinflussung der reagierenden Moll. stattfindet, die zuerst zur Bldg. eines lockeren Additionsprod. u. erst über dieses zum eigentlichen Rk.-Prod. führt. Die Leichtigkeit, mit der HCHO mit Ketonen reagiert, läßt sich mit einer primären, lockeren Addition der polaren Gruppen erklären (vgl. nebenst. Formel). (Dabei ist vielleicht eine Stabilisierung des Vierrings nicht einmal notwendig.) Unter dem Einfluß von Säuren oder Alkalien führt die Spaltung unter W.-Addition zu Oxymethylketonen:



Analog führt die Spaltung mit Aminen zu β -Aminoketonen. Da nach dieser Formulierung die Ketone in die Enolform in die Rk. eingehen, war zu erwarten, daß die Rk. besonders leicht bei solchen Carbonylverb. gelingen würde, die, wie Benzoylacetone u. Acetessigester, sehr weitgehend enolisiert sind. Wider Erwarten wurden aber in beiden Fällen keine Spur neuer Basen, sondern fast quantitativ die entsprechenden Methylolverb. erhalten. Der scheinbare Widerspruch gegenüber obiger Formulierung erklärt sich hier so, daß die Aufspaltung der Sauerstoffbrücke durch ein zweites Mol Enol bewirkt wird, das eben infolge weitergehender Enolisierung die Aufspaltung noch leichter bewirken kann als das Amin:



Versuche. Dimethylaminomethanol. Aus $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ - u. HCHO -Lsgg. unter Eiskühlung, Abscheidung u. Trocknung mit K_2CO_3 . Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$, Darst. in benzol. Lsg. mit Pikrinsäure. Über Nacht im Eisschrank goldgelbe Prismen vom F. 91° . In A. oder W. Zers. Chlorhydrat. Krystallin., außerordentlich zers. — **Piperidinomethanol.** Darst. analog. Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, Darst. in a. t. h. Lsg. F. 105 bis 110° unter Zers. — **Kondensationen vorst. Methylolamine mit Ketonen** (Arbeitsweise im Original): Bei einer Rk.-Dauer von 24 Stdn. bei Raumtemp. ergaben die Kondensationsansätze bei Antipyrin a) mit $\text{HCHO} + \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 60% , b) mit Dimethylaminomethanol 45% , c) mit $\text{HCHO} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ 85% der theoret. Ausbeute an Dimethylaminomethylantipyrin; bei einer 2- (bzw. 4-) std. Rk.-Dauer bei Raumtemp. wurden erhalten bei Antipyrin a) mit $\text{HCHO} + \text{Piperidin}$ 37 (44%), b) mit Piperidinomethanol 20 (33%), c) mit $\text{HCHO} + \text{salzsaurem Piperidin}$ 62 (70%) der theoret. Ausbeute an Piperidinomethylantipyrin; 8 Tage Rk.-Dauer bei Raumtemp. führten bei Cyclohexanon a) mit $\text{HCHO} + \text{Piperidin}$ zu 36% , b) mit Piperidinomethanol zu 26% der theoret. Ausbeute an 2-(N-Piperidinomethyl)-cyclohexanon (Kp.₁₆ 125° ; Chlorhydrat, F. 161° ; Pikrat F. 127°). — **Kondensationsverss. mit Methylolketonen:** II mit Piperidin; erhalten wird neben dem von MANNICH u. BRAUN (Ber. dtsch. chem. Ges. **53** [1920], 1874) beschriebenen Äther des 2-Oxymethylcyclohexanons vom F. 149° das 2-(N-Piperidinomethyl)-cyclohexanon (vgl. oben). — II mit salzsaurem Piperidin; es entsteht nur der Äther vom F. 149° , aber keine Base. — I mit Piperidin; das Rk.-Prod. ist 1-N-Piperidinobutanon-(3) vom Kp.₁₃ 102 — 103° . — I mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$: 1-N-Dimethylaminobutanon-(3) vom Kp.₁₁ 52° . — **Darst. von IV, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$:** Antipyrin u. (35% ig.) HCHO -Lsg. zu gleichen Teilen mit $\frac{1}{10}$ der Menge an K_2CO_3 auf sd. W.-Bad 5 Stdn. erwärmen, Lsg. mit K_2CO_3 sättigen, mit A. extrahieren, mit Ä. fallen. Krystalle vom F. 159 — 160° . **Benzoylverb. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$.** Darst. nach SCHOTTEN-BAUMANN. Aus Eg. + Lg. Krystalle vom F. 126° . Alle Kondensationsverss. von IV mit $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HCl}$ bzw. Piperidin verliefen negativ. — **Kondensation von III mit Piperidin:** Es wurde eine krystallin. base. Substanz erhalten, swl. in W., ll. in A., Ä., Eg. u. PAe., aus A. Platten vom F. 74° (Pikrat, F. 178 — 179°). Auf Grund der Analyse zweifellos nicht ident. mit der erwarteten Base $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_9$. Über die Natur des neuen Körpers können Vff. noch nichts aussagen. — Vinylphenylketon kondensiert sich leicht mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ in salzsaurer Lsg. zu ω -Dimethylamino-propiphenonhydrochlorid (vgl. MANNICH u. HEILNER (Ber. dtsch. chem. Ges. **55** [1922], 256). — **Kondensation: von Benzoylacetone mit HCHO u. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$** führt zu Methylen-bis-benzoylacetone, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus A. Krystalle vom F. 85° ; von Acetessigester mit HCHO u. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ ergibt Methylen-bis-acetessigester vom Kp.₃₅ 218° . Bas. Kondensationsprod. konnten in beiden Fällen nicht erhalten werden. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**. 101—16. Febr. 1933. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

PANGRITZ.

Helmut Pichler und Rolf Reder, Über die Bildung von Methylalkohol bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen unter hohem Druck. Methan wurde stat. mit O_2 im Verhältnis 9 : 1 unter 350° nicht oxydiert. Bei 350° trat bei 160 at Anfangsdruck explosionsartige Rk. ein, wobei $2,8\%$ CH_3OH , bezogen auf umgesetztes CH_4 , erhalten wurden. Die Methanolausbeute steigt mit dem Druck an u. wird durch H_2O u. CO_2 erhöht (bis 15%). Die günstigste O_2 -Menge liegt bei 10% O_2 , bezogen auf $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ -Gemische. In strömenden Gasen trat erst bei 400° Rk. ein, die CH_3OH -Ausbeute war zwischen 400 — 600° gleichbleibend. Bei $0,6\%$ O_2 wurden 60% der Theorie an CH_3OH erhalten, doch fällt mit wachsendem O_2 -Geh. die Ausbeute stark. Nicht zu CH_3OH umgesetzter O_2 wurde fast restlos als CO wieder gefunden. Äthylen. Hier setzt bereits bei 150° langsame Rk. ein. Bei 200° wird aller O_2 verbraucht u. bei 300° werden $3,5\%$ des O_2 zu CH_3OH , $0,3\%$ zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ verbraucht. Das Säuremaximum wurde bei 200° mit $18,5\%$ des O_2 erhalten. H_2O fördert CH_3OH -Bldg. u. hemmt die Polymerisation. Oberhalb 50 at tritt starke Zers. in $\text{CH}_4 + \text{C}$ bzw. $\text{C} + \text{H}_2$ auf. (Angew. Chem. **46**. 161—65. 18/3. 1933. Mühlheim [Ruhr], Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.)

J. SCHMIDT.

A. J. Arbusow und B. Arbusow, Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure. 1. Mitt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 348—67. 1932. — C. **1931**. II. 216.)

BERSIN.

A. J. Arbusow und B. Arbusow, Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure. 2. Mitt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.:

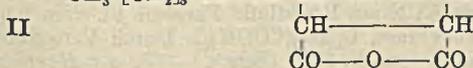
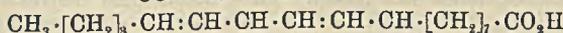
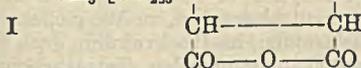
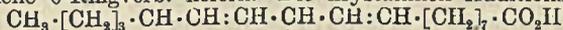
Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii 2 (64). 368—70. 1932. — C. 1932. I. 43.) BERSIN.

A. J. Arbusow und B. Arbusow, *Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von Cl_2 auf diäthylphosphorigsaures Natrium in Lg. liefert außer 21% Pyrophosphorsäure-äthylester 4—4,5% einer neuartigen Verb.: Diäthylphosphorigsäurechlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{Cl})$, Kp.₃₀ 63—65°, Kp.₇₆₀ 153—155°, D.₀ 1,0962, D.₂₀ 1,0747, $n_D^{20} = 1,4350$. Dieses Säurechlorid reagiert fast explosionsartig mit W., wird von HNO_3 unter enormer Wärme u. Lichtabgabe oxydiert, reagiert mit Cu_2Cl_2 u. liefert mit NaOC_2H_5 quantitativ $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Nach $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{Cl}) + \text{NaOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}]_2\text{O} + \text{NaCl}$ läßt sich bequem in neuer Rk. der kürzlich entdeckte Pyrophosphorigsäureäthylester gewinnen. — Eine Reindarst. von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{Cl})$ aus $\text{PCl}_3 + 2 \text{NaOC}_2\text{H}_5$ gelang nicht, da eine Trennung von gleichzeitig gebildetem $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ durch Dest. nicht möglich ist. Nach Umsetzung des Rk.-Gemisches mit $\text{NaOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ konnte jedoch der Phosphorigsäuretriäthylester vom gebildeten Pyrophosphorigsäureäthylester (25,5%) glatt getrennt werden. Die Bldg. des Säurechlorids erklärt das stets bei Umsetzungen von PCl_3 mit Na-Alkoholaten beobachtete Auftreten von Phosphorigsäuredialkylestern (Luftfeuchtigkeit) u. Phosphorsäureestern (Autoxydation). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii 2 (64). 371—75. 1932.) BERSIN.

A. J. Kretow und S. M. Kliger, *Über β,β -Dichlor- und β,β -Dibromdivinylsulfoxyde und ihre Eigenschaften*. Das aus β,β -Dichlordiäthylsulfoxyd durch Einw. von NaHCO_3 nach KRETOW u. BELOKRINITZKI über das Vinyl- β -chloräthylsulfoxyd, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$, darstellbare Divinylsulfoxyd, $\text{OS}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, wurde näher untersucht. Die direkte Halogenierung in A. führte zum $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetrachlor- bzw. -tetrabromderiv. $\text{OS}(\text{CHX}\cdot\text{CH}_2\text{X})_2$, aus denen mit NaHCO_3 β,β' -Dichlor- u. β,β' -Dibromdivinylsulfoxyd, $\text{OS}(\text{CH}=\text{CHX})_2$, dargestellt wurden. Erwartungsgemäß ist in den Dihalogendivinylsulfoxyden das Halogen sehr fest gebunden; eine Red. zum Thioäther mißlang.

Versuche. $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4\text{OS}$. Durch Einleiten von Cl_2 in eine Lsg. von Divinylsulfoxyd in abs. A. bei 0°. Nadeln, F. 122,5°. Daraus nach MÜLLER u. METZGER (C. 1926. II. 2889) α,β -Dichloräthansulfosaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{K}$, u. β,β' -Dichlorvinylsulfoxyd, $\text{C}_4\text{H}_4\text{OSCl}_2$, Kp.₁₀ 86—87°. — $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetrabromdiäthylsulfoxyd, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4\text{OS}$, F. 120,8°. β,β' -Dibromdivinylsulfoxyd, $\text{C}_4\text{H}_4\text{OSBr}_2$, F. 40,5—42°, Kp.₁₁ 134°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii 2 (64). 322—26. 1932.) BERSIN.

R. S. Morrell und H. Samuels, *Das doppelt konjugierte System in α - und β -Elaöstearinsäure*. (Vgl. BÖESEKEN u. HOEVERS, C. 1931. I. 768.) Wenn α - u. β -Elaöstearinsäure cis- u. trans-Modifikationen mit 2 konjugierten Doppelbindungen sind, so sollte die cis- oder α -Form mit Maleinsäureanhydrid I, die trans- oder β -Form II liefern. Bei der Oxydation mußte II Valeriansäure u. eine 6-Ringsäure, I Azelainsäure u. eine davon verschiedene 6-Ringverb. liefern. Die krystallinen Additionsprodd. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$



aus α - (F. 62°) u. β -Säure (F. 77°) geben nun mit Permanganat in Aceton Azelain- (F. 107°) bzw. Valeriansäure (Anilid F. 60°) u. einen braunen Teer. Bei völliger Oxydation mit saurem Permanganat gab der Teer des β -Additionsprod. sehr wenig Azelainsäure, keine Valeriansäure, der α -Verb. Spuren beider Säuren. Die Bldg. dieser Substanzen ist mit der völligen Zerreißung des 6-Ringsystems zu erklären. Es wurden auch Additionsvers. gemacht mit Verb., die die in der Elaöstearinsäure u. ihren Glyceriden vorliegenden konjugierten Systeme besitzen; mit Cumarin, Vinylacetat, Anthrachinon, Acrylsäure u. Citraconanhydrid erfolgte anscheinend keine Rk., dagegen reagierte Benzochinon heftig unter Bldg. eines schwarzen Sirups, der wahrscheinlich ein Oxydationsprod. der konjugierten Substanz war. — Die Komponenten werden bei der Darst. der Additionsprodd. im N- oder CO_2 -Strom bis zum Schmelzen erhitzt. Es tritt ein starker Temp.-Anstieg ein, u. die anfänglich auftretende Gelbfärbung ver-

schwindet. Bei der Oxydation des β -Additionsprod. wurde in sehr geringer Menge eine nicht näher identifizierte Verb. $C_{14}H_{24}O_8$, F. 91°, isoliert. Mit β -Elaostearinsäuremethylester lieferte Malcinsäureanhydrid eine kristalline Verb. $C_{23}H_{34}O_6$ vom F. 61°. (J. chem. Soc. London 1932. 2251—54. Birmingham, Univ.) HELLRIEGEL.

R. Lukeš und **M. Smetáková**, *Herstellung und elektrolytische Reduktion des Glutarsäure-N-methylimids*. (Vgl. SPÁTH u. BREUSCH, C. 1929. I. 753.) *Glutarsaures Ba*, $C_6H_8O_4Ba \cdot 5 H_2O$, wurde hergestellt 1. durch Oxydation von Cyclohexanon nach WISLICENUS u. HENTSCHEL (Liebigs Ann. Chem. 275 [1893]. 315) u. Neutralisation des Säuregemisches mit Baryt; 2. ausgehend von den Krystallisiermutterlauge der durch HNO_3 -Oxydation von Cyclohexanol hergestellten Adipinsäure. Aus dem Ba-Salz in Freiheit gesetzte Glutarsäure bildet citronensäureartige Krystalle, F. 98°. — *Glutarsäuremethylimid*, $C_6H_8O_2N$; durch Dest. des aus der Säure im gleichen Gew. W. u. Neutralisation mit 1 Mol. CH_3NH_2 entstandenen sauren Methylammoniumsalzes; Kp. 240—241°; Kp.₁₇, 125°; Kp.₁₇, 130—133°. Aus dem Dest.-Rückstand erhält man durch Krytallisation aus Chlf. + Bzl. farblose Krystalle des *Bismethylamids der Glutarsäure*, $C_7H_{11}O_2N_2$; F. 127° (korr.). Die elektrolyt. Red. des N-Methylimids der Glutarsäure nach TAFEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 33 [1900]. 2224) ergab ein Gemisch von *N-Methyl- α -piperidin*, Kp. 221—225°, Kp.₁₉, 112—115° (gibt mit $n.C_3H_7MgBr$ 1-Methyl-2-n-propyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin), *N-Methylpiperidin* u. einer Base von höherem, unscharfem Kp. der ungefähren Zus. $C_{12}H_{22}N_2$ (verharzt an der Luft). *Chloroplatinat*, $C_{12}H_{21}N_2Cl_6Pt$, F. 129—130°. *Chloroaurat*, $C_{12}H_{21}N_2Cl_3Au_2$, F. 100—103°. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 61—66. Febr. 1933. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) SCHÖNF.

Adolf Franke, Alfred Kroupa und **Solon Hadzidimitriu**, *Über eine neue Synthese von α -Alkyladipinsäuren*. Die in der C. 1931. I. 761 referierten Arbeit aus Oxidodecan bzw. Oxidododecan dargestellten Dicarbonsäuren sind nicht α -Alkylpimelinsäuren, sondern, wie Vf. u. Misch.-F.-Bestst. von Säure, Amid u. Halbamid berichtend feststellen konnten, α -n-Hexyl- bzw. α -n-Octyladipinsäure. Nach einem Überblick über die bisher bekannten gangbaren Methoden zur Darst. von α -Alkyladipinsäuren berichten Vf. über eine neue Synthese nach folgendem Schema: Na-Alkylmalonester + Trimethylenbromid (doppelte theoret. Menge in absol. Bzl.) \rightarrow Alkylbrompropylmalonester (Ausbeute 50% der Theorie) $\xrightarrow{+ KCN}$ entsprechend. Nitrilester (Ausbeute 85% der Theorie) $\xrightarrow{\text{Verseifung}}$ entsprechend. Tricarbonsäure $\xrightarrow{\text{Erhitzen}}$ α -Alkyladipinsäure. Beim Arbeiten in äthyl- bzw. butylalkoh. Lsg. sind die Ausbeuten schlechter. Die Synthese führt zu vollständig einheitlichen, gut krystallisierenden Endprod.

Versuche. A. Synthese der α -n-Hexyladipinsäure. 1. *n-Hexylmalonester*. Darst. nach DOX (C. 1924. II. 1199). Kp.₉, 133—134°, Ausbeute 71% der Theorie. — 2. *n-Decan-1-brom-1,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{29}O_4Br$. 2,4 g unter Xylol fein verteiltes Na mit ca. 20 cem Bzl. überschichten, unter Kühlung 24,5 g Hexylmalonester zufügen, Rk. (H_2 -Entw.!) unter mäßigem Erwärmen beenden lassen, von Na-Resten dekantieren, gelbliche Lsg. portionsweise in 40,5 g Trimethylenbromid eintragen, im Ölbad kochen, bis das Rk.-Prod. gegen Phenolphthalein neutral reagiert, in W. gießen, mit Ä. aufnehmen, mit $CaCl_2$ trocknen, Ä. u. Bzl. abdampfen, im Hochvakuum dest. (Rückstand: gelbliches viscoses Öl eines als Nebenprod. entstehenden Tetracarbonsäureesters). Farblose Fl. vom Kp._{0,3}, 142—145°. — 3. *n-Decan-1-cyan-1,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{29}O_4N$. Aus vorigem mittels KCN am Rückfluß. Farblose Fl. vom Kp._{0,2}, 152 bis 153°. — 4. *n-Decan-1,4,4-tricarbonsäure*, $C_{10}H_{19}(COOH)_3$. Durch Verseifung des vorstehenden Nitrilesters. Krystalle vom F. 161° (Zers.). — 5. α -n-Hexyladipinsäure, $C_{12}H_{22}O_4$. Vorstehende Tricarbonsäure bis zur beendigten CO_2 -Entw. auf 190° erhitzen, entstandene Dicarbonsäure im Hochvakuum dest. Prisma. Krystalle vom F. 65,4°. *Amid* $C_{17}H_{29}O_2N_2$, F. 187,5—188°. *Halbamid* $C_{12}H_{23}O_3N$, F. 149,5°. — **B. Synthese der α -n-Octyladipinsäure.** 1. *n-Octylmalonester*. Kp.₉, 156°. Ausbeute 85% der Theorie. — 2. *n-Dodecan-1-brom-1,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{18}H_{33}O_4Br$. Darst. wie unter A. Farbloses Öl, Kp._{0,2}, 152—157°. — 3. *n-Dodecan-1-cyan-1,4-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{19}H_{33}O_4N$. Darst. wie oben. Farbloses viscoses Öl vom Kp._{0,2}, 165—168°. — 4. *n-Dodecan-1,4,4-tricarbonsäure*, $C_{12}H_{23}(COOH)_3$, F. 160° (Zers.). — 5. α -n-Octyladipinsäure, $C_{14}H_{26}O_4$. F. 75°. *Amid* $C_{19}H_{35}O_2N_2$, F. 186,7°. *Amidsäure*, $C_{14}H_{27}O_3N$, F. 150°. (Mh. Chem. 62. 119—30. Febr. 1933. Wien, Univ.) PANGRITZ.

H. Franken, *Die Furfurol- und Kohlensäurebildung aus Uronsäuren*. Die Furfurolbildung aus Uronsäuren verläuft in Ggw. von Mineralsäuren wenigstens teilweise über die

zugehörigen *Pentosen*. Bei der Rk. überwiegt wahrscheinlich die gleichzeitige Dehydratisierung u. Decarboxylierung, vielleicht derart, daß die *Pentosen* im Augenblick der Entstehung CO_2 abspalten. — Bei der Behandlung von *Bariumgalakturonat* mit W.-Dampf unter Druck entsteht ein Stoff, der oxydativ *Bernsteinsäure* gibt, u. wahrscheinlich als *Pentanon-4-al-5-säure* zu betrachten ist. Bei der Behandlung von *Galakturonsäure* mit sd. Mineralsäuren verläuft die CO_2 -Bldg. zum Teil unter gleichzeitiger Bldg. von *Furfurol*, zum Teil aber ohne diese, u. zwar wahrscheinlich unter Bldg. von *Pentanon-4-al-5-säure* als Zwischenprod. (Biochem. Z. 257. 245—55. 28/1. 1933. Delft, Techn. Hochschule, Lab. f. techn. Botanik.)

KOBEL.

P. A. Levene und **P. S. Yang**, *Studien über Racemisation*. XII. *Einwirkung von Alkali auf Polypeptide, die aus l-Alanin aufgebaut sind*. (XI. vgl. C. 1933. I. 1763.) Um den Einfluß von strukturellen Unterschieden auszuschalten, untersuchen Vff. die Racemisierung von nur aus *l-Alanin* bestehenden Di- bis Pentapeptiden durch 0,2- u. 1,0-n. Alkali. Die Racemisierung von Tetra- u. Pentapeptid sind von gleicher Größenordnung, das Tripeptid ist etwas beständiger, insbesondere bei Verwendung von 0,2-n. Alkali. — Vergleicht man die „mittlere Racemisierung der racemisierbaren Aminosäuren“, die aus der Gesamtzahl der Aminosäuren ohne die beiden endständigen errechnet wird, unter Heranziehung der früheren Ergebnisse, so findet man folgende Regeln. 1. Der Racemisierungsbetrag von Polypeptiden ist abhängig von der Struktur der aufbauenden Aminosäuren; Polypeptide nur aus Alanin sind am unbeständigsten, solche mit Isovalinresten am stabilsten. 2. In Polypeptiden mit mehr als 3 Aminosäuren scheint die Racemisierung unabhängig von der Zahl der Aminosäuren zu sein. — Der Verlauf der Racemisierung von synthet. Polypeptiden ist unter gleichen Bedingungen weitgehend dem bei Proteinen ähnlich; die Hypothese von der Diketopiperazinstruktur der Proteine wird dadurch unwahrscheinlich.

Versuche. *d-Alanin* aus Seide, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +14,33^\circ$ (20%/ig. HCl, $c = 4,01$). *l-Alanin* aus *l*-Brompropionsäure, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -14,51^\circ$ (20%/ig. HCl, $c = 4,27$). — *l*-Brompropionyl-*l*-alanin. Ausbeute 64% der Theorie, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +14,79^\circ$ (W. $c = 1,69$). — *l*-Alanin-*l*-alanin. Ausbeute bei der Darst. aus dem vorigen 74% der Theorie. $[\alpha]_{\text{D}}^{29} = +21,8^\circ$ (W. $c = 2,33$), $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +36,5^\circ$ (2-n. HCl, $c = 1,0$). — *Di-l-alanyl-l-alanin*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Dipeptid über das Brompropionylalanin (83% Ausbeute) mit konz. Ammoniak. Ausbeute 87,5%. Gibt eine bläulich-rote Biuret- rkt . $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +77,5^\circ$ (2-n. HCl, $c = 1,0$). — *Tri-l-alanyl-l-alanin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Glitzernde Platten aus ammoniakal. W. + A. Unl. in W., purpurfarbene Biuret- rkt . $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +115^\circ$ (2-n. HCl, $c = 1,0$). Ausbeute 74%. — *Tetra-l-alanyl-l-alanin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Amorphes Pulver aus ammoniakal. W. + A., Rohausbeute 96%, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +132,5^\circ$ (2-n. HCl, $c = 1,0$). Purpurrote Biuret- rkt . — *Racemisierungsversuche*. 0,0007 Mcl. Peptid blieben in 7 ccm 0,2- bzw. 1,0-n. Alkali 2, 8 oder 16 Tage stehen. 7 ccm konz. HCl werden zugegeben u. 6 Stdn. auf 125—130° erhitzt. In der Lsg. wird die Drehung u. Gesamt-N bestimmt. Berechnung der Racemisierung nach:

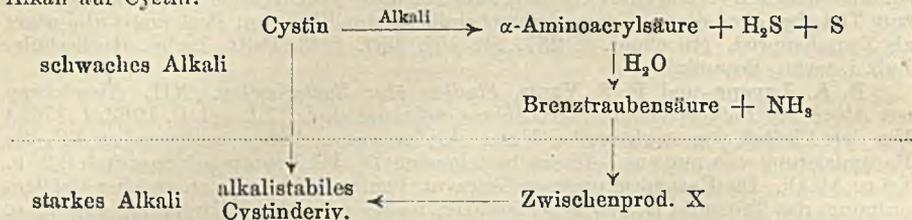
$$[\alpha_0]_{\text{D}}' - [\alpha_1]_{\text{D}}' / [\alpha_0]_{\text{D}}' \times 100 = \%.$$

Im Original 4 Tabellen. (J. biol. Chemistry 99. 405—16. Jan. 1933. New York, Rockefeller-Inst. f. medizin. Forsch.)

ERLBACH.

Clifford J. B. Thor und **Ross Aiken Gortner**, *Schwefel in Proteinen*. V. *Die Einwirkung von Alkalien auf Cystin, mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung von Natriumhydroxyd*. (IV. vgl. C. 1930. I. 964.) Vff. untersuchen die Zers. von *l*-Cystin durch sd. wss. Alkali, insbesondere 4-n. NaOH, bei verschiedenen Molverhältnissen Cystin : Alkali (1 : 2 bis 1 : 20) u. Kochdauer (0—24 Stdn.). In Übereinstimmung mit früheren eigenen u. fremden Unterss. wird festgestellt, daß N u. S in äquimolekularen Mengen abgespalten werden, u. zwar von stärkerer NaOH (bzw. einem größeren Überschuß) weniger als von schwächerer. Die *Racemisation* des *l*-Cystins wird dagegen mit zunehmender NaOH-Konz. beschleunigt. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zeigt nicht das gleiche Verh., höhere Konz. beschleunigen sowohl die Zers. wie die *Racemisation*. — Von 4-n. NaOH wird Cystin (5 g/100 ccm) bei 12-std. Kochen zu etwa 35% zerstört, ist also stabiler, als allgemein angenommen wurde. Es gelingt, aus der alkalibehandelten Lsg. Cystin in Substanz zu isolieren, das sich bei erneuter Alkalieinw. genau so verhält wie unbehandeltes Cystin. Eine besondere, alkalistabile Cystinmodifikation oder N u. S im Verhältnis 1 : 1 enthaltende Verb., — die das Vorliegen von Cystin vortauschen könnten —, sind also nicht die Ursachen der geringen Zers. Auch die primären Rk.-Prodd. — *Cystein*, das übrigens beständiger gegen Alkali ist als Cystin (vgl. z. B. CLARKE u. INOUE, C. 1931. I. 2039), NH_3 , H_2S , *Brenztrauben-*, *Oxal-* oder *Ameisen-*

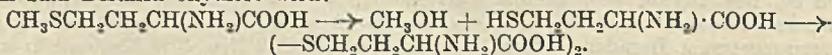
säure — oder die Ggw. von CO_2 , Luft oder Formaldehyd sind nicht die hemmenden Faktoren für den weiteren Angriff des Alkalis, wie in besonderen Verss. gezeigt wird. Vff. nehmen an, daß sekundär ein noch unbekanntes Zwischenprod. X entsteht, das Cystin stabilisieren kann u. geben in Anlehnung an BERGMANN u. STATHER (C. 1926. I. 3051; vgl. auch NICOLET, C. 1931. II. 2307) ein Rk.-Schema für die Einw. von Alkali auf Cystin:



Die von GORTNER u. SINCLAIR (C. 1930. I. 964) bei Behandlung von Cystin mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhaltene, in A. u. Ä. unl., Fraktion, deren Unters. noch ausstand, enthielt 26% Cystin, das sich wohl durch Luftoxydation aus ursprünglich vorhandenem Cystein gebildet hat.

Versuche. Cystin, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -206,2^{\circ}$. — Die Vers.-Lsgg. wurden unter Rückfluß auf einem Sandbad erhitzt, die Konz. des Cystins war im allgemeinen 5 g/100 ccm Lsg., Alkalinormalität 4-n., bei den Beobachtungen der opt. Aktivität 0,1-n., Alkalimenge 2—19,2 Moll. NaOH bzw. 1—9,6 Moll. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ je Mol. Cystin, Kochdauer 0—20 Stdn. Die erhitzten Lsgg. wurden zur Entfernung des NH_3 15 Min. auf 45—55° bei 30 mm erwärmt, nach dem Ansäuern mit HCl in gleicher Weise vom H_2S befreit. Nach Filtration vom S wird aufgefüllt. Gesamt-N wird nach KJELDAHL bestimmt, NH_2 -N nach VAN SLYKE (Faktor für Cystin 0,901), Gesamt-S nach HOFFMAN u. GORTNER (C. 1923. IV. 907), Cystin nach SULLIVAN. — Die Versuchszahlen sind in 6 Tabellen zusammengefaßt. (J. biol. Chemistry 99. 383—403. Jan. 1933. St. Paul [Minnesota], Univ., Inst. f. Agrikultur-Biochemie.) ERLBACH.

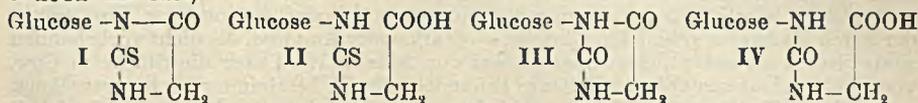
Lewis W. Butz und Vincent du Vigneaud, Bildung eines Cystinhomologen durch Zersetzung von Methionin mit Schwefelsäure. (Kurze vorläufige Mitt. von L. W. BUTZ, vgl. C. 1932. II. 2041.) Methionin gibt nach dem Erhitzen mit starker Schwefelsäure einen positiven Ausfall der FOLIN-MARENZI-Rk. auf Cystin (C. 1929. II. 2082). Dies wird nicht durch entstehendes Dimethyldisulfid bewirkt. Vielmehr bildet sich bei Zers. mit Schwefelsäure eine Verb. der Zus. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, die sich als das nächst höhere symmetr. Homologe von Cystin erweist u. „Homocystin“ genannt wird. Die Charakterisierung erfolgt durch einige Derivv. Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN liefert eine Dibenzoylverb., Red. mit Natrium in fl. Ammoniak u. nachfolgende Behandlung mit Benzylchlorid γ -Benzylthio- α -aminobuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ u. Oxydation mit Brom eine Sulfonsäure. Da die Darst. aus d,l-Methionin vorgenommen wird, kann die Racem- oder die Mesoform des inakt. Homocystins vorliegen. Die Entstehung von wenig Dimethyldisulfid wird durch Hydrolyse von Methionin zu Methylmercaptan u. γ -Oxy- α -aminobuttersäure erklärt. Dagegen führt die hydrolyt. Spaltung zwischen Methylgruppe u. Schwefel zu Methylalkohol u. Homocystein, das dann zum Disulfid oxydiert wird:



HCl kann Methionin nicht in gleicher Weise zersetzen, wohl aber vermögen dies, wenn auch in geringerer Grade, HBr u. HJ . — Homocystin, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, durch 8-st. Erhitzen von 17 g Methionin in 140 ccm 18-n. H_2SO_4 unter Rückfluß im Ölbad auf 125—135° im N_2 -Strom. Ausbeute 4,9 g (aus W. umkrystallisiert) = 28,8% d. Th. Dünnl. unregelmäßige, hexagonale Platten. F. 260—265° (Zers.). Ninhydrinrk. positiv, ebenso Nitroprussidnatriumrk. nach Red. mit NaCN . — Dibenzoylhomocystin. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, aus Homocystin in 2,6-n. NaOH mit Benzoylchlorid. Krystalle aus absol. A., F. 184—185°. — d,l-S-Benzylhomocystin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$. Red. von Homocystin mit metall. Na in trockenem fl. NH_3 u. Umsetzung der SH-Verb. in W. mit Benzylchlorid. Ausbeute 84%. Aus W. unregelmäßige Platten, F. 190—191°. — d,l-Homocysteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$, durch Oxydation von Homocystin in wss. Suspension mit Brom. Kleine Krystalle aus 25%ig. A., F. 230—235° (Zers.). Ausbeute 42% d. Th.

(J. biol. Chemistry 99. 135—42. Dez. 1932. Urbana, Univ. of Ill., Lab. of Physiol. Chemistry.) SCHÖBERL.

Katherine M. Haring und Treat B. Johnson, *Untersuchungen über stickstoffhaltige Glucoside*. II. *Die Synthese von Glucoseureiden*. (I. vgl. C. 1932. II. 3551.) Vff. beschreiben ein allgemeines Verf. zur Darst. von Glucoseureiden, das auf der Umsetzung von Tetraacetylglucoseisothiocyant mit Glykokollesterhydrochlorid in Pyridin beruht. Der entstehende Äthylester der Tetraacetylglucoseethiohydantoinensäure wird durch Einw. von alkoh. Alkali, Säure u. AgNO_3 in vier neue Glucoseureide — vgl. Versuchsteil — übergeführt. — Die synthetisierten Verbb. unterscheiden sich von den bekannten Pyrimidin- u. Puringlykosiden durch ihre Unbeständigkeit gegen Alkali; sie ähneln darin den Aminosäure- u. Peptidglykosiden. (Vgl. z. B. EULER u. ZEILE, C. 1931. II. 840.)



Versuche. Tetraacetyl-d-glucoseisothiocyant. Darst. nach einem etwas modifizierten FISCHERSchen Verf. (C. 1914. I. 2051) mit 50—87% Ausbeute. F. 112—114° (korr.). — *Tetraacetyl-d-glucosidothiohydantoinensäureäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}$. Aus dem vorigen mit Glykokollesterhydrochlorid in Pyridin in Ggw. von Chlf., 3 Stdn. auf dem W.-Bad. Ausbeute 96% an Rohprod. F. 151—152,5° aus 50%ig. A., $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +6^\circ$ (Chlf.). Rosetten von kurzen, gelblich-weißen Nadeln, ll. in Aceton, h. A., l. in k. A., k. CH_2OH , Bzl., unl. in A., PAe., W. — *d-Glucosidothiohydantoinensäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Durch Verseifung der Acetylverb. mit alkoh. HCl. Ausbeute 95%. Irisierende, weiße Platten, die den Krystall-A. nur unter großen Schwierigkeiten abgeben. Ll. in W., l. in h. A., h. Essigester, wl. in k. A., k. Essigester. F. 119—121° (nach Sintern bei 110°) unter Zers., A.-frei F. 152—155°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, braunes, hygroskop. Pulver, F. 73—75°. — *Kaliumsalz der d-Glucosidothiohydantoinensäure*. Entsteht bei der Verseifung der Acetylverb. mit alkoh. KOH. Hygroskop., fleischfarbenes Pulver, zers. sich von 137—141°. — *d-Glucosidothiohydantoinensäure (II)*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$. Aus dem K-Salz mit 6-n. H_2SO_4 bei Raumtemp. Ausbeute 54%. Swl. in A. F. 180,5—181°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -36,1^\circ$ (W.). — *N-1-d-Glucosido-2-thiohydantoin (I)*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$. Das Kaliumsalz wird mit 6-n. HCl 1½ Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Eindampfen im Vakuum, KCl mit A. entfernen, wieder eindampfen. Blaßgelbe Platten aus A., F. 224—225°, nach Braunfärbung bei 216°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +22,8^\circ$ (W.). Gegen Säuren unbeständig. — *Tetraacetyl-d-glucosidothiohydantoinensäureäthylester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Der entsprechende Thiohydantoinensäureester wird in A. mit AgNO_3 u. KOH behandelt. Ausbeute 48%. Unl. in W., leichter l. in 50%ig. A. als in absol. Lange, weiße Nadeln vom F. 149—149,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -3^\circ$ (Chlf.). — *d-Glucosidothiohydantoin-säures Kalium*. Zers. sich bei 134—137°. — *d-Glucosidothiohydantoinensäure (IV)*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$. Aus dem Kaliumsalz mit 55% Ausbeute. F. 169,5—170° aus A., $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -25,8^\circ$ (W.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. — *N-1-d-Glucosidothiohydantoin (III)*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$. Rosetten von sehr kurzen, weißen Nadeln, die sich bei 270—271° zers., $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +5^\circ$ (W.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Thiohydantoinis u. Hydantoinis werden Verbb. erhalten, die anscheinend den Glucoserest nicht mehr enthalten. (J. Amer. chem. Soc. 55. 395—402. Jan. 1933. New Haven, Conn., Yale-Univ.) ERLBACH.

T. C. Taylor und Ruth T. Sherman, *Kohlenhydrat-Fettsäurebindungen in α -Amylose aus Mais*. (Vgl. C. 1929. I. 1329 u. früher.) Bei der Behandlung von Maisstärke mit alkoh. Salzsäure, alkoh. Ammoniak oder Amylase werden die Fettsäuren, die an α -Amylose gebunden sind, abgespalten, die ungesätt. — *Olein-* u. *Linolensäure* — leichter als *Palmitinsäure*, wie aus den Jodzahlen der verbleibenden u. abgespaltenen Teile hervorgeht. Ob dies auf eine lockere Bindung der ungesätt. Säuren oder auf Stellungsisomerie im Glucosemolekül zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht entscheiden.

Versuche. Hydrolyse mit Säuren. Es wird alkoh. HCl verwendet, um die Bldg. reduzierender Zucker zurückzuführen, Stärke wird auf dem W.-Bad mit 0,06%ig. alkoh. HCl gekocht. Der Fettsäuregeh. des Rückstandes nimmt — je nach der Kochdauer — von 0,73 auf 0,06% ab, JZ. 93 bis 27. — *Hydrolyse mit Ammoniak.* Fettsäuregeh. 0,75 \rightarrow 0,13%, bei mehrfach wiederholter Behandlung in der Wärme, JZ. 93 bis 37. — *Hydrolyse mit Amylase.* Verwendet werden *Takadiastase*, die nach Testverss.

1,5% Lipase enthielt, u. „*Superase*“ mit 0,5% Lipase. Takadiastase spaltete in 24 Stdn. bei pH 4,52 u. 30° 12—34% der vorhandenen Fettsäuren ab (0,05—0,2 g Diastase/20 g Stärke), Superase bei pH 7,2 u. 60° 4,3—7,7%. Durch die Behandlung mit Superase kann aus Stärke eine schwerer spaltbare α -Amylosefraktion — β -Amylose wird leicht zu reduzierenden Zuckern abgebaut — isoliert werden, die 6,3% Fettsäuren mit der JZ. 60,7 enthalten, statt 0,66% in der Ausgangsstärke bzw. 3,8% in der auf üblichem Wege isolierten α -Amylose. (J. Amer. chem. Soc. 55. 258—64. Jan. 1933. New York, Columbia-Univ.)

ERLBACH.

T. C. Taylor und G. M. Salzmann, *Die Einwirkung von wässrigem Alkali auf Stärke, Amylosen und abgebaute Stärke*. Vff. untersuchen Stärke u. Stärkeabbauprodukt auf ihr Verh. gegen h. wss. Alkali. Die Veränderung wird verfolgt durch Titration nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL nach Neutralisation — Best. der *abgebauten Stärke* — u. Best. des *alkalisch stabilen Teils* durch Fällung mit A. oder Aceton oder Ermittlung der durch Hydrolyse gebildeten Glucose. — Stärke oder Amylose, die nicht vorbehandelt sind, bleiben im wesentlichen unverändert von Alkali. Wird aber die Stärke in Ggw. von Feuchtigkeit gemahlen, mit Säure behandelt oder in bestimmter Weise getrocknet, so wird ein Teil verändert, der Hypojoditverbrauch steigt an. Die Unbeständigkeit gegen Alkali ist nicht auf einen Geh. an Glucose, der durch die Vorbehandlung entstanden sein könnte, zurückzuführen, denn Glucose selbst zeigt beim Kochen mit Alkali nur ein langsames Absinken des WILLSTÄTTER-SCHUDEL-Wertes, keine Erhöhung. — *Gelbes Dextrin*, durch Rösten von Stärke erhalten, enthält mehr alkalisch stabile Anteile als das Ausgangsmaterial, obgleich der anfängliche Jodwert beider Präparate fast gleich ist. — Die wirksamste Konz. des Alkalis ist 0,1-n, die optimale Erhitzungsdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Höhere Alkalikonz. — untersucht bis 5,45-n. — läßt die Jodwerte wieder zurückgehen, längeres Erhitzen bewirkt ebenfalls keine weitere Erhöhung. — Verschiedene Stärkesorten u. -fraktionen (Kartoffel-, Mais-, Tapioka-, 1. Stärke, Dextrine, α - u. β -Amylose) werden nach diesem Verf. untersucht. Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in 4 Kurven u. 1 Tabelle zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 264—75. Jan. 1933. New York, Columbia-Univ.)

ERLBACH.

Erich Schmidt, Robert Schnegg und Margarete Hecker, *Die Decarboxylierung der Cellulose von nativer Zusammensetzung*. Während native Cellulose auch bei Behandlung mit Chlordioxyd + Pyridin oder Natriumsulfit oder 10%ig. wss. Pyridin oder 5%ig. wss. Nicotin in einem pH-Bereich von etwa 4—10,35 unverändert die spezif. Carboxylmenge von 0,28% aufweist, wird diese Menge durch Behandeln mit Ca-Salzen, z. B. Calciumbisulfit, vermindert. Dieser Befund erhält erhöhte Bedeutung durch das natürliche Vork. des Calciumbisulfit im W. u. den bekannten fördernden Einfluß der Ca-Salze auf den Abbau der Cellulose im Erdboden. Wahrscheinlich liegt ein analoger Abbau der Carboxylgruppe vor, wenn nach Angaben der Literatur native Cellulose schwerer fermentativ gespalten wird. (Naturwiss. 21. 206. 10/3. 1933. München, Chem. Inst. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften.)

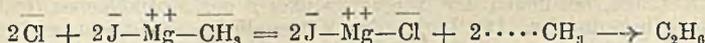
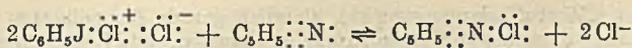
CH. SCHMIDT.

Alex Müller, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XXI. Über einige Röntgenmessungen an hochgliedrigen cyclischen Verbindungen*. (XX. vgl. C. 1933. I. 606.) Vf. untersucht röntgenograph. Cycloparaffine mit 12—30 C-Atomen, das Cyclotetracosan-1,13-dion u. das Cyclooctacosan-1,15-dion. Nur die letzteren beiden, sowie das Cyclododecan konnten als Einzelkristalle untersucht werden. Das Cyclododecan verdampft an der Luft sehr rasch u. mußte in einer Glasröhre gehalten werden; trotzdem hatte es nur noch eine deutlich ausgebildete, aber unvollkommene Kristallfläche. An den polykristallinen Cycloparaffinen wurden folgende längsten Perioden im Kristall gemessen: Cyclododecan 7,05 Å, Cyclopentadecan 8,76 Å, Cyclohexadecan 8,68 Å, Cycloheptadecan 9,84 Å, Cyclooctadecan 10,2 Å, Cyclodokosan 11,9 Å (undeutlich), Cyclotetrakosan 14,0 Å, Cyclohexakosan 15,0 Å, Cyclooctakosan 16,2 Å, Cyclononakosan 16,3 Å, Cyclotriakontan 17,1 Å. — Der Einzelkristall des Cyclododecans war triklin, 1 Mol. in der Elementarzelle; aus den Achsen u. Winkeln der „kompaktesten“ Elementarzelle (Summe der Achsenquadrate = Minimum) ergibt sich das Mol.-Vol. zu 295×10^{-24} cm³, die D. zu 0,945. Die beiden monoklin-prismat. kristallisierenden Diketone enthielten je 4 Mol. in der Elementarzelle. Aus Achsen u. Winkeln ergab sich für C₂₄H₄₄O₂ das Mol.-Vol. zu 577×10^{-24} cm³, für C₂₈H₅₂O₂ zu 671×10^{-24} cm³, für beide die Dichte zu 1,04, der Querschnitt der Molekel senkrecht zur Längsachse zu $37,5 \times 10^{-18}$ cm². — Bei den polykristallinen Cycloparaffinen ist der Anstieg der längsten Periode mit der C-Zahl ziemlich linear (pro 2 CH₂-Gruppen im Mittel um 1,12 Å), so daß die

höhergliedrigen KW-stoffe langgestreckte, ziemlich gerade Doppelketten bilden, über deren absol. Länge diese Messungen noch nichts aussagen. Die Kettenlänge ergibt sich bei den Diketonen, bei denen der Neigungswinkel β der Molekulachse ($68,5^\circ$) u. die lange Periode bekannt ist. Die Länge des Kettengliedes ergibt sich zu $1,25 \text{ \AA}$, also genau so groß wie bei den n. aliph. Paraffinen. Bei den Diketonen hat die einfache Kette einen Querschnitt von $18,7 \times 10^{-16} \text{ qcm}$, während Vf. bei den Paraffinen von $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ bis $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ (Zimmertemp.) $18,3 \times 10^{-16} \text{ qcm}$ gefunden hat. Der gerade Teil der Doppelkettenmoll. ist also genau so gebaut wie ein n. Paraffin. Es wird weiter berechnet, daß die Zahl der Glieder, die die Brücke zwischen den Ketten bilden, 1 bis 3 C-Atome an jedem Kettenende betragen muß (vgl. STOLL u. STOLL-COMTE, C. 1930. II. 3269). Der Abstand der Kettenachsen im Mol. dürfte so groß sein, wie der zweier benachbarter Kettenachsen in n. Paraffinen, also bei 20° $4,45 \text{ \AA}$ (A. MÜLLER, C. 1930. II. 1826 u. früher). — Die D. des Cyclododecaneinkrystals entspricht derjenigen eines Paraffins mit 30 C-Atomen, so daß auch hieraus auf einen Kompressionszustand im Ringmol. geschlossen werden kann, der die intermol. Kohäsion u. damit die D. vergrößert. Das Mol. des Cyclododecans ist, wie eine Abschätzung der Dimensionen u. Winkel der drei wahrscheinlichsten Zellen ergibt, ein abgeplattetes Ellipsoid; zwei Achsen sind etwa gleich groß, die dritte nur $\frac{3}{8}$ davon. Die Zentren der CH_2 -Gruppen dürften wenigstens $1,5\text{--}2 \text{ \AA}$ von der Zellbegrenzung entfernt sein. (Helv. chim. Acta 16. 155—61. 1933. London, DAVY-FARADAY Lab., Royal Institution.) BERGMANN.

L. Ruzicka und P. Schläpfer, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XXII. Über die Verbrennungswärme bei hochgliedrigen Ringverbindungen.* (XXI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die mittleren (auf konstantes Vol. bezogenen) Verbrennungswärmen pro 1 g Substanz von folgenden Substanzen gemessen [u. nach Addition der mol. Verdampfungswärme (TROUTONSCHE Regel) zur mol. Verbrennungswärme die korrigierte Verbrennungswärme pro CH_2 berechnet]: Cyclooctan 11 184 cal (157,8 Cal), Cyclooctanon 9136 cal (157,2 Cal), Cyclopentadecan 11 156 cal (157,1 Cal), Cyclopentadecanon 10 027 cal (157,1 Cal), Cycloheptadecan 11 162 cal (157,2 Cal), Cycloheptadecanon 10 152 cal (157,0 Cal), Zibeton 10 015 cal (157,0 Cal), Cyclotriakontan 11 064 cal (155,5 Cal), Cyclo-triakontanon 10 023 cal (156,7 Cal). Für die Auswertung der Messungen an Ketonen wurde pro Carbonyl ein Korrektionsfehler von 96 Cal zur mol. Verbrennungswärme des Ketons bzw. Diketons addiert; dieser Faktor wurde aus der Differenz der mol. Verbrennungswärmen von verschiedenen Ketonen u. den entsprechenden KW-stoffen abgeleitet. Beim Zibeton wurde noch die Differenz der mol. Verbrennungswärme dieses Ketons u. des Cycloheptadecanons (= 56 Cal) addiert. Eine eingehende Diskussion des über cycl. Verb. vorliegenden Materials ergibt, daß es keinen bestimmten Wert für die Verbrennungswärme einer CH_2 -Gruppe in einem Polymethylenring gibt. Nach den Erfahrungen bei den aliph. Verb. war das auch nicht anders zu erwarten. Die bei den höheren Ringen beobachteten Zahlen pro CH_2 stimmen überein mit den bei aliph. Verb. u. homologen Cyclopentanen u. Cyclohexanen gefundenen Werten, so daß man in der gebräuchlichen Weise aus den Verbrennungswärmen auf das Fehlen von Spannung in den hochgliedrigen Ringen schließen könnte. Vf. weisen aber darauf hin, daß, solange keine neuen Unters. am Drei- u. Vierring vorliegen, im Gegensatz zur herrschenden Auffassung nicht sicher ist, ob die Verbrennungswärme überhaupt ein Maß für die Größe der aus der Valenzablenkung berechneten Spannung ist. (Helv. chim. Acta 16. 162—68. 1933. Zürich, Techn. Hochsch. u. Eidgenöss. Materialprüfungsanstalt.) BERGMANN.

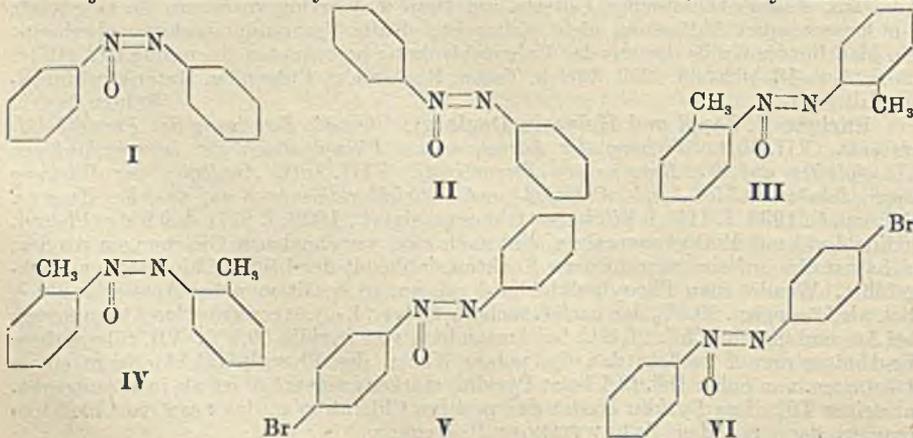
Enrique V. Zappi und Helvecio Degiorgi, *Über die Zersetzung des Phenyljodidchlorids.* VII. Mitt. *Wirkung der Lösungen von Phenyljodidchlorid in verschiedenen Flüssigkeiten auf das Reagens von Zerewitinoff.* VIII. Mitt. *Analogien zur Wirkung äquimolekularer Chlor-, Jod-, Chlorjod- und Jodtrichloridlösungen auf dasselbe Reagens.* (VI. vgl. C. 1933. I. 1114.) Vf. haben früher gezeigt (C. 1932. I. 517), daß festes Phenyljodidchlorid mit Methylmagnesiumjodid nach zwei verschiedenen Gleichungen reagiert u. haben dies auf eine verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome zurückgeführt. Wendet man Phenyljodidchlorid gel. an, so erhält man bei Anwendung von Bzl. als Lösungsm. $20,5\%$ der nach Gleichung II (vgl. l. c.) zu erwartenden Athanmenge, bei Anwendung von Chlf. $21,1\%$, bei Anwendung von Pyridin $50,9\%$. Vf. führen diese Ergebnisse darauf zurück, daß die polare Konst. des Phenyljodidchlorids in einem Lösungsm. von hoher DE. ($2,1$ beim Pyridin) stärker ausgeprägt ist als in Lösungsm. niedriger DE. Das Pyridin bindet das positive Chloratom u. das negative Chloratom reagiert dann mit dem ZEREWITINOFF-Reagens:



Nach diesen Gleichungen ist es verständlich, daß zwei Moll. Phenyljodidchlorid erforderlich sind, um ein Mol. Äthan zu liefern. — Mehrere von Vff. beobachtete Rkk. des Phenyljodidchlorids (vgl. C. 1932. I. 1363. 1933. I. 1114) waren als einfache Halogenierungen durch seine beiden Chloratome gedeutet worden. Wenn dies auch für die Rk. mit dem ZEREWITINOFF-Reagens zutrifft, dann ist zu erwarten, daß Lsgg. von freien Halogenen in denselben Lösungsm. u. in entsprechender Konz. annähernd dieselben Äthanmengen entwickeln, wie Phenyljodidchlorid. Vff. zeigen, daß dies auch der Fall ist. (Untersucht wurden Cl_2 , J_2 , JCl , JCl_3 .) Auch diese Befunde sprechen also für die polare Formel des Phenyljodidchlorids ($\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}^+\text{Cl}^-$). (Bull. Soc. chim. France [4] 51. 1605—11. Dez. 1932. Buenos-Aires, Facultad de Ciencias Exactas.) WILL.

Antonino Algerino, Über Diazoniumdichloridjodide. Wenn man k., wss. Lsgg. von JCl_3 auf ebenfalls gekühlte Lsgg. von Diazoniumsalzen einwirken läßt, so fallen die Dichloridjodide der Diazoniumverb. aus. Beständig u. leicht erhältlich sind die Derivv. der drei Nitroaniline; sie liefern mit wss. Ammoniak die entsprechenden Azide. Unbeständig sind Benzoldiazoniumdichloridjodid u. *m*-Toluoldiazoniumdichloridjodid. Ziemlich stabil sind dagegen *o*- u. *p*-Toluoldiazoniumdichloridjodid. — *o*-Nitrobenzoldiazoniumdichloridjodid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2\text{J}$, gelbe Nadeln, F. 125° (Zers.). Explodiert bei schnellem Erhitzen unter Jodabscheidung. Liefert mit wss. Ammoniak *o*-Nitroazidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, gelbe Krystalle, F. 52°. — *m*-Nitrobenzoldiazoniumdichloridjodid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2\text{J}$, hellgelbe Krystalle, F. 118° (Zers.). Liefert bei der Einw. von wss. Ammoniak *m*-Nitroazidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, F. 55°. — *p*-Nitrobenzoldiazoniumdichloridjodid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2\text{J}$, citronengelbe Krystalle, F. 104°. Liefert bei der Einw. von wss. Ammoniak *p*-Nitroazidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, gelbe Krystalle, F. 71°. — *o*-Toluoldiazoniumdichloridjodid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$, gelbe Krystalle, F. 75°. — *p*-Toluoldiazoniumdichloridjodid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$, gelbe Krystalle, F. 110° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 62. 1145—50. 1932. Palermo, Univ.) FIEDLER.

Karl-August Gehrckens und Eugen Müller, Stereomerie von Azoxybenzolen. IV. Dipolmoment und Konfiguration. (III. vgl. C. 1933. I. 1116.) Von den folgenden Verb. wurde nach WOLF u. GROSZ (C. 1931. II. 3581) in Bzl. das Dipolmoment bestimmt (bei den Werten ist die Atompolarisation mit 15% der Elektronenpolarisation eingesetzt): Azoxybenzol (1,70₅), Isoazoxybenzol (4,67₅), *o*,*o'*-Azoxytoluol (1,73), *iso*-*o*,*o'*-azoxytoluol (4,36₅), *p*,*p'*-Azoxytoluol (1,73₅), *iso*-*p*,*p'*-azoxytoluol (5,06), *o*,*o'*-Azoxyanisol (2,41₅), *iso*-*o*,*o'*-azoxyanisol (6,17), β -*p*-Bromazoxybenzol (0,90), α , β -Bromazoxybenzol (2,60₅). Zur Auswertung dieser Zahlen wird angenommen, daß das Moment N-Phenyl gleich dem Moment N-H ist (was durch die Ähnlichkeit der Momente von NH_3 , Anilin u. Diphenylamin gestützt erscheint), u. daß das N-H-Moment sich aus dem Moment 1,46 des Ammoniaks unter der experimentell begründeten Voraussetzung zu 2,5 ergibt, daß das NH_3 -Modell eine flache Pyramide darstellt, deren Höhe ca. 1,5 der Pyramidenhöhe



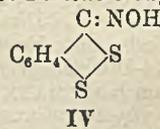
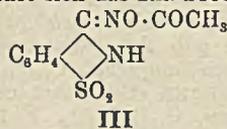
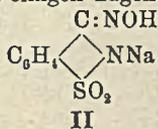
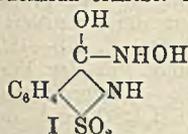
beträgt. Bzgl. der Richtung des Azoxymoments wird gezeigt, daß sie gleich sein muß wie die des $N-C_6H_5$, bzgl. seiner Größe angenommen, daß es gleich dem Moment 1,70_g des trans-Azoxybenzols sei. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die Teilmomente der $N-C_6H_5$ -Bindungen aufheben, obwohl sie das eine Mal an einem drei-, das andere Mal an einem fünfwertigen N-Atom angreifen. In der cis-Verb. bilden danach die $N-C_6H_5$ -Momente einen Winkel von $106 \pm 15^\circ$ miteinander. Für die beiden Azoxybenzole u. o,o'-Azoxytoluole ergeben sich somit Formeln I—IV. Bei den o,o'-Azoxytoluolen heben sich demgemäß die $C-CH_3$ -Momente in der trans-Form auf, in der cis-Form bewirken sie eine Verkleinerung des Moments des Isoazoxybenzols. Auch p,p'-Azoxytoluol hat erwartungsgemäß dasselbe Moment wie trans-Azoxybenzol. Überraschend ist der hohe Wert für Iso-p,p'-azoxytoluol; er wird von den Vff. in Beziehung gesetzt zu der erheblichen Umlagerungsfähigkeit dieser Verb. Bei den o,o'-Azoxyanisolen läßt sich wegen der Winkelung am Sauerstoff nichts Sicheres aussagen; das trotz der hohen Stabilität der Isoverb. hohe Moment der Verb. wird durch einen Orthoeffekt erklärt. Die beiden p-Bromazoxybenzole sind nach dem Moment trans-Formen (V u. VI), womit im Einklang steht, daß sie aus dem trans-Azokörper (BERGMANN, ENGEL u. SANDER, C. 1930. II. 3145) mit Peressigsäure oder Perbenzoesäure entstehen. — Die Herst. des cis-p,p'-Dichlorazoxybenzols gelang nicht. (Liebigs Ann. Chem. 500. 296—306. 20/2. 1933. Kiel, Phys.-chem. Lab. d. Univ., u. Danzig, Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BERGMANN.

A. F. Holleman, Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten „Backprozeß“. Richtigstellung. In der Arbeit von HUBER (C. 1933. I. 1430) sind die Verss. von VAN DORSSEN über die Sulfurierung von *m*-Nitrotoluol falsch wiedergegeben; die Bldg. von symm. Nitrotoluolsulfonsäure ist entgegen der Annahme von HUBER schon von VAN DORSSEN festgestellt worden. (Helv. chim. Acta 16. 245. 15/3. 1933. Bloemendaal.)

OSTERTAG.

Anna Mannessier-Mameli, Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Saccharin, auf einige seiner Derivate und auf 3-Thiobenzdithiol-(1,2). Vf. untersucht die Einw. von Hydroxylamin auf Saccharin, *N*-Methylsaccharin, *N*-Acetylsaccharin u. Thio-saccharin. — Zu einer k. Suspension von Saccharin (F. 227°) in A. wird eine gesätt. Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid in wasserfreiem Na_2CO_3 gefügt u. dann unter Rückfluß erhitzt. Nach einigen Tagen scheidet sich das Rk.-Prod. ab: 1-Dioxo-3-ox-

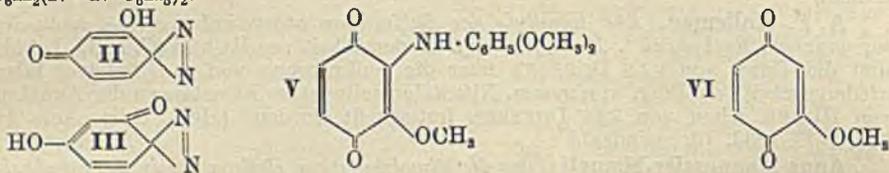


3-hydroxylamino-2,3-dihydrobenzisothiazol-(1,2) (Hydroxylaminosaccharin), $C_7H_9O_4N_2S$, (I), F. 157° (Zers.). Liefert beim Erhitzen u. bei der Einw. von H_2SO_4 Saccharin. Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht *N*-Acetylsaccharin, $C_9H_7O_4NS$, F. 198°. — *Na*-Salz des Hydroxylaminosaccharins, $NaC_7H_7O_4N_2S$, schmilzt nicht bei 270°, schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf *N*-Methylsaccharin entsteht als Hauptprod. *N*-Methylsaccharin u. nur Spuren von Hydroxylaminosaccharin. — Wenn Hydroxylamin auf *N*-Acetylsaccharin (F. 198°) einwirkt, wird in der Hauptsache Saccharin erhalten neben Spuren von Hydroxylaminosaccharin. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Thiosaccharin entsteht Saccharinoxim, $C_7H_9O_3N_2S$, F. 208—210° (Zers.). *Na*-Salz, $NaC_7H_9O_3N_2S$ (II), F. 280° (Zers.). — *O*-Acetylsaccharinoxim, $C_9H_9O_4N_2S$ (III), F. 225° (Zers.). *O*-Benzoylsaccharinoxim, $C_{14}H_{10}O_4N_2S$, F. 250° (Zers.). — Läßt man Hydroxylamin auf 3-Thiobenzodithiol-(1,2) einwirken, so entsteht ebenfalls das Oxim [3-Oximino-benzodithiol-(1,2)], $C_7H_5ONS_2$ (IV), F. 210° (Zers.). *O*-Benzoylderiv., $C_{14}H_9O_2NS_2$, F. 146°. (Gazz. chim. ital. 62. 1067—92. Nov. 1932. Parma, Univ.)

FIEDLER.

N. N. Woroshzow und A. M. Gorkow, Über *p*-Aminoresorcin und seine Umwandlungen. Das nach MEYER u. KREIS (Ber. dtsh. chem. Ges. 16 [1883]. 1329) durch Red. von *p*-Benzolazoresorcin (I) gewonnene *p*-Aminoresorcin ahnelt sehr dem *p*-Aminoocrcin. Die Darst. der freien Base gelang nicht, wohl aber konnten ein Mono-, ein Tri- u. ein Tetraacetylderiv. erhalten werden. Bei der Darst. von I durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit Resorcin entsteht, besonders in stärker alkal. Lsg. auch das o-Isomere. — Die Diazotierung des *p*-Aminoresorcinhydrochlorids in Ggw. von $CuCl_2$ (auch $NiCl_2$ u. $CoCl_2$ sind, im Gegensatz zum Zn - u. Fe -Chlorid, wirksam)

u. in Abwesenheit überschüssiger Säure lieferte ein *Chinondiazid* (II oder III), das sonst recht stabil ist, u. U. aber schon beim Umschütteln explodiert. Die Hydrolyse zu Oxyhydrochinon mißlang u. die SANDMEYERSche Rk. gab eine orangefarbene *Azoverb.*, F. 126,5 bis 127,5°, vielleicht $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$. Mit Resorcin läßt sich das Chinondiazid in HCl-Lsg. zum *Resorcinazoresorcin*, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, F. über 334°, mit β -Naphthol zum *Resorcinazo- β -naphthol*, F. 192°, kuppeln. — Durch Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf I wurde ein *Mono-* u. ein *Dimethyläther* erhalten. Letzterer ließ sich zum *1,3-Dimethoxy-4-aminobenzol* (IV) reduzieren, dessen *Hydrochlorid* (F. 224°) mit AgNO_3 einen Ag-Spiegel gibt u. von FeCl_3 zur violetten *Verb.* V, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_5$, F. 153 bis 154°, oxydiert wird (vgl. WILL u. PUKALL, Ber. dtsh. chem. Ges. 20 [1887]. 1121). Die Oxydation von IV nach BECHHOLD (Ber. dtsh. chem. Ges. 22 [1889]. 2374) zum *Methoxychinon* VI, F. 140—140,5°, wird als Beweis für die p-Stellung der NH_2 -Gruppe im Aminoresorcin gebracht. — Die Kupplung des leicht zu gewinnenden *diazotierten p-Aminoresorcindimethyläthers* mit Resorcin u. β -Naphthol gab die entsprechenden *Azoverbb.*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ u. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$. Die Hydrolyse des Diazoprod. gab eine Verb. mit den Eigg. des *Resorcindimethyläthers*, Kp.₂₄ 100 bis 102°, Kp._{758,8} 214,4°. — Zur Konst.-Best. des *Monomethyläthers* von I sollte u. a. *Resorcinmonomethyläther* mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ zum Monoazoderiv. gekuppelt werden, allein es entstand unter den verschiedensten Bedingungen die *Disazoverb.*, $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.



Versuche. *p-Benzolazoresorcin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Je nach den Krystallisationsbedingungen tiefrote Nadeln, F. 169—170°, oder orange Nadeln, F. 161—162°. — *1,3-Dioxy-4-acetaminobenzol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$, F. 164—165°. Leicht oxydabel. — *Triacetyl-p-aminoresorcin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_6$, F. 113°. *Tetraacetyl-p-aminoresorcin*, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)_2$, F. 109° (vgl. HENRICH u. WAGNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1902]. 95). — *1,3-Dimethoxy-4-aminobenzolchlorhydrat*, F. 224°. Kupplung der diazotierten Verb. mit Resorcin gab *2,4-Dimethoxybenzolazoresorcin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$, F. 178—179°. *2,4-Dimethoxybenzazo- β -naphthol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$, F. 148—149°. Isomer mit der Verb. von KAUFMANN u. FRANK (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 4012). — *Resorcinmonomethylätherdisazobenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$, F. 172—173°. Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ gab den *Dimethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$, F. 151°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 2 (64). 421—32. 1932.) BERSIN.

P. A. Levene und **R. E. Marker**, *Konfigurative Beziehungen zwischen Methylphenyl-, Methylcyclohexyl- und Methylhexylcarbinolen und ihren Homologen*. Berichtigung. (Vgl. C. 1932. II. 3227.) Bei der Berechnung der Molekular Drehungen der Phthalsäureester in der Isopropylcarbinolreihe sind irrtümlich die verwendeten Zahlen von PICKARD u. KENYON für die spezif. Drehungen gehalten worden. Nach der Berichtigung zeigen die ersten drei (nicht zwei) Glieder eine Drehungsänderung nach rechts beim Übergang von den Carbinolen zu den Phthalsäureestern, die höheren eine Linksverschiebung. (J. biol. Chemistry 99. 321. 1932. New York, Rockefeller-Inst. f. medicin. Forschg.) ERLBACH.

John Read und **William J. Grubb**, *Untersuchungen in der Menthonreihe*. X. Die vollständige optische Spaltung von *d,l-Neomenthol* mit Hilfe von *l-Menthol*. (IX. vgl. C. 1931. I. 2049; vgl. auch C. 1932. II. 3877.) *l-* u. *d-Neomenthol* lassen sich aus der *d,l*-Form ziemlich bequem durch sukzessive Anwendung von *l-* u. *d-Menthoxyacetylchlorid* darstellen. *l-Neomenthyl-1-menthoxyacetat* schm. bei 64°, *d-Neomenthyl-1-menthoxyacetat* bei 28,5°; trotz entsprechender Unterschiede in den Löslichkeiten sind die Ester infolge Mischkrystallbildg. doch ziemlich schwer zu trennen; man kann die erhaltenen akt. Neomenthole durch Krystallisation des *p-Nitrobenzoats* rein gewinnen. Die *Neomenthylmenthoxyacetate* sind ziemlich schwer hydrolysierbar. — Nach TSCHUGAJEW (Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 2026) zeigt *l-Menthyl-d-campher-10-sulfonat* anomale Rotationsdispersion. Von den hier beschriebenen analogen, aus entgegengesetzt drehenden Alkoholen u. Säuren bestehenden Estern zeigte nur

1-Neomenthyl-d-campher-10-sulfonat eine schwache Anomalie; 1-Neomenthyl-l-campher-10-sulfonat u. alle Menthyl- u. Neomenthylmenthoxyacetate haben n. Dispersion. Die Neomenthylcamphersulfonate zersetzen sich schon beim Erwärmen mit organ. Lösungsmm. u. sind deshalb zur Spaltung ungeeignet. *d,l*-Neomenthol. Beschreibung der orthorhomb. (pseudotetragonalen) Krystalle (H. L. Bowman) vgl. Original. F. 50 bis 51°, Kp.₇₆₃ 212,1—212,6°. Bildet mit d,l-Menthol keine Mischkrystalle; bei Abwesenheit von d,l-Isomenthol läßt es sich aus Gemischen mit > 35% d,l-Neomenthol durch Krystallisation aus PAe. abtrennen. Dies ist für die techn. Trennung von d,l-Menthol u. -Neomenthol von Bedeutung. Gemische von d,l-Menthol u. -Isomenthol lassen sich wegen Bldg. von Mischkrystallen nicht auf diese Weise trennen. *d,l*-Neomenthyl-*p*-nitrobenzoat C₁₇H₂₃O₄N, Nadeln aus A., F. 78,5°. 3,5-Dinitrobenzoat C₁₇H₂₂O₆N₂, gelbliche Nadeln aus A. + Essigester, F. 130°; in Essigester leichter l. als der d,l-Menthylester. β-Naphthoat C₂₁H₂₆O₈, Prismen aus A., F. 98°. — *l*-Neomenthol, aus d,l-Neomenthol durch Umsetzung mit l-Menthoxyacetylchlorid u. Pyridin, öfteres Umkrystallisieren des Esters aus Methanol, Verseifen mit 10%ig. alkoh. KOH u. Reinigung über das *p*-Nitrobenzoat. Ausbeute 16,4% des angewandten d,l-Neomenthols. Kp.₁₀ 97,6°, n_D¹² = 1,4638, α_D¹⁴ = -8,82° (l = 5cm); [α]_D¹⁷ = -20,7°, [α]_D¹⁷₅₄₆₁ = -24,2° in A. Darst. der Ester durch Umsetzung mit den Säurechloriden in Pyridin. *p*-Nitrobenzoat C₁₇H₂₃O₄N, gelbliche Nadeln aus A., F. 95°, [α]_D¹³ = -17,9° in Chlf. 3,5-Dinitrobenzoat C₁₇H₂₂O₆N₂, gelbliche Nadeln aus A., F. 153°, [α]_D¹³ = -23,9° in Chlf. *d*-Campher-10-sulfonat C₂₀H₃₄O₄S, Nadeln aus PAe., F. 116° (Zers.), [α]_D¹⁸ = +8,9°, [α]₅₄₆₁¹⁸ = +12,3° in Chlf. *l*-Campher-10-sulfonat, unregelmäßige Aggregate aus PAe., F. 92° (Zers.), [α]_D¹⁸ = -50,3°, [α]₅₄₆₁¹⁸ = -61,3°. *l*-Menthoxyacetat C₂₂H₄₀O₃, Nadeln aus Methanol, F. 64°, [α]_D¹⁹ = -81,1°, [α]₅₄₆₁¹⁹ = -95,3° in Chlf. *d*-Menthoxyacetat, Nadeln, F. 28,5°, [α]_D¹⁹ = +32,0°, [α]₅₄₆₁¹⁹ = +37,1° in Chlf. — *d*-Neomenthol wird aus den Mutterlaugen von der Darst. des l-Neomenthols über das *d*-Menthoxyacetat gewonnen. Kp.₉ 87°, n_D¹² = 1,4638, α_D¹⁴ = +8,65 (l = 5 cm). (J. chem. Soc. London 1933. 167—70. Febr.) OSTERTAG.

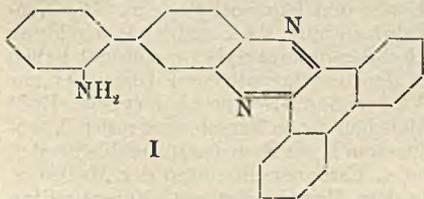
John Read, William J. Grubb und David Malcolm, *Untersuchungen in der Mentholreihe*. XI. Diagnose und Charakterisierung der stereoisomeren Menthole. (IX. vgl. vorst. Ref.) Zur Trennung u. Kennzeichnung der stereoisomeren Menthole benutzte man bisher hauptsächlich die sauren Phthalate u. Succinate u. die Phenylcarbamidsäureester. Vff. stellten eine Anzahl neue, hierfür geeignete Verbb. dar. Zur Charakterisierung von *l*-Menthol eignet sich am besten der *d*-Campher-10-sulfonsäureester. Kleine Mengen lassen sich in Form dieses Esters, *l*-Menthol neben *d*-Menthol u. den Isomentholen nachweisen; die Ester dieser Isomeren sind leichter l. u. können durch Krystallisation abgetrennt werden. In analoger Weise kann *d*-Menthyl-*l*-campher-10-sulfonat zum Nachweis von *d*-Menthol dienen. Durch die Campher-10-sulfonate konnten Vff. *d*-Menthol in rohem *d*-Isomenthol aus Piperiton u. *d,l*-Menthol in gereinigtem, käuflichem d,l-Isomenthol nachweisen. — *l*-Menthyl-*d*-campher-10-sulfonat läßt sich von den Neomenthylestern schwerer trennen als von den Isomenthylestern. Die Neomenthylcamphersulfonate können sich beim Erhitzen mit PAe. unter Abscheidung von Camphersulfonsäure zersetzen. *d*- u. *l*-Menthyl-*d*-α-bromcampher-π-sulfonat haben keinen ausgesprochenen analyt. Wert. — Die Menthoxyacetate sind besonders zur Spaltung von d,l-Menthol (C. 1932. II. 3877) u. von d,l-Neomenthol (vorst. Ref.) geeignet. Menthol läßt sich aus Gemischen mit Menthen durch Veresterung mit *p*-Nitrobenzoesäure oder 3,5-Dinitrobenzoesäure, Dampfdest. u. Hydrolyse des zurückbleibenden Esters abtrennen. — Bei den Menthoxyacetaten u. Camphersulfonaten der Menthole, Neomenthole u. Isomenthole lassen sich nach dem Prinzip der opt. Superposition (READ, C. 1930. II. 1835) Zahlenbeziehungen für den Anteil der Alkohol- u. Säureradikale an der Drehung der Ester ableiten. — Eine opt. Spaltung von *d,l*-Isomenthol ist bisher nicht möglich gewesen; auch die neuerdings für Menthol u. Neomenthol ausgearbeiteten Methoden sind nicht anwendbar. Vff. stellten daher das *d*-Isomenthol vom *l*-Piperiton aus über *d*-Isomenthylamin dar.

Versuche. *d,l*-Isomenthol, aus einem *l*-Menthol enthaltenden Präparat über das *p*-Nitrobenzoat. Nadeln, F. 53,5—54,5°, Kp.₇₆₀ 218,5—218,6°. *p*-Nitrobenzoat C₁₇H₂₃O₄N, gelbliches Krystallpulver aus absol. A., F. 64,5°. 3,5-Dinitrobenzoat C₁₇H₂₂O₆N₂, gelbliche Nadeln, F. 130°. β-Naphthoat, Sirup. *l*-Menthoxyacetat, gelbliches Öl, Kp.₉ 206—207°, [α]_D¹⁷ = -57,3° in Chlf. *d*-Campher-10-sulfonat, zähe M., [α]_D = +27,5° in Chlf. — *d*-Isomenthylamin, wird durch Krystallisation der Salicylalverb. gereinigt. HCl-Salz, [α]_D¹⁷ = +24,3° in W. Salicylal-*d*-isomenthylamin, F. 122°

(aus A.), $[\alpha]_D = +78,2^{\circ}$ in Chlf. *d*-Isomenthol, aus *d*-Isomenthylamin u. HNO_3 . Nach Reinigung über das Dinitrobenzoat Krystalle, F. $82,5^{\circ}$, Kp.₁₀ $96,2-96,8^{\circ}$, $[\alpha]_D^{17} = +25,9^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{17} = +30,7^{\circ}$ in A., Rotationsdispersion n. — *3,5*-Dinitrobenzoat $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, schwach gelbliche Nadeln aus Essigester + A., F. 145° , $[\alpha]_D^{16} = +26,5^{\circ}$. — *p*-Nitrobenzoat $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, gelbliche Nadeln aus A., F. 54° , $[\alpha]_D^{15} = +24,9^{\circ}$ in Chlf. *l*-Menthoxycetat, gelblicher Sirup, $[\alpha]_D^{15} = -48,2^{\circ}$ in Chlf. *d*-Menthoxycetat, $[\alpha]_D^{15} = +70,8^{\circ}$. — *d*-Campher-10-sulfonat $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}$, F. $30-31^{\circ}$, zers. sich bei 138° unter Bldg. von Menthen. $[\alpha]_D^{15} = +35,4^{\circ}$ in Chlf. Läßt sich nicht umkrystallisieren. *l*-Campher-10-sulfonat, F. $33-34^{\circ}$, Zers. bei 138° , $[\alpha]_D^{15} = -20,7^{\circ}$. β -Naphthoat, Sirup, $[\alpha]_D^{17} = +22,3^{\circ}$. — *l*-Mentholderivv.: *p*-Nitrobenzoat, gelbliche Nadeln aus A., F. $61-62^{\circ}$, $[\alpha]_D^{16} = -76,1^{\circ}$ in Chlf. *3,5*-Dinitrobenzoat, gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 153° , $[\alpha]_D^{16} = -79,4^{\circ}$, $[\alpha]_{5461}^{16} = -94,5^{\circ}$ in Chlf. β -Naphthoat, Tafeln aus absol. A., F. 77° , $[\alpha]_D^{17} = -69,5^{\circ}$. *d*- α -Bromcampher- π -sulfonat, glasig, $[\alpha]_D^{17} = +27,9^{\circ}$. — *l*- α -Bromcampher- π -sulfonat $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{BrS}$, Krystalle aus PAe., F. $96-97^{\circ}$, $[\alpha]_D^{17} = -109,2^{\circ}$. — *d,l*-Mentholderivv.: *d*- α -Bromcampher- π -sulfonat, F. $34-36^{\circ}$, $[\alpha]_D^{17} = +68,1^{\circ}$ in Chlf. *p*-Nitrobenzoat, gelbliche Prismen aus Essigester, F. 91° . *3,5*-Dinitrobenzoat, gelbliches Krystallpulver, F. 121° . β -Naphthoat, Krystallpulver aus A., F. 70° . — *3,5*-Dinitrobenzoylchlorid scheint aus Bzl. mit $1\text{ C}_6\text{H}_6$ zu krystallisieren. (J. chem. Soc. London 1933. 170-73. Febr. St. Andrews, Univ.) OSTERTAG.

P. Latini, Über die Kondensation von Pernitrosocampher mit primären Aminen. (Vgl. C. 1932. I. 2950.) Die Stellung eines elektronegativen Substituenten ist von Einfluß auf die Kondensation von Pernitrosocampher mit primären Aminen. Brom in *p*-Stellung übt keinen Einfluß aus (l. c.). Brom in *m*-Stellung übt einen merklich hindernden Einfluß aus, u. Brom in *o*-Stellung verhindert die Rk. vollständig. Je elektrophiler der Substituent ist, desto größer ist der hindernde Einfluß auf die Kondensationsrk. Das zeigt sich, wenn eine Nitrogruppe in *o*- oder *m*-Stellung steht. Nur bei Vorhandensein einer Nitrogruppe in *p*-Stellung zur Aminogruppe sind Anzeichen vorhanden, daß überhaupt eine Rk. stattfindet. Ein Rk.-Prod. läßt sich nicht isolieren. — Campher-*m*-bromanil (Campher-*3-m*-bromanil), gelbe ölige Fl., Kp.₇₀₀ 236° . Die Darst. erfolgt analog wie bei der *p*-Verb. (l. c.). (Ann. Chim. applicata 22. 728-30. 1932. Camerino, Univ.) FIEDLER.

C. Finzi und A. Mangini, Untersuchungen in der Reihe des Diphenyls. III. Mitt. Nitrierung der *2,4'*-Derivate. (II. vgl. C. 1932. II. 3878.) Bei Fortsetzung der Unterr. über die Nitrierung des Diacetyldiphenylins wird festgestellt, daß die Orientierung der Nitrogruppen nicht nur von den schon vorhandenen Substituenten beeinflusst wird, sondern auch von dem angewandten Nitrierungsprozeß. Beim Nitrieren mit Äthylnitrat in schwefelsaurer Lsg. wird erst das 4-Mononitroderiv. erhalten, dann die *4,3'*-Dinitroverb. — Mit HNO_3 (80%) dagegen entsteht zuerst das *3'*-Mononitrodiphenylin. — *2,4'*-Diacetylaminoo-*3'*-nitrodiphenyl, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$, durch Nitrieren von Diacetyldiphenylin (F. 203°) mit HNO_3 unter Wasserkühlung. Gelbe Nadeln, F. 218° . — Liefert beim Verseifen mit alkoh. H_2SO_4 *2,4'*-Diamino-*3'*-nitrodiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, rote Nadeln, F. 144° . Liefert beim Ersatz der Aminogruppen durch Wasserstoff *3'*-Nitrodiphenyl, F. 61° . *4*-Amino-*3'*-nitrodiphenyl, durch Monodiazotieren des vorhin beschriebenen Mononitrodiphenyls u. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.



Rote Nadeln, F. 167° . — *2,3',4'*-Triaminodiphenyl; das Hydrochlorid entsteht durch Red. von *3'*-Nitrodiphenylin mit Sn u. HCl. *2,3',4'*-Triaminodiphenyl liefert bei der Rk. mit Phenanthrenchinon das Chinazolinderiv., $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (I), hellgelb, F. 235° . — *2,4'*-Diacetylaminoo-*3',5*-dinitrodiphenyl, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$, durch weiteres Nitrieren von *2,4'*-Diacetylaminoo-*3'*-nitrodiphenyl mit Äthylnitrat. Gelbe Nadeln, F. $205-206^{\circ}$. Liefert bei der Verseifung mit alkoh. H_2SO_4 *2,4'*-Diamino-*3',5*-dinitrodiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$, rote Nadelchen, F. $242-243^{\circ}$. Durch Red. mit Sn + HCl entsteht das Hydrochlorid des entsprechenden Tetramins, das bei der Rk. mit Phenanthrenchinon ein gelbgrünes Chinazolinderiv. liefert, das aber nicht rein erhalten werden konnte. — *3',5*-Dinitro-*2-jod-4'*-piperidinodiphenyl, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}$, aus *2-Jod-3',5*-dinitrodiphenyl u. Piperidin. Gelbliche Schuppen. F. 125° . (Gazz. chim. ital. 62. 1184-92. 1932. Perugia, Univ.) FIEDLER.

C. Finzi und A. Mangini, *Untersuchungen in der Reihe des Diphenyls*. IV. Mitt. Nitroverbindungen der 2,4'-Dihalogendiphenyl-derivate. (III. vgl. vorst. Ref.) 4-Nitro-2,4'-dichlordiphenyl, $C_{12}H_7O_2NCl_2$, durch Diazotieren von 4-Nitro-2,4'-diaminodiphenyl u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit CuCl. F. 122°. — 4-Nitro-2,4'-dibromdiphenyl, $C_{12}H_7O_2NBr_2$, analog der vorigen Verb. durch Behandeln der Diazoniumlsg. mit CuBr. Gelbe Nadeln, F. 137—137,5°. — 4-Nitro-2,4'-dijoddiphenyl, $C_{12}H_7O_2NJ_2$, analog mit KJ. Gelbliche Prismen, F. 134°. — 3'-Nitro-2,4'-dichlordiphenyl, $C_{12}H_7O_2NCl_2$, aus 3'-Nitro-2,4'-diaminodiphenyl durch Diazotieren u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit CuCl. Gelbe Prismen, F. 91°. — 3'-Nitro-2,4'-dibromdiphenyl, $C_{12}H_7O_2NBr_2$, gelbe Nadeln, F. 90°. — 3'-Nitro-2,4'-dijoddiphenyl, $C_{12}H_7O_2NJ_2$, gelbe Nadeln, F. 112°. — 4,3'-Dinitro-2,4'-dijoddiphenyl, $C_{12}H_5O_4N_2J_2$, durch Diazotieren von 4,3'-Dinitro-2,4'-diaminodiphenyl u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit KJ. Gelbe Würfel, F. 156°. — 3,4'-Dinitro-4-acetylamino-2-joddiphenyl, $C_{14}H_{10}O_5N_2J_2$, analog der vorigen Verb. aus 3,4'-Dinitro-4-acetylamino-2-aminodiphenyl vom F. 240—241°. Gelbe warzenförmige Krystalle, F. 237—238°. — 3,5'-Dinitro-2,4'-dichlordiphenyl, $C_{12}H_7O_4N_2Cl_2$, aus 3',5'-Dinitro-2,4'-diaminodiphenyl vom F. 242—243°. Gelbe Prismen, F. 172°. — 3',5'-Dinitro-2,4'-dijoddiphenyl, $C_{12}H_5O_4N_2J_2$, gelbe Nadeln, F. 206°. — Diphenyldicarbonsäure-(2,4'), $C_{14}H_{10}O_4$, die in der Literatur mit verschiedenen FF. angegeben ist, erhält Vf. rein durch Verseifen des entsprechenden Nitrils unter ca. 50-std. Kochen. Die wiederholt aus A. umgel. Säure schm. dann bei 272—273°. — 2-Cyan-4'-acetylamino-diphenyl, $C_{15}H_{12}ON_2$, durch Diazotieren des Monoacetyldiphenyls vom F. 176—177° u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit $Cu_2(CN)_2$. Citronengelbe Krystalle, F. 172°. — 2-Cyan-4'-aminodiphenyl, aus Diphenylamin durch Diazotieren u. Behandeln der Diazoniumlsg. mit $Cu_2(CN)_2$. Nadeln, F. 117°. Durch Acetylieren entsteht das vorher beschriebene Prod. vom F. 172°. — 4'-Aminodiphenylcarbonsäure-(2), $C_{13}H_{11}O_2N$, durch Verseifen des 2-Cyan-4'-acetylamino-diphenyls. F. 215—216°. Dinitrodiphenyldicarbonsäure-(2,4'), $C_{14}H_8O_6N_2$, durch Nitrieren der Säure vom F. 272—273° mit Äthylnitrat. Blättchen, F. 293°. — Mononitrodiphenyldicarbonsäure-(2,4'), $C_{14}H_8O_6N$, durch Nitrieren wie vorher, nur mit 1 Mol. Äthylnitrat. F. 262°. — Dinitro-2,4'-dioxydiphenyl, $C_{12}H_8O_6N_2$, durch Nitrieren von 2,4'-Dioxydiphenyl vom F. 162—163° in essigsaurer Lsg. mit einem Nitriergemisch aus HNO_3 und Eg. Gelbe Nadeln, F. 187°. 2,4'-Dimethoxydiphenyl, $C_{14}H_{14}O_2$, durch Methylieren von 2,4'-Dioxydiphenyl in methylalkoh. Alkali mit Methyljodid. F. 70°. (Gazz. chim. ital. 62. 1193—1203. 1932. Perugia, Univ.) FIEDLER.

Leigh C. Anderson, *Die Farbe der Lösungen von Di- und Triphenylmethanen in Schwefelsäure*. Die Farbe, die in einer Lsg. von Triphenylmethan in konz. H_2SO_4 (oder besser in einem Gemisch von konz. H_2SO_4 u. Dimethylsulfat) auftritt, ist auf geringe Mengen Triphenylcarbinol, die sich bilden, zurückzuführen, wie der Vergleich der Spektren zeigt. Isolierung des Carbinols gelang bisher nicht. Durchleiten von Luft oder O_2 durch eine solche Lsg. brachte keine tiefere Färbung hervor als Schütteln der Lsg. im geschlossenen Rohr; ein Teil des KW-stoffes wird dabei anderweitig verändert (z. B. sulfoniert). — Die Farbe, die in einer Lsg. von Diphenylmethan in Schwefelsäure-Dimethylsulfat auftritt, ist spektroskop. von allen untersuchten Verb. nur der des Tetraphenylathans ähnlich. (J. Amer. chem. Soc. 55. 809—12. Febr. 1933. Ann Arbor, Michigan, Univ.) BERGMANN.

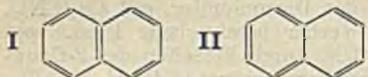
Masao Migita, *Untersuchungen über Molekularumlagerungen von α -Glykolen*. 8. Reduktion von α,β -Dinaphthylketon (ein Versuch, die Elektronegativitäten von α - und β -Naphthylradikalen zu vergleichen). (7. vgl. C. 1933. I. 1618.) Aus der relativen Wanderungsleichtigkeit bei der intramolekularen Umlagerung des Di-p-anisyl-di- α - bzw. - β -naphthylglykols kann indirekt erschlossen werden, daß das α -Naphthylradikal (BAILAR, C. 1930. II. 2779), das beinahe so schnell wandert wie p-Anisyl, elektronegativer ist als β -Naphthyl (MIGITA, Bull. chem. Soc. Japan 7. 378; C. 1933. I. 1618). Vers., die Elektronegativitäten beider Naphthylradikale nach der Pinakolinmethode mittels der Umlagerungsprodd. von symm. $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetranaphthylglykol direkt zu vergleichen, konnten nicht angestellt werden, da dieses Pinakon nicht aus Di- α,β -naphthylketon erhalten werden konnte.

Red. von Di- α,β -naphthylketon (I), F. 136—137°, mit Zinkstaub u. Eg. liefert bei Zimmertemp. Di- α,β -naphthylcarbinol, $C_{21}H_{16}O$, weiße Nadeln aus Lg., die bei 112 bis 113° zu einer farblosen Fl. schm., während nach TSCHITSCHIBABIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 447, aus Bzl. umkrystallisiertes Carbinol bei 106—107° zu einer gelben Fl. schmolz, also wohl noch unrein war. Red. von I mit Zinkstaub u. Eg. bei Siedetemp. führt in anomalem Verlauf zu Di- α,β -naphthylmethan, $C_{21}H_{16}$, F. 96°. — Nach dem-

selben Modus verläuft die Red. von α -Naphthylidiphenyllylketon, $C_{23}H_{16}O$ (erhalten aus 14,4 g *p*-Bromdiphenyl, Krystalle aus h. Lg., F. 90—91°, 10 g α -Naphthonitril u. 0,5 g aktiviertem Mg), Nadeln aus absol. A., F. 140—141°, rötlich orange l. in konz. H_2SO_4 , mit Zinkstaub u. Eg., die bei Zimmertemp. α -Naphthylidiphenyllylcarbinol, $C_{23}H_{18}O$, Prismen aus Lg., F. 131°, grünlichblau l. in konz. H_2SO_4 , u. bei Siedtemp. α -Naphthylidiphenyllylmethan, $C_{23}H_{18}$, Prismen (2-mal aus Eg., dann aus Lg. umkrystallisiert), F. 146°, ergibt. (Bull. chem. Soc. Japan 8. 22—27. Jan. 1933.) BEHRLE.

Masao Migita, *Untersuchungen über Molekularumlagerungen von α -Glykolen. 9. Schluß (die Pinakolinumlagerung als Methode zur Feststellung relativer Elektronegativitäten von organischen Radikalen)*. (8. vgl. vorst. Ref.) Im Hinblick auf seine Erklärung der Pinakolinumlagerung (C. 1929. I. 1218) stellt Vf. zusammenfassend fest, daß diese Umlagerung eine einfache Methode zum Vergleich von Elektronegativitäten organ. Radikale darbietet. Die Umlagerung von Pinakonen vom symm. Typus ist geeigneter als die vom unsymm., da erstere leicht darzustellen sind. Schon aus den Red.-Prodd. zweier geeigneter Ketone können die relativen Elektronegativitäten arom. Radikale erschlossen werden. Nach seinen bisherigen Mitteilungen kann Vf. folgende Reihe für die Elektronegativität aufstellen: $p-C_6H_4O \cdot C_6H_5 > p-CH_3O \cdot C_6H_5 > \alpha-C_{10}H_7 > \beta-C_{10}H_7, C_6H_5 \cdot C_6H_4$, die sowohl einige Ergänzungen wie auch Bestätigungen zu der Reihe von KHARASCH u. Mitarbeitern (vgl. C. 1927. I. 1153) enthält. (Bull. chem. Soc. Japan 8. 27—35. Jan. 1933. Tokyo, Univ., Chem. Inst.) BEHRLE.

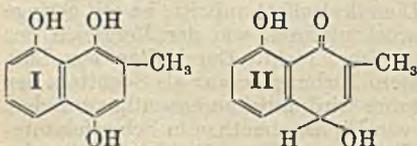
H. W. Thompson, *Struktur des Naphthalins*. Aus der Theorie von MILLS u. NIXON (C. 1931. I. 457) ergibt sich, entgegen der Annahme von BELL (C. 1933. I. 608),



nicht, daß die Formel I aus ster. Gründen bevorzugt ist; II weist weniger Spannung auf als I. Die aus den Rkk. des Naphthalins hervorgehende Bevorzugung von I ist auf die Tendenz zur Aus-

bdg. eines möglichst starken arom. Zustandes in beiden Ringen zurückzuführen. Bei Besetzung der normalerweise reaktionsfähigeren Stellen kann auch die Form II in bestimmtem Umfang in Rk. treten. Möglicherweise sind die von BELL festgestellten Bromierungen in der 3-Stellung darauf zurückzuführen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 61. 20/1. 1933. Göttingen, Univ.) OSTERTAG.

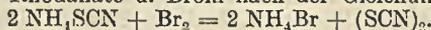
A. Madinaveitia und **E. Olay**, *Trennung zweier desmotroper Formen bei einigen vom Naphthalin sich ableitenden Polyphenolen*. Vf. stellen die beiden desmotropen Formen des Dihydroplumbagins (I u. II), des β -Methyl- α -naphthohydrochinons u. des α -Naphthohydrochinons dar. — *Dihydroplumbagin*. Darst. durch Red. von Plumbagin



in äth. Lsg. mit Zn u. H_2SO_4 . Umkrystallisieren aus Ä.-Pae. F. 152°. *Trennung der isomeren Formen*. Man erhitzt 1 g der Verb. 10 Min. im Vakuum auf 170° u. zieht nach dem Erkalten mit Chlf. aus. Es löst sich nur II. Das hinterbliebene I wird aus Ä.-Pae. umkrystallisiert. Die

Chlf.-Lsg. von II wird eingedampft, der Rückstand aus Pae. umkrystallisiert. Gelbe Prismen. F. 86°. *Phenylsemicarbazon*, $C_{18}H_{17}O_3N_3$. F. 232°. Durch Behandeln mit etwas Stannit wird II in I übergeführt. — In analoger Weise werden die Ketoformen des β -Methyl- α -naphthohydrochinons [$C_{11}H_{10}O_2$, F. 60°, *Phenylsemicarbazon*, $C_{18}H_{17}O_3N_3$, Nadeln (aus Bzl.), F. 260°] u. des α -Naphthohydrochinons [$C_{10}H_8O_2$, Nadeln, F. 99°, *Phenylsemicarbazon*, $C_{17}H_{15}O_3N_3$, F. 253°. *Orim*, $C_{10}H_9NO_2$, Nadeln (aus Pae.), F. 220° (Dunkelfärbung ab 190°)] erhalten. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 31. 134—38. Febr. 1933. Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica.) WILLSTAEDT.

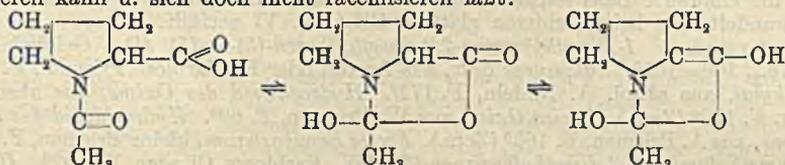
P. Pratesi, *Rhodanpyrrole, Thiopyrrole und Pyrrolydisulfide*. Zur Darst. der *Rhodanpyrrole* eignet sich am besten die Methode der direkten Substitution durch Rhodan mittels alkal. Rhodanate u. Brom nach der Gleichung:



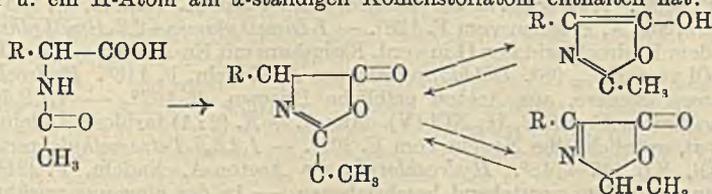
Angewandt wird folgendes Verf.: Es werden konz. Lsgg. der Pyrrole, des NH_4SCN u. des Br_2 in Eg. oder in Methanol hergestellt. Das Brom wird langsam zu den vereinigten Lsgg. des Pyrrols u. NH_4SCN hinzugefügt. Während die Bromfärbung sofort verschwindet, fällt das Rhodan deriv. aus; es wird stark mit W. verd., filtriert u. ausgewaschen. — *2,4-Dimethyl-5-rhodanpyrrolcarbonsäureäthylester*-(3), $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, F. 169,5°. — *2,4-Dimethyl-3-rhodanpyrrolcarbonsäureäthylester*-(5), $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, F. 198—199°. Liefert bei der Red. mit Zn-Pulver u. Eg. *2,4-Dimethyl-3-mercaptopyrrolcarbonsäureäthylester*-(5),

$C_6H_{13}O_2NS$, F. 140°. — 2,4-Dimethyl-3-[chlormercurimercapto]-pyrrolcarbonsäureäthylester-(5), $C_6H_{12}O_2NClSHg$, gelbliches krystallines Pulver, F. 243—245°. — Bis-[2,4-dimethyl-5-carbathoxyppyrryl-(3)-mercapto]-quecksilber, $C_{12}H_{24}O_4N_2S_2Hg$, F. 257—258°. — Bis-[2,4-dimethyl-5-carbathoxyppyrryl-(3)]-disulfid, $C_{12}H_{24}O_4N_2S_2$, durch 20—25 Min. langes Kochen einer alkoh. Lsg. von 2,4-Dimethyl-3-mercapto-pyrrolcarbonsäureäthylester-(5) in Ggw. von Tierkohle. F. 234°. Die Verb. entsteht auch aus dem entsprechenden Rhodanderiv. durch Red. mit Na + A. Bei dem Vers., Pyrrol vollständig mit Rhodan in Methanol bei -10° zu substituieren, wurde nur ein *Dihodanpyrrol*, $C_4H_2(NH)(SCN)_2$, vom F. 114° erhalten. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 16. 443—48. 1932. Bologna, Univ.) FIEDLER.

Vincent du Vigneaud und Curtis E. Meyer, *Die intermediäre Bildung des Azlactonringes bei der Racemisation von Acylderivaten von Aminosäuren mit Acetanhydrid*. Die kürzlich (C. 1932. II. 2184. 1933. I. 1117) beschriebene Racemisation der Na-Salze von acylierten Aminosäuren mit Acetanhydrid in W. verläuft unter sehr milden Bedingungen. Es muß intermediär eine Verschiebung der Gruppierung am asym. C-Atom stattfinden. — Eine Enolisierung kann es nicht sein, da Acetylprolin, das sich auch enolisieren kann, sich unter den üblichen Bedingungen nicht racemisieren ließ. Auch die von BERGMANN u. ZERVAS (C. 1929. I. 1106) für ihre Racemisation mit sd. Acetanhydrid gegebene Erklärung trifft nicht zu, da Acetylprolin gemäß folgendem Schema reagieren kann u. sich doch nicht racemisieren läßt:



Vff. nehmen als nicht asymmetr. Zwischenprod. das Azlacton der acylierten Aminosäuren an, von dem bekannt ist, daß es auch dann racem. ist, wenn die Aminosäure akt. war u. ein H-Atom am α -ständigen Kohlenstoffatom enthalten hat:



Von einer Aminosäure mit sekundärer Aminogruppe aus kann sich natürlich ein Azlacton nicht bilden. So wie Acetyl-l-prolin nicht racemisierbar ist, ist es auch nicht N-Methyl-l-phenylalanin. Auch die bei der Racemisation von Acetyl-l-cystin beobachtete partielle Zers. kann in einleuchtender Weise auf die Instabilität des Azlactons von Cystin zurückgeführt werden. Die Theorie der Vff. entspricht der von ASHLEY u. HARRINGTON (C. 1929. I. 1217) über den Mechanismus der von ihnen entdeckten gleichzeitigen Acetylierung u. Esterifizierung von Aminosäuren. Bei dieser Rk. (Na-Salz der Aminosäure in A. + Acetanhydrid) kann, wie Vff. zeigen, das Acetanhydrid nicht durch Eg. ersetzt werden; letzterer ist nicht imstande, das Azlacton aus der zunächst acylierten Aminosäure zu bilden, das mit A. dann den Ester liefert. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen erhält man nach der Methode von ASHLEY u. HARRINGTON (die nur mit rac. Aminosäuren gearbeitet haben) aus akt. Phenylalanin den rac. Acetylester; umgekehrt gibt l-Prolin nur Acetyl-l-prolin ohne Racemisierung u. ohne Veresterung. — N-Methyl-l-phenylalanin wurde nach FISCHER u. LIPSCHITZ (Ber. dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 360) dargestellt, $[\alpha]_D^{21} = +48,9^\circ$ in $1/10$ -n. NaOH, u. mit Lauge u. Acetanhydrid acetyliert. Sechsstufige Tafeln vom F. 144—145°, $[\alpha]_D^{21} = -76,5^\circ$ (in A.). Die rac. Verb. krystallisierte aus W. in diamantähnlichen Tafeln vom F. 146,5—147°. (J. biol. Chemistry 99. 143—51. 1932. Urbana, Univ. of Illinois, u. Washington, George Washington Univ., School of Medicine.) BERGMANN.

Frank A. Csonka und Ben H. Nicolet, *Die Darstellung optisch aktiver Thiohydantoine und die Racemisation von Aminosäuren in Form ihrer Azlactone*. d-Alanin wird ebenso wie die anderen Aminosäuren nach dem Verf. von VIGNEAUD u. SEALOCK (C. 1932. II. 2184. 1933. I. 1117; vgl. BERGMANN u. ZERVAS, C. 1929. I. 1106) racem-

siert. Erhitzt man d-Alanin nicht mit Acetanhydrid allein, sondern bei Ggw. von etwas Eg. u. Ammonrhodanid, so erhält man *opt. akt.* 1-Acetyl-2-thio-5-methylhydantoin. Gibt man das Ammonrhodanid erst zu, nachdem schon einige Zeit mit Acetanhydrid erhitzt worden war, so erhält man *inakt.* 1-Acetyl-2-thio-5-methylhydantoin. Diese Beobachtungen lassen sich nur folgendermaßen deuten (vgl. JOHNSON u. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **35** [1913]. 1136): Es bildet sich zunächst sehr schnell ein *opt. akt.* Azlacton. Bei Ggw. von Ammonrhodanid reagiert es mit letzterem u. gibt ein Thiohydantoin, u. zwar ohne wesentliche Racemisation, die aber glatt eintritt, wenn das Azlacton sich selbst überlassen bleibt. — Das (+)-1-Acetyl-2-thio-5-methylhydantoin, $C_6H_9O_2N_2S$, hat F. 161—162°, $[\alpha]^{20} = 118,5^\circ$ (in A.); die rac.-Form schmilzt bei 168 bis 169°. (J. biol. Chemistry **99**. 213—16. 1932. Washington, United States Departm. of Agriculture.)

BERGMANN.

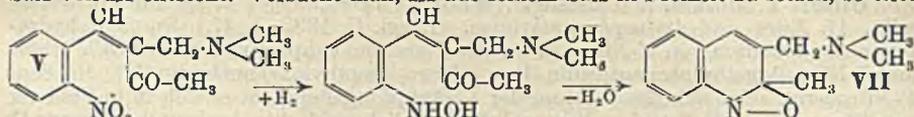
C. Mannich und K. Th. Lesse, *Über N-alkylierte 1,5-Aminoketone und ihre Umwandlung in Piperidinderivate*. Zur Gewinnung von (N-alkylierten) 1,5-Aminoketonen kondensieren Vff. die nach MANNICH, LESSER u. SILTEN (C. 1932. I. 2010) zugänglichen 1,3-Aldehydbasen in alkal. Lsg. mit Ketonen. Auf diesem Wege wird aus β -Dimethylamino- α,α -dimethylpropionaldehyd u. Aceton I erhalten, das durch katalyt. Hydrierung in II, durch anschließende Red. in III übergeht. Letzteres liefert mit Thionylchlorid das salzsaure Salz der entsprechenden halogenierten Base, aus dem Lauge die chlorierte Base selbst abscheidet, die sich schnell in das Hydrochlorid von V umwandelt, das beim Erhitzen glatt in CH_2Cl u. VI zerfällt.

Versuche. 1-Dimethylamino-2,2-dimethylhexen-(3)-on-(5) (I). Gelbliches Öl vom Kp.₁₁ 100—105°. Salzsaures Salz, aus Aceton oder Eg. farblose Prismen, F. 147°. Jodmethylat, aus absol. A. Nadeln, F. 172°. Hydrochlorid des Oxims, aus absol. A. Nadeln, F. 177° (Zers.). Freies Oxim, aus W. Prismen, F. 69°. Hydrochlorid des Semicarbazons, aus A. Prismen, F. 165° (Zers.). Freies Semicarbazon, kleine Prismen, F. 134°. — 1-Dimethylamino-2,2-dimethylhexanon-(5) (II). Farbloses Öl vom Kp. 92°. Hydrochlorid, aus Aceton hygroskop. farblose Prismen vom F. 100—101°. Golddoppelsalz, gelbe Nadeln, F. 118,5°. Jodmethylat, aus A. Nadeln, F. 133°. Oxim, aus A. farblose Prismen, F. 58,5°. Hydrochlorid des Semicarbazons, aus A. Nadeln, F. 163°. Freies Semicarbazon, aus A. Prismen vom F. 128°. — 1-Dimethylamino-2,2-dimethylhexanol-(5) (III). Aus dem Hydrochlorid von II in verd. Essigsäure mit Na-Amalgam unter Kühlung. Farbloses Öl vom Kp.₁₂ 98°. Golddoppelsalz, aus A. Nadeln, F. 116°. Hydrochlorid des p-Nitrobenzoesäureesters, aus Aceton gelbliche Prismen, F. 162°. — 1,1,2,5,5-Pentamethylpiperidiniumchlorid, $C_{10}H_{22}NCl$ (V). Aus A. + A. (2:1) farblose Nadeln, F. über 260°. Pikrat, grünlichgelbe Nadeln vom F. 201°. — 1,2,5,5-Tetramethylpiperidin (VI), farbloses Öl, Kp. 147—148°. Hydrochlorid, aus Aceton-A. Nadeln, F. 221° (Zers.). Pikrat, ident. mit dem vorstehend beschriebenen. — In der eingangs erwähnten Rk. wird Aceton durch Acetophenon ersetzt: 1-Dimethylamino-2,2-dimethyl-5-oxo-5-phenylpenten-(3). Grünliches Öl vom Kp.₈ 159—161°. Hydrochlorid, aus absol. A. gelbliche Blättchen, F. 162—163°. Hydrochlorid des Oxims, aus absol. A. Nadeln, F. 178° (Zers.). Hydrochlorid des Semicarbazons, F. 195°. — Als Nebenprod. wurde eine Verb. $C_{23}H_{29}O_2N$, aus A. kleine Nadeln, F. 102—103°, erhalten, entstanden aus 1 Mol. der 1,3-Aldehydbase u. 2 Moll. $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ von der wahrscheinlichen Konst.: $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. — 1-Dimethylamino-2,2-dimethyl-5-oxo-5-phenylpentan. Kp.₁₀ 165 bis 170°. Hydrochlorid, aus Aceton Prismen, F. 149—150°. Hydrochlorid des Semicarbazons, Nadeln, F. 171° (Zers.). — 1-Dimethylamino-2,2-dimethyl-5-phenylpentanol-(5), Kp.₁₅ 168—170°; wird bei längerem Stehen fest, aus PAe. Nadeln vom F. 41°. Hydrochlorid des Benzoesäureesters, Prismen, F. 91—92°, schwach anästhesierende Wrkg. — 1-Dimethylamino-2,2-dimethyl-5-phenyl-5-chlorpentan, das Hydrochlorid der chlorierten Base, ließ sich krystallin. erhalten. Aus Aceton farblose Nadeln, F. 150°. — 1,1,5,5-Tetramethyl-2-phenylpiperidiniumchlorid, aus absol. A. + Aceton farblose Nadeln, die bis 250° nicht schm. Golddoppelsalz, gelbe Nadeln, F. 118°. — 1,5,5-Trimethyl-2-phenylpiperidin, hellgelbes Öl, Kp.₁₂ 145—147°. Hydrochlorid, aus Aceton Nadeln, F. 148° (Zers.). — 1-N-Piperidino-2,2-dimethylhexen-(3)-on-(5). Aus β -Piperidino- α,α -dimethylpropionaldehyd (l. c.) u. Aceton. Gelbliches Öl vom Kp.₁₂ 140—142°. Nitrat, aus Eg. farblose Prismen, F. 105°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **271**. 92—97. Febr. 1933. Berlin, Univ.)

PANGRITZ.

C. Mannich und Benno Reichert, *Über eine Synthese von Chinolinderivaten mit basischer Seitenkette*. Es wird eine Synthese von Chinolinderiv. beschrieben, die in β -Stellung eine bas. Seitenkette besitzen. — 1-Dimethylaminobutanon-(3) (I) konden-

siert sich mit Benzaldehyd, wie Vff. fanden, a) bei Verwendung alkal. Kondensationsmittel zu III (vgl. MANNICH u. SCHÜTZ, C. 1928. I. 1291), b) mit saurem Kondensationsmittel zu einer Verb., die die Konst. IV haben muß. Die gleiche Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd führt in beiden Fällen zu V (Analogie mit Fall b). Die Red. der Nitrogruppe führt a) bei Verwendung von $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ zu VI (das als Zwischenprod. entstehende arom. prim. Amin ist nicht faßbar) — [zur Aufklärung der Struktur wurde das leicht erhaltliche Monojodmethylat nach EMDE (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 247 [1909]. 369) red., es wird glatt in $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ u. 2,3-Dimethylchinolin zerlegt, — zugleich ein Beweis für die Konst. von V] — b) bei katalyt. Hydrierung mit Pd oder Pt zu einer im Vergleich zu VI um 1 Atom O reicheren Verb., der Vff. die Isoximstruktur VII zuerkennen. Ein Aminoxyd kann nicht vorliegen, da schweflige Säure, die Aminoxyde leicht red., VII nicht angreift. Starke Red.-Mittel führen VII in VI über. Acylierungsmittel lagern VII in Verb. um, denen der Alkohol VIII zugrunde liegt; in ihm läßt sich nach ZEREWITINOFF (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 2023) ein akt. H-Atom nachweisen. Daß die OH-Gruppe nach am Kern sitzt, ergibt sich daraus, daß sie mit Thionylechlorid leicht durch Cl ersetzt wird, wobei das salzsaure Salz von IX entsteht. Versucht man, IX aus seinem Salz in Freiheit zu setzen, so tritt



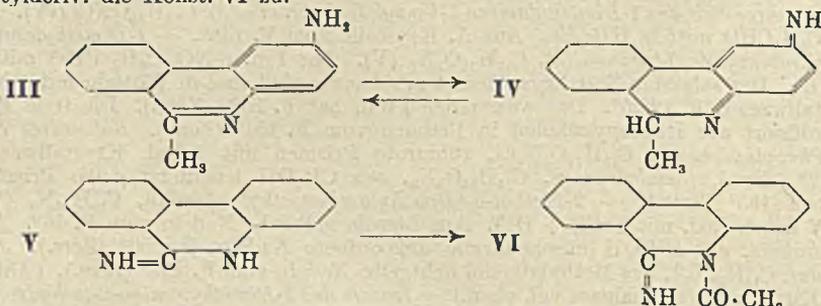
in kürzester Zeit intramolekulare Alkylierung ein unter Bldg. des (wohl neuen) tricycl. Ringsystems X. — Vff. haben noch ein cycl. Aminoketon, 2-(Dimethylaminomethyl)-cyclohexanon (II) unter dem Einfluß von HBr-Eg. mit o-Nitrobenzaldehyd kondensiert zu XI. Wider Erwarten entsteht aber bei Red. der Nitroketobase ein Tetrahydro-acridinderiv. ohne bas. Seitenkette, da $(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ -Abspaltung stattfindet. Da es sich katalyt. nicht hydrieren läßt, dürfte es XII sein, denn die Anlagerung von H_2 an Verb. mit jener Methylengruppierung ist bekanntlich sehr erschwert. Zinkstaubdest. führt das salzsaure Salz von XII in 4-Methylacridin über.

Versuche. *Salzsaures Salz des 1-Dimethylamino-5-phenyl-4-pentenons-(3)*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ONCl}$ (III). Aus I u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ mittels Na-Alkoholat. Ident. mit der von MANNICH u. SCHÜTZ (l. c.) auf anderem Wege hergestellten Verb.; Nadeln vom F. 158°. — *Salzsaures Salz des 1-Dimethylamino-2-benzylidenbutanons-(3)*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ (IV). Aus I u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ mittels HBr-Eg. Aus A. Krystalle vom F. 148°. — *1-Dimethylamino-2-(o-nitrobenzyliden)-butanons-(3)*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (V). Aus I u. o- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ mittels HBr-Eg. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Isopropylalkohol in Würfeln mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 122,5°. Das wasserfreie Prod. hat F. 158° (Zers.). Die freie Base krystallisiert aus Isopropylalkohol in Prismen vom F. 134° (Zers.). *Salzsaures Salz des Phenylhydrazons*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$, rubinrote Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 217° (Zers.). *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_5$, aus CH_3OH leuchtend gelbe Prismen, F. etwa 165° (Zers.). — *2-Methyl-3-(dimethylaminomethyl)-chinolin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (VI). Aus V durch Red. mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$. Aus Ligroin gelbliche Nadeln vom F. 56°. *Bisdjodromid*, aus CH_3OH büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 250° (Zers.). *Jodmethylat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{J}$, aus Methylalkohol lichtgelbe Nadeln vom F. 233° (Zers.). (Abbau nach EMDE mit Na-Amalgam vgl. oben.) — *Isoxim des 1-Dimethylamino-2-(o-hydroxyaminobenzyliden)-butanons-(3)*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (VII). Aus dem Hydrochlorid von V durch katalyt. Hydrierung. Aus PAe. farblose Prismen vom F. 102,5°. Aus feuchtem Ä. bilden sich blaßgelbe, hexagonale Tafeln von starkem Oberflächenglanz, F. 69°, die im Vakuum über H_2SO_4 3 Moll. Krystallwasser verlieren u. dann ebenfalls bei 102,5° schm. *Monohydrochlorid*, aus A. Prismen, F. 214°. Die freie Base ist gegenüber Alkalien u. starken Säuren außerordentlich beständig. *Jodmethylat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{J}$, aus CH_3OH Krystalle vom F. 223° (Zers.) (Abbau nach EMDE wie oben). — *Salzsaures Salz des Benzoesäureesters des 2-Oxymethyl-3-(dimethylaminomethyl)-chinolins*, $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus VII in Pyridin mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$; aus Isopropylalkohol quadrat. Plättchen vom F. 188°. — *2-Oxymethyl-3-dimethylaminomethylchinolin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (VIII). Aus vorst. Verb. durch Verseifung mit konz. K_2CO_3 -Lsg. usw.; aus PAe. Prismen vom F. 73°. (Benzoylchlorid verwandelt quantitativ in das salzsaure Salz des Benzoesäureesters zurück.) *Salzsaures Salz*, Nadeln vom F. 219° (Zers.). *Jodmethylat*,

$C_{14}H_{19}ON_2J$, aus CH_2OH dünne Blättchen vom F. 202° (Zers.) (Abbau nach EMDE liefert nur verharzte Prodd.). Salzsaurer Salz der Acetylverb., $C_{15}H_{19}O_2N_2Cl$; aus Isopropylalkohol Nadeln vom F. 191° . — Bishydrochlorid des 2-Chlormethyl-3-(dimethylaminomethyl)-chinolins, $C_{13}H_{17}N_2Cl_3$ (IX). Aus dem Hydrochlorid von VIII u. Thionylchlorid; aus Methanol Drusen vom F. etwa 197° (Zers.), die sich am Licht schwach rötlich färben. Katalyt. Hydrierung führt zu VI. — Ringschluß zum Chlorid einer tricycl. quartären Base, $C_{13}H_{15}N_2Cl$ (X). Aus vorst. Hydrochlorid u. KOH; aus Methanol Prismen vom F. 126° . — Hydrobromid des 2-(Dimethylaminomethyl)-6-(o-nitrobenzyliden)cyclohexanons-(I), $C_{16}H_{21}O_3N_2Br$ (XI). Darst. vgl. oben. Aus Isopropylalkohol bei 182° schm. Nadeln. Die recht unbeständige freie Base bildet ein gelbes Öl, aus dem sich nach kurzem Stehen reichlich $(CH_3)_2NH$ abspaltet. — 1,2,3,4-Tetrahydro-4-methylenacridin, $C_{14}H_{13}N$ (XII). Aus vorst. Hydrobromid durch Red. mit $SnCl_2 + HCl$. Das Hydrochlorid schm. gegen 230° . Die freie Base bildet aus PAe. Prismen vom F. 167° . Zinkstaubdest. des Hydrochlorids führt zum 4-Methylacridin, Krystalle aus PAe. vom F. 88° . (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 116—27. Febr. 1933. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

PANGRITZ.

Gilbert T. Morgan und Leslie P. Walls, *Untersuchungen in der Phenanthridinreihe*. II. Nitro- und Aminophenanthridine. (I. vgl. C. 1932. I. 77.) Durch Dehydrationskondensation von 4'-Nitro- u. 5-Nitro-2-acetamidodiphenyl mittels $POCl_3$ erhält man 7-Nitro-9-methylphenanthridin (I) u. 3-Nitro-9-methylphenanthridin (II). Bei dem 4'-Nitroderiv. zeigt sich das H-Atom der Verknüpfungsstelle, da es sich in m-Stellung zur Nitrogruppe befindet, dem Ringschluß abträglich (schlechte Ausbeute). Das aus II durch Red. erhaltene Amin besitzt die Möglichkeit chinonoider Tautomerie ($III \rightleftharpoons IV$). Dem 3-Amino-9,10-dimethylphenanthridiniumchlorid kommt die erwartete geringere Toxizität u. der größere therapeut. Wert gegenüber den 9-Amino-10-methylphenanthridiniumchloriden nicht zu, u. die Herst. eines quaternären Salzes mit 2 freien primären Aminogruppen scheiderte an der zu geringen Ausbeute beim Ringschluß zum 3-Nitro-9-o-nitrophenylphenanthridin. — Im Falle des Form-o-xenylamids versagt die neue Synthese, doch konnte die $ZnCl_2$ -Methode von PICTET u. HUBERT (Ber. dtsh. chem. Ges. 29 [1896]. 1182) vereinfacht werden. — Als Dibenzopyridin gibt Phenanthridin mit Na-Amid in lebhafter Rk. das 9-Aminoderiv., wobei eine gewisse Anomalie hinsichtlich der H_2 -Bldg. auftrat. Auch durch Einw. von NH_3 u. Na auf Phenanthridin in Lsg. von Dimethylanilin bildet sich das 9-Aminoderiv. sehr leicht. Sein Verh. bei der Acetylierung läßt es als inneres Amidin erscheinen (V), entsprechend kommt dem Acetylderiv. die Konst. VI zu.

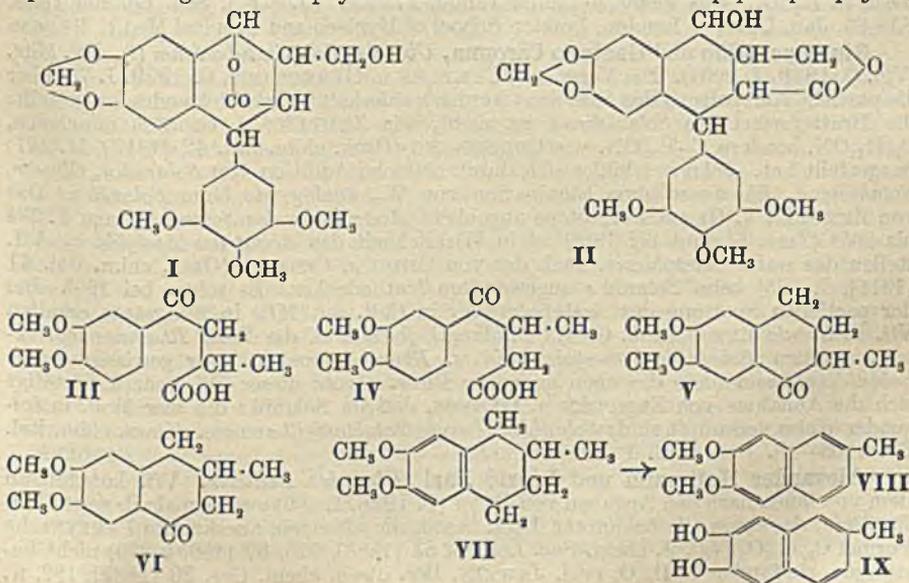


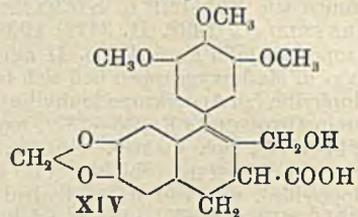
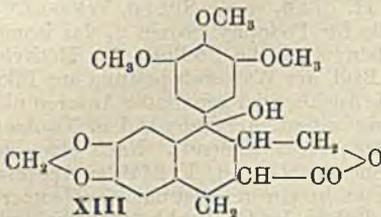
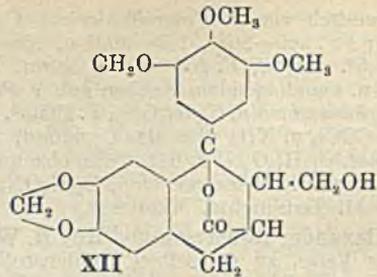
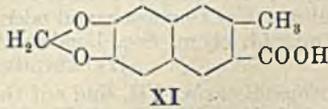
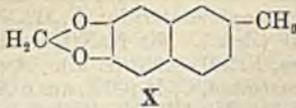
Versuche. 7-Nitro-9-methylphenanthridin, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (I), aus Bzl., F. 243 bis 245° . — 3-Nitro-9-methylphenanthridin (II), aus Bzl., F. 201° . Daraus durch Red. mit Fe 3-Amino-9-methylphenanthridin, $C_{14}H_{12}N_2$, F. 152° . Läßt sich diazotieren u. mit β -Naphthol verkuppeln. Acetylderiv., $C_{16}H_{14}ON_2$, F. 240 — 242° ; daraus mit Dimethylsulfat 3-Acetamido-9,10-dimethylphenanthridiniummethosulfat, $C_{18}H_{20}O_5N_2S$, Zers. ca. 255° . Durch Hydrolyse des Methosulfats mit HCl 3-Amino-9,10-dimethylphenanthridiniumchlorid, $C_{15}H_{15}N_2Cl$, F. ca. 275° (Zers.). — 2-o-Nitrobenzamido-5-nitrodiphenyl, $C_{19}H_{13}O_5N_3$. Aus 5-Nitro-2-xenylamin u. o-Nitrobenzoylchlorid. F. 167° . Daraus mit $POCl_3$ 3-Nitro-9-o-nitrophenylphenanthridin, $C_{19}H_{11}O_4N_3$, F. 227° . — Phenanthridin, $C_{13}H_9N$. Das bei der Synthese aus Formyl-o-xenylamid (vgl. oben) sich bildende o-Xenylamin wurde als Acetylverb. entfernt, F. 105 — 106° . Bildet ein Dinatrium, $C_{13}H_9N \cdot 2 HNO_3 \cdot 2 H_2O$, daraus durch W., A. oder Aceton das n. Nitrat $C_{13}H_9N \cdot HNO_3$, F. 169 — 171° (Zers.). Zugabe von H_2SO_4 zu dem anhydr. Mononitrat lieferte

ein Gemisch von 3 *Mononitroderiv.* $C_{13}H_9O_2N_2$, das durch Fraktionieren getrennt wurde: FF. 260—262°, 160—163° u. 156—158°. *9-Aminophenanthridin*, $C_{13}H_{10}N_2$ (V), F. 195,5°. *Acetat*, F. 206—209°; *Lactat*, F. 202—204° (Zers.). Mit $NaNO_2$ in H_2SO_4 bei 0° u. nachfolgendem Kochen gab V *Phenanthridon*, F. 291—293° (s. u.). *Acetyl-9-aminophenanthridin*, $C_{15}H_{12}ON_2$, F. 193,5°. — *o-Xenylcarbamid*, $C_{13}H_{12}ON_2$, aus *o-Xenylamin*, $COCl_2$ u. NH_3 über das Carbimid, F. 157—158,5°. Mit CH_3OH *Methyl-o-xenylcarbammat*, $C_{14}H_{13}O_2N$, F. 61°. Schmelze mit $ZnCl_2$ führt das *o-Xenylcarbamid* oder sein Methylderiv. in *Phenanthridon*, $C_{13}H_9ON$, über (s. o.). (J. chem. Soc. London 1932. 2225—31. Teddington, Middlesex.)
HELLRIEGEL.

Alexander Robertson und Roy B. Waters, Podophyllotoxin. Vff. sind auf Grund eigener Verss. zu demselben Kohlenstoffskelett für Podophyllotoxin, $C_{22}H_{22}O_8$, gekommen wie BORSCHÉ u. NIEMANN (C. 1932. II. 3725), sowie SPÄTH, WESSELY u. KORNFELD (C. 1932. II. 3412; 1933. I. 65), die für Podophyllotoxin u. das isomere Pikropodophyllin Formel I u. II angegeben haben; auch die Stellung der Methylenedioxy- u. Methoxygruppen ließ sich bestätigen. Bzgl. der Wasserabspaltung aus Pikropodophyllin (zu Apopikropodophyllin) stimmen die Angaben der genannten Autoren nicht überein (BORSCHÉ: F. 236—237°, nach Reinigung mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat F. 214—216°, opt. inaktiv. SPÄTH: F. 214—216°; rechtsdrehend). Nach etwa dem Verf. von BORSCHÉ erhielten Vff. ein linksdrehendes Lacton, F. 244° (α -Apopikropodophyllin), das von Acetanhydrid u. Na-Acetat in ein rechtsdrehendes Isomeres, F. 214—216° (β -Verb.) umgewandelt wird. Hydrolyse beider Verbb. gibt die linksdrehende Apopikropodophyllsäure, die beim Erhitzen ausschließlich das Lacton F. 244° regeneriert. — Podophyllomeronsäure, bisher nur aus Pikropodophyllin erhalten, konnte auch aus α - u. β -Apopikropodophyllin gewonnen werden. — Das durch Decarboxylierung von Podophyllomeronsäure erhaltliche Phenol Podophyllomerol haben Vff. so synthetisiert: Veratrol u. Methylbernsteinsäureanhydrid wurden zu den Ketosäuren III u. IV mit $AlCl_3$ kondensiert; diese wurden reduziert u. zum Ring (V u. VI) geschlossen. Neuerliche Red. gab Verb. VII (vgl. HAWORTH u. MARIN (C. 1932. II. 869), die über die Stufen VIII u. IX in Podophyllomerol verwandelt wurde (X). Podophyllomeronsäure muß Formel XI haben, da Oxydation zu Pyromellitsäure führt. — Auf Grund der Leichtigkeit, mit der Pikropodophyllin dehydratisiert u. der Pyrogallolkern abgestoßen wird, vermuten die Vff., daß die Formeln I u. II durch XII u. XIII zu ersetzen sind. α - u. β -Apopikropodophyllin sind geometr. u. nicht strukturell isomer, da sie dieselbe Apopikropodophyllsäure (XIV) liefern.

Versuche. Zur Darst. von Pikropodophyllin (F. 226°) setzt man einen Tropfen Piperidin zur Lsg. von Podophyllotoxin in wss. Methanol. — α -Apopikropodophyllin,





$C_{22}H_{20}O_7$. Aus Pikropodophyllin in Acetanhydrid mit konz. H_2SO_4 . Aus A.-Eg. oder Essigester Nadeln, F. 244—245°. $[\alpha]_{5461}^{21} = -17,5^\circ$ (in Chlf.). Unter etwa denselben Bedingungen gibt Podophylloctoxin nur das Acetylderiv., F. 204°, $[\alpha]_{5461}^{21} = -174,1^\circ$ (in Chlf.). — β -Apopikropodophyllin, $C_{22}H_{20}O_7$. Aus der α -Verb. mit Acetanhydrid u. Py. Aus A. Nadeln, F. 216°, $[\alpha]_{5461}^{21} = +117,6^\circ$ (in Chlf.). — Apopikropodophyllsäure, $C_{22}H_{22}O_8$. Aus α - u. β -Apopikropodophyllin mit wss.-alkoh. Lauge. Aus Bzl. Nadeln, F. 174° (Zers.), $[\alpha]_{5461}^{21} = -279,4^\circ$ (in Chlf.). — Podophyllomeronsäure, $C_{13}H_{10}O_4$. Aus α - oder β -Apopikropodophyllin mit HJ in sd. Eg. Aus 80%ig. Essigsäure Tafeln, F. 240°. — Im Lauf der oben skizzierten Synthese von X wurde das Gemisch der Verb. V u. VI isoliert, aus Ä.-PAe. F. 102—110°. Daraus durch Red. nach CLEMMENSEN u. Dehydrierung mit Selen 6,7-Dimethoxy-2-methylnaphthalin, $C_{13}H_{14}O_2$ (VIII). Aus PAe. Prismenbüschel, F. 102°. — 6,7-Dioxy-2-methylnaphthalin, $C_{11}H_{10}O_2$ (IX). Aus dem vorigen mit Acetanhydrid u. HJ. Aus Bzl.-Lg. Prismen, F. 165°. Methylalkohol. $FeCl_3$ färbt grün, äthylalkoh. blau; beide Färbungen werden mit W. violett. — Podophyllomerol, $C_{12}H_{10}O_2$ (X). Aus dem vorigen in Aceton mit Methylenjodid u. K_2CO_3 . Aus wenig Methanol Tafeln, F. 129°. (J. chem. Soc. London 1933. 83—86. Jan. Univ. of London, London School of Hygiene and Tropical Med.) BERGM.

Giuseppe Oddo und Gaetano Caronna, Über das Solanin tuberosum (t). IX. Mitt. (Vgl. C. 1929. I. 2994). Die Verss. von ZEMPLEN u. GERECs (vgl. C. 1929. I. 78) über die partielle Aufspaltung des Solanins t werden wiederholt u. dabei folgendes festgestellt: die Bruttoformel des Solanidins t ist nicht, wie ZEMPLEN u. GERECs annehmen, $C_{26}H_{41}ON$, sondern $C_{25}H_{39}ON$, wie COLOMBANO (Gazz. chim. ital. 42 [1912]. II. 101) festgestellt hat. Solanin t bildet sich durch einfache Addition von Solanidin, Glucose, Galaktose u. Rhamnose ohne Elimination von W., analog wie beim Solanin s. Das von ZEMPLEN u. GERECs erhaltene angebliche Acetylderiv. des Solanins t vom F. 204 bis 205° (Zers. beginnt bei 190°) ist in Wirklichkeit das Acetat des Acetylderiv. Vff. stellen das wahre Acetylderiv. nach der von ODDO u. CESARIS (Gazz. chim. ital. 41 [1911]. I. 525) beim Solanin s angewandten Methode her. Es schm. bei 120°. Bei der partiellen Spaltung des Acetylsolanins t in Chlf. mit HBr in Essigsäure erhalten Vff. nicht wie ZEMPLEN u. GERECs Solanidinglucosid u. die Biose Rhamnosidogalaktose, sondern Solanidinglucosegalaktosid u. Rhamnose neben einer gewissen Menge Solanidinglucosid ohne die oben genannte Biose. Trotz dieser Differenzen bestätigt sich die Annahme von ZEMPLEN u. GERECs, daß im Solanin t die vier Moll. in folgender Weise verknüpft sind: Solanidin-Glucose-Galaktose-Rhamnose. (Gazz. chim. ital. 62. 1108—18. Dez. 1932. Palermo, Univ.) FIEDLER.

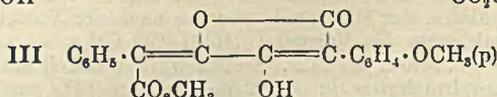
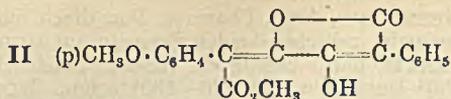
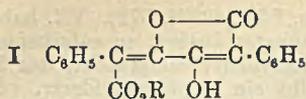
Alexander Hoffmann und László Fári, Über das Rotlerin. Vff. konnten an dem von ihnen nach den Angaben von DUTT (C. 1926. I. 409) aus Kamala dargestellten Rotlerin, das sonst alle bekannten Eigg. besaß, die allgemein anerkannte PERKINSsche Formel $C_{33}H_{30}O_9$ (vgl. J. chem. Soc. London 63 [1893]. 975. 67 [1895]. 230) nicht bestätigen, sie fanden $C_{31}H_{30}O_8$ (vgl. JAWEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 20 [1887]. 182, u.

HERRMANN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 245 [1907]. 572). Vff. haben versucht, zwischen beiden Formeln auf Grund wohldefinierter Derivv. zu entscheiden. PERKIN hatte bereits ein (kaum einheitliches) Hexaacylderiv. dargestellt, das bei 100° sinterte u. bei 130—135° schm. DUTT beschreibt ein Heptaacylderiv. vom F. 165°. Das Acetylderiv. der Vff., auch wenn es nach der Vorschrift von DUTT dargestellt wurde, ergab stets die Formel $C_{31}H_{24}O_8(CO \cdot CH_3)_6$ — also für die Stammsubstanz $C_{31}H_{30}O_8$ — u. schm. bei 212°. Weiter wurden durch katalyt. Red. des Rottlerins bzw. Hexaacetylröttlerins durch Aufnahme von 2 H₂ zwei kristallin. Derivv. erhalten, die beide bei der Verbrennung der Stammformel $C_{31}H_{30}O_8$ entsprechende Werte lieferten. Auf Grund ihrer Unters.-Ergebnisse lehnen Vff. die von DUTT u. GOSWAMI (C. 1928. I. 2407) für das Röttlerin aufgestellte Konst.-Formel ab.

Versuche. Das aus Kamala dargestellte reine Röttlerin hatte F. 206—207°. Seine Verbrennungswerte schwanken zwischen den Summenformeln $C_{33}H_{30}O_9$ u. $C_{31}H_{30}O_8$. — Hexaacetylröttlerin. Aus Röttlerin, in Pyridin gel., mit Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung. Aus Methylalkohol farblose, tafelförmige Krystalle vom F. 212°, die sich in alkoh. KOH mit roter Farbe lösen. In Chlf.-Lsg. keine wahrnehmbare opt. Aktivität. Die Analysenwerte (Verbrennung, Titration) stimmen auf $C_{31}H_{24}O_8(CO \cdot CH_3)_6$. — Tetrahydroröttlerin. Röttlerin, feinst gepulvert, in A. suspendiert, läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur langsam über Pd-Tierkohle hydrieren. Vff. führten es deshalb nach PERKIN (l. c.) durch n-NaOH in die ll. u. daher leicht hydrolysierbare Na-Verb. über. (Dadurch erleidet, wie Vff. feststellten, das Röttlerin — im Gegensatz zur Behandlung mit w. Sodalg. — keine Umwandlung; aus der Verb. $C_{31}H_{29}O_8Na$ läßt sich das Röttlerin mit Essigsäure fast quantitativ regenerieren u. in das obige Hexaacylderiv. überführen.) Das mit HCl neutralisierte Rk.-Gemisch wurde vom Katalysator abgesaugt, letzterer wiederholt mit h. A. ausgezogen. Aus den eingengten A.-Auszügen kristallisierten hellgelbe, viereckige Prismen vom F. 200—201°; leichter l. als Röttlerin selbst; wss.-alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ violette Färbung (Phloroglucinderiv.). Die Analysenwerte stimmen auf $C_{31}H_{34}O_8$. — Tetrahydrohexaacetylröttlerin. I. Aus dem Hexaacylderiv. durch katalyt. Hydrierung. Aus Methylalkohol farblose Tafeln vom F. 183—185°. Lsg. in alkoh. KOH intensiv gelb. Analyse: $C_{31}H_{28}O_8(CO \cdot CH_3)_6$. II. Aus Tetrahydroröttlerin durch Acetylierung wie oben. Es wird das unter I beschriebene Prod. erhalten. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 97—101. Febr. 1933. Ujpest, Ungarn, Lab. d. Firma CHINOIN.) PANGRITZ.

Georg Koller und Gerhard Pfeiffer, Über die Konstitution der Pinastrinsäure. Die in Cetraria pinastri u. C. juniperina neben Usnin- u. Vulpinsäure vorkommende Pinastrinsäure (kurz Pin.) soll nach ZOPF bei 200—203° schm. u. die Bruttoformel $C_{20}H_{16}O_6$ oder $C_{17}H_{14}O_5$ besitzen, nach HESSE bei 196—198° schm., die Bruttoformel $C_{19}H_{14}O_6$ besitzen, eine OCH₃-Gruppe esterartig gebunden enthalten u. dementsprechend durch Baryt zu einer Carbonsäure $C_{18}H_{12}O_6$ verseift werden. Die Formeln $C_{19}H_{14}O_6$ u. $C_{18}H_{12}O_6$ unterscheiden sich von denen der Vulpin- u. Pulvinsäure (I, R = CH₃ bzw. H) um den Mehrgeh. von 1 O. HESSE hat auch festgestellt, daß die Säure $C_{18}H_{12}O_6$ durch Acetanhydrid zu einem Lacton anhydriert wird, welches mit h. CH₃OH zunächst Pin. zurückliefert u. weiter in einen Dicarbonsäuredimethylester übergeht. HESSE hat daher Pin. als eine Oxyvulpinsäure aufgefaßt. — Vff. haben für die von ihnen isolierte Pin. F. 203° u. die Bruttoformel $C_{20}H_{16}O_6$ gefunden, d. h. ein Mehr von O u. CH₂ gegenüber der Vulpinsäure. Da sich Pin. mit Benzaldehyd in Ggw. von HCl oder anderen Agenzien nicht kondensiert, kann das CH₂ nicht aliph., etwa in einem Malonylrest, gebunden sein. Gleichwie in der Vulpinsäure durch Diazomethan nur das enol. OH veräthert wird, liefert auch Pin. mit Diazomethan nur einen Monomethyläther, welcher aber nicht 2, sondern 3 OCH₃-Gruppen enthält. Dementsprechend wurden in der Pin. selbst nur 1 akt. H-Atom (OH-Gruppe) u. — im Gegensatz zu HESSE — 2 OCH₃-Gruppen festgestellt. Das fragliche CH₂ liegt also als OCH₃ vor. Über die Stellung des letzteren gab die Oxydation des Pin.-Methyläthers u. auch der Pin. selbst mit KMnO₄ Auskunft, denn in beiden Fällen wurden Anissäure u. Benzoesäure erhalten; das OCH₃ ist folglich p-ständig. — Die Spaltung der Pin. mit sd. wss. Barytlauge schließlich ergab Oxalsäure, Phenyllessigsäure, p-Methoxyphenyllessigsäure (F. 86—87°) u. wenig p-Oxyphenyllessigsäure (F. 149—150°), letztere gebildet infolge geringerer Verseifung des p-ständigen OCH₃. Auf Grund dieser Befunde besitzt Pin. die Konst.-Formel II oder III.

Versuche. Pinastrinsäure, $C_{20}H_{16}O_6$ (II oder III). Durch Extraktion der Flechten mit Ä. u. Krystallisierenlassen aus großem Vol. Bei zu starkem Einengen fällt zugleich



Umsäure aus, welche durch Umlosen aus A. nur teilweise entfernt werden kann. Aus A. orangegelbe Nadeln, F. 203—204° (schwache Gasentw.). — *Methyläther*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Mit CH_2N_2 (2 Tage). Aus A. grünelbe Nadeln, F. 153°. — *Vulpinsäuremethyläther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (nach I), aus A. farblose Nadeln, F. 143—144°. — Die Oxydation des Pin.-Methyläthers u. die Barytspaltung der Pin. sind im Original ausführlich beschrieben. (Mh. Chem. 62. 160—68. März 1933.)

LINDENBAUM.

Georg Koller und Gerhard Pfeiffer, *Über die Glabratsäure*. Diese von ZOPF in *Parmelia glabra* aufgefundenene Flechtensäure soll bei 175° schm. u. die Bruttoformel $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ oder $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ besitzen. Vff. haben gefunden, daß genannte Flechte an Eschenstämmen vorkommt. Die von ihnen isolierte Säure zeigte F. 175—179°, gab aber mit FeCl_3 keine blaue Färbung, wie ZOPF angibt, sondern die violettrote Färbung der Lecanorsäure. Die Analysen stimmten auf $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$, u. die Überführung in das Triacetylderiv. u. dessen Methylester ergab, daß *Glabratsäure* mit *Lecanorsäure* ident. ist. — *Glabratsäure (Lecanorsäure)*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$. Flechte mit Ä. extrahiert, Ä.-Lsg. mit NaHCO_3 -Lsg. erschöpft, letztere mit HCl gefällt, Nd. in w. Aceton gel. u. mit W. wiederholt fraktioniert gefällt. Zers. 179°. — *Triacetylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. In Pyridin mit Acetanhydrid (3 Tage). Zers. 197° (vgl. C. 1933. I. 66). Mit äth. CH_2N_2 der *Methylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, aus Aceton + W. (fraktioniert), F. 154—157° (l. c.). — Ferner wurde durch therm. Zers. der Glabratsäure das l. c. beschriebene *Dimethylidioxyxanthon* erhalten. (Mh. Chem. 62. 169—71. März 1933. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

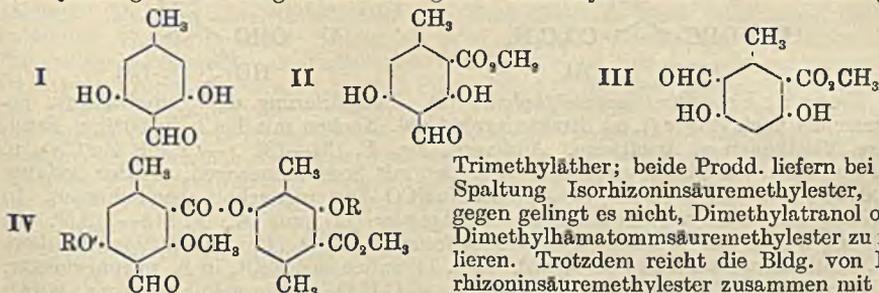
W. Schicke und E. Wedekind, *Über die Oleanolsäure (Guagenin)*. III. *Die Oxydation der Acetyloleanolsäure und der Oleanolsäure mit Chromsäure*. (II. vgl. C. 1931. II. 722.) Daß *Oleanolsäure* (Guagenin) die Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ besitzt, ist inzwischen von WINTERSTEIN u. STEIN (C. 1932. II. 1027) bestätigt worden. — Schon vor KITASATO u. SONE (C. 1932. II. 1787) haben Vff. *Acetyloleanolsäure* mit CrO_3 unter energischeren Bedingungen, nämlich bei 80°, oxydiert u. als Hauptprod. eine neutrale Substanz von F. 283° erhalten. Diese erwies sich als ident. mit dem δ -*Ketoacetyloleanolsäurelacton* von K. u. S., wie der direkte Vergleich mit einem nach K. u. S., also bei 20°, dargestellten Präparat ergab, besitzt aber die um CH_2 ärmere Zus. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_5$, da K. u. S. für *Oleanolsäure* noch die C_{31} -Formel zugrunde gelegt haben. Für δ -*Ketoacetyloleanolsäurelacton* selbst ergibt sich somit die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$. — Während K. u. S. nur das neutrale Lacton erhalten haben, konnten Vff. außerdem eine Säure von der Zus. $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_7$ isolieren, in welcher 2 CO_2H u. 1 Acetoxy nachgewiesen wurden. Das letzte O-Atom scheint oxydant gebunden zu sein. Durch Verseifung wurde die *Oxydicarbonsäure* $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_6$ selbst erhalten. Demnach werden bei energischerer Oxydation aus dem Sapogenin 5 C-Atome entfernt. Der die sekundäre Alkoholgruppe enthaltende Ring wird hierbei nicht angegriffen, denn die Acetoxygruppe befindet sich sowohl im Lacton $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_5$ wie in der Säure $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_7$. Diese u. die Oxysäure reagieren lebhaft mit Diazomethan, gaben aber keine krystallinen Prodd. Auch durch Dest. mit Acetanhydrid wurde nur ein glasig erstarrendes Öl erhalten. — Um etwas über die abgespaltenen 5 C-Atome zu erfahren, wurde *Oleanolsäure* selbst mit CrO_3 in sd. Essigsäure oxydiert u. letztere im Maße ihrer Zugabe abdest., darauf das Destillat alkalisiert u. wieder dest. Das Destillat reduzierte FEHLINGSche u. ammoniakal. Ag.-Lsg., lieferte aber kein definiertes Prod. Das Hauptoxydationsprod. besaß die Zus. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ u. erwies sich als ident. mit der von PRELOG (C. 1930. II. 3292) erhaltenen u. noch als $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_3$ formulierten Ketonsäure.

Versuche. δ -*Ketoacetyloleanolsäurelacton*, $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_5$. 2 g *Acetyloleanolsäure* in Eg. mit 5 g CrO_3 in W.-Eg. versetzt, $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 80° erwärmt, CrO_3 mit CH_3OH reduziert, in W. gegossen, ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit 10%ig. Soda ausgezogen (Extrakt vgl. unten) usw. Ä.-Rückstand lieferte aus w. A. + W., verd. A. u. reinem CH_3OH Nadelchen, F. 283°. — δ -*Ketoacetyloleanolsäurelacton*, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$. Voriges mit methylalkoh. KOH 2 Stdn. gekocht, in verd. HCl gegossen u. ausgeäthert. Aus w. A. + W., dann verd. Eg. Nadelchen, bei 318° sinternd, F. 325°. *Oxim*, $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{N}$, aus verd. A. Nadel-

chen, F. 222—223° (Zers.). — *Acetoxydicarbonsäure* $C_{27}H_{40}O_7$. Aus obigem Sodaextrakt mit HCl u. Ä. Aus w. A. + W., Ä.-Pae. u. verd. Eg. Krystalle, F. 293—294°. — *Oxydicarbonsäure* $C_{25}H_{38}O_6$. Aus voriger mit methylalkoh. KOH wie oben. Aus A. + W., dann verd. A. Krystalle, F. 292°. — *Ketonsäure* $C_{30}H_{40}O_3$. 5 g Oleanolensäure in 75%ig. Essigsäure gel., 5 g CrO_3 in 25%ig. Essigsäure langsam eingetropft, im gleichen Maße Essigsäure abdest., CrO_3 mit CH_3OH reduziert, in W. gegossen u. ausgeathert, Öl in A. gel. u. verdunsten gelassen (erst etwas Oleanolensäure), Sirup mit CH_3OH verrieben. Aus CH_3OH derbe Nadeln, nach Sintern F. 187°. *Oxim*, $C_{30}H_{47}O_3N$, bei 290° sinternd, F. 299° (Zers.). Mit CH_2N_2 der *Methylester*, aus A. u. CH_3OH , F. 180°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 215. 199—206. 28/2. 1933. Hann.-Münden, Forstl. Hochschule.)

LINDENBAUM.

Frank H. Curd, Alexander Robertson und Richard J. Stephenson, *Flechten-säuren*. IV. *Atranorin*. (III. vgl. ROBERTSON u. STEPHENSON, C. 1932. II. 1455.) Atranorin, das bisher in ca. 80 Flechtenarten aufgefunden worden ist, gibt bei der Spaltung mit Alkoholen β -Orcincarbonsäuremethylester u. die Ester der Hämatommsäure. Bei der Zers. von Atranorin u. von Hämatommsäureäthylester entsteht Atranol, das von PFAU (C. 1926. II. 1019) u. von ROBERTSON u. ROBINSON (C. 1928. I. 350) als γ -Orcylaldehyd (I) erkannt wurde. Vff. haben nunmehr die von PFAU aufgestellte Konst. der Hämatommsäure durch Synthese des Methylesters bestätigt. Orsellinsäuremethylester gibt bei der Kondensation mit HCN zwei Aldehyde, von denen einer mit Hämatommsäure ident. ist u. wegen der Beziehungen zum Atranol als II formuliert werden muß, während dem anderen die Konst. III zukommt. — Das aus *Evernia prunastri* nach HESSE (J. prakt. Chem. [2] 92 [1915]. 431) durch Extraktion mit Chlf. isolierte Atranorin ist Cl-haltig. Der Cl-Geh. ist nicht als Krystall-Chlf. anzusehen, sondern eher auf Zers. des Chlf. zurückzuführen, da er auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsm. unverändert bleibt. Durch Extraktion des äth. Auszugs der Flechte mit Aceton erhält man ein Cl-freies Prod. von der Zus. $C_{19}H_{18}O_8 + H_2O$, das das H_2O bei 140—150° im Hochvakuum noch nicht abgibt. — Methylierung von Cl-haltigem Atranorin gibt O-Trimethylatranorin u. einen Cl-haltigen



Trimethyläther; beide Prodd. liefern bei der Spaltung Isorhizoninsäuremethylester, dagegen gelingt es nicht, Dimethylatranol oder Dimethylhämatommsäuremethylester zu isolieren. Trotzdem reicht die Bldg. von Isorhizoninsäuremethylester zusammen mit der

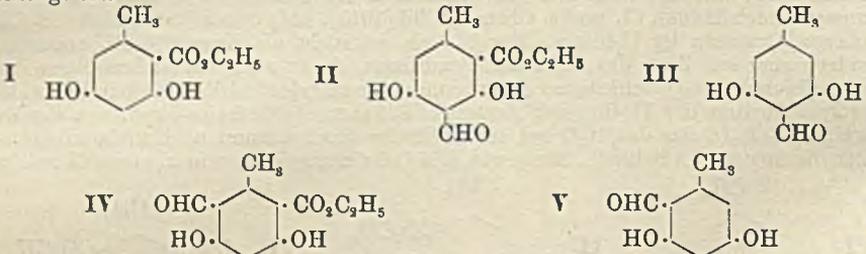
Synthese von Hämatommsäuremethylester aus, um dem Atranorin Formel IV (R = H) zuzuschreiben. — Atranorin wird durch reinen A. oder Methanol nicht verändert, erst in Ggw. von Spuren Alkali erfolgt Spaltung.

Versuche. *Atranorin*, $C_{19}H_{18}O_8$, aus dem Ä.-Extrakt von *Evernia prunastri* durch Extraktion mit Chlf. oder Aceton, F. beider Präparate 196—197°. Das Acetonpräparat enthält 1 H_2O , das Chlf.-Präparat enthält Cl, das sich durch Dest. mit Xylol oder durch Auflösen in NaOH u. Fällen mit Säuren nicht entfernen läßt u. entwickelt beim Erwärmen mit Anilin u. alkoh. KOH Phenylcarbylamingeruch. Atranorin gibt mit Diazomethan ein harziges Prod. — *Trimethylatranorin*, $C_{22}H_{21}O_8$, aus (Cl-haltigem) Atranorin mit CH_3J u. Ag_2CO_3 oder K_2CO_3 in Aceton. Prismen aus Methanol, F. 123°. Daneben erhält man *Atranorindimethyläther*, $C_{21}H_{22}O_8$, Prismen aus Essigester + Lg., F. 136°, u. eine Verb. $C_{22}H_{23}O_8Cl$ (oder 3 $C_{22}H_{21}O_8 + CHCl_3$) Nadeln aus Essigester + Lg., F. 106—107°, deren ebenfalls Cl-haltiges *Semicarbazon* bei 208° schm. — *Isorhizoninsäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_4$, aus Atranorintrimethyläther u. methylalkoh. KOH. Nadeln aus verd. Methanol, F. 142°. Entsteht auch bei Einw. von methylalkoh. KOH auf die Verb. $C_{22}H_{23}O_8Cl$. — *Hämatommsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_5$, aus Atranorin u. sd. Methanol unter Zusatz von etwas NaOH oder neben Isohämatommsäuremethylester aus Orsellinsäuremethylester, HCN, HCl u. $ZnCl_2$ in Ä. Nadeln aus Methanol, F. 146°. $FeCl_3$ -Rk. rötlichbraun, l. in Sodalg. kanariengelb. *Isohämatommsäuremethylester*,

fast farblose Prismen aus W., F. 130°, TiCl_3 -Rk. braun, l. in Sodalsg. farblos. (J. chem. Soc. London 1933. 130—33. Febr. London, School of Hygiene and Tropical Medicine.)

OSTERTAG.

Alexander St. Pfau, *Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile. III. Synthese der Hämatommsäure.* (II. vgl. C. 1928. II. 2473.) Vf. hat schon lange vor KOLLER u. KANDLER (C. 1931. I. 93) festgestellt, daß bei der reduzierenden Spaltung der *Cetrarsäure* mit Zn-Staub u. Lauge u. a. *Atranol* (III; vgl. I. Mitt., C. 1926. II. 1019) entsteht. Die von KOLLER u. KRAKAUER (C. 1930. I. 391) für Cetrarsäure aufgestellte Formel kann man sich aus 2 Moll. *Hämatommsäure* (I. Mitt.) durch Aldolkondensation u. Anhydrierung entstanden denken. — Nach vergeblichen Verss., p-Orsellinsäure zum Aldehyd (III) zu reduzieren, ist es Vf. gelungen, eine Totalsynthese der Hämatommsäure u. von III wie folgt durchzuführen: Nach SONN (C. 1928. I. 2714) synthetisierter Orsellinsäureester (I) wurde der GATTERMANNschen Aldehydsynthese unterworfen, wobei die Aldehydgruppe nicht nur in n. Weise in die p-Stellung zum OH (Bldg. von IV), sondern auch — zu ca. 40% — zwischen die beiden OH trat (Bldg. von II). Die Trennung gelang auf Grund der stärkeren Acidität von IV. II war mit dem *Hämatommsäureester* aus Atranorin (I. Mitt.) ident. u. konnte jetzt auch zur freien Säure verseift werden, welche sich als recht beständig erwies u. erst bei längerem Erhitzen zu III decarboxyliert wurde. — Die aus Atranorin erhaltene Hämatommsäure schmolz 7° höher als die synthet. (vgl. auch SCHÖPF u. Mitarbeiter, C. 1932. I. 824). Es hat sich gezeigt, daß dem Atranol aus Atranorin ein sehr ähnlicher Aldehyd (F. 141°) beigemischt ist.



Versuche. *Orsellinsäureäthylester* (I). Dehydrierung des Dihydroderiv. bequemer als nach SONN (l. c.) direkt durch 1-std. Kochen mit FeCl_3 in 20%ig. Essigsäure, Verdünnen u. Ausäthern. Aus verd. Eg., F. 131—132°. — I mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ u. HCl -Gas in Ä. wie üblich umgesetzt, ath. Lsg. mit Soda ausgezogen, aus der Sodalsg. erhaltenes Gemisch in Ä. mit CO_2 -gesätt. NaHCO_3 -Lsg. wiederholt ausgeschüttelt. In NaHCO_3 unl. Teil war *Hämatommsäureäthylester* (II), aus A., F. 113—113,5°. In NaHCO_3 l. Teil war *Isöhämatommsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (IV), aus 30%ig. Ä., dann i. V. sublimiert, Nadeln, F. 94—94,5°. II u. IV gaben mit FeCl_3 in Ä. purpurviolette, in W. rotbraune Färbung. — *Hämatommsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$. II in gekühlter konz. H_2SO_4 gel., am nächsten Tag mit Eisw. verd. u. ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit NaHCO_3 ausgezogen, unl. Teil nochmals mit H_2SO_4 behandelt. Aus 40%ig. Ä. oder 80%ig. Essigsäure Nadeln, F. (korr.) 172—173°, i. V. auch bei Zusatz von Cu unzersetzt sublimierbar. Mit FeCl_3 wie II. — *Atranol* (III). Durch längeres Erhitzen der vorigen auf 100—120°. Aus W., F. 120—121°. — *Isöhämatommsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$. Aus IV wie oben. Aus 40%ig. Ä. Nadeln, F. (korr.) 224—225° (Zers.). — *Orsellinaldehyd* (V). Vorige mit Cu-Pulver $\frac{1}{4}$ Stde. auf 250° erhitzt, dann ausgeäthert. Aus W., dann i. V. sublimiert, F. 179 bis 180°. (Helv. chim. Acta 16. 282—86. 15/3. 1933. Genf-Vernier, Lab. von GIVAUDAN & Co.)

LINDENBAUM.

E. Biochemie.

J. Straub, *Harmonische Konzentrationsunterschiede an einer Membran.* Zur Deutung der Tatsache, daß die osmot. Konz.-Unterschiede zwischen Eigelb u. Eiklar im Lebenden aufrecht erhalten bleiben, kann nur eine chem. Rk. des Lebewesens herangezogen werden, etwa ein Prozeß, der mit dem der Atmung in Zusammenhang steht. Dabei sind 2 Fälle möglich: 1. Die Rk. vollzieht sich im Innern der Zellmasse. Hier zeigen Modellverss., daß sich im Innern von Tongefäßen, durch die von innen verd. H_2SO_4 nach außen strömt u. die außen mit einer Salzlsg. umspült werden, Konz.-Unterschiede gegenüber außen für nicht an dem Prozeß selbst beteiligte Ionen ein-

stellen können. Für derartige Nicht-Gleichgewichtszustände wird die Bezeichnung „Harmonic“ vorgeschlagen. — 2. Die Oxydoredox. findet in der Zellwand statt. Hier diffundiert nur eine Ionenart (im Modellvers. H⁺-Ionen), u. den Elektronenstrom liefert eine chem. Rk. (im Vers. ein Akkumulator). — Nachtrag: Spekulation über die Wand als orientierter Redox-Katalysator. (Kolloid-Z. 62. 13—16. Jan. 1933. Amsterdam.) ROG.

E₁. Enzymchemie.

John M. Nelson, *Enzyme vom Standpunkt der Chemie der Saccharase aus*. Zusammenfassender Bericht mit zahlreichen Literaturangaben. (Chem. Reviews 12. 1—42. Febr. 1933. New York, Columbia-Univ.) HESSE.

N. Floresco, *Chamboucho. Lösliche Fermente*. (Vgl. C. 1932. I. 97.) Wss. Extrakte aus Chamboucho enthalten geringe Mengen von Saccharase, Amylase, Chymase (Lab) u. Proteasen (wirksam auf Fibrin u. Albumin). In Ggw. von Rohrzucker oder Kochsalz werden erheblich größere Mengen der Enzyme herausgelöst. (Bul. Fac. Ştiinţe Cernaui 5. 1—14. 1931. Cernaui, Univ.) HESSE.

Kurt-P. Jacobsohn und Anselmo da Cruz, *Über die Verbreitung der Fumarase in Pflanzengewebe*. Feststellung der Abwesenheit der Fumarase in grünen Palmen-, Mispel- u. Weinblättern. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 110. 1063—64. 1932. Inst. Rocha Cabral.) KOBEL.

Fritz Kubowitz und Erwin Haas, *Über das Zerstörungsspektrum der Urease*. Ureasekristalle, hergestellt nach SUMNER aus Jackbohnenmehl, wurden mit ultravioletten Strahlen verschiedener Wellenlänge (196—366 m μ) behandelt. Aus der Fermentzerstörung u. der sie bewirkenden Lichtintensität wurde das relative „Zerstörungsspektrum“ der Urease berechnet. Es wurde gefunden, daß das Zerstörungsspektrum nahezu mit dem Absorptionsspektrum der wss. Ureaseslg. übereinstimmt. (Biochem. Z. 257. 337—43. 28/1. 1933. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.) HESSE.

J. J. Willaman, E. W. Clark und O. B. Hager, *Messung des Verflüssigungsvermögens von Diastase*. Vff. beschreiben eine weitere Ausbildung der Methode von JÓZSA u. GORE (C. 1930. II. 2588) zur Best. des Stärkeverflüssigungsvermögens von Diastase. Es wird ein Stärkekleister aus Kartoffelstärke nach einer genau einzuhaltenden Vorschrift unter Benutzung eines 10 000 Umdrehungen/Min. liefernden Rührwerkes hergestellt, mit Puffer-Aktivatorlsg. u. dann mit der Lsg. des zu untersuchenden Präparates versetzt, nach 1 Stde. (bei 40°) die Enzymwrkg. durch Zusatz von 40%_{v/v} Formaldehydsg. unterbrochen u. schließlich die Viscosität der erhaltenen Lsg. bei 40° ($\pm 0,1^\circ$) in einem OSTWALD-Viscosimeter (dessen genau zu beachtende Abmessungen im Original angegeben sind) ermittelt (= Auslaufzeit V_0). Ferner wird die Auslaufzeit V_1 eines nur mit Formaldehyd versetzten Stärkekleisters u. die Auslaufzeit V_2 eines vollständig hydrolysierten Kleisters ermittelt. Die prozentuale Abnahme der Viscosität ist gleich $D = (V_0 - V_2) \cdot 100 / (V_0 - V_1)$. Als Verflüssigungsvermögen LP (liquefying power) gilt diejenige Stärkemenge in g, die durch 1 g Enzympräparat in 1 Stde. bei 40° (in Ggw. von Puffer u. Aktivator, wie beschrieben) verflüssigt wird. [Für Pankreaspräparate dient die Puffer-Aktivatorlsg. A: 12,5 g NaH₂PO₄, 35,0 g (NH₄)₂HPO₄, 30,0 g NaCl in 1000 ccm W.; für Malz- u. Pilzpräparate Pufferlsg. B: 27,5 g KH₂PO₄, 6,0 ccm 0,5-n. NaOH, 100,0 g NaCl, W. ad 1000 ccm.] Es wird folgende Formel gegeben, in der K , a u. n empir. zu ermittelnde Konstanten, E die dem Stärkekleister zugesetzte Enzymmenge in mg bedeuten: $LP = K/E \cdot [(a/D) - 1]^n$; für das Laboratorium der Vff. gilt: $LP = 5\,000\,000/E \cdot [(169/D) - 1]^{1,6}$. — Ermittelt man das Verzuckerungsvermögen (AZ) = $K \cdot 10^3/E$ (wobei K = Konstante der monomolekularen Rk.; E = Enzymmenge in g ist), so kann der Quotient LP/AZ zur Kennzeichnung von Enzympräparaten dienen. Dieser Quotient beträgt im allgemeinen: für Pilzpräparate über 200, für Pankreaspräparate etwa 170, für Malz- u. Bakterienpräparate unter 100. — Die LP-Methode ist besonders geeignet zur Wertbest. von Präparaten, wie sie zur Entfernung von Appreturen aus Geweben gebraucht werden, bei denen es weniger auf die Verzuckerung, als auf das Löslichmachen oder Verflüssigen der Stärke ankommt. Die LP-Phase der Diastase besitzt außerdem große Bedeutung für die Herst. von Gewebepreparaturen aus Stärke. (Biochem. Z. 258. 94—101. 8/2. 1933. Philadelphia, RÖHM & HAAS Co.) HESSE.

Oskar Holmbergh, *Über die Adsorption von α -Amylase aus Malz an Stärke*. Die Adsorption der α -Amylase des Malzes an Reisstärke (vgl. C. 1933. I. 2708) ist abhängig von der Korngröße der Stärke, vom Geh. der Lsgg. an A., Enzym u. Maltose, vom pH u. von der Temp. Der Geh. an A. soll bei der ersten Adsorption 40%_{v/v} nicht überschreiten

u. bei späteren Adsorptionen 40—50% betragen. Mit Verringerung der Enzymkonz. steigt die Menge der adsorbierten α -Amylase. Zur Erzielung selektiver Adsorption ist die Ggw. von Maltose notwendig; anderenfalls werden beide Enzyme adsorbiert; am zweckmäßigsten ist eine Lsg. von 15 g Malz mit 100 g W., hergestellt durch 10 Min. langes Extrahieren. Im Gebiet von $p_H = 4,7$ — $7,65$ besteht kein Unterschied im Adsorptionsgrad; bei $p_H = 4,0$ tritt Aktivitätsverminderung bzw. Enzymzerstörung ein. Durch niedrige Temp. (0°) wird die Adsorption sehr gesteigert. (Biochem. Z. 258. 134—40. 8/2. 1933. Stockholm, Univ.) HESSE.

J. M. Nelson, Elizabeth T. Palmer und B. G. Wilkes, *Ähnlichkeit der Kinetik der Invertasereaktion in vivo und in vitro*. Die Verfolgung der Rohrzuckerhydrolyse mit Hefeautolysat u. lebender Hefe ergab gleichartigen Verlauf. Der prakt. Wert der Gleichung von NELSON u. HITCHCOCK

$$N = (1)/(t) [\log(100 - p)/(p) + 0,002642 p - 0,0,886 p^2 - 0,0,1034 p^3]$$

wobei $p = \%$ hydrolysierten Rohrzucker u. t die Zeit in Min. bedeutet, ist hierdurch noch erweitert worden. Sowohl bei Verwendung von Hefeautolysat als auch von lebender Hefe hat sich N als konstant erwiesen. (J. gen. Physiol. 15. 491—95. Mai 1932. New York, Columbia-Univ., Abt. f. Chemie.) WEIDENHAGEN.

B. G. Wilkes und Elizabeth T. Palmer, *Ähnlichkeit der Kinetik der Invertasereaktion in vivo und in vitro*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Abhängigkeit der Saccharasewrkg. vom p_H wird für *Saccharomyces cerevisiae* in vivo u. in vitro übereinstimmend gefunden. Wegen der leichten Beeinflussbarkeit der p_H -Änderungen in den Zellen halten Vff. es für wahrscheinlich, daß die als intracellulär wirkendes Enzym angesehene Hefesaccharase irgendwie in den äußeren Regionen der Hefezelle ihre Wirksamkeit entfaltet. — Nach der Theorie von WEIDENHAGEN (C. 1930. II. 1711), nach welcher bei $p_H = 6,9$ die α -Glucosidase (Maltase) die Saccharose mit derselben Geschwindigkeit spalten soll, mit der sie Maltose spaltet, müßte bei den vorliegenden Verss. (bei denen die lebenden Zellen Maltase enthielten, die Zelllösungen dagegen frei von Maltase waren) bei $p_H = 6,9$ ein Unterschied in den Spaltungen gefunden werden, da bei diesem p_H die Mitwrkg. der Maltase zu erwarten wäre. Tatsächlich zeigt aber die Übereinstimmung der Spaltungskurven, daß keine Mitwrkg. der Maltase an der Rohrzuckerspaltung zu beobachten ist. (J. gen. Physiol. 16. 233—42. 20/11. 1932. New York, Columbia Univ.) HESSE.

Ernst A. Sym, *Über die Esterasewirkung*. III. (II vgl. C. 1931. I. 1459.) Sowohl in ein-, als auch in zweiphasigen Substratsystemen hat der W.-Geh. des Esterasepräparates auf die Esterifizierungsrk. einen stark aktivierenden Einfluß. Dieser Einfluß ist bei kleinem W.-Geh. der Esterase diesem Geh. annähernd proportional. Bei größeren W.-Konz. in einphasigen Substratsystemen vergrößert sich der Quellungsgrad des Esterasepräparates u. entsprechend auch seine Aktivität. Hier bestehen jedoch keine so einfachen Beziehungen zwischen dem W.-Geh. der Esterase u. ihrer Aktivität wie bei kleinem W.-Geh. Die Oberflächengröße des Esterasepräparates (seine Korngröße) hat bei Anwendung eines wasserarmen Zweiphasensystems der Substrate eine starke Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dagegen ist bei allgemein einphasigen Systemen der Substrate u. bei zweiphasigen, aber mit größerem W.-Zusatz, diese Einw. bedeutend schwächer. — Als Substrat tritt das W., je nach der Phase, in welcher es vorhanden ist, verschiedenartig auf. Das im einphasigen Substratsystem u. höchstwahrscheinlich auch das in der Phase II (hydrophobe) gel. W. tritt reaktionskinet. wie in der Gleichgewichtsgleichung in der Konzentrationsgröße auf, dagegen wirkt das W. in der W.-Phase beim zweiphasigen Substratsystem sowohl bei Alkohol-Ggw. (Glycerin), als auch -abwesenheit in komplizierterer Weise ein. Im Falle eines zweiphasigen Substratsystems mit der Alkoholkomponente in der hydrophoben Phase hat der Quellungsgrad des Präparates einen Einfluß auf die Gleichgewichtslage. — Das Esterasepräparat ist an der Luft der Temp. gegenüber sehr resistent, u. bei Hitzeinaktivierung regeneriert es sich leicht mit der Zeit. Das p_H -Optimum bei zweiphasigen Substratsystemen liegt in den untersuchten p_H -Intervallen bei 6,8. (Biochem. Z. 258. 304—24. 8/2. 1933. Warschau, Univ., Inst. f. physiolog. Chemie.) KOBEL.

P. Rona und E. Chain, *Zur Konfigurationsspezifität der estersynthetisierenden Fermente*. Folgende Ester wurden mit Schweinepankreasesterase dargestellt: die Butylester der α -Chlorpropionsäure, der α -Oxybuttersäure, der β -Oxybuttersäure, der Phenylchloroessigsäure, der β -Phenyl- α -oxypropionsäure, der Styrylglykolsäure; die Buttersäureester von Methyl-n-propylcarbinol, Äthyl-n-propylcarbinol, Methylamylcarbinol, Äthylamylcarbinol, Propylamylcarbinol, Vinylamylcarbinol. — Die fermentative Ester-

synthese war — ausgenommen bei Mandelsäure- u. Phenylchloroessigsäureester — stets opt. orientiert. Bei der Bevorzugung einer opt. Modifikation wurde ein gesetzmäßiger „Gang“ in den homologen Reihen gefunden. (Biochem. Z. 258. 480—95. 21/2. 1933. Berlin, Univ.)

T. Thunberg, *Zur Kenntnis der Spezifität der Dehydrogenasen.* (Vgl. C. 1920. III. 390.) Während *Methylbernsteinsäure* (Brenzweinsäure) als Donator in das System *Methylenblau-Succinodehydrogenase* (aus Pferdemuskel) eintreten kann, wurde eine unzweideutige Donatorwrkg. für die folgenden Alkylderivv. der Bernsteinsäure nicht beobachtet: fumaroide Dimethylbernsteinsäure, Methyläthylbernsteinsäure (niedrigschmelzende u. hochschmelzende Form), Diäthylbernsteinsäure (Gemenge der racem. Form u. der Mesoform). — Die Spezifität der Dehydrogenasen äußert sich teils in einem Vermögen, gewisse Substanzen an sich zu fixieren, teils in einer Aktivierung des Wasserstoffs dieser Substanzen. Es wurde gezeigt, daß die in Ggw. von Brenzweinsäure im Vergleich mit der Methylenblaufärbung bei Ggw. von Bernsteinsäure verlangsamte Entfärbung des Methylenblaus mehr auf einem Unterschied in der Wasserstoffaktivierung als auf einem Unterschied in der Substratfixierung beruht. Es scheint, daß die oben genannten Alkylderivv. der Bernsteinsäure, welche keine Donatorwrkg. zeigen, nur eine sehr geringe Affinität zur Succinodehydrogenase haben. — *l-Äpfelsäure* ist ein ausgeprägter Wasserstoffdonator für die Malicodhydrogenase der Samen von *Citrus aurantium dulc.*, *Corydalis nobilis*, *Cucumis sativa*, *Poinciana regia*, *Sicyos angulata*. Das Vermögen der d-Äpfelsäure, als Wasserstoffdonator zu fungieren, ist dagegen unsicher oder schwach. (Biochem. Z. 258. 48—64. 8/2. 1933. Lund, Physiolog. Inst.) Hs.

A. Heiduschka und W. Schmidt, *Beiträge zur Kenntnis des Labferments.* Untersucht wurde der Einfluß von Genußmitteln u. Gewürzen auf die koagulierende Wrkg. des Labferments. Alle untersuchten Genußmittel sind von Einfluß auf das Labferment. Sie wirken gerinnungshemmend durch Liquidität u. Basizität, sie fördern durch Viscosität, Dispersion oder Acidität (Ausnahme: Phenol u. Gerbstoffe, die trotz Acidität hemmen). Die Einflüsse erstrecken sich nicht nur auf Förderung oder Hemmung der Koagulation, sondern auf die Art u. den Feinheitsgrad der Koagulation. Diese Wrkg. auf die Korngröße des Gerinnsels ist im stark sauren, gepufferten p_H -Bereich im Magen des Erwachsenen ($p_H = 2,2$ — $2,6$) die wichtigere, da dort die verhältnismäßig geringen sauren oder bas., auch viscosen oder dispersen Eigg. von Beigaben der Nahrung kaum mit einer Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit in Erscheinung treten können. Im Magen des Säuglings ($p_H = 5$ — 7) ist dagegen die Auswrkg. des berichteten Einflusses möglich. Genußmittel können also beim Säugling u. Kind rein fermentchem. schädlich sein durch Hemmung oder Steigerung der Labwrkg., während sie für den Erwachsenen günstig sein können. (Biochem. Z. 257. 463—66. 28/1. 1933. Dresden, Techn. Hochsch.) HESSE.

Ernst Ahagen, *Über Co-Carboxylase. Reinigungsversuche und Vorkommen in tierischen Organen.* (Vgl. C. 1932. II. 2192.) Zur quantitativen Best. der *Co-Carboxylase* ist die Einheit Cb definiert als diejenige Menge, welche bei optimaler Anwesenheit aller sonstigen Aktivatoren die maximale Gärgeschwindigkeit um 1 ccm CO_2 pro Stde. steigert (Bedingungen: 30° , Ätiozymase aus 0,2 g Trockenhefe, 0,1 g Glucose, Flüssigkeitsvolumen 2 ccm, $p_H = 6,4$). Trockenpräparate von Ätiozymase werden erhalten durch nacheinanderfolgendes Waschen mit W., 0,2-mol. Phosphatpuffer, $p_H = 7,85$, nochmals Phosphatpuffer, 2-mal mit W.; es wird jedesmal abzentrifugiert u. der zuletzt erhaltene Brei in dünner Schicht auf einer Glasplatte vor einem großen Ventilator bei 20 — 25° getrocknet. Die Best. der *Co-Carboxylase* erfolgt dann folgendermaßen: Jedes Gärgefaß wird beschickt mit 0,1 g Glucose, 1,5 mg Acetaldehyd, 9 mg Hexosediphosphat, 0,02 Millimol. $MgCl_2$, 0,5 ccm Phosphatpuffer (10% ig.; $p_H = 6,4$), einer hinreichenden Menge *Co-Zymase* (mindestens 25 Co), der zu prüfenden Lsg. u. 0,2 g Ätiozymase; nach Auffüllen mit W. auf 2 ccm wird der Gärverlauf bei 30° im Schüttelthermostaten bestimmt. — Es wird ein Verf. beschrieben zur Herst. von Präparaten der *Co-Carboxylase*, die über 200-mal aktiver waren als Hefekochofsaft. — Bei Autolyse der Hefe nimmt der Geh. an *Co-Carboxylase* ab u. verschwindet schließlich ganz. Jedoch ist die *Co-Carboxylase* widerstandsfähiger als die *Co-Zymase*. — *Co-Carboxylase* ist auch im tier. Organismus vorhanden, u. wurde nachgewiesen in Leber, Niere u. Herz des Schweines, sowie im Blut des Meerschweinchens; die Wrkg. ist in allen Fällen sehr klein. (Biochem. Z. 258. 330—39. 8/2. 1933. Stockholm, Univ.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz und Arnulf Purr, *Zur Kenntnis der Amylokinase.* (III. Mitt. über enzymatische Amylyolyse in der von M. Samec und E. Waldschmidt-

Leitz begonnenen Untersuchungsreihe.) (II. vgl. C. 1932. I. 535.) Die Wrkg. der Amylokinase auf Pankreasamylase, die früher mit den rohen Aktivatorpräparaten beobachtet wurde, beruht lediglich auf dem Geh. an Calciumsalzen, wahrscheinlich auf dem Geh. an Ca-Phosphat. Der quantitative Vergleich mit einer Reihe von Calciumsalzen ließ erkennen, daß als der aktivierende Bestandteil gegenüber pankreat. Enzym in den rohen Kinasepräparaten die Ca-Ionen anzusehen sind. Es gelingt leicht, beispielsweise durch Adsorption an Tonerde, auch durch Dialyse, den Aktivator von jeglicher Wrkg. gegenüber Pankreasamylase zu befreien. Für die Amylokinase selbst ist kennzeichnend, daß ihre Wrkg. sich auf pflanzliche Amylase beschränkt, wobei sie sowohl α - wie β -Amylase pflanzlicher Herkunft aktiviert. So findet man in den Auszügen aus ungekeimter Gerste, welche die α -Amylase in inakt. Form, die β -Amylase dagegen schon teilweise akt. enthalten, beide Enzyme durch den Aktivator beeinflussbar. Es ist nach Ansicht der Vff. noch zweifelhaft, ob die Mitwrkg. der Amylokinase beim Stärkeabbau durch pflanzliche Amylase die Auflsg. spezif., glucosid. Bindungen betrifft. Über die chem. Natur des Aktivators lassen sich sichere Angaben bisher nicht machen. Mit Präparaten von erheblich gesteigertem Reinheitsgrad fielen die üblichen Eiweißrkk. negativ aus; aber sie enthielten noch reichlich Kohlehydrat. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 213. 63—70. 28/11. 1932. Prag, Inst. f. Biochemie d. Dtsch. Techn. Hochschule.) WEIDENHAGEN.

Ernst Waldschmidt-Leitz und **Franz Köhler**, *Zur Spezifität der Nierenphosphatase*. Der quantitative Vergleich der phosphat. Aktivität von Enzymlsgg. verschiedenen Reinheitsgrades führt zu der vorläufigen Schlußfolgerung, daß die untersuchten esterartigen Phosphorsäurederiv. (*Glycerophosphat*, *Monophenylorthophosphat*, *Hexosediphosphat*, *Adenosinphosphorsäure*) durch ein u. dieselbe Phosphatase der Niere, eine *Phosphoesterase*, gespalten werden. Dies entspricht den Befunden von LEVENE u. DILLON (C. 1931. I. 2215) an Darmschleimhaut u. widerspricht der Annahme von UZAWA (C. 1932. II. 2472) über die Existenz einer Phosphodiesterase neben Phosphomonoesterase. Für die Hydrolyse von Phosphorsäureamiden, wie Kreatinphosphorsäure, scheint dagegen eine besondere *Phosphoamidase* verantwortlich zu sein. (Biochem. Z. 258. 360—64. 8/2. 1933. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) HESSE.

Claes Hommerberg, *Über Mg-Aktivierung von tierischen Phosphatasen bei geringen Enzymkonzentrationen*. I. (Vgl. C. 1930. I. 2264.) Bei niedrigen Konz. der Phosphatase scheint ein Zusatz von Mg-Ionen zwei sich addierende Wrkkg. zu haben: Aktivierung des Enzyms sowie spontanen Zerfall der Phosphorsäureester. (Biochem. Z. 258. 154—57. 8/2. 1933. Stockholm, Univ.) HESSE.

E. Waldschmidt-Leitz und **E. Kofrányi**, *Die komplexe Natur des „krystallisierten Pepsins“*. NORTHROP (C. 1933. I. 1791) hat die Darst. von „krystallisiertem Pepsin“, einem globulinartigen Protein, beschrieben, u. das Pepsin selbst mit diesem Protein identifiziert. Diese Auffassung läßt sich widerlegen, da es den Vff. gelang, aus den Lsgg. des nach NORTHROP erhaltenen Pepsins von konstanter maximaler Aktivität das Enzym an einen anderen Träger überzuführen, indem es an krystallisiertes pflanzliches Globulin aus Cantaloupesamen (*Cucumis melo*) adsorbiert wird. In den Restlsgg. nach Einw. des Pflanzenglobulins ist dabei keine meßbare Verminderung des Trockengewichtes zu beobachten; in dem mit Pepsin beladenen Cantaloupeglobulin findet man das aufgenommene Pepsin quantitativ wirksam u. auch nach öfterem Waschen von konstanter Aktivität. Die Trennung des für einheitlich angesehenen krystallisierten Pepsins in eine enzymat. wirksame u. in eine eiweißartige, enzymat. unwirksame Komponente ist also durchführbar. (Naturwiss. 21. 206—07. 10/3. 1933. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) HESSE.

Heinz Holter, **K. Linderström-Lang** und **J. Brönniche Funder**, *Der peptische Abbau von Casein*. (Vgl. C. 1931. I. 3132.) Verschiedene Muster von Casein des Handels u. verschiedene Präparate, die durch Fraktionierung von Casein mit alkoh. HCl erhalten wurden, wurden der Einw. von Pepsin unterworfen. Zur Verfolgung der Pepsinwrkg. diente die im OSTWALD-Viscosimeter bestimmte Änderung der Viscosität. Der pept. Abbau von Casein unterscheidet sich vom pept. Abbau anderer Proteine dadurch, daß ein *Phosphorpepton* freigesetzt u. ausgefällt wird. Für die aus den verschiedenen Caseinpräparaten erhaltenen Phosphorpeptide ist das Verhältnis zwischen P u. N nahezu gleich. Das so erhaltene Phosphorpepton ist nicht ident. mit dem bei Einw. von *Trypsin* erhaltenen Phosphorpepton. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg 19. Nr. 10. 32 Seiten. 1933. Kopenhagen, CARLSBERG-Lab.) HESSE.

Kazuo Yamafuji, *Über die Verdauungsenzyme der Seidenraupen (Bombyx Mori, L.)*. Die in den Wänden des Verdauungskanales von Seidenraupen vorkommende *Saccharase* wirkt zwischen $pH = 5,5$ u. 10 etwa gleich stark (Optimum etwa $pH = 9,5$); Temperatur-optimum 45° ; bei 70° erfolgt Tötung in 1 Stde. — Unter 8 Rassen von Seidenraupen bestehen Unterschiede in der Wirksamkeit der *Amylase*, dagegen keine Unterschiede in der Wirksamkeit auf *Casein*. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 8. 156—59. Okt./Nov. 1932. Fukuoka [Japan], Kyushu Univ.) HESSE.

E. Laborde, I. H. Fiszerman und D. Fiszerman-Garber, *Studie der löslichen Fermente von Pulver aus Schweineleber und Schweineiere*. In Niere u. Leber des Schweines wurde das Vorhandensein folgender Fermente festgestellt: *Amylase, Maltase, Glykogenase, Saccharase, Glykolase, Salicylase, Helicinase, Arbutinase, Nuclease, Lipase, Lecithase, Phosphatase, Salolase, Peplase, Tryplase, Erepsin, Urease, Desamidase, Arginase, Hippuricase, Peroxydase, Katalase, Nitrase, Aldehydase*, sowie *Glutathion*. — *Lactase* u. wahre Oxydasen sind sicher nicht vorhanden. Wahrscheinlich sind vorhanden: *Inulinase, Emulsin, Philothion*. (Bull. Sci. Pharmacol. 40 (35). 65—88. Febr. 1933.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

D. Marotta und A. Calò, *Über die Extraktion und Zusammensetzung der phosphororganischen Produkte der Reisschalen und der Ölkuchen*. Die Methoden zur Extraktion der phosphororgan. Verb. aus Reisschalen, Pistaziennuß-, Sesam-, Cocosnuß-, Mais-, Leinkuchen u. aus dem Mehl der Soja-, Sonnenblumkern- u. Rübsemensextrakte werden untersucht u. die besten Methoden zur Erlangung von Prodd., die nach einer einzigen Wiederausfällung genügend rein sind, genau angegeben. An Hand der Analysen wird gezeigt, daß die Zus. der erhaltenen Prodd., besonders in bezug auf den Ca- u. Mg-Geh. je nach dem angewandten Ausgangsmaterial verschieden ist. (Ann. Chim. applicata 22. 763—76. 1932. Rom, Labor. d. Sanità Publica.) FIEDLER.

D. Marotta und Angela Vercillo, *Extraktion des Glutins. Bestimmung des trocknen Glutins und der in Alkohol löslichen Substanzen*. Vff. schlagen vor, eine spezielle Salzlg. zur Extraktion von *Glutin* aus Mehl zu benutzen. Getrocknet wird das extrahierte *Glutin* am schnellsten im Vakuum bei 80° . Das auf diese Weise gewonnene *Glutin* ist befähigt, W. wieder zu resorbieren unter Umwandlung in eine elast. M. Zur Best. des in 70% ig. A. I. Teils des *Glutins* verwendet man am vorteilhaftesten das trockne, wie beschrieben erhaltene *Glutin*. (Ann. Chim. applicata 22. 777—82. 1932. Rom, Labor. d. Sanità Publica.) FIEDLER.

A. Pieroni, *Über die Produkte der Hydrolyse des Glutins*. (Vorl. Mitt.) Die Hydrolyse des *Glutins* wird wegen der in den Komponenten dieser Verb. vorhandenen Pyrrolringe nicht in saurer, sondern in alkal. Lsg. vorgenommen. Auf dem Ölbad wird *Glutin* in einer 10% ig. NaOH-Lsg. 12 Stdn. gekocht. In dem Hydrolysat werden durch Diazoniumsalze *Pyrrolderivv.* festgestellt. Bei der Leichtigkeit, mit der man aus *Pyrrol* *Pyrrolidinderivv.* erhält, u. bei der verschiedenartigen Aufspaltbarkeit des *Pyrrolkernes*, je nachdem sich die Substituenten in α - oder in β -Stellung befinden, liegt die Möglichkeit vor, daß einige von den Aminosäuren u. ein Teil des *Prolins* u. seiner *Derivv.*, die sich in den Prodd. der sauren Hydrolyse des *Glutins* finden, aus *Pyrrolen* stammen, die in den Komponenten des *Glutins* schon vorgebildet sind. — Bei der Oxydation von *Glutin* durch Suspendieren in dem BECKMANNschen Gemisch u. Erhitzen auf dem sd. W.-Bad wird *Succinimid* erhalten. Bei der trocknen Dest. des *Glutins* im Vakuum wurde in dem fl. Teil des Destillats außer *Pyrrol* auch *Pyridin* gefunden; ferner blieb ein kohlenstoffähnlicher Rückstand, ähnlich dem *Graphit* aus *Pyrrol*. (Ann. Chim. applicata 22. 787—93. 1932. Ferrara, Univ.) FIEDLER.

Bruno Rewald und Albert Schwieger, *Über den Phosphatidgehalt von Äpfeln, Birnen, Pflaumen und Pfirsichen*. In unseren Obstarten kommen *Phosphatide* in kleinen Mengen vor; ein wesentlicher Unterschied zwischen Schale u. Fruchtfleisch besteht nicht. Auf frische Substanz bezogen schwanken die Werte von $0,03\%$ beim Pfirsich bis zu $0,009\%$ beim Apfel im Fleisch, von $0,066\%$ bei der Pflaume bis zu $0,011\%$ beim Apfel in der Schale. Wie zu erwarten, zeigen die Kerne die höchsten Werte, bis zu $0,41\%$ bei der Pflaume. Die „Rohfettmenge“ ist am höchsten im Fruchtfleisch der Pflaume mit $0,37\%$, am niedrigsten im Fleisch der Birne mit $0,11\%$. Bei den Schalen steht an erster Stelle hier der Pfirsich mit $1,57\%$, an letzter die Birne mit $0,54\%$. (Biochem. Z. 257. 289—92. 28/1. 1933. Hamburg, Wissenschaftl. Lab. der Hansa Mühle.) KOBEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Max Lüdtke, *Über die Organisation der pflanzlichen Zellmembran.* (Vgl. C. 1931. II. 2343.) Unbehandelte Stücke Kiefern-, Fichten-, Buchenholz u. Bambus werden auf dem Mikrotom quer, längs u. schräg geschnitten. Die Bastfasern des Bambus u. die Spätholztracheiden der Koniferen erweisen sich bei der Behandlung mit Chlorzinkjod als recht widerstandsfähig gegen Anfärbung; bei Buchenholz tritt häufig Blaufärbung infolge Zerstörung der Gefäßwände auf. Zerreißt man das Hautsystem, so tritt augenblicklich Blaufärbung auf. Vf. hält das Hautsystem nicht für ident. mit dem Mittellamellenlignin, weil beim Aufschluß kein Zerfall der Sekundärmembran eintritt. Fasern bzw. Zellstoff von Kiefern- u. Buchenholz, Bambus, Weizenhalm, Hanf u. techn. vorbehandelter Baumwolle werden mit 0,2^o/_{ig}. Chlorwasser u. 1^o/_{ig}. NH₃ aufgeschlossen, 18 Stdn. bis 3¹/₂ Tage in ca. 10^o/_{ig}. HCl bei 20° aufbewahrt u. nach scharfem Abpressen 3–6 Stdn. bei 58–60° carbonisiert. Unter dem Mkr. sieht man dann in W., besser in 8–16^o/_{ig}. NaOH Zerfall in kurze Stücke, die Vf. als Faserabschnitte bezeichnet, deren Länge für die verschiedenen Fasern schwankt. Die Zerfallstellen entsprechen den bei der Kugelquellung sichtbar zu machenden Einschnürungsstellen. Die Parenchymzellen zeigen keinen Zerfall u. erscheinen als Einheit. Bei der Baumwollfaser ist der Zerfall nicht ganz so deutlich, ihre Kutikula wird als mehrschichtig angesprochen. (Cellulosechem. 13. 169–75. 6/11. 1932. Poppesdorf, Landw. Hochschule.) CH. SCHM.

Max Lüdtke, *Über die Organisation der pflanzlichen Zellmembran.* (Vgl. vorst. Ref.) Werden so aufgeschlossene Fasern nach HESS u. SCHULTZE acetyliert u. dann der Einw. von 80–100^o/_{ig}. Essigsäure oder eines Gemisches von 80 cem Chlf. u. 20 cem Methanol ausgesetzt, so erkennt man ebenfalls deutlich die Lage der Querelemente. Bei Zusatz neuen Lösungsmittels zerfallen sie schließlich in Fibrillen u. die von WIESNER als Dermatosen bezeichneten durchscheinend werdenden körnigen Körper. Die Parenchymzellen des Bambus zeigen hier nur die körnige Dermatosenstruktur u. keine Fibrillen. — Auf Grund dieser Ergebnisse kommt Vf. zu einer Ablehnung der Hypothese von RITTER, SCARTH u. FREUDENBERG, die Spirallagerung der Fibrillen annehmen. (Cellulosechem. 13. 191–95. 27/11. 1932.) CH. SCHMIDT.

Max Lüdtke, *Über die Organisation der pflanzlichen Zellmembran.* (Forts. d. vorst. Ref.) Auf Schräg- oder Längsschnitten läßt sich mit ziemlicher Sicherheit das Vorhandensein einer Tertiärlamelle, die die Sekundärlamelle zum Zellumen abgrenzt, beweisen. Nach ihrem chem. Verh. besteht sie weder aus Lignin noch ist sie mit Cellulose durchwachsen. Entgegen der Ansicht FREUDENBERGS hält Vf. die Fibrillen für selbständige Einheiten, die durch die Querelemente in ihrer Länge bestimmt werden u. sich zusammensetzen aus den Dermatosen oder Fibrillenabschnitten, die von den Dermatosenhäutchen umgeben werden, die einzelnen Fibrillen sind wieder von Häutchen umgeben. Daß die Teilung noch weiter geht, hält Vf. für unwahrscheinlich. — Zum Schluß gibt Vf. eine ausführliche Übersicht über seine Anschauung von den Baustoffen, den Wachstumseinheiten u. den Bauprinzipien der pflanzlichen Zellwand. (Cellulosechem. 14. 1–9. 8/1. 1933.) CH. SCHMIDT.

R. Wasicky und Marguerite Stumpf, *Über Gummi- und Harzbildung.* Unters. des an Bäumen nach mechan. Verletzungen an verschiedenen Stellen zu verschiedenen Jahreszeiten auftretenden Harz- u. Gummiflusses unter besonderer Berücksichtigung der mikroskop. Veränderungen der an der Sekretion beteiligten Gewebe. Als wesentliches Ergebnis wird festgestellt, daß Gummifluß ohne die geringsten zytolyt. Vorgänge stattfinden kann. — Erklärung der Unterschiede zwischen Gummis u. Harzen. (Pharmaz. Presse 38. Wiss.-prakt. Heft 1–4. Jan. 1933.) W. WOLFF.

W. H. Peterson, L. M. Pruess, H. J. Gorcica und H. C. Greene, *Großzüchtung von Pilzen im Laboratorium.* Beschreibung eines App. zur Darst. großer Mengen von Pilzmycel. Die Menge des auf Glucose gebildeten Mycels variiert mit verschiedenen Pilzspezies u. auch bei verschiedenen Gärungen mit demselben Pilz. Die Ausbeuten bei Asp. fischeri, Asp. sydowi u. Asp. orycae waren 23, 22 bzw. 16%. (Ind. Engng. Chem. 25. 213–15. Febr. 1933. Madison, Wis., Univ.) KOBEL.

Gabriel Bertrand, *Über Farbenänderungen der Pilze an der Luft.* Untersuchungen über *Boletus strobilaceus* Scop. Beim Zerschneiden von *Russula nigricans* (I) sowie *Boletus strobilaceus* (II) an der Luft findet erst Rot-, dann Schwarzfärbung statt, die bei I auf der Wrkg. von Tyrosinase auf Tyrosin beruht. Aus II dagegen konnte kein Tyrosin gewonnen werden, statt dessen aber eine in W. einigermaßen l., in A. wl., in Ä. unl. leicht kristallisierende Substanz, die als *Strobilomycol* (III) bezeichnet wurde.

Eine wss. Lsg. von III gibt mit verd. FeCl₃-Lsg. eine grüne Färbung wie Brenzcatechin. Im Gegensatz zu Tyrosin wird III durch *Laccase* leicht angegriffen. Die Lsgg. geben dabei die rote u. schwarze Färbung, die der bei I täuschend ähnlich ist. (Biochem. Z. 258. 76—78. 8/2. 1933. Paris, Inst. Pasteur.)
KOBEL.

J. J. Harris, *Bildung von „Knöpfen“ in gesüßter kondensierter Milch durch Monilia niger*. Aus den auf gesüßter kondensierter Milch entstandenen knopfähnlichen Gebilden wurde ein Pilz isoliert, der auf Grund bakteriolog. u. biochem. Unters. als *Monilia niger* identifiziert wurde. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II 88. 58—61. 28/3. 1933. Shelbyville, Ill. U. S. A.)
KOBEL.

Fred W. Tanner und Florence L. Evans, *Wirkung von Fleisch-Pökellösungen auf anaerobe Bakterien*. I. *Natriumchlorid*. In Glucoseagar, der 6,564% NaCl enthielt, war das Wachstum von 2 Stämmen *Clostridium botulinum Typ A* (I), 5 Stämmen *Cl. botulinum Typ B* (II), 2 Stämmen *Cl. putrificum* (III) u. 3 Stämmen *Cl. sporogenes* (IV), in Vollbouillon mit 7,807% NaCl-Geh. das Wachstum von 2 Stämmen I, 4 Stämmen II, 2 Stämmen III u. 3 Stämmen IV vollständig gehemmt. Die Toxinbdg. durch die 6 Stämme I u. II war ebenfalls bei 7,807% NaCl gehemmt. In Glucosebouillon mit 9,482% NaCl wurden vollständig gehemmt 1 Stamm I, 5 Stämme II, 1 Stamm III u. 3 Stämme IV; doch 1 Stamm I u. 1 Stamm III wuchsen bei allen geprüften NaCl-Konz. Alle 7 Stämme I u. II bildeten in Glucosebouillon mit 8,720% oder mehr NaCl-Geh. kein Toxin. In Schweinefleischaufluß wurde das Wachstum von 2 Stämmen I, 4 Stämmen II, 2 Stämmen III u. 3 Stämmen IV durch 12,070% NaCl gehemmt; die Toxinbdg. durch die 6 Stämme I u. II wurde in Schweinefleischaufluß durch 10,446% NaCl unterbunden. — Die Widerstandsfähigkeit dieser Organismen gegen NaCl ist verschieden. Salz ist das wirksamste Schutzmittel in Fleisch-Pökellsgg. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 88. 44—54. 28/3. 1933. Urbana, Illinois, Univ., Dep. of Bacteriol.)
KOBEL.

T. D. Beckwith und A. R. Olson, *Ultraschallwellen und Hefezellen*. Vff. behandeln Hefezellen (*Saccharomyces ellipsoideus*) mit Ultraschallwellen u. finden, daß sie nach einer Behandlung von einer Minute zu 70—90% getötet sind. Die übrig bleibenden haben kein oder nur beschränktes Wachstum. Nach einer Bestrahlung von 15 Minuten sind prakt. alle getötet. Der Tod der Zellen tritt offenbar dadurch ein, daß sie mechan. auseinander gerissen werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 362—64. 1932. Berkeley, Californien, Inst. f. Bakteriolog. u. Chem. d. Univ.)
ROGOWSKI.

L. M. Horowitz-Wlassowa und E. A. Rodionowa, *Über die Acetoin gärung*. Die Acetoin gärung kann von mehreren Bakterienarten bewirkt werden, insbesondere von Vertretern der *Subtilis*gruppe, der *Aerobacter*gruppe u. von *Milchsäurebildnern*; die *Subtilis*gruppe vermag Acetoin nicht nur aus Glucose, sondern aus verschiedenen Zuckern, Polysacchariden, Glycerin u. a. zu bilden. — In Kulturen der Erreger der Acetoin gärung lassen sich außer Acetoin auch *2,3-Butylenglykol* u. zuweilen auch *Diacetyl* nachweisen. Das *Butylenglykol*, das sich bei der Einw. chem. Oxydationsmittel als sehr widerstandsfähig erweist u. sich erst durch Br oder Cl oxydieren läßt, wird durch Fermente der *Subtilis*gruppe leicht in Acetoin übergeführt; das letztere kann unter bestimmten Verhältnissen in luftreichen Kulturen durch O₂ zu *Diacetyl* oxydiert werden. Die alten Kartoffelkulturen der Vertreter der *Subtilis*gruppe ermöglichen die Darst. von nicht unerheblichen Mengen von *Diacetyl* mittels der chem. Oxydation des darin gebildeten Acetoin's u. auch des *Butylenglykols*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 87. 333—39. 10/1. 1933. Leningrad.)
KOBEL.

F. Pirrone, *Ergosterin, bestrahltes Ergosterin und alkoholische Gärung*. (Vorl. Mitt.) Es wird der Einfluß von *Ergosterin* vor u. nach der Bestrahlung auf die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung von Glucoselsgg. mit Bierhefe untersucht, um daraus Schlüsse zu ziehen auf Beziehungen zwischen antirachit. Wrkg. u. Wrkg. auf die alkoh. Gärung. Die größte Wrkg. auf die Geschwindigkeit der alkoh. Gärung ist vorhanden beim nicht bestrahlten *Ergosterin* in der Konz. von 1 mg *Ergosterin* auf 100 ccm Most, u. beim 20 Min. lang (mit einer Lampe von GALLOIS, 110 V., 35 Amp.) in der Entfernung von 25 cm unter dem Druck von 15 mm in einem vollen Quarzrohr bestrahlten *Ergosterin*. (Ann. Chim. applicata 22. 731—37. 1932. Messina, Univ.)
FIEDLER.

A. Th. Czaja, *Photo-Periodizität [bei Pflanzen]*. Berlin: Junk 1933. (49 S.) gr. 8°. nn M. 6.—.
Aus: *Tabulae biologicae periodicae*. Bd. 3 (= *Tabulae biologicae*. Bd. 9). 1933.

E₄. Tierchemie.

Andrée Drilhon, *Die Glucose und die Häutung der Crustaceen*. Der Glucosegehalt in der Blut von *Maia squinado* steigt bei der Häutung an (200 mg/l) u. verschwindet nach deren Beendigung fast ganz. Weibchen scheinen mehr Glucose im Blut zu enthalten als Männchen, unreife Tiere mehr als solche, die schon gehäutet haben. Der Glucosegehalt des gesamten Tieres ist für alle gleich (3,4—3,6 g/1000 g frische Substanz). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 506—08. 13/2. 1933.) ERLBACH.

Osamu Sinoda und Masao Kurata, *Ernährungsstudien an Speckkäfern*. I. Über die chemische Zusammensetzung, insbesondere die Natur des Athereextrakts der Käfer. Vff. bestimmen bei *Dermestes coarctatus* u. *D. vulpinus* Trockengehalt, Gesamt-N, Chitin, Geh. an gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren im A.-Extrakt. (J. Biochemistry 16. 129—39. Sept. 1932. Kyoto, Univ., Coll. of Science, Lab. of Zool. and Biochem.) SIMON.

Peter P. T. Sah und C. S. Chen, *Schwefel- und Cystingehalt der Eiermembran chinesischer Hühner*. Die Eiermembran von Hühnern ist bisher wenig untersucht worden. 50 g Eiermembran geben 5,26 g reines Cystin, während der S-Geh. durch Analyse nach der Natriumperoxydmethode zu 2,83% bestimmt wird. Der Schwefel scheint nur als Cystin vorhanden zu sein. Die Abtrennung von Tyrosin aus dem Rohcystin erfolgt nach PLIMMER (Biochemical J. 7 [1913]. 311). (Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. Ser. A. 1. 285—87. Tsing Hua University, Department of Chemistry. Dez. 1932.) SCHÖBERL.

Christian Hackmann, *Über den Kieselsäuregehalt pneumokoniotischer Lungen*. In 48 Fällen wurde der SiO₂-Geh. von Lungen — insbesondere solcher von Ruhrbergleuten — untersucht. Bei Lungen mit einem SiO₂-Geh. über 1% der Trockensubstanz lagen stets ausgeprägte silicot. Schädigungen vor. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 90. 623—65. 27/2. 1933. Göttingen, Univ., Pathol. Inst.) WADEHN.

Ruth H. Snider und W. R. Bloor, *Die Fettsäuren des Leberlecithins*. Im Lecithin aus Ochsenleber ist das Verhältnis der ungesätt. zu den gesätt. Fettsäuren etwa 55:40. Die gesättigten Fettsäuren bestehen zu 71% aus Stearin-, zu 29% aus Palmitinsäure, während das Neutralfett der Leber mehr Palmitin- als Stearinsäure enthält. Die ungesätt. Anteile bestehen zu 45% aus Linol-, 31% aus Arachidon- u. 21% aus Ölsäure. Säuren mit drei Doppelbindungen kommen nicht vor. Auch bzgl. der ungesätt. Säuren ist das Verhältnis ein anderes als im Depotfett, denn Linolsäure ist im Reservefett seltener als hier im Lecithin, u. Arachidonsäure u. höher ungesätt. Säuren kommen nur in Spuren im Reservefett u. nur in sehr geringen Mengen im Neutralfett der Leber vor. Die relativ großen Mengen von Linolsäure stimmen gut zu der LEATHESschen Theorie (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. Suppl. [1908]. 327), daß die Leber Fettsäuren dehydrieren kann. Dagegen passen in diese Theorie nicht die Arachidonsäure u. Clupanodonsäure, die KLENK u. SCHÖNEBECK (C. 1931. I. 2067. 1932. II. 1462) in der Leber aufgefunden haben. Möglicherweise besitzt die Leber die Fähigkeit der Kettenverlängerung, die sich vielleicht auch in dem Überwiegen der Stearin- über die Palmitinsäure im Lecithin äußert. Linolensäure kommt im Lecithin ebenso selten vor wie sonst in tier. Organen, wohl weil sie sehr leicht vom Organismus zerstört wird (ELLIS, C. 1927. I. 663. 1931. I. 2498). Die Kettenverlängerung führt immer um 2 C-Atome weiter; es liegt nahe zu vermuten, daß es sich um dasselbe Bruchstück handelt, das bei der β -Oxydation der Fettsäuren abgespalten wird. Doch ist das sehr unwahrscheinlich, weil die neu eintretenden Stücke, die z. B. an neu auftretenden Doppelbindungen kenntlich sind, nicht am selben Ende des Mol. eintreten, an dem das Carboxyl sitzt. (J. biol. Chemistry 99. 555—73. Jan. 1933. Rochester, New York, The Univ. of Rochester School of Medicine and Dentistry.) BERGMANN.

Curt Coester, *Zur Kenntnis der Lipoidsubstanzen der Nebennieren*. I. Mitt. Methodik zur Aufarbeitung der Nebennieren und Aufklärung des Fettanteils derselben. Im äth. Extrakt getrockneter Nebennieren findet sich hauptsächlich ein Tristearat, das in der Nebenniere in viel größerer Menge vorkommt als in Gehirn, Leber u. Milz. Daneben ließen sich aus dem äth. Extrakt Lecithin, Cephalin, Cholesterin u. geringe Mengen cerebrosid- u. sphingomyelinartiger Substanzen isolieren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 215. 207—14. 28/2. 1933. Freiburg i. B., Med. Klin. d. Univ.) GÜGG.

E₅. Tierphysiologie.

Erhard Glaser und Ignaz Bannet, *Wirken die Speicheldrüsen auf den Kohlehydratstoffwechsel inkretorisch ein?* Aus den Speicheldrüsen vom Rind ließen sich blutzuckersenkende Stoffe nicht gewinnen. — Im Speichel konnte das Vorhandensein von

Peroxydasen u. Oxydasen nachgewiesen werden. Das Vork. dieser u. anderer Fermente (Ptyalin, Lipase) im Speichel weist darauf hin, daß der Speichel imstande ist, in beschränktem Umfang die äußere Sekretion des Pankreas zu ersetzen. (Klin. Wschr. 12. 345—46. 4/3. 1933. Wien, Univ., Inst. f. exp. u. allg. Pathol.) WADEHN.

Hans Otto Neumann, *Granulosazelltumoren als Hormonspender*. In den Granulosazellen sind Stoffe mit sexualhormonähnlicher Wrkg. nachzuweisen. Sie bringen den Organismus des Kindes zur Frühreife, verursachen bei der geschlechtsreifen Frau Menstruationsstörungen u. bewirken bei der Greisin Verjüngung. (Endokrinologie 12. 166—83. März 1933. Marburg, Univ. Frauenklin.) WADEHN.

Klaas Dierks und **Max Becker**, *Untersuchungen über den Inhalt von Parovarialcysten*. In 6 Parovarialcysten wurden die üblichen physikal. Werte u. W., Cl, Ca, PO₄, Zucker u. verschiedene N-Werte bestimmt. Amylase war in Spuren, Lipase u. Hormone (Ovarhormon, gonadotropes Hormon) nicht vorhanden. (Arch. Gynäkol. 152. 679—89. 22/2. 1933. Jena, Univ.-Frauenklin., Physiol.-chem. Abt.) WADEHN.

R. Pick und **M. Reiss**, *Die Capillaren des Hahnenkammes und ihre Beeinflussung durch Hodenhormon*. Der Kamm des Kapauns unterscheidet sich auch im capillarskop. Bild deutlich vom Kamm des geschlechtstüchtigen Hahnes. Die Entwicklungsstadien der Capillaren beim reifenden jungen Hahn u. beim Kapaun unter Einw. von Hodenhormon wurden fortlaufend verfolgt. Die Entw. der Capillarstruktur war nur durch das Hodenhormon auslösbar. (Endokrinologie 12. 161—66. März 1933. Prag, Deutsche Univ., Inst. f. allgem. u. exp. Pathol.) WADEHN.

Carl Kaufmann, *Echte menstruelle Blutung bei kastrierten Frauen nach Zufuhr von Follikel- und Corpus Luteum-Hormon*. Es gelang bei 2 Frauen, die vor 2 bzw. 5 Jahren operativ kastriert worden waren, durch Injektion von etwa 300000 M.-E. Progynonbenzoat u. etwa 60 K.-E. Luteohormon echte Menstruation zu erzeugen. (Klin. Wschr. 12. 217—18. 11/2. 1933. Berlin, Charité, Univ.-Frauenklin.) WADEHN.

O. Bokelmann, *Zur Frage der Beziehungen zwischen Ovariumfunktion und Kalkstoffwechsel*. (Untersuchungen über den Einfluß des Brunsthormons.) Die Injektion von Follikulin (8 M.-E. pro Tag) hatte bei 3-wochenlanger Fortführung bei einer Reihe der behandelten weiblichen Mäuse erheblichere Gewichtsverluste zur Folge. Der Gesamtkalkgeh. des Organismus u. der Ca-Geh. der Asche der injizierten Tiere war niedriger als bei Kontrollen; besonders deutlich trat die Ca-Verarmung bei den Tieren zutage, die während der Injektionszeit nicht an Gewicht verloren hatten. Der Aschegeh. der Versuchstiere lag nicht unter der Norm, so daß der eingetretene Verlust an Ca durch den Eintritt anderer Mineralien ersetzt sein muß. (Arch. Gynäkol. 152. 492—500. 22/2. 1933. Berlin, Charité, Univ. Frauenklin.) WADEHN.

Agost v. Schulez, *Wechselwirkung zwischen Ovarien und Hypophysenvorderlappen*. Nach den Vorstellungen von KALLAS übt das Hormon des infantilen Eierstockes eine hemmende Wrkg. auf die Hypophyse aus. Es wäre daher zu erwarten, daß bei einem infantilen Tier, dem mehrere infantile Ovarien implantiert sind, die Ovulation später erfolgt als n. Das war aber in den durchgeführten Versuchsreihen nicht der Fall. (Arch. Gynäkol. 152. 529—36. 22/2. 1933. Budapest, Univ. Frauenklinik Nr I.) WADEHN.

H. Lucke, **E. R. Heydemann** und **R. Hechler**, *Die Blutzuckerregulation bei isolierter Schädigung des Hypophysenvorderlappens*. (Vgl. C. 1933. I. 793.) Bei Hunden, bei denen die Prähypophyse zerstört wurde, der Hinterlappen der Hypophyse aber erhalten blieb, sinkt nach dem Abklingen der postoperativen Schädigungen der Nüchternblutzucker unter die Norm. Die Hyperglykämie nach Adrenalin u. die Hypoglykämie nach Insulin sind bedeutend verstärkt. Die Kohlehydrattoleranz steigt, weil die Nierenschwelle für Zucker erhöht ist. Die Adrenalinglykosurie ist daher trotz des sehr hohen Blutzuckers kleiner als die Adrenalinglykosurie beim n. Tier. Diese Ergebnisse weisen auf einen spezif. hormonalen Einfluß der Prähypophyse auf den Kohlehydratstoffwechsel hin. (Z. ges. exp. Med. 87. 103—11. 1/3. 1933. Göttingen, Med. Klin. u. Chirurg. Klin.) WADEHN.

Birger Ofstad, *Untersuchungen über das Hypophysenvorderlappenhormon im Speichel*. Speichel von Schwangeren wurde in derselben Art u. Weise infantilen Mäusen injiziert, wie dies mit Harn bei der Ausführung der Schwangerschaftsdiagnose nach ASCHHEIM u. ZONDEK geschieht. In keinem Falle konnte eine positive Schwangerschaftsrtk. festgestellt werden. Es fand sich jedoch eine Hyperämie des Ovars u. des Uterus, die ein Vorhandensein des Vorderlappenhormons im Speichel in geringer Konz. vermuten läßt. (Klin. Wschr. 11. 1761. 15/10. 1932. Oslo, Univ., Pharmakol. Inst.) WAD.

H. Eitel und **A. Loeser**, *Schilddrüsentätigkeit und Hypophysenvorderlappen*. (Vgl.

C. 1933. I. 75.) Mit dem thyreotropen Hormon des Hypophysenvorderlappens (SCHERING-KARLBAUM) wurde eine Reihe Kropfkranker behandelt. Die Befunde werden eingehend geschildert. Es erscheint möglich, mit diesem Hormon eine aktive Leistungssteigerung der Schilddrüse auf physiolog. Wege zu erreichen. (Klin. Wschr. 11. 1748—51. 15/10. 1932. Freiburg. i. Br., Univ., Chirurg. Klin., Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

V. P. Besuglow und L. M. Tutkewitsch, *Die Schilddrüse und ihr Einfluß auf die Gallensekretion und auf den Gehalt der Galle an Cholesterin*. Nach subcutaner Injektion von Thyroxin (1—2 mg) kommt es beim Hunde zu einer starken Herabsetzung der Gallensekretion. Die Konz. des Cholesterins in der Galle sinkt dabei häufig unter die Norm. Die Schilddrüsenexstirpation hat eine kräftige Steigerung der Gallensekretion zur Folge; die Konz. des Cholesterins in der Galle steigt an. Die Injektion von Tetrahydro- β -naphthylamin hat eine ähnliche aber schwächere Wrkg. auf die Gallensekretion wie Thyroxin. Anscheinend beeinflusst das Thyroxin die Leber über das sympath. Nervensystem. (Z. ges. exp. Med. 87. 52—57. 1/3. 1933. Abt. f. Pathol. Physiol. des Metschnikowschen u. Ukrain. Psychoneurolog. Inst.)

WADEHN.

Gladys B. Geraghty, F. Aline Underhill, James M. Orten und Robert C. Lewis, *Über die Verwendung von Metallkäfigen bei dem Studium der Ernährungsanämie*. (Vgl. C. 1932. II. 238.) Durch ausschließliche Milchernährung wurde bei Ratten Anämie in gleichem Maße erzeugt sowohl in Glaskäfigen als auch in alten u. neuen Käfigen aus galvanisiertem Eisendraht. Zulagen von Eisenchlorid bewirkte in keinem dieser Käfige Hämoglobinregeneration. Es sind demnach alle Käfige der angeführten Arten für derartige Verss. geeignet. (J. biol. Chemistry 99. 451—56. Jan. 1933. Denver, Univ., School Med.)

SCHWAIBOLD.

F. Aline Underhill, James M. Orten, Edward R. Mudge und Robert C. Lewis, *Über die Wirkung von länger dauernder Fütterung einer Milch-Eisen-Kupferernährung bei Ratten*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Ratten mit ausschließlicher Milchfütterung mit täglichem Zusatz von 0,5 mg Eisen u. 0,025 mg Kupfer ergaben, daß die Tiere auch nach mehr als einjähriger solcher Fütterung außer einem gegenüber Kontrolltieren etwas geringeren Gewicht offenbar in n. Zustande sich befanden. (J. biol. Chemistry 99. 469—72. Jan. 1933.)

SCHWAIBOLD.

F. J. Stare und C. A. Elvehjem, *Kobalt in der tierischen Ernährung*. (Vgl. C. 1932. II. 238.) Es wird eine colorimetr. Methode zur Best. kleiner Mengen von Co (0,05—0,5 mg) beschrieben, die sich auf die Bldg. eines roten Farbstoffs mit Natrium-2,3,6- β -Naphtholdisulfonat $[(C_{10}H_5NO_2S_2Na_2)_2Co]$ gründet. Es wurde gefunden, daß Ratten bei einer Ernährung mit Milch, Eisen-, Kupfer- u. Manganzusatz < 0,01 mg Co enthalten. Bei Zulagen an Co sind die Mengen entsprechend höher. Bei Anwesenheit von 0,04—0,05 mg Co im Rattenkörper fand sich deutliche Polycythämie. Bei Schweinen mit oben genannter Fütterung wurde kein Co gefunden, bei Zulagen von Co fand sich das Element in allen untersuchten Geweben u. Organen. (J. biol. Chemistry 99. 473—83. Jan. 1933. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.)

SCHWAIBOLD.

Emile F. Terroine und Simone Valla, *Über den relativen Wert verschiedener Proteinnährstoffe beim Wachstum*. Verss. an jungen Schweinen. Dauer: 1 Woche, mit Vor- u. Nachperiode, je 1 Woche. Geprüft wurden 18 Prodd.: tier. Nährprodd., Cerealien u. Leguminosen. Es wurde jeweils rechner. der Koeff. der Verdaulichkeit, der Retention u. der prakt. Ausnutzbarkeit hinsichtlich N festgestellt. Magermilch mit Zusatz von Stärke, Salzen u. Vitaminen war das für das Wachstum geeignetste Gemisch. Unter den Cerealien wirkte Gerste am besten. Es ergab sich ferner, daß schwach ausgemahlene Cerealienprodd. wesentlich ungünstiger sich verhielten als stark ausgemahlene (GRAHAM-Mehl). Unter den Leguminosen bestanden starke Unterschiede. Sojamehl war das bestwirksame der untersuchten Prodd. Vff. fordern, daß zur Beurteilung solcher Prodd. nicht der Gesamt-N zugrunde gelegt wird, sondern der für die Neubildung von Geweben nutzbare Anteil. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 288—90. 23/1. 1933.)

SCHWAIBOLD.

Margareta Rydbom, *Versuche über Wachstumswirkung von Xanthophyll*. Fütterungsverss. mit Xanthophyll an Ratten u. Meerschweinchen ergaben bei Meerschweinchen eine wachstumsfördernde, bei Ratten keine oder nur vorübergehende Wrkg. (Biochem. Z. 258. 239—43. 8/2. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.)

KOBEL.

W. D. Sutliff, Edwin H. Place und Samuel H. Segool, *Lebertrankonzentrate (Konzentrate von Vitamin A und D). Unwirksamkeit großer Dosen bei der Prophylaxie der Mittelohrentzündung bei Scharlach*. Bei Kranken ohne besondere A-Zulagen war

Otitis media in 11,3% der Fälle aufgetreten, während bei Kranken mit Zulagen bis zu 10 000 A-Einheiten innerhalb von 10 Tagen in 9,4% der Fälle Otitis media auftrat. Vff. nehmen daher an, daß Zufuhr von A-Konzentraten keine prophylakt. Wrkg. gegen das Auftreten von Otitis media bei Scharlach besitzt. (J. Amer. med. Ass. 100. 725—28. 11/3. 1933. Boston, City Hosp.) SCHWAIBOLD.

Elaine P. Ralli, Arthur Pariente, Gerald Flaum und Alice Waterhouse. *Eine Untersuchung über Vitamin A-Mangel beim normalen und pankreaslosen Hund.* Hunde, denen das Pankreas entfernt worden war, zeigten Vitamin A-Mangel-ähnliche Erscheinungen. Diese konnten durch Verfütterung von Carotin nicht beseitigt werden, ebenso auch nicht durch Zufuhr von Vitamin A-Konzentraten oder Injektion von Lebertran. Der Vitamin A-Geh. der pankreaslosen Hunde war gering. Vff. nehmen an, daß bei diesen Tieren Vitamin A nicht zur Wrkg. kommen kann u. zwar im Zusammenhang mit dem gestörten Fettstoffwechsel. (Amer. J. Physiol. 103. 458—67. 1/2. 1933. New York, Univ., Med. Coll., Dep. Med.) SCHWAIBOLD.

H. M. Zimmerman, *Über Schädigungen des Nervensystems bei Vitaminmangel. I. Ratten bei vitamin-A-armer Fütterung.* (Vgl. C. 1932. II. 3113.) In zahlreichen histolog. Verss. wurden bei A-arm ernährten Ratten verschiedenartige krankhafte Veränderungen gewisser Teile des Nervensystems festgestellt. Die geschädigten Teile wechselten je nach Art u. Dauer der Vorbehandlung der Vers.-Tiere. Mit Beginn der Muskelschwäche u. Inkoordination waren auch die genannten Nervenschäden festzustellen, nicht jedoch früher. Kurze Zeit nach dem Verschwinden der klin. Erscheinungen (durch A-Zufuhr) waren die histolog. feststellbaren Nervenschädigungen noch vorhanden. Das Vers.-Futter enthielt keine Cerealien. Ein Mangel an ungesätt. Fettsäuren spielt bei diesen Vorgängen offenbar keine Rolle. (J. exp. Medicine 57. 215—28. 1/2. 1933. New Haven, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

J. C. Ané, L. J. Menville und S. N. Blackberg, *Über die Motilität des Gastrointestinaltraktes von Ratten bei Vitamin D-freier Ernährung mit wechselnden Mineralzusätzen.* Auf Grund der Verss. wird angenommen, daß die Ursache der Hypomotilität des Verdauungstraktes bei rachit. Tieren der Mangel an Vitamin D selbst ist u. nicht unausgeglichener Mineralgeh. der Nahrung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 329—30. Tulane Univ., Dep. Med.) SCHWAIBOLD.

A. L. Bacharach, E. Lester Smith und S. G. Stevenson, *Über einige Eigenschaften von Ergosterin und Calciferol.* Zusammenfassender Bericht über die chem. u. physikal. Eigg. der beiden Stoffe. (Analyst 58. 128—35. März 1933.) SCHWAIBOLD.

James H. Jones und George M. Robson, *Über die Wirkung von während etwa zwei Monaten verabreichten übermäßigen Dosen von bestrahltem Ergosterin auf die Zusammensetzung und Struktur des Knochens der Ratte.* Ratten, die infolge hoher Dosen von bestrahltem Ergosterin nach 6—8 Wochen verendeten, zeigten starke Veränderungen an den Oberschenkelknochen: Porosität infolge von Verlust an organ. u. anorgan. Substanz. Die Menge der Asche war relativ verringert, offenbar auch infolge von nachträglichem Zuwachs von osteidem Gewebe. Hohe, aber nichttox. Dosen von bestrahltem Ergosterin bei Ca-armer Fütterung hatten keine schädigende Wrkg. auf die genannten Knochen. Der relative Aschegeh. war bei diesen Tieren höher als bei den Vergleichstieren ohne Ergosterinzulagen, doch ist der Unterschied offenbar auf die stärkere Entw. von osteidem Gewebe bei letzteren zurückzuführen. Vitamin D hat demnach übermäßiges Wachstum des osteiden Gewebes verhindert. Bei den Tieren mit nichttox. Ergosterindosen war der Blut-Ca-Spiegel n., bei den Vergleichstieren (Ca-arme Fütterung) fiel er unter 7 mg pro 100 ccm Serum. (Amer. J. Physiol. 103. 338—50. 1/2. 1933. Philadelphia, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

Francis F. Heyroth und John R. Loofbourow, *Bestrahlung von Nucleinsäuren und Uracil.* Unter Bezugnahme auf die von GUHA u. CHAKRAVORTY (C. 1933. I. 1964) mitgeteilte Beobachtung, daß sich bei der Ultraviolettbestrahlung von Adeninsulfat Vitamin B₁ bildet, berichten Vff. über folgende Verss.: Bestrahlung der Zellkernbestandteile — besonders mit Wellenlängen <2900 Å — verändert ihr Spektrum in Richtung auf das Spektrum gewisser B₁-Konzentrate. Da die untersuchten Materialien u. B₁ aus denselben Quellen stammen u. da Uracil u. Adenin beim Belichten die Fähigkeit erhalten, Arsenophosphorwolframsäure zu reduzieren — eine Eig., die charakterist. für B₁ angesehen wird — liegt die Vermutung nahe, daß B₁ aus einem Purin oder Pyrimidin durch Bestrahlung entsteht. Eine genauere Unters. zeigte jedoch, daß das nicht der Fall ist. Dazu kommt, daß nach den letzten Unterss. B₁ ein Maximum bei 2600 Å besitzt, das nicht mit den Maxima der Bestrahlungsprodd. übereinstimmt.

Bestrahltes Adeninsulfat hat jedenfalls keine spektrale Ähnlichkeit mit B₁, das außerdem ja Schwefel enthält. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß Adenin in freier Form aktiviert werden kann, nicht aber als Nucleinsäurebestandteil, da ersterenfalls das aktivierbare Material in höherer Konz. vorhanden sein kann oder in den Nucleinsäuren sonst noch vorhandene Stoffe die Aktivierung durch Licht verhindern können. (Nature, London 131. 92—93. 21/1. 1933. Cincinnati, Ohio, Univ., Basic Science Res. Labor.)

BERGMANN.

Marta Sandberg und Olive M. Holly, *Über den Einfluß von Vitamin B und von Jod auf den Calcium- und Phosphorstoffwechsel von Kaninchen mit hyperplastischer Schilddrüse*. Die Zufuhr von Vitamin B oder Jod (5,2 mg täglich) wirkte sich bei Kaninchen auf deren Ca- u. P-Stoffwechsel in ähnlicher Weise aus, indem bei einem Verhältnis von Ca: P = 1:0,8 in der Nahrung das Verhältnis der Ca- u. P-Retention von 1:1 sich bei einem solchen von 1:226 änderte. Vitamin B-freie Fütterung begünstigt eine Hyperplasie der Schilddrüse. Die hyperplast. Schilddrüse wird durch darauffolgende Zufuhr von Vitamin B wenig beeinflusst, wohl aber durch Jod, indem sie sich dem n. Zustand wieder nähert. Die mögliche Wirkungsweise der beiden Stoffe wird besprochen. (J. biol. Chemistry 99. 547—53. Jan. 1933. New York, Montefiore Hosp.)

SCHWAIBOLD.

H. v. Euler und E. Klussmann, *Biochemische Versuche an C-Vitamin und Zuckerderivaten*. Der Vitamin C-Geh. der Leber ist etwa 4—8-mal geringer, als der der Nebennieren, dagegen erwies sich der Thymus reich an Vitamin C. An einem größeren Material stellen Vff. fest, daß 1 g Nebenniere im Mittel soviel C-Vitamin enthält, wie 3—4 ccm Citronensaft. Durch intraperitoneale Injektion eines Präparates Vitamin C I (4 Tage je 2 mg) ließ sich der Geh. von Meerschweinchennebnieren um etwa 30% erhöhen. Injektion von Adrenalin bewirkt dagegen verminderten Vitamin C-Geh. der Nebenniere (entweder wegen verminderter Speicherung oder wegen erhöhter Ausschüttung in den Organismus). — Vff. untersuchen auch das Reduktionsvermögen des Harns (von n., diabet. u. fieberkranken Personen) gegen 2,6-Dichlorphenolindophenol u. gegen das Reagens von FOLIN-DAVIS. Allgemeine Schlüsse lassen sich aus den erhaltenen Zahlen (Tabelle im Original) noch nicht ziehen. — In gärenden Lsgg. werden (sowohl bei Gärung mit lebender als auch mit Trockenhefe) hochreduzierende Zuckerderivate gebildet, deren quantitative Ermittlung aber durch die Eigenred. der Zellbestandteile erschwert wird. Der Nachweis eines hochreduzierenden Stoffes mit der Gruppierung $-C(OH)=CH-C(=O)-$ wäre für die Chemie des biol. Kohlehydratabbaus von Bedeutung. Daß sich ein solcher Stoff dem Nachweis entzieht, beruht darauf, daß er teils durch die Tätigkeit der Hefe, teils durch O₂-Aufnahme sehr schnell aus der Lsg. verschwindet. (Ark. Kem, Mineral. Geol., Ser. B 11. Nr. 7. 6 Seiten. 11/1. 1933. Stockholm, Univ.)

WILLSTAEDT.

P. Mezincesco, *Über die Ausnutzung des Amidstickstoffs durch den tierischen Organismus*. Fütterungs- u. Stoffwechselverss. an jungen Schweinen. Die Tiere wurden jeweils zunächst eiweißfrei gefüttert u. erhielten dann Zulagen von Asparagin bzw. Acetamid bzw. Succinimid. In allen Fällen bewirkte Beifütterung dieser N-Substanzen erhebliche Verringerung (21—48%) der N-Verluste beim Stoffwechsel der Vers.-Tiere. Vf. nimmt an, daß der Amidstickstoff sich nicht unmittelbar am eigentlichen N-Stoffwechsel beteiligt, aber auf den Abbau der Eiweißstoffe eine einsparende Wrkg. ausübt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 291—93. 23/1. 1933.)

SCHWAIBOLD.

A. Loewy und G. Cronheim, *Weitere Beiträge zur Chemie der Leberverfettung*. Hungernde Meerschweinchen zeigen bei Luftverdünnung gegenüber nicht hungernden keine sichtbare Leberverfettung. Trotzdem ist in beiden Fällen der P-Geh. des Ä.-Extraktes erhöht, unter besonderer Zunahme des lipoidlöslichen P gegenüber dem nicht lipoidlöslichen. Im Leberrückstand ist der P-Geh. erniedrigt. Bei der P-Vergiftung sind diese Verhältnisse noch schärfer ausgeprägt; bei der Wärmeverfettung u. CHCl₃-Vergiftung liegt dagegen eine Einwanderung von Neutralfett vor. Bei der Gänsemast bildet das in der Leber angesetzte Neutralfett bis 45% der Trockensubstanz. Der P-Geh. ist sowohl im Ä.-Extrakt wie -Rückstand sehr gering, der Rest-N erhöht. Auch verfettete Kalbslebern enthalten vorwiegend Neutralfett mit geringem W.-Geh. Der P-Geh. u. Rest-N ist vermindert, Harnstoff relativ vermehrt. (Biochem. Z. 257. 267—88. 28/1. 1933. Davos, Forschungsinst. f. Hochgebirgsphysiol. u. Tuberkulose.)

SIMON.

Ella H. Fishberg und Louis Friedfeld, *Ausscheidung von Xylose als Maßstab der Nierenfunktion*. Nach peroraler Verabfolgung von 50 g Xylose steigt im Harn die nicht vergärbare reduzierende Substanz schnell an; sie erreicht 2 Stdn. nach der Einnahme

Konz. von 2,5% im Harn. In 24 Stdn. sind 25% der verabfolgten Substanz ausgeschieden. Bei Nierenerkrankungen ist die erreichte Konz. im Harn eine erheblich niedrigere u. kann in bestimmten Fällen nur 0,1% ausmachen; die Gesamtausscheidung im Harn bietet ein vortreffliches Kriterium für den Funktionszustand der Niere. (Klin. Wschr. 12. 218—21. 11/2. 1933. New York, Chem. Labor. des Krankenh. Beth-Israel.)

W. O. Fenn und Doris M. Cobb, *Die Stimulierung der Muskelatmung durch Kohlenoxyd*. Wird in der umgebenden Luft N_2 durch CO ersetzt, so steigt die Atmung eines in RINGER-Lsg. befindlichen Sartoriusmuskel (Frosch) um das 1,5—3fache. Der Einfluß der Zus. des $CO-O_2$ - bzw. N_2-O_2 -Gemisches auf den Effekt wird untersucht. Die Zunahme verringert sich, aber verschwindet nicht bei Verlust der Erregbarkeit des Muskels; sie besteht fort, wenn Milchsäurebdg. durch Na-Bromacetatbehandlung verhindert wird, u. kann nicht zu irgendwelchen Veränderungen der Erregbarkeit oder Kontraktilität des Muskels in Beziehung gesetzt werden. Die n. Atmung u. die Überschußatmung durch CO werden durch KCN , isoton. $CaCl_2$ u. durch Verlust l. Materials aus dem Gewebe infolge Diffusion oder W.-Extraktion ungefähr gleich stark vermindert. Licht hat keine deutliche Wrkg. auf den CO -Effekt. CO beeinflußt Milchsäurebdg. u. Phosphokreatinzerfall nicht wesentlich, obwohl bei Gastrocnemiusmuskeln in CO ein etwas erhöhter anaerober Milchsäuregeh. gefunden wurde. Der Atmungsquotient von Muskeln wurde durch CO von 0,87 auf 0,76 herabgesetzt; dies weist auf eine Verbrennung von CO zu CO_2 hin. (Amer. J. Physiol. 102. 379—92. 1/11. 1932. Rochester [N. Y.], Univ.)

WADEHN.

A. T. Milhorat, Fritz Techner und Karl Thomas, *Bedeutung des Kreatins für die progressive Muskeldystrophie und deren Behandlung mit Glykokoll*. Die Kreatinausscheidung wird bei Patienten mit progressiver Muskeldystrophie u. pseudohypertrophischer Muskelatrophie durch Glykokollgaben zunächst für einige Wochen erhöht; sie fällt dann wieder etwa zur früheren Norm ab, wobei erhöhte Kreatininausscheidung statthat. Klin. wurde subjektiv u. objektiv Besserung festgestellt. Bei Patienten mit amyotrophischer Lateralsklerose, schwerem Gelenkrheumatismus u. kongenitaler Idiotie wird die Kreatinausscheidung nach Glykokollgaben sowie das Befinden nicht beeinflußt. Dies Verh. ist vielleicht differentialdiagnost. verwertbar. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 609—11. 1932. Leipzig, Physiol.-chem. Inst.)

KRÜGER.

Laurence Irving und A. Eleanor C. Riggs, *Die Wirkung von Säure auf die postmortale Milchsäurebildung im Säugliermuskel*. In Muskelbrei von frischer Muskulatur wird die Milchsäurebdg. durch geringe Mengen HCl erheblich stärker gehemmt als in Muskelbrei von gefrorener Muskulatur. (Trans. Roy. Soc. Canada. [3] 26. Sect. V. 121—26. 1932. Univ. of Toronto, Dep. of Physiol.)

LOHMANN.

Heinrich Mache und Stefan Meyer, *Physikalische Beiträge zur Radiumemanationstherapie*. Im I. Teil der Arbeit war die Frage zu entscheiden, ob die Verkleinerung der im Bade verwendeten W.-Menge einen schädigenden Einfluß auf die Wrkg. der dem Gasteiner Thermalwasser spezif. radioakt. Emanation ausüben könnte. Hierzu war zunächst zu untersuchen, ob dieses radioakt. Gas überhaupt in den Körper des Badenden gelangt. Es wurde festgestellt, daß schon beim viertelstündigen w. Bad meßbare Mengen von Em in die Organe des Badenden eindringen u. sowohl im Harn wie im Blut nachzuweisen sind. Es kann aber noch nicht mit Sicherheit gesagt werden, wieviel Em durch die Haut in den Körper gelangt u. wieviel inhaliert wird. Die weiteren Verss. zeigten, daß selbst beim Baden in verhältnismäßig geringen W.-Mengen die Verarmung des Bades an Em durch Entweichen an der W.-Oberfläche u. durch eine event. Aufnahme in den Körper des Badenden nur wenige % ausmacht. Es kann also ein Einwand gegen eine Verminderung der jetzt in Gastein üblichen W.-Menge nicht erhoben werden. — Der II. Teil der Arbeit ist ein Auszug aus der C. 1930. I. 1822 referierten Unters. von MEYER u. behandelt die Art der Aufnahme u. die Verweilzeit der Ra Em im menschlichen Körper bei Trink-, Inhalations- u. Badekuren. (Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 5. 30 Seiten. 1929. Wien, Inst. f. Radiumforsch.)

SKALIKS.

K. Singh Grewal, *Die Wirkung eines löslichen Hexylresorcinderivats*. Es wird über die chem. u. physikal. Eigg. u. pharmakolog. Wrkkg. von Na -Hexylresorcindisulfat berichtet. Die Disulfatverb. gibt mit Br-W. einen Nd., der in NH_3 l. ist. Nach Hydrolyse mit HCl gibt die Verb. die für Hexylresorcin bekannten Rkk. Die Disulfatverb. ist im Gegensatz zum Hexylresorcin in W. ll. u. wirkt kaum auf die Oberflächenspannung des W. ein. Nach Verss. mit *Staph. albus* u. *Paramöcium* besitzt die Disulfatverb. keine baktericide Wrkg. Bei Verabreichung an Kaninchen war keine Einw. auf die Tiere

zu beobachten. Während die Disulfatverb. beim Kaninchen im Körper hydrolysiert u. entsprechend der erniedrigten Oberflächenspannung des Urins als Hexylresorcin mit dem Urin ausgeschieden wurde, scheint sie bei der Katze u. beim Menschen unverändert ausgeschieden zu werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 283—90. 1932. Cambridge, Pharmacol. Labor.) MAHN.

Eduard Jacobson, *Versuch einer Behandlung der Morbus maculosus Werlhofii mit Phenylhydracinum hydrochloricum*. Besserungen u. Heilungen durch perorale Gaben von 1 bis 1,5 g. Wrkg. beruht auf intensiver Reizung des Knochenmarks. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 166. 603—11. 1932. Riga, Deutsches Krankenhaus.) GEHRKE.

Wilhelm Blume und Gerda Buchholz, *Über den Resorptionsverlauf der Salicylsäure in der Mundhöhle*. Am trachektomierten Kaninchen mit unterbundenem Ösophagus wird die Resorption von Na-Salicylat durch die Mundschleimhaut untersucht. Sie geht bedeutend langsamer vor sich als bei allen anderen geübten Applikationsarten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 166. 472—92. 1932. Bonn, Univ., Pharmacol. Inst.) GEHRKE.

William Salant und William M. Parkins, *Studien über die Reaktion des isolierten Darmes gegen Ergotamin mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Ionen*. (Vgl. C. 1932. II. 243.) In LOCKE-Lsg. mit 25—30% defibriertem Blut besitzen konzentriertere Ergotaminlsgg. (1: 33000—50000) am isolierten Katzendarm keine bzw. nur eine leichte depressive Wrkg., schwächere Ergotaminlsgg. (1: 100000—200000) wirken dagegen häufig stimulierend. Ergotaminlsgg.: 1: 500000—1000000 wirken in n. LOCKE-Lsgg. auf den Rattendarm gar nicht, auf den Kaninchendarm gar nicht oder stimulierend u. auf den Katzendarm stimulierend oder noch häufiger depressiv ein. Ergotaminlsgg.: 1: 50000—100000 hemmen beim isolierten Katzen- u. Rattendarm in stärkerem, beim Kaninchendarm dagegen in geringerem Maße die motor. Aktivität. Anschließend wird über den Unterschied der Ergotaminwrkg. am isolierten u. am Darm „in situ“ diskutiert. Erniedrigung des pH von 6,7 auf 6,4 verstärkt beim Katzen- u. Kaninchendarm die depressive Wrkg. Beim Rattendarm wird die depressive Ergotaminwrkg. durch die pH -Erniedrigung abgeschwächt bzw. in eine stimulierende Wrkg. umgekehrt. Ca-Überschuß vermindert oder hebt die depressive Ergotaminwrkg. am Katzen-, Kaninchen- u. Rattendarm auf. Die Ca-Wrkg. wird bei pH -Erniedrigung verstärkt. Ca-Mangel steigert die depressive Ergotaminwrkg. beim Katzen- u. Kaninchendarm. Während K-Überschuß die depressive Ergotaminwrkg. bei allen Tieren beträchtlich erhöht, wirkt Ergotamin in K-freier LOCKE-Lsg. nur schwach depressiv auf den Rattendarm. Parallel zu diesen Unterss. wurde der Einfluß der Ionen (H, Ca, K) allein auf den isolierten Darm studiert. Eine pH -Erniedrigung wirkt im allgemeinen depressiv. Erhöhter Ca-Geh. wirkt auf den Rattendarm stark, auf den Katzendarm mäßig stimulierend, während er beim Kaninchendarm wirkungslos ist bzw. Depression bewirkt. Erhöhter K-Geh. wirkt beim Katzendarm stimulierend, gelegentlich aber auch depressiv. Beim Kaninchendarm folgt der Stimulation eine Depression. Während ein geringer K-Zusatz zu K-freien Lsgg. beim Rattendarm hemmend wirkt, tritt nach K-Zusatz zu K-haltigen Lsgg. eine merkliche Stimulation ein. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 315—37. 1932. New York, Biolog. Labor., Cold Spring Harbor.) MAHN.

Nathan B. Eddy, *Studien über Morphin, Kodein und ihre Derivate. I. Allgemeine Methoden*. Die Veröffentlichungen über umfangreichere Studien über die *Morphin-alkaloide* beginnen mit einem eingehenderen Bericht über vergleichende Prüfmethode der verschiedenen pharmakolog. Wrkgg.: Toxizität u. Krampfwrkg. wurden an Mäusen u. Kaninchen, analget. u. emet. Wrkg. an Katzen, Wrkg. auf Herz, Temp., Atmung, allgemeinen Zustand u. Aktivität u. Wrkg. auf Magen-Darmkanal an Kaninchen ermittelt. Die verschiedenen Methoden werden stets durch die mit Morphinhydrochlorid erhaltenen Resultate illustriert. Die mitgeteilten Werte geben die minimal wirksamen Morphindosen für jede einzelne der aufgezählten Wrkgg. an. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 339—59. 1932. Ann Arbor, Michigan, Labor. Pharmacol., Univ. of Michigan Med. School.) MAHN.

Nathan B. Eddy, *Studien über Morphin, Kodein und ihre Derivate. II. Isomere von Kodein*. (Vgl. vorst. Ref.) Die pharmakolog. Wrkgg. (Toxizität, Krampfwrkg., analget. Wrkg., Wrkg. auf Atmung, allgemeinen Zustand u. Magen-Darmkanal) von *Codein*, *Allopercodein*, *Isocodein*, *Pseudocodein* u. *Morphin* wurden vergleichend untersucht. Der Stärke der Toxizität (Maus, Kaninchen) nach angeordnet, ergibt sich

folgende Reihenfolge: Codein, Allopleudococain, Isococain u. Pseudococain. Pseudococain besitzt etwa nur noch $\frac{1}{7}$ der Toxizität des Codeins. Die analget. Wrkg. (Katze) der Codeinverb. nimmt in folgender Reihenfolge ab: Pseudococain, Isococain, Codein u. Allopleudococain. Die Wrkg. auf Atmung (Kaninchen) nimmt vom Allopleudococain über Codein u. Pseudococain zum Isococain zu. Isococain ist etwa 4-mal, Pseudococain etwa 3-mal so wirksam wie Codein. Die Wirkungsstärke auf Magen-Darmkanal (Kaninchen) nimmt fast in derselben Reihenfolge zu: Codein, Allopleudococain, Pseudococain u. Isococain. Nach diesen Vers.-Ergebnissen scheinen Isococain u. Pseudococain dem Codein gegenüber Vorteile zu besitzen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **45**. 361—81. 1932. Ann Arbor, Michigan, Labor. Pharmacol., Univ. Michigan Med. School.)

MAHN.

K. W. Merz, *Chemie und Pharmakologie der Digitalisglykoside unter besonderer Berücksichtigung der Lanataglykoside*. Vortrag. (Pharmaz. Ztg. **78**. 246—48. 4/3. 1933.)

DEGNER.

Luis Floriani, *Beitrag zur Pharmakologie des Senecio bonariense Hook. und Arn.* Der wss. Blätterextrakt bewirkte bei Hunden ein kurzes Absinken des Blutdruckes, eine geringe Steigerung der Atembewegungen u. eine ausgesprochene Diuresis (ohne lokale oder Nierenschädigungen). Auf das isolierte Herz von Bufo arenarum wirkt der Extrakt depressiv, auf das Herz in situ belebend. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim **22**. 168—74. 1933.)

WILLSTAEDT.

Schumann, *Über Abführmittel unter besonderer Berücksichtigung von pharmakologischer Wirkung und chemischer Zusammensetzung*. Übersichtsarbeit. (Apoth.-Ztg. **47**. 1606—08. 1932.)

DEGNER.

Rudolf Waitz, *Erfahrungen mit Pituchinol, einem kombinierten Wehenmittel. Pituchinol* (Herst. CHEM.-PHARMAZEUT. A.-G., Bad Homburg) ist eine gleichmäßig eingestellte u. haltbare Kombination von Hypophysenhinterlappenextrakt u. Chinin. Das Präparat leistete bei der klin. Geburtsleitung wertvolle Dienste. (Med. Klinik **29**. 330—31. 3/3. 1933. Zwickau i. S., Staatl. Krankenstift.)

FRANK.

G. Roche Lynch, *Gifte und ihre Wirkungen*. Zusammenfassender Vortrag. (Pharmac. J. Pharmacist **130** ([4] 76). 38—40. 58—60. Jan. 1933.)

DEGNER.

Alexander O. Gettler und Charles Norris, *Vergiftung durch Trinken von Radiumwasser*. Ein Mann, der 5 Jahre lang radiumhaltiges W. getrunken hatte, erkrankte an schwerer Kiefernekrose u. ging an Anämie u. Abmagerung zugrunde. In den Organen ließ sich radioakt. Substanz nachweisen. (J. Amer. med. Ass. **100**. 400—402. 11/2. 1933. New York, Bellevue Hospital.)

H. WOLFF.

N. Vita und E. Salmoiraghi, *Über die entgiftende Wirkung des Kolloidalschwefels bei der Kohlenoxydvergiftung*. Läßt man auf mit CO behandeltes Blut kolloidales S einwirken, so ändert sich das Spektrum in der Richtung zum n. Blutspektrum. Am Meerschweinchen bewirkt subcutane Injektion von kolloidalem S, daß erst die 3-fache Dosis CO tödlich wirkt. Behandelt man Tiere mit subletalen CO-Dosen, so kürzt kolloidaler S die Erholungszeit erheblich ab. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **166**. 519—28. 1932. Bologna, Kgl. Höhere Industrieschule.)

GEHR.

A. Slauck, *Nahrungsmittelvergiftung. (Zwei Fälle von Botulismus.)* Nach dem Genuß von Bohnensalat aus selbst eingemachten Bohnen erkrankte ein Ehepaar an Botulismus. Behandlung mit Botulismusantitoxin. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. **3**. 249—52. Okt. 1932. Bonn, Univ.)

FRANK.

Anna Goldfeder, *Beitrag zur Darstellung der krebs erzeugenden Substanz des Hühnersarkoms auf dem chemischen Wege*. Die krebs erzeugende Substanz des Hühnersarkoms fällt bei $pH = 4$ aus. Das in Puffer von $pH = 8$ gel. Präcipitat erzeugt nach Injektion in 100% Tumoren. (Z. Krebsforsch. **38**. 585—86. 27/3. 1933. New York, LENOX HILL Hosp.)

KREBS.

Horst Binhold, *Örtlicher Stoffwechsel und Gewebsreaktion. Beeinflussung von transplantierten Mäusecarcinomen durch organische und anorganische Substanzen*. Einspritzung verschiedener Substanzen (Ölsäure, Glucose, Glykogen, Cholesterin, $CaCl_2$, KCl , $NaCl$) in die Tumoren hat keinen deutlichen Einfluß auf das Wachstum transplantierter Mäusetumoren. (Z. Krebsforsch. **38**. 587—630. 27/3. 1933. Köln, Univ., Patholog. Inst.)

KREBS.

E. A. Cooper, H. G. Bott, H. D. Cheeseworth, R. S. Tipson, F. W. Mason Lamb, E. Sanders und E. L. Hirst, *Die Rolle des Tabakrauchens bei der Krebsentstehung*. Die Verbrennungstemp. in Tabakspfeifen wurde zu 370—590° ermittelt. Tabaktee, der bei dieser Temp. dargestellt war, erzeugte in zahlreichen Verss. nur einmal bei der

Maus einen malignen Tumor. Tabak scheint also bei der Krebsentstehung keine Rolle zu spielen. (J. of Hyg. **32**. 293—300. 1932. Birmingham, Univ.) KREBS.

J. Ilkoff, *Klinische Erfahrungen mit Solganal bei der Lungen- und Kehlkopf-tuberkulose*. Klin. Bericht über günstige Erfolge mit *Solganal*. (Dtsch. med. Wschr. **59**. 292—93. 24/2. 1933. Heilstätte Ruppertshain [Taanus].) FRANK.

D. F. Clephan and **H. M. Hill**, *An elementary handbook on radium and its clinical use*. London: Oxford U. P. 1933. (164 S.) 8°. 7s. 6d. net.

Langton Hewer, *Recent advances in anaesthesia and analgesia*. Philadelphia: Blakistons 1932. (187 S.) 12°. \$ 3.50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hanns Will, *Über Drogen und Drogenverfälschungen*. Deutsche, ungar. u. jugoslaw. 1932er *Kamillen* wurden auf Geh. an äth. Öl, dessen Farbe u. Geruch untersucht. Den höchsten Ölgeh. zeigten sächs. (bis zu 0,96%) u. bayr. (0,86 u. 0,95%) u. schles. (0,85%) u. Marschkamille 0,69%, die ausländ. sämtlich $\leq 0,58\%$. Die Farbe der Öle war bei den deutschen einheitlicher blau u. weniger grünlichgelb als bei den ausländ. Diese zeigten zum Teil starken, die deutschen keinen oder nur schwachen Nebengeruch. — Ein ungewöhnlich plump gefälschter *Safran* enthielt nur vereinzelte Crocusnarben, u. im übrigen Röhrenblüten von *Cynara cardunculus* (Artischocke), die obendrein stark künstlich gefärbt waren. — Weiter wird eine Verfälschung von *Brusttee* (Species pectorales D. A.-B. VI) besprochen. (Apoth.-Ztg. **47**. 1579—80. 1932. Berlin, Hageda.) DEGNER.

Charles H. La Wall und **Jos. W. E. Harrison**, *Carrageen, mit Schwefeldioxyd gebleicht*. Vf. hatten in einem bei der Herst. von Speiseeis benutzten Carrageen SO_3'' gefunden, u. haben den Einwand nachgeprüft, SO_3'' sei ein natürlicher Bestandteil dieser Droge u. sein Nachweis rechtfertige daher nicht den Schluß, die Droge sei mit SO_3 gebleicht. Es erwies sich, daß nicht oder nur in der Sonne gebleichtes Carrageen kein SO_3'' enthielt. SO_3'' -Geh. berechtigt demnach wohl zu dem Schluß, daß eine mit SO_3 gebleichte u. somit von den meisten Arzneibüchern (unter anderem D. A.-B. VI) ausgeschlossene Droge vorliegt. (J. Amer. pharmac. Ass. **21**. 1146—53. 1932. Philadelphia, Pa., U. S. A.) DEGNER.

J.-E. Lobstein und **A. Weill**, *Die Wurzel der Zwergpalme als Verfälschung der Sarsaparille*. (Vgl. MOREL, C. 1910. II. 1446.) Anatom. der Wurzeln der Zwergpalme (*Chamaerops humilis*). Chem. Bestandteile in %: reduzierende Zucker (als Glucose) 1,88; hydrolysierbare Zucker (als Rohrzucker) 0,22; Stärke 22; Gummi 0,46; Quercit 0,43; Mannan + Pentosan 0,28—0,30; Fettsäuren (F. 32°, $n_{20}^{25} = 1,4710$, JZ. 70,8) 0,180; Unverseifbares 0,295; davon Phytosterin 0,0108; Wachs 0,065; gesamter Eiweiß-N 0,57; braunes, geruch- u. fast geschmackloses Harz 2,40; Tannine 3,38; Citronen-, Äpfel-, Wein-, Bernstein-, Essig- u. Ameisensäure; Spuren eines überriechenden äth. Öles; Mineralstoffe: Fe (0,125% Fe_2O_3); Mn 0,004%; Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, SiO_2 (1,3%). As. Keine physiolog. wirksamen Stoffe, insbesondere keine Saponine, Glucoside u. Alkaloide. (Bull. Sci. pharmacol. **39** (34). 657—63. 1932. Strasbourg.) DEGNER.

J. A. Marschak, *Über die Methodik der Anfertigung von Tinkturen*. Vergleichende Vers. betreffend Maceration u. Pressung an Tinctura Absinthii, amara, Aurantii, Chinae, Chinae composita, Cinnamomi, Gentianae u. Valerianae. (Pharmaz. Zentrallhalle Deutschland **74**. 145—48. 9/3. 1933. Kiew, Pharm.-chem. Fabrik SWERDLOW.) DEGNER.

H. Breddin, *Die Diakolation von Extractum Ipecacuanhae fluidum*. Das von GSTIRNER (C. 1933. I. 258) bemängelte reichliche Absetzen eines nach dem Diakolationsverf. des Vf. (C. 1930. II. 583) bereiteten Ipecacuanhafluidextraktes ist mit dem Verf. nicht notwendig verbunden, sondern läßt sich durch geeignetes Vorgehen vermeiden. Die von GSTIRNER angewandte Arbeitsweise ist überholt. (Pharmaz. Ztg. **77**. 1153—54. 1932.) DEGNER.

W. Brandrup, *Zur Kenntnis der Thymianfluidextrakte*. Aus einem Gemisch von Thymian- u. Quendelkraut $\alpha\alpha$ mit 0,28% Thymol wurden mit Spiritus 17 + W. 33 als Menstruum ein Fluidextrakt mit 0,016% u. ein Diakolat mit 0,034% Thymol, mit Spiritus + W. $\alpha\alpha$ als Menstruum ein Fluidextrakt mit 0,048% Thymol erhalten. Vermutlich sind mit einem A.-reicheren Menstruum noch bessere Ausbeuten zu erreichen. (Pharmaz. Ztg. **78**. 189. 18/2. 1933. Kottbus, Kronen-Äp.) DEGNER.

O. Schmatolla, *Die Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit der Vaseline*. Als bestes u. einfachstes Mittel wird Zuschmelzen von Cholesterin empfohlen. Schon

0,5—1,0% bewirken eine W.-Aufnahmefähigkeit von 25%. (Pharmaz. Ztg. 77. 1153. 1932.)

DEGNER.

P. Siedler, *Über Salben mit hohem Wassergehalt*. Ergänzende Ausführungen zu der Arbeit von SCHMATOLLA (vgl. vorst. Ref.). Cholesterin ist von Natur in der Haut vorhanden, daher ist seine Reiz- u. Gefahrllosigkeit dieser gegenüber mit Sicherheit anzunehmen. Die W.-Aufnahme bei Zusatz von 10% Cholesterin beträgt bei Schweineeschmalz 218,1%, bei Wachssalbe 214,24%, bei Unguentum Paraffini agitatum D. A.-B. IV 129%, bei gelbem Vaselin 235% u. bei fl. Paraffin 227,2%. (Pharmaz. Ztg. 77. 1219. 1932.)

DEGNER.

H. Eschenbrenner, *Altes und Neues über Quecksilbersalbe*. Gegen das vom Vf. in einer früheren gleichnamigen Arbeit (C. 1932. I. 2866) vorgeschlagene Verf. zur Darst. der Hg-Salbe sind folgende Einwendungen erhoben worden: 1. zu zähe u. zu dicke Konsistenz, 2. Gefahr unerwünschter Umsetzungen des Hg mit dem immer vorhandenen geringen NaCl-Geh. des Hefeextraktes. Auf Grund seiner Nachprüfungen stellt Vf. fest: zu 1. die Ursache liegt in zu geringem W.-Geh. des Hefeextraktes; durch Zusatz weniger Tropfen W. wird Abhilfe geschaffen; — zu 2. untersuchte Extrakte enthielten nur 0,02—0,021%, „salzlose Vitaminnährhefe“ nur 0,001% NaCl; in einer 1 Jahr alten, nach Vorschrift des Vf. bereiteten Hg-Salbe waren Cl₂' u. Cl' nicht aufzufinden. (Pharmaz. Ztg. 78. 215—16. 25/2. 1933. Hamburg.)

DEGNER.

K. W. Merz, *Die modernen Cocainersatzmittel von chemischen und pharmakologischen Gesichtspunkten aus*. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 270. 125—39. 1932. — C. 1932. II. 3271.)

SCHÖNFELD.

C. A. Rojahn und J. A. Müller, *Orbinal*. Das genannte, von den „ORBIS“-WERKEN, Braunschweig, in den Handel gebrachte Schlafpulver besteht lediglich aus Na-Pyrophosphat. (Apoth.-Ztg. 48. 310. 11/3. 1933. Halle [Saale], Univ.)

DEGNER.

C. A. Rojahn und E. Wirth, *Ganiwol-N*. Das als Nierensteinmittel angepriesene Präparat (Hersteller nicht genannt) besteht aus 25% wasserfreiem Na₂SO₄, 60% NaCl u. 15% NaNO₃. (Apoth.-Ztg. 48. 310. 11/3. 1933. Halle [Saale], Univ.)

DEGNER.

S. T. Pawlow und W. A. Kargin, *Über ein neues Prophylaktikum „Vyridol“*. Erfolgreiche Ergebnisse der Anwendung von Vyridol als Prophylaktikum gegen Lues. Die Zus. des Präparates wird nicht mitgeteilt (viscoso, alkal. reagierende Fl.). (Militärmed. Z. [russ.: Wojenno-medizinski Shurnal] 3. 159—63. 1932.)

SCHÖNFELD.

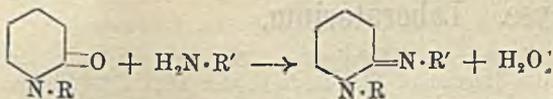
—, *Neue Arzneimittel. Corbasil* (I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen a. Rh.): o-Dioxyphenylpropanolaminochlorhydrat: C₆H₃(OH)₂[3,4]-CHOH·CH(CH₂)₂·NH₂·HCl. F. 178°. Ll. in W. u. A. Unl. in Ä. Gegen geringste Spuren von Alkali sehr empfindlich. Verwendung wie Suprenin in der Kombination mit Novocain (2% Novocain + 0,02% Corbasil). Vor Suprenin hat es den Vorzug geringerer Toxizität (Fehlen der plötzlichen Blutdrucksenkung). — *Evipan-Natrium* (Herst. d. ers.): cyclohexenylmethyl-N-methylbarbitursäures Na in 33 1/3% ig. haltbarer Lsg. in Methyl-diglykol (Konzentrat). Nach dem Verd. mit dest. W. auf 10% intravenös 7—10 ccm. Zur Kurz- oder Rauschnarkose bei chirurg. u. gynäkolog. Eingriffen von 30—40 Min. Dauer u. zur Basisnarkose. (Pharmaz. Ztg. 78. 132. 4/2. 1933.)

HARMS.

John Charles Harry, El Paso, *Herstellung eines Jodpräparates für therapeutische Zwecke*. J-Dämpfe werden in prakt. entwässertem Glycerin bzw. Glykol, gegebenenfalls in Lsgg. von Gerbsäure in Glycerin, absorbiert. Während der Absorption wird die Temp. der Lsg. zwischen 150 u. 200° F gehalten. In 100 Teilen Glycerin werden 4—10 Teile Gerbsäure gel. Der J-Geh. der Endlsg. kann bis zu 50% betragen. Die erkaltete Lsg. wird filtriert. Gegebenenfalls wird vor der Filtration, solange die Lsg. noch h. ist, Pfefferminzöl oder Menthol zugesetzt. Das Endprod. ist vor Feuchtigkeit zu schützen. Zum Gebrauch wird es gegebenenfalls mit dest. W. oder mit A. verd. (A. P. 1 896 171 vom 20/2. 1932, ausg. 7/2. 1933.)

DREWS.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Erich Haack**, Radebeul-Oberlöbnitz), *Darstellung von Pyridinabkömmlingen*, dad. gek., daß



man auf am N substituierte 2-Pyridone primäre Amine bei Ggw. von P-Halogeniden einwirken läßt. — Hierbei entstehen Amidine gemäß nebenst.

Formel. Man versetzt z. B. *N-Methyl-2-pyridon* (I) mit PCl₃ u. vermischt vorsichtig mit *p-Phenetidin* (II). Nach 2 Stdn. Erwärmen auf 160° kühlt man u. versetzt unter

guter Kühlung mit W. Nach Alkalizusatz äthert man aus u. dest. mit W.-Dampf, wobei ein *Prod.* vom F. 88—89° (aus Bzl. mit PAc. gefällt) erhalten wird. — Setzt man ebenso mit *Anilin* um, so wird ein Öl vom $Kp_{0,02}$ 130°, F. 69—70°, erhalten. — Weiter entstehen aus I u. β -*Naphthylamin* ein *Prod.* vom $Kp_{0,025}$ 200°, F. 140—142°, — aus I u. *2-Aminopyridin* ein *Prod.* vom Kp_{12} 190—192°, — aus I u. *Isoamylamin* ein *Prod.* vom Kp_{12} 122—125°, — aus *N-Butyl-2-pyridon* u. II ein *Prod.* vom $Kp_{0,025}$ 160°. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. für Heilmittel. (D. R. P. 567 751 Kl. 12p vom 18/12. 1931, ausg. 9/1. 1933.)

ALTPETER.

Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham, England, *Herstellung von O-Alkyl-, Oxyalkyl- oder Alkylaminoalkyläthern des Harmols oder Harmalols.* Hierzu vgl. E. P. 359180; C. 1932. I. 550. Nachzutragen ist folgendes: Aus *Harmol* erhält man folgende Verbb.: *Athyl-*, F. 193°, *Hydrochlorid* F. 313°, — *Isoamyl-*, F. 236—237°, F. des *Hydrochlorids* (1H₂O) 160—162° u. 206—208° wasserfrei, — *n-Hexyl-* F. 143—144°, F. des *Hydrochlorids* 212—213°, — *n-Octyl-* F. 98—100°, F. des *Hydrochlorids* 217—218°, *sek.-Octyl-*, F. des *Hydrochlorids* 200° (2½H₂O) u. 256° (wasserfrei), — *n-Decyl-* F. 105 bis 107°, F. des *Hydrochlorids* 208°, — *Isodecyl-* F. 94—97°, F. des *Hydrochlorids* 89 bis 90° (2H₂O) u. 211—212° (wasserfrei), — *Allyl-* F. 166—167°, F. des *Hydrochlorids* 233° (1H₂O) u. 221—222° (wasserfrei), — ϑ -*Diäthylamino-n-octyl-*, N(C₂H₅)₂(CH₂)₈ . . ., F. 98—99°, F. des *Hydrochlorids* 97—100° (1½H₂O) u. 88° (wasserfrei), — *t-Diäthylamino-n-nonyl-* F. 92°, F. des *Hydrochlorids* 166—167° (3H₂O) u. 168° (wasserfrei), — α -*Oxydecyl-* F. 175°, F. des *Hydrochlorids* 176—178°, — η -*Diäthylamino-n-heptyl-*, F. 109—111°, *Dihydrochlorid* F. 144—146° (3H₂O) u. 138—140° (wasserfrei), — α -*Diäthylamino-n-decyl-* F. 117—118°, *Dihydrochlorid* F. 134° (1H₂O) u. 149—150° (wasserfrei), — α -*Diäthylamino-n-undecyl-*, F. 82—84°, *Dihydrochlorid* F. 94—97° (1H₂O) u. 99 bis 101° (wasserfrei), — α -*Dimethylamino-n-decyl-*, N(CH₃)₂(CH₂)₁₀ . . ., F. 191—194°, F. des *Hydrochlorids* 180—182°, — α -*Dibutylamino-n-decyl-*, F. 58—60°, F. des *Hydrochlorids* 98—99° (1½H₂O), — α -*Piperidyl-n-decyl-*, F. 110°, F. des *Hydrochlorids* 116 bis 118°. — Ebenso: *Athylharmolol*, F. 237—239°, F. des *Hydrochlorids* 263—264°, — *Butylharmolol*, F. 173°, F. des *Hydrochlorids* 213,5°. (D. R. P. 568 675 Kl. 12p vom 4/10. 1931, ausg. 27/1. 1933. E. Prior. 4/10. 1930.)

ALTPETER.

Acetol Products Inc., Delaware, übert. von: **Adolf Zimmerli**, New Brunswick, V. St. A., *Gewinnung von Ergosterin* (I) aus dem Mycel von *Aspergillus niger*. Etwa 80% Feuchtigkeit enthaltendes Mycel wird mit einer Lsg. von 10 g NaOH in 2000 g A. 3 Stdn. am W.-Bad erhitzt. Die M. wird noch h. filtriert u. der Rückstand noch 3-mal mit A. h. extrahiert. Die Filtrate werden am W.-Bad eingedampft, die Rückstände mit W. verd. u. mit Ä. extrahiert. Aus dem äther. Extrakt gewinnt man das I, F. 163 bis 164°. (A. P. 1 893 317 vom 28/4. 1930, ausg. 3/1. 1933.)

ALTPETER.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Harold O. Nolan**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von klaren gelben Lebertranpräparaten.* Man behandelt den *Rohtran* mit H, in Ggw. eines *Katalysators*, z. B. Pd, Pt, Ni u. NiCu bei 80°, bis das *Prod.* nur teilweise hydriert ist, so daß sich kein wesentlicher Bestandteil von festen *Glyceriden* beim Abkühlen ausscheidet u. der ursprüngliche *Vitamingeh.* unverändert bleibt. (A. P. 1 896 185 vom 4/8. 1927, ausg. 7/2. 1933.)

SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albert Fischer**, Berlin-Dahlem), *Gewinnung von Substanzen, die geeignet sind, das Wachstum von tierischen Zellen anzuregen und zu erhalten.* — Hierzu vgl. Oc. P. 119196; C. 1931. I. 112. Nachzutragen ist, daß als Ausgangsstoff auch ein aus *Rinderblutfibrin* durch Verdauen mit Pepsin gewonnenes *Prod.* verwendet werden kann. (D. R. P. 569 973 Kl. 30h vom 19/3. 1927, ausg. 10/2. 1933.)

ALTPETER.

Henry G. Greenish, A text book of pharmacognosy: crude drugs of vegetable and animal origin. 6th ed. London: Churchill 1933. (578 S.) 8°. 25s. net.

Zinc salts in ophthalmic therapeutics. Aubenas: A Chauvin 1933. (29 S.) 16°.

G. Analyse. Laboratorium.

Fritz Friedrichs, *Geeichte und genormte Meßpipetten.* Zusammenstellung der Normenvorschriften der P. T. R., des Bureau of Standards u. der DIN DENOG 54, sowie Aufstellung eines neuen Vorschlages, der den Anforderungen der Praxis besser entgegenkommt. (Glas u. Apparat 14. 33—35. 5/3. 1933.)

RÖLL.

—, *Flüssigkeitsprüfer „Monopol“* (D. R. G. M.). Der App. besteht aus verschied-

denen eichfähig gearbeiteten Spindeln, welche in eine Steckheberpipette gelegt werden. Die Fl. wird mittels Gummiballs in letztere hochgezogen u. nach erfolgter Ablesung der D. wieder zurückgedrückt. (Apoth.-Ztg. 46. 1645. 1931.) SCHÖNFELD.

Löber, *Rot- oder Blauquecksilber, eine Erleichterung beim Ablesen von Thermometern*. Beschreibung (mit Abbildung) einer opt. Vorr., die die Hg-Säule des Thermometers rot oder blau gefärbt erscheinen läßt u. so die Ablesung wesentlich erleichtern soll. (Pharmaz. Ztg. 78. 248. 4/3. 1933. Ilmenau, Lab. d. Thüring. Glas-Instrumenten-Fabrik ALT, EBERHARDT & JÄGER, A.-G.) DEGNER.

Joh. Hörden, *Ein neuer Pyrometertyp*. Beschreibung des Totalstrahlungs-pyrometers „Pyrradio“ von HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. M., u. seiner Handhabung. (Tekn. Tidskr. 63. 87—88. 18/3. 1933.) R. K. MÜLLER.

Wm. F. Roeser und **H. T. Wensel**, *Bezugstabellen für Platin-Platin Rhodium-Thermoelemente*. Obwohl in der internationalen Temp.-Skala die Pt-PtRh-Thermoelemente nur von 660—1063° vorgeschrieben sind, benutzt man sie doch ober- u. unterhalb dieses Bereiches, sie müssen also mit dem Pt-Widerstandsthermometer u. dem opt. Pyrometer verglichen werden, was schlecht direkt zu machen ist. — Die EKK. von 20 Elementen mit 10% Rh werden bei den vorgeschriebenen Fixpunkten bestimmt, ebenso zwischen 0 u. 420° bei 4 mit dem Pt-Widerstandsthermometer gemessenen Fixpunkten; 8 Elemente werden zwischen 1063 u. 1450° direkt mit einem opt. Pyrometer verglichen u. die EKK. beim F. von Pt (1773°) gemessen. Bis zum F. von Au sind die Abweichungen von ADAMS' Tabelle (1914 u. 1919) gering, bei den höheren Temp. werden die Werte ständig kleiner als bei ADAMS. Eine Reihe von Interpolationsformeln für verschiedene Temp.-Gebiete wird gegeben ($E = [a +] b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3$). 4 Elemente mit 13% Rh werden mit 10% Rh durchgemessen. Die von DAY u. SOSMAN 1911 an das Gasthermometer angeschlossenen Elemente mit 10% Rh haben fast die gleiche Charakteristik wie die neuen, nur sind die Fixpunkte inzwischen etwas anders angenommen. Eich man ein Thermoelement in der Nähe von 600 u. 1200° u. korrigiert danach, so kann man mit Hilfe der Tabellen der Vff. bis 1500° auf $\pm 3^\circ$ genau messen. (Bur. Standards J. Res. 10. 275—87. Febr. 1933. Washington.) W. A. ROTH.

N. Taketomi und **S. Sakata**, *Untersuchungen über das Trocknungsmittel mit Aluminiumsulfat als Hauptbestandteil*. Durch Erhitzen getrocknetes $Al_2(SO_4)_3$ ist sehr hygroskop., es kann gekörnt in Mischung mit wenig Stärke oder Kaolin als Trocknungsmittel verwendet u. nach Sättigung mit W. durch Erhitzen regeneriert werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 18 B. Jan. 1933. Tokyo, Univ.) R. K. MÜLLER.

J. A. Radley, *Dampfdestillierapparat*. App. zur schnellen Dest. geringer Mengen organ. Präparate. Das Dest.-Gefäß steckt in einem 2 l-Kolben, der zu $\frac{1}{3}$ mit W. beschickt ist u. einen seitlichen Ansatz mit einem Hg-Verschluß besitzt. In Höhe des Ansatzes führt im Dest.-Gefäß ein Rohr bis nahe zum Boden der Dest.-Fl. Abb. im Original. Vorzüge der Anordnung: rasche Ausführung der Dest., Raumersparnis u. größere Bruchsicherheit infolge gleichmäßiger Erwärmung des Kolbens u. des Dest.-Gefäßes. Verwendung: Sulfitbest. in Nahrungsmitteln u. a. (Analyst 58. 153. März 1933. Slough, Buckinghamshire.) ECKSTEIN.

T. P. Sager, *Ein esterifiziertes Harz als Schmiermittel für Sperrhähne*. Gegenüber dem von BRUNN u. SCHICKTANZ (C. 1932. I. 1929) vorgeschlagenen Diäthylphthalat u. Triäthylphthalatharz als Schmiermittel für Sperrhähne in der Erdölindustrie, das sich aber in Aromaten löst, fand Vf., daß das Veresterungsprod. eines Polyglykols mit einer dreiwertigen Säure, wobei die Veresterung nur bis zur lösl. Form geführt wurde, ein in aliph. u. arom. KW-stoffen unl. Schmiermittel von geeigneter Viskosität darstellt. 1 Mol. Citronensäure u. 1,5 Mol. Tetraäthylphenylglykol werden 90 Min. auf 180—185° erhitzt. Nach Abkühlung erhält man ein klares, elfenbeinfarbenes dickfl. Harz, das sich in H_2O , A. u. Aceton löst, in Petroläther u. Toluol aber unl. ist. Dieses Schmiermittel ist sehr stabil, chem. inert u. kann unbeschränkte Zeit ohne Eigg.-Veränderung aufgehoben werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 388. 15/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

R. Holcomb, *Ein Universaldilatometer*. Es wird ein leicht u. billig herzustellender App. beschrieben, der es ermöglicht, Volumänderungen bei Neutralisationserscheinungen, Mischungen von 2 Fl. usw. mit großer Exaktheit zu bestimmen. Besonders von Wert ist die Möglichkeit, Volumexpansion u. -kontraktion für eine Reihe verschiedener Konz. zweier Fl. während ein u. desselben Vers. zu erhalten, indem nach u. nach bestimmte Voll. des einen zu einem bestimmten Vol. des anderen Stoffes gefügt werden können u.

sofort die Volumänderung an dem Steigen oder Fallen eines Hg-Fadens einer angeschmolzenen Capillare abgelesen werden kann. (Science, New York, 77. 261—63. 10/3. 1933.) ERNA HOFFMANN.

Earle R. Caley, *Uhrgläser für die Elektroanalyse*. Die Uhrgläser erhalten einen Schlitz vom Rand bis zur Mitte zwecks bequemer Handhabung während der Elektrolyse. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 223—24. 1932. Princeton, N. J., Univ.) ECKSTEIN.

C. Müller, H. Theissing und W. Esmarch, *Über einen induktiv geheizten Hohlraumstrahler geringen Energiebedarfs für hohe Temperaturen*. Nach einem Überblick über den gegenwärtigen Stand des Lichteinheitenproblems u. die Besonderheiten der Vorschläge von Waidner-Burgess u. Warburg-Müller wird ein für Lichteinheitszwecke, F.-Bestst. u. Spektroskop. Arbeiten entwickelter feinregulierbarer Hohlraumstrahler beschrieben, bei dem ein kleiner W-Hohlkörper durch 10000-periodigen Wechselstrom von etwa 10 kW induktiv auf 3000° absol. in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt werden kann. (Z. techn. Physik 14. 107—10. 1933. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanst. u. Siemens & Halske A.-G.) SKALIKS.

C. Frick, *Zur Colorimetrie*. Es wird eine Fehlerquelle behandelt, die bei colorimetr. Messungen durch die mehr oder weniger gute Anpassungsfähigkeit des Auges des Beobachters verursacht wird. Durch Verss. mit verschieden gefärbten Fl. u. verschiedenen Beleuchtungsarten wird nachgewiesen, daß dieser Fehler bei Verwendung grüner Fl. u. einer Projektionseinrichtung, die gleichzeitiges Ablesen mit beiden Augen gestattet, am weitesten herabgedrückt werden kann. (Chem. Fabrik 5. 481—84. 14/12. 1932. Clausthal-Zellerfeld.) SKALIKS.

—, *Apparat für Fluoreszenzmikroskopie*. Die Hanauer Analysenlampe ist für mkr. Unterss. zu lichtschwach. Daher ist von der Fa. Reichert, Wien III, in Zusammenarbeit mit HAITINGER eine Lichtquelle gebaut worden, die im wirksamen Bereich zwischen 3000 u. 4000 Å eine fast kontinuierliche Bande von Linien enthält. (Die Analysenlampe hat hier nur wenige Linien.) Bei der neuen Lampe wird zwischen Spezialelektroden aus Fe ein Lichtbogen erzeugt, durch Reflektor u. opt. System wird ein paralleles Strahlenbündel erhalten, aus dem sichtbares Licht durch geeignete Filter entfernt wird. Jedes Mikroskop ist nach geringfügiger Abänderung für Unterss. mit dieser Lampe verwendbar. — Schwache mkr. Fluoreszenzeffekte können mit einer Expositionszeit von 0,5—2 Min. photographiert werden; Dreifarbenaufnahmen benötigen Expositionszeiten von 15—30 Min. (J. sci. Instruments 10. 86—88. März 1933.) SKAL.

Arata Iwamura, *Quantitative Spektralanalyse*. Teil III und IV. — III. *Quantitative Emissionsspektralanalyse von Cadmium in Zinkoxyd*. Die Cd-haltigen ZnO-Elektroden werden in genau derselben Weise hergestellt wie die Elektroden für die Best. von Pb in ZnO (I u. II vgl. C. 1931. II. 276); auch Arbeitsverf. u. App. sind ebenso. Die Empfindlichkeit der Methode wird zu $1,5 \cdot 10^{-4} \%$ bestimmt. Anwesenheit geringer Mengen von Fe, Cu, Ni, As, Sn, Bi, die Linien in der Nachbarschaft der Cd-Linie 2288 Å geben, hat keinen Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Analysen. — IV. *Quantitative Emissionsspektralanalyse von Cu in Pb*. Zur Best. geringer Cu-Mengen in organ. Verb. wird das Cu der betreffenden Verb. direkt in eine Legierung mit Pb übergeführt. Als Beispiel ist die Best. in Cu-Benzoinoxim, $C_{14}H_{10}O_2NCu$, angegeben. 10 g reines Pb werden in einem Porzellantiegel in Ggw. eines Red.-Mittels (Rohrzucker) geschm. u. 4,5 mg Cu-Benzoinoxim zugefügt; nach der Zers. der Verb. wird die M. gut durchmischt. Dann wird nochmals 10 g Pb zugefügt u. mit einem Porzellanstab gut umgerührt. Die gebildete Legierung wird schnell ausgegossen, gehämmert u. in Stücke geschnitten ($3 \times 1 \times 20$ mm), die als Elektroden dienen. — An Stelle von Pb können auch andere Metalle Verwendung finden (Cd, Zn). — Die spektrograph. Best. des Cu mit diesen Elektroden ist auf $3,5 \cdot 10^{-4} \%$ genau. In dem verwendeten reinen Pb wurde $9,1 \cdot 10^{-4} \%$ Cu gefunden. Die Spektrogramme sind gut reproduzierbar. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 14. 327—35.) SKALIKS.

Arata Iwamura, *Quantitative Spektralanalyse*. V. Teil. *Bestimmung des Rubidiumchlorids in einem künstlichen Carnallit*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Probeelektroden aus künstlichem Carnallit u. bekannter Menge von RbCl wurden nach der in I. (l. c.) beschriebenen Methode hergestellt. Aus der Schwärzungs-Konzentrationskurve für die Rb-Linie 4201,8 Å wurde die Empfindlichkeit zu $1,2 \cdot 10^{-20} \%$ bestimmt. Die Methode wurde benutzt zum Nachweis von RbCl in einigen in Japan vorkommenden Salzen. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 15. 355—58. Nov. 1932. Kyoto, Imp. Univ.) BORIS ROSEN.

Arata Iwamura, *Quantitative Spektralanalyse*. VI. Teil. *Versuch zur Bestimmung des Goldgehaltes in natürlichen Erzen*. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Versuchselektroden wurden hergestellt aus 25 g Kohle, 6 ccm 6-n. HCl, 5 g ZnO₂ oder Zuckersirup u. variabler Menge von AuCl-Lsg. Aus der Intensitäts-Schwärzungskurve für die Au-Linie 2428 wurde die Empfindlichkeit zu $4 \cdot 10^{-4}\%$ bestimmt. Bei Verss. an goldhaltigen Erzen wurden diese statt Kohle in die Elektroden eingeführt. Wichtig ist, jede Verunreinigung zu vermeiden, die eine kleinere Ionisierungsspannung als Au (9,2 V.) besitzt. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 15. 359—63. Nov. 1932. Kyoto, Imp. Univ.)

BORIS ROSEN.

Arata Iwamura, *Quantitative Spektralanalyse*. VII. Teil. *Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von Gold und Silber, die in einer Probe enthalten sind*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Versuchselektroden wurde aus Kohle, AuCl, AgNO₃ u. Zuckersirup hergestellt. Verglichen wurde die Intensität der Au-Linien 2676 u. 2428 mit der Intensität der Ag-Linien 3383, 3281. Mit Hilfe von entsprechend aufgenommenen Eichkurven wurde daraus das Verhältnis Au/Ag festgestellt. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 15. 365—70. Nov. 1932. Kyoto, Imp. Univ.)

BORIS ROSEN.

Arata Iwamura, *Quantitative Spektralanalyse*. VIII. Teil. *Bestimmung jedes der Salze in einer Mischung zweier Salze mit demselben Anion oder in einer Mischung zweier Oxyde von verschiedenen Elementen, die in einer Probe enthalten sind, mittels der spektrographischen Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses der beiden in Frage kommenden Elemente*. (VII. vgl. vorst. Ref.) (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 15. 371 bis 372. Nov. 1932. Kyoto, Imp. Univ.)

BORIS ROSEN.

A. H. Pettinger, *Neue Methoden der Standardisierung von Säuren und Alkalien*. Vereinfachte Methoden für das Fabriklaboratorium: 30 ccm konz. H₂SO₄ in 1 l W. oder 120 ccm konz. HCl geben 1,0-n. Lsgg., ebenso 40 g NaOH im Liter. Zum Einstellen der sauren Normalsgg. nimmt man Na₂CO₃ oder neuerdings auch *Diphenylguanidin*. Gute Resultate gibt auch die Zugabe der Säure zu einer Mischung von KJ u. KJO₂ u. Titration des ausgeschiedenen J mit Thiosulfat. Am besten ist die Einstellung der Säuren mit Borax. Bei Alkalien nimmt man für die Best. gewöhnlicher Säuren Methylorange als Indicator, für organ. Säuren, z. B. freie Fettsäuren, Phenolphthalein. Für solche Zwecke stellt man vorteilhaft mit organ. Säuren ein, z. B. 63 g Oxalsäure/l, 59 g Zuckersäure/l u. 122 g Benzoesäure/l, die beiden letzteren in A. gel. Für Methylorange oder Methylrot kann man zum Einstellen eine Lsg. von 389,2 g KH(JO₃)₂ im Liter nehmen oder, nach BRUHNS, die Sodalsg. in die n-Oxalsäure bis fast zum Endpunkt einlaufen lassen, mit CaCl₂ versetzen u. die ausgeschiedene HCl mit Methylorange oder besser mit Methylrot bis zum scharfen Umschlag titrieren. (Text. Colorist 55. 93—94. Febr. 1933.)

FRIEDEMANN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

M. Tokuoka, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil XXVII. *Die Elektroreduktion und die Bestimmung von Nitraten und Nitriten*. (XXVI. vgl. SLENDYK, C. 1932. II. 3920.) Nach den Beobachtungen von HEYROVSKÝ u. NEJEDLÝ (C. 1931. I. 2758) u. von RUŽIČKA (Dissertation Prag 1932) erscheint eine gleichzeitige Best. von NO₂' u. NO₃' möglich. Zunächst untersucht Vf. den Einfluß verschiedener Kationen auf die Red. von NO₃'; es ergibt sich, daß in 0,01—0,1-n. LaCl₃- oder MgCl₂-Lsgg. die „Welle“ der Red. von NO₃' auf dem Polarogramm am deutlichsten hervortritt. Wenn die Lsg. von H₂ durchspült wird, dann ist bei Ggw. eines Überschusses des höherwertigen Kations die Höhe der Welle proportional dem NO₃'-Geh. Das Kathodenpotential, bei dem diese Welle erscheint, liegt in den LaCl₃-Lsgg. bei —1,2 V., in den MgCl₂-Lsgg. bei —1,8 bis —1,9 V. Die Red. des NO₃'-Ions erfordert etwa 8 Faraday/Grammion. — Das NO₂'-Ion wird bei Ggw. höherwertiger Ionen ebenfalls reduziert; in 0,1-n. LaCl₃-Lsg., die von H₂ durchspült wird, ist die Höhe der Red.-Welle proportional der NO₂'-Menge. — Die gleichzeitige Best. von NO₂' u. NO₃' gelingt zunächst nicht, da die beiden Reduktionswellen zusammenfallen; die Gesamthöhe der Welle ist der Menge NO₂' + NO₃' proportional. In einer sauren Lsg. kann aber NO quantitativ bestimmt werden (vgl. HEYROVSKÝ u. NEJEDLÝ, l. c.). In einer Lsg. von NO₂' u. NO₃' in 0,1-n. HCl kann also die NO₂'-Menge durch die Höhe der Reduktionswelle von NO zu NH₃ bestimmt werden, danach wird H₂ mehrere Stunden durchgeleitet, bis alles NO ausgetrieben ist; nun wird neutralisiert u. nach Zugabe von LaCl₃-Lsg. wird die NO₃'-Menge bestimmt. Die Best. kleiner Mengen NO₃' neben NO₂' ist nicht sicher, die Best. von NO₂'-Spuren neben großen NO₃'-Mengen ist dagegen

leicht. — Die Erklärung der Elektrodred. von NO_3' u. NO_2' muß davon ausgehen, daß diese nur bei Ggw. von höherwertigen Kationen erfolgt. Die Kationen werden an der Kathodengrenzfläche adsorbiert, die höherwertigen Kationen viel stärker als die einwertigen. Die Anionen werden nun durch die höherwertigen Kationen viel tiefer in das elektr. Feld nahe der Kathode gezogen als durch einwertige Kationen. Das starke elektr. Feld bewirkt eine Aufspaltung des $\text{NO}_3'^-$ u. des NO_2' -Ions in N^{+5} bzw. N^{+3} u. in O'' . Die N^+ -Ionen erhalten von der Kathode die erforderliche Zahl von Elektronen, während sich die O'' -Ionen mit H_2O zu OH' -Ionen vereinigen. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß SO_4'' -Ionen das Auftreten der Reduktionswelle der NO_3' -Ionen verhindern. Die SO_4'' -Ionen verdrängen die NO_3' -Ionen aus der Nähe der Kathode, da die zweiwertigen Ionen durch die höherwertigen Ionen stärker adsorbiert werden als die einwertigen Ionen. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 4. 444—55. Sept./Okt. 1932. Prag, Karls Univ. Physiko-chem. Inst.)

LORENZ.

Ed. Arnold, *Die Prüfung von Gegenständen mit metallischer Oberfläche*. In Fortführung der Verss. von GLAZUNOV (C. 1932. I. 1998. 3205) gibt Vf. Vorschriften für die elektrograph. Unters. von Metallen u. Legierungen: *Au* gibt auf einem mit 1% Benzidin in 10%ig. NaCl-Lsg. getränkten Stück Filtrierpapier sofort einen dunkelblauen Fleck, *Cu* erst nach Zugabe von 1%ig. KCN-Lsg. Die anderen Metalle lassen sich zu einer Gruppe für sich zusammenfassen. Sie sind an folgenden Farben zu erkennen (*a* auf Na_2S -Papier — 1%ig. Lsg. — sofort entstehende Farbe, *c* auf Na_2S -Papier nach Zusatz von *b*; *d* auf Benzidinpapier sofort entstehende Farbe, *f* auf Benzidinpapier nach Zusatz von *e*): *Sb a* schwach gelb, *d* schwach blau, *e* Na_2S , *f* schwach gelb; *Sn a* braun, *d* grau, *e* Na_2S , *f* braun; *Al b* Alizarin, *c* kirschrot, *e* Alizarin + NH_3 , *f* kirschrot; *Cr a* schmutziggelb, *b*₁ Benzidin → *c*₁ dunkelblau, *b*₂ Diphenylcarbuzid + H_2SO_4 → *c*₂ violett, *d* gelb mit dunkelblauem Rand, *e*₁ W. → *f*₁ dunkelblau, *e*₂ Diphenylcarbuzid + H_2SO_4 → *f*₂ violett; *Cd a* hellgelb, *b* Diphenylcarbuzid + NH_3 , *c* violett, *d* grau, *e*₁ Na_2S → *f*₁ hellgelb, *e*₂ Diphenylcarbuzid + NH_3 → *f*₂ violett; *Co a* dunkelgrau, *b* aceton. KSCN-Lsg., *c* hell grünblau, *d* schmutziggelb mit rosa Rand, *e*₁ W. → *f*₁ Rand blau, *e*₂ Na_2S → *f*₂ schwarz, *e*₃ aceton. KSCN-Lsg. → *f*₃ hell grünblau; *Ni a* dunkelgrün, *b* Dimethylglyoxim + NH_3 , *c* rot, *d* graublau oder blau, *e*₁ Na_2S → *f*₁ schwarz, *e*₂ Dimethylglyoxim + NH_3 → *f*₂ rot; *Pb a* braungrau, *b* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + HCl , *c* gelb, *d* grau, *e*₁ Na_2S → *f*₁ braun, *e*₂ KJ → *f*₂ gelb; *Ag a* braungrau, *b* H_2CrO_4 , *c* rotbraun, *d* satt dunkelblau, *e* Na_2S , *f* braungrau; *Zn b* $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + Diäthylanilin, *c* braunorange, *d* schwach hellgrau, *e* $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + Diäthylanilin, *f* braunorange; *Fe a* schwarz, *b* verd. HNO_3 + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, *c* blau, *d* hellbraun, *e*₁ Na_2S → *f*₁ schwarz, *e*₂ verd. HNO_3 + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ → *f*₂ blau. (Chem. Listy Vědu Průmysl 27. 73—78. 25/2. 1933.)

R. K. MÜLLER.

William M. Thornton jr. und Joseph F. Sadusk jr., *Chrom-(2)-sulfat als Reduktionsmittel bei der maßanalytischen Eisenbestimmung*. Vorschrift zur Herst. u. Aufbewahrung einer reinen, höchstens 0,18-n. CrSO_4 -Lsg. durch Red. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Zn im JONES-Reduktor. Der Titer bleibt unter geeigneten Bedingungen 2 Monate konstant. Die Fe-Titration wird potentiomet. bei Zimmertemp. in CO_2 -Atmosphäre in Ggw. einer geringen Menge KCNS ausgeführt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 240—43. 1932. Baltimore, Md., JOHN HOPKINS Univ.)

ECKSTEIN.

C. Mayr, *Bestimmung und Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe als Sulfid unter Anwendung des Chloressigsäureacetatpuffers*. Die Abscheidung des Zn als ZnS unter Anwendung eines Chloressigsäureacetatpuffers erfolgt quantitativ bei einem pH-Wert von 2,6. Der Nd. ist körnig u. kann leicht in einem Porzellanfiltriertiegel filtriert werden. In dieser Form läßt sich Zn quantitativ von Mn, Ni, Co, Fe, Al, Cr u. U trennen. Analysenbeispiele an einem unreinen Messing, Rinmanns Grün u. einer abgerösteten Zn-Blende. (Z. analyt. Chem. 92. 166—74. März 1933. Wien, Univ.)

ECKSTEIN.

Bishambar Lal Vaish und Mata Prasad, *Maßanalytische Bestimmung des Bleies*. Zur Umgehung der Schwierigkeiten bei der Best. des Pb als PbSO_4 in Ggw. von Bi oder Ba wird folgendes Verf. vorgeschlagen: Die neutrale Pb-Salzlsg. wird $\frac{1}{4}$ Stde. mit KOC -Lsg. im Über-

schoß gekocht. Hierbei scheidet sich quantitativ PbO_2 ab, das dann jodometr. bestimmt werden kann. Der Nd. wird mit w. W. gewaschen, 1% KCl zugesetzt, in einen 250-cm-Meßkolben übergeführt, der die erforderliche Menge KCl u. KJ enthält, u. bis zur Marke aufgefüllt. Nach Absitzen des evtl. Nd. von PbJ_2 wird ein aliquoter Teil der überstehenden klaren Lsg. titriert. Bei der Analyse von Pb—Bi-Legierungen wird Bi zuerst mit überschüssiger 2-n. Na-Formiatlsg. gefällt (u. als $BiOJ$ bestimmt), filtriert, das Filtrat eingedampft u. nach Zerstörung der Ameisensäure durch tropfenweise Zugabe von konz. HNO_3 wie oben verfahren. Cd stört nicht. Bei Ggw. von Ba wird Pb zunächst mit H_2S unter Druck aus schwach saurer Lsg. abgeschieden (2 Stdn. erhitzen auf dem W.-Bad nach H_2S -Sättigung), sodann der ausgewaschene Nd. von PbS in $PbSO_4$ übergeführt u. wie üblich bestimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 548—49. 20/2. 1933.)

R. K. MÜLLER.

D. W. Kent-Jones und C. W. Herd, *Die Bestimmung des Bleis in sauren Calciumphosphaten*. 2 g der Probe werden in 10 ccm h. HCl gelöst, die Lsg. abgekühlt, mit 4085 ccm Ammonicitratlsg. u. 15 ccm NH_3 , darauf mit 1 ccm 10%ig. KCN-Lsg. versetzt u. das Pb nach der *Diphenylthiocarbazon*methode (ALLPORT u. SKRIMSHIRE, C. 1932. II. 2536) extrahiert u. weiter behandelt. Empfindlichkeit 1:5000. (Analyst 58. 152 bis 153. März 1933. Dover, CHARLTON GREEN Lab.)

ECKSTEIN.

Organische Substanzen.

J. J. Thompson und U. O. Oakdale, *Bemerkungen über die Thompson-Oakdale-methode zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen*. Die C. 1930. I. 3085 beschriebene Methode ist in zahlreichen Fällen mit ausgezeichneten Resultaten angewendet worden. Es sind aber einige Fehlerquellen zu beachten. Die alkal. Halogenidlsgg. enthalten Sulfit, das die Ndd. verunreinigen kann, u. deshalb mit H_2O_2 zu Sulfat oxydiert wird. Besonders bei der Best. von J muß man zum vollständigen Überstreifen des Halogens kurze Zeit so stark erhitzen, daß ein gleichmäßiger Dampfstrom den App. durchstreicht. Das K-Persulfat muß auf $KClO_4$ geprüft werden, mit dem zahlreiche käufliche Präparate verunreinigt sind. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1292. März 1933. Ann Arbor [Mich.], Univ.)

OSTERTAG.

Warren A. Cook und Joseph B. Ficklen, *Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen*. Vff. beschreiben eine Methode, um geringste Spuren gesundheitsschädliches Bzl. in den Dämpfen anderer Lösungsm.-Gemischen zu bestimmen. Krit. Betrachtung über die bisher verwendeten Methoden der Bromierung, Nitrierung mit konz. H_2SO_4 u. rauch. HNO_3 u. Übersalpetersäure, die für Schnellbest. auf Ölfeldern ungeeignet erscheinen. Vff. fanden nun, daß eine rotbraune Farbe auftritt u. ein feiner Nd. sich bildet (Phenole, Brenzocatechin, Hydrochinon), wenn zu 5 ccm 0,5%ig. $FeSO_4$ u. 2 ccm 1%ig. H_2O_2 0,01 ccm Bzl. zugefügt wird. Selbst Mengen von 0,005 ccm verursachen noch eine Braunfärbung. Die meisten anderen Lösungsmm. geben mit $FeSO_4$ u. H_2O_2 keine Rk. u. verhindern nicht die Rk. bei Anwesenheit von Bzl. Je wasserlöslicher die Lösungsmm. sind, um so geringere Mengen Bzl. lassen sich nachweisen. Beschreibung der Apparatur u. Arbeitsweise im Original. Eine quantitative colorimetr. Best. kann der qualitativen Best. angeschlossen werden. 10% Bzl. in Toluol, Xylol, Methanol, C_2H_5OH , Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol, n-Amylalkohol, Äthylacetat, Äthylpropionat, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Bzn. usw. gibt noch scharfe Rk. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 406—08. 15/10. 1932.) K. O. MÜ.

Herbert Henstock, *Die Identifizierung von Alkoholen in verdünnter wässriger Lösung*. Die SCHOTTEN-BAUMANN'sche Rk. ist mit einigen Änderungen dazu geeignet. 2½%ig. wss. A. gibt mit $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ bei 15° keinen Ester, wohl aber bei tieferen Temp. (vgl. auch MENALDA, C. 1930. II. 3531). Die Ausbeute läßt sich durch Zusatz geeigneter Salze, wie Na-Acetat, weiter erhöhen. In verd. wss. Lsg. vorliegende Alkohole werden identifiziert, indem man die Lsg. nach Zusatz von KOH u. Na-Acetat auf —15° abkühlt u. mit $p-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ schüttelt. Auf diese Weise lassen sich *Methanol*, *Butylalkohol* u. *Isobutylalkohol* aus 0,25%ig., *Propyl-* u. *n-Amylalkohol* in 0,5%ig., A. aus 1%ig., *Isopropylalkohol* aus 1,5%ig. Lsgg. als p-Nitrobenzoate abscheiden. Für jeden Alkohol gibt es eine optimale Konz. an KOH u. Na-Acetat. (J. chem. Soc. London 1933. 216. Febr. Exeter, Univ. College.)

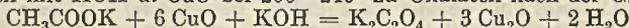
OSTERTAG.

Al. Ionesco-Matiu und Const. Piresco, *Beiträge zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol*. Qualitativ kann Methylalkohol neben A. noch in 1%ig. Verdünnung nachgewiesen werden. Für toxiolog. Unterss. ist eine Reinigung des Destillats durch wiederholtes Destillieren in

saurer u. alkal. Lsg. unerläßlich (NICLOUX). Zur qualitativen Best. neben A. können die reduzierenden Eigg. der Oxydationsprodd. von Methylalkohol (Formaldehyd, Ameisensäure) Verwendung finden. Bas. Hg-Salze werden von diesen in unterschiedlicher u. gut unterscheidbarer Weise gefärbt. Die Umsetzung von Methyl- u. Äthylborat mit Hg-Salzen bzw. von Methyl- u. Äthyljodid mit diesen erlauben keine Identifikation von Methylalkohol neben A. Die quantitative Best. von kleinen Mengen Methylalkohol neben A. oder allein ist sehr schwierig u. kann nur annäherungsweise durchgeführt werden durch colorimetr. Best. der Oxydationsprodd. — Es ist von Wichtigkeit, daß Getränke u. Spirituosen normaler Weise geringere oder größere Mengen von Methylalkohol neben A. aufweisen, was bei Unters. in Rechnung zu setzen ist. (Ann. sci. Univ. Jassy 17. 205—15. Jan. 1933. Jassy, Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université.) ERNA HOFFMANN.

R. Rigamonti, *Über die gravimetrische Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von höheren Fettsäuren*. Die Methode von LIEBEN (Mh. Chem. 14 [1893]. 746), JONES (Amer. chem. Journ. 17 [1895]. 540) zur Best. von Ameisensäure u. von Formiaten durch Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. kann nicht angewandt werden, wenn andere oxydable Substanzen zugegen sind. In diesem Fall kann man sich des Red.-Vermögens der Ameisensäure gegen HgCl_2 bedienen. Vf. vereinfacht die Methode von SCALA (Gazz. chim. ital. 20 [1890]. 394), indem er die bei dieser Rk. gebildete HCl durch das Alkalisalz einer schwachen Säure neutralisiert. Eine ca. $0,1\%_{\text{ig}}$ Ameisensäure-Lsg. wird mit Alkali neutralisiert u. HgCl_2 u. kristallin. Na-Acetat in möglichst wenig W. gel. zugesetzt. Das Gemisch wird, mit einem Uhrglas bedeckt, eine Stde. auf dem W.-Bad gehalten, dann filtriert, ausgewaschen u. getrocknet. Das Gewicht des gefundenen HgCl mal $0,097726$ ist das Gewicht der in der Lsg. vorhandenen Ameisensäure. Die Methode ist anwendbar bei Ggw. von höheren Fettsäuren, nicht aber, wenn andere reduzierende Substanzen, wie Aldehyde, oder Oxalsäure oder Malonsäure u. andere Substanzen, die mit HgCl_2 in HCl unl. komplexe Salze bilden, zugegen sind. (Ann. Chim. applicata 22. 744—46. Nov. 1932. Mailand, Polytechnikum.) FIEDLER.

M. Mugdan und **J. Wimmer**, *Bestimmung der Essigsäure*. Acetate lassen sich beim Erhitzen mit KOH u. CuO bei $200\text{--}240^\circ$ zu Oxalaten nach der Gleichung:



oxydieren. Die Oxydation kann auch durch O_2 bei Ggw. geringer Mengen CuO durchgeführt werden; dabei wird aber etwas Acetat in Carbonat übergeführt. Zur Best. von Acetaten mittels CuO-KOH -Schmelze wird etwa 1 g Acetat mit 10 g KOH u. 8 g CuO in einem Reagensglas auf $220\text{--}240^\circ$ erhitzt. Nach 15 Min. wird in W. gel., filtriert u. nach Ansäuern mit KMnO_4 -Lsg. titriert. Bei Ggw. von Ca wird die Lsg. der Schmelze vor der Filtration mit Na_2CO_3 aufgekocht. Bei Ggw. von SO_3 wird die Lsg. mit H_2O_2 in der Hitze behandelt. — Anorgan. Säuren u. HCOOH stören nicht. Bei Ggw. von höheren Homologen der Essigsäure, Glykolsäure, Weinsäure, Phenol, Zucker u. anderen Verb., die in der CuO-KOH -Schmelze ebenfalls Oxalate bilden, wird die zu untersuchende Substanz mit Phosphorsäuren destilliert u. das Destillat mit CuO-KOH geschmolzen. Propion- u. Buttersäure stören auch diesen Nachweis. (Angew. Chem. 46. 117—18. 18/2. 1933. München, Labor. des Consortiums f. elektrochem. Ind.) LORENZ.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

G. Hoppe-Seyler und **K. Lang**, *Eine Methode zur Bestimmung der Bindegewebssubstanzen (Kollagen) in Organen*. (Vgl. C. 1917. I. 882.) Ca. 5 g Leberbrei werden in einem 100 ccm-Zentrifugenglas 24 Stdn. mit A., dann mit Ä. extrahiert, der Rückstand in 80 ccm Phosphatpuffer von pH 8 suspendiert, mit 1 g Trypsin etwa 3 Wochen bei 37° belassen, zentrifugiert, die überstehende Fl. abgesaugt, der Rückstand wiederholt mit W. abzentrifugiert, bis das Zentrifugat nahezu phosphatfrei ist, mit A. u. Ä. extrahiert u. auf einem gewogenen Filter bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 215. 193—95. 28/2. 1933. Kiel, Städt. Krankenanstalt.) GUGGENHEIM.

Henry Tauber und **Israel S. Kleiner**, *Eine Methode für die Bestimmung der Monosaccharide in Gegenwart von Disacchariden und ihre Anwendung für die Blutanalyse*. Vf. ersetzen in der BARFOEDSchen Lsg. die flüchtige Essigsäure durch Milchsäure. Die Abscheidung von Cu_2O ist dann der Zuckermenge proportional. Die quantitative Best. erfolgt nach FOLIN-WU mit Phosphormolybdänsäure. Disaccharide geben auch bei längerem Kochen keine positive Rk. — Die neue Methode scheint auch sehr

geeignet für die Unters. von Saccharasen u. Glucosiden. So konnte die Spaltung des *Phlorrhizins* durch Emulsin (vgl. BRIDEL, C. 1931. I. 468) schon nach wenigen Stdn. durch den positiven Ausfall der Rk. nachgewiesen werden. — Zur Anwendung auf Blutproben muß ein neutrales, elektrolytarmes Filtrat vorliegen.

Versuche. Kupferlsg.: 24 g Kupferacetat u. 25 cem 85%ig. Milchsäure auf 500 cem. Molybdänphosphorsäure nach BENEDICT (C. 1931. II. 1606). — 2 cem Zuckerlsg. (0,1—2,5 mg Glucose) mit 2 cem Kupferlsg. 8 Min. im W.-Bad erhitzen, 2 Min. kühlen, 2 cem Molybdänsäure zufügen, nach 2 Min. auf 25 cem auffüllen u. mit gleich behandelten Standardlsgg. colorimetrieren. 2,5 mg Lactose, 2 mg Maltose oder 5 mg Saccharose können, ohne zu stören, gleichzeitig in der Lsg. sein, mehr als 3 mg NaCl sind schädlich. — 3 Tabellen mit Beleganalysen. — Genaue Vorschriften für den qualitativen Nachweis von Monosacchariden. (J. biol. Chemistry 99. 249—55. 1932. New York, Homöopath.-medizin. College u. Flowerhospital.) ERLBACH.

L. Earle Arnow, *Ein semipermanenter saurer Hämatinstandard zur Hämoglobinbestimmung mittels Colorimeter*. Herst. eines Hämatinstandards aus Handelsamin (zu etwa 43% aus Hamin), ein Jahr haltbar. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 569. 1932. Minnesota, Univ., Lab. of Physiol. Chem.) PANTKE.

Paul Godfrin, *Bemerkung zur Untersuchung auf Spuren von Eiweiß im Harn*. Vf. führt aus, warum bei seinem Verf. zur Best. von Spuren Eiweiß H_3PO_4 zugesetzt wird, u. daß die von ZOTER (C. 1932. I. 1275) gezogene Schlußfolgerung, in dem Verf. des Vf. würden auch die Pseudoalbumine mitbestimmt, falsch ist. (Bull. Sci. pharmacol. 39 (34). 235—36. 1932.) PANTKE.

Herbert Harms, *Das neue spanische Arzneibuch*. Besprechung der neuen, 8. Ausgabe des Span. Arzneibuches. (Apoth.-Ztg. 48. 77—80. 107—10. 140—43. 171. 185—88. 1933.) DEGNER.

Conrad Stich, *Die Sterilisation in der neuen Britischen Pharmakopöe*. Besprechung der Sterilisationsverf., der Prüfungen auf Sterilität u. der Prüfung auf Glasalkali in der B. P. 1932. (Apoth.-Ztg. 48. 184—85. 11/2. 1933. Leipzig.) DEGNER.

Carl Stainier und Léon Leclereq, *Die Bestimmung der Jodide nach dem Niederländischen Arzneibuch*. Das Verf. des N. A.-B. V zur Best. von J in KJ u. NaJ gibt zu niedrige Werte bis herab zu 92,15%. Diese Werte werden weiter erheblich beeinflusst durch die Art des (vorgeschriebenen) Umschüttelns während des Titrierens. Beide Fehler, als deren Ursache die Fällung von J erkannt wurde, lassen sich ausschalten, wenn man nach Zusatz des Na-Phosphates u. vor Beginn der Titration entweder 2 g KJ oder 60 cem CS_2 zusetzt. (J. Pharmac. Belgique 15. 73—79. 29/1. 1933. Liège, Inst. de Pharmacie Gilkinet.) DEGNER.

A. Weller, *Über den Nachweis von Arsen in Tartarus stibiatus nach dem D. A.-B. 6*. Bei der Prüfung des Brechweinsteins auf As mit der H_3PO_3 -Lsg. des D. A.-B. 6 gibt jede, auch die geringste, Verdünnung Anlaß zu Irrtümern infolge Sb-Ausscheidung. Auch die Verdünnung des Rk.-Gemisches durch die vom D. A.-B. 6 vorgeschriebene Lsg. der Probe in HCl (25%) ist schon schädlich. Es wird daher empfohlen, 1 g der Probe in 2 cem HCl (38%) oder 1 g in 6 cem oder 0,5 g in 3 cem der H_3PO_3 -Lsg. direkt zu lösen. (Apoth.-Ztg. 48. 233. 22/2. 1933. Darmstadt, Lab. der Drogen-Großhandl. FRIEDRICH SCHÄFER.) DEGNER.

G. Frerichs, *Die Prüfung der weinsauren Salze und der Weinsäure auf Arsen nach dem D. A.-B. 6*. Die von WELLER (vgl. vorst. Ref.) behauptete Schädlichkeit der Lsg. der Brechweinsteinprobe in HCl (25%) vor der Prüfung auf As wird bestätigt. Der As-Nachweis bei Tartarus depuratus u. natronatus sollte dem bei Kalium tartaricum im D. A.-B. 6 angeglichen werden. Auch der Br-W.-Zusatz ist überflüssig, da hierdurch auszuschaltendes SO_3 schon bei der Prüfung auf Schwermetalle nachgewiesen wird u. positiver Ausfall dieser Rk. die As-Rk. überflüssig macht. Die gleiche As-Rk. sollte auch bei Acidum tartaricum vorgeschrieben werden. (Apoth.-Ztg. 48. 233—34. 22/2. 1933. Bonn, Univ.) DEGNER.

E. Rupp und A. Poggendorf, *Gehaltsbestimmung von Natrium kakodylicum D. A.-B. 6 und Ferrum kakodylicum E. B. 5*. Bei der Mineralisierung des Na - K a k o d y l a t s ist MgO_2 dem vom D. A.-B. 6 vorgeschriebenen $KMnO_4$ vorzuziehen. Geh.-Best. wie folgt: 0,2 g im Porzellantiegel (30 cem) allmählich mit 3 g MgO_2 (25%) zusammenreiben, die Mischung mit 1 g MgO_2 überschichten, vorsichtig erwärmen, bis alles W. vertrieben ist, d. h. ein aufgelegtes k. Uhrglas nicht mehr beschlägt, 10 bis 15 Min. glühen, nach Erkalten Tiegelinhalt mit 40—50 cem W. in eine Glasstopfenflasche spülen, behutsam 12 cem konz. H_2SO_4 zufügen, der abgekühlten Mischung

KMnO₄-Lsg. bis zur eben bleibenden Rötung zutropfen, mit 1 Körnchen (COOH)₂ entfärben, 2 g KJ zusetzen u. fortfahren nach D. A.-B. 6. — Dieses Verf. kann — nach Enteisenung — auch zur Geh.-Best. von Fe-Kakodylat dienen: 0,6 g im Meßkolben (100 ccm) gewogen, in 50 ccm W. gel., bis zum deutlichen Geruch mit NH₃-Fl. versetzen, bis zum Absinken des Nd. erwärmen (W.-Bad), zur Marke mit W. auffüllen, mischen, filtrieren, 10—15 ccm Filtrat werfen, weitere 25 ccm Filtrat im Porzellaniegel eintrocknen (W.-Bad), mit dem Rückstand weiter verfahren wie oben mit der Einwaage der Na-Verb. Entsprechend einem Mindestgeh. von 45% As sollen für je 0,1 g Substanz nicht < 12 cem 0,1-n. Na₂S₂O₃-Lsg. verbraucht werden. — Soll das D. A.-B. 6-Verf. für die Na-Verb. bei der Fe-Verb. Anwendung finden, so werden 25 cem des wie oben enteisenen Filtrates im schräg eingespannten Kjeldahl über kleiner Flamme auf 10 cem ein- u. nach Zusatz von 5 Tropfen NaOH-Lsg. (15%) NH₃-frei gekocht (Geruch!). Dann weiter wie D. A.-B. 6 bei der Na-Verb. mit der Maßgabe, daß erst das KMnO₄ u. dann unter Kühlung u. Mitspülung am Hals haftender KMnO₄-Krystalle die H₂SO₄ zugetropft u. unter Fortfall des 20-std. Stehenlassens nach dem Fortkochen des W. derart weiter erhitzt wird, daß der Kolben mit H₂SO₄-Dampf gefüllt ist. (Apoth.-Ztg. 48. 246—47. 25/2. 1933. Breslau, Univ.) DEGNER.

E. Schulek und **B. Kerényi**, *Beiträge zur Frage der „Verseifung“ des Nitroglycerins, sowie zur „Wertbestimmung“ des „Nitroglycerinum solutum“ und Gehaltsbestimmung fetthaltiger Nitroglycerin- und Nitromannitpräparate.* (Vgl. SCHOORL, C. 1932. II. 3756.) Krit. Besprechung der bisherigen Verf. zur Nitroglycerinbest. u. der Theorien über die den „Versoifungs“-Verf. zugrunde liegenden Rkk. Einzelheiten im Original. Schluß: Die „Verseifungs“-Verf. sind mangels zuverlässiger theoret. Grundlagen u. außerdem wegen der Unsicherheit der versuchten Fehlerkompensationen selbst als konventionelle Kontrollverf. nicht brauchbar. — Zweckmäßig ist das Verf. der USP X.: Verdunsten des A. in der Kälte u. Trocknen des Rückstandes über konz. H₂SO₄ im Exsiccator. — Eine Zers. des Nitroglycerins erfolgt außer in Alkalilsgg. auch in den Lsgg. solcher Salze, die infolge Hydrolyse alkal. reagieren; sie beginnt bei p_H > 6,4 u. ist bei p_H = 8,0 schon recht stark. — Zur Best. des Nitroglycerins u. des Nitromannits (Mannithexanitrat) in Zubereitungen, die evtl. ein fetthaltiges Vehikel, aber keine anderen N-Körper, wie Coffein, Amidopyrin usw. enthalten, wird eine Modifikation des Verf. von HANSON (C. 1926. II. 2620) empfohlen. Ausführliche Methodik im Original. — Verf. zum Nachweis von „Nitrokörpern“ in Tabletten: Die gepulverte Tablette — bei fetthaltigen den Ä.- oder Chlf.-Auszug — mit 10 ccm W. einige Minuten unter Umschütteln stehen lassen, 0,2 g KJ, 0,5 ccm HCl (10%) u. 0,5 cem Stärkelsg. (1%) zusetzen: bei Anwesenheit von anorgan. NO₂ Blaufärbung; diese Lsg. + 1 cem NaOH-Lsg. (10%) 5—10 Minuten auf dem W.-Bade erwärmen u. nach dem Abkühlen mit 2 cem HCl (10%) wieder ansäuern: bis zu 0,01 mg Nitroglycerin sind so durch Blaufärbung noch sicher nachzuweisen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 673—80. 692—98. 3/11. 1932. Budapest, Hygien. Inst.) DEGNER.

George D. Beal und **Chester R. Szalkowski**, *Der Schmelzpunkt der Acetylsalicylsäure.* Vorschlag einer Neufassung der USP-Vorschrift zur Best. des F. der Acetylsalicylsäure. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 36—40. Jan. 1933. Pittsburgh, Pa., U. S. A.) DEGNER.

R. Eder und **W. Stucki**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Morphins im Opium (Ausschüttelungsmethode).* Das von BAGGESGAARD-RASMUSSEN (C. 1933. I. 822) zur Best. des Morphins in künstlichen Opiumalkaloidgemischen angegebene Verf. wurde zur Anwendung auf das im Opium vorliegende natürliche Gemisch modifiziert wie folgt. — Der eigentlichen Morphinbest. (C) geht eine Best. A. des W.-Geh. u. B. der in n. HCl l. wasserfreien Extraktionsstoffe voraus. — A. ca. 1 g gepulvertes Opium (genau gewogen) bei 103—105° trocknen, bis die Gewichts-differenz nach 1-std. Trocknen nicht mehr > 0,005 g. Der so ermittelte W.-Geh. in % = y. — B. 0,500 gepulvertes Opium mit ca. 0,5 cem n. HCl anreiben, mit n. HCl in tarierten Erlenmeyer spülen, n. HCl ad 10,25 g zusetzen, 1/2 Stde. schütteln, dann soviel wie möglich in tariertes Schälchen filtrieren, wägen (p), auf dem W.-Bade eintrocknen, bei 103—105° trocknen, bis die Gewichts-differenz nach 1-std. Trocknen nicht mehr > 0,03 g, nach dem Erkalten im Exsiccator wägen (m), Rückstand in % = x = [m(1950 + y)] / (p - m). — C. 1,3 g gepulvertes Opium mit ca. 1 cem n. HCl anreiben, mit n. HCl in tarierte Arzneiflasche (50 ccm) spülen, n. HCl ad 27,30 — [(x + y) · 1,3] / 100 g zusetzen, 1/2 Stde. schütteln, filtrieren, 20,00 g (= 1 g Opium) in Scheidetrichter (Hahnschliff

statt mit Fett mit 1 Tropfen W. gedichtet) einwägen, 30 ccm Chlf. + Isopropylalkohol (3 + 1 Vol) zusetzen, kurz schütteln, unter Umschwenken genau 2,5 ccm 10-n. NaOH zutröpfeln, nach 10 Min. Stehen 2 Min. kräftig schütteln, Chlf.-Lsg. in 2. gleichen Scheidetrichter ablassen, alkal. Lsg. noch 2-mal ebenso ausschütteln, Chlf.-Lsgg. 2 Min. mit 10 ccm 0,1-n. NaOH schütteln, Chlf.-Schicht durch mit Chlf. benetztes Doppelfilter (8 cm) in mit einigen kleinen Glasrohrabschnitten tarierten Erlenmeyer (250 ccm) filtrieren. Die 10 ccm 0,1-n. NaOH 2 Min. mit 20 ccm Narkose-Ä. ausschütteln, NaOH-Lsg. der im 1. Trichter befindlichen zusetzen (Morphin), Ä.-Schicht filtrieren, mit Ä. waschen, äth. Lsg. den Chlf.-Lsgg. zusetzen (Nebenalkaloide), auf dem W.-Bade eintrocknen, bei 103—105° zur Gewichtskonstanz trocknen, Gewicht nach dem Erkalten im Exsiccator $\times 100 \sim$ % Roh-Nebenalkaloide. — Die vereinigten NaOH-Lsgg. mit 60 ccm Chlf.-Isopropyl-Alkohol + 0,6 g feinem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 Min. kräftig schütteln, nach mindestens $\frac{1}{4}$ Stde. Stehen Chlf.-Schicht durch chloroformbenetztes glattes Filter (8 cm) in mit einigen kleinen Glasrohrabschnitten tarierten Erlenmeyer (300 ccm) klar filtrieren. Die Ausschüttelung mit 2-mal 40 ccm obiger Mischung wiederholen, Filter nachwaschen, auf dem W.-Bade eintrocknen, Rückstand (= Morphin) in 5 ccm w. A. aufnehmen, 15 ccm 0,1-n. HCl zusetzen, Morphin lösen, mit 100 ccm frisch ausgekocht, wieder erkaltem W. verdünnen, 10—12 Tropfen Methylrotlsg. (0,05 g in 75 ccm A. [95 Vol.-%] gel. + W. ad 100 ccm) zusetzen u. mit 0,1-n. NaOH zurücktitrieren (Mikrobürette, 25 ccm, in $\frac{1}{20}$ ccm, 1 ccm mindestens = 2 cm = 40 Tropfen). 1 ccm 0,1-n. HCl = 28,5 mg Morphin. So ermittelte Morphinmenge $\times 100 =$ % Geh. im Opium. — Ferner werden 2 wieder verlassene provisor. Verff. u. deren Entw. besprochen u. eine tabellar. Zusammenstellung der Vers.-Ergebnisse gegeben. (Pharmac. Acta Helvetica 7. 259—85. 1932. Zürich, Techn. Hochschule.) DEGNER.

R. Wasycky, *Wertbestimmung von Drogen mittels Geruchs- und Geschmacksprüfung*. (Vgl. C. 1932. I. 2211.) Zusammenfassende Darst. (Pharmac. Presse 38. Wiss.-prakt. Heft. 20—23. Pharmaz. Mh. 14. 31—34. Febr. 1933. Wien.) DEGNER.

W. Peyer und **K. Rosenthal**, *Die Bestimmung der „Rohfaser“ als Prüfung einiger officineller Drogen*. Zur Beurteilung von Blatt- oder Krautdrogen wurde das WEENDER-Verf. zur „Rohfaser“-Best. mit Erfolg herangezogen. Der Goochtiegel mit Asbestfilter wird zweckmäßig durch eine Nutsche mit Scheibenfilter ersetzt. Vff. teilen ermittelte Richtzahlen für einige Drogen mit. (Pharmac. Presse 38. Wiss.-prakt. Heft. 24—25. Febr. 1933. Halle, Saale, CAESAR & LORETZ.) DEGNER.

P. Bourcet, *Die Wertbestimmung der Arecanuß*. Best. des Arcocolin: 30 g Drogenpulver mit 18 ccm K_2CO_3 -Lsg. (10%) anreiben, diese Mischung 4 Stdn. mit Ä. im Soxhlet ausziehen, Lsg. auf 50 ccm emengen, filtrieren, mit 30, 10, 10 ccm $(\text{COOH})_2$ -Lsg. (2%) ausschütteln, die vereinigten, filtrierten, sauren Fll. mit KHCO_3 alkal. machen, mit 30, 10, 10, 10 ccm Ä. ausschütteln, äth. Fll. lange über geschmolzenem CaCl_2 entwässern, Ä. abdest., Rückstand = Arcocolin + Guvacolin in 2—3 ccm Aceton lösen, durch Zutropfen einer Lsg. von HBr in Aceton (5%) gegen Lackmus neutralisieren, das auf Kratzen kristallisierende Arcocolin-HBr mit Aceton, Aceton + Ä. $\bar{a}\bar{a}$ u. Ä. waschen, bei 60—70° gewichtskonstant trocken u. wägen. — Best. des „Arcocain“ (im deutschen Schrifttum *A r e c a i d i n*): den Rückstand der oben mit Ä. erschöpften Mischung Droge + K_2CO_3 2 Stdn. bei 50° mit 200 ccm W. ausziehen, abnutschen, mit nicht mehr W., als zur Verdrängung der Fl. im Kuchen nötig, waschen, Filtrat mit HCl eben gegen Lackmus ansäuern, filtrieren, Filtrat eintrocknen (W.-Bad), Rückstand in so wenig W. wie möglich lösen, Lsg. mit K_2CO_3 (Pulver) sättigen, mit 30, 20, 10, 10 ccm Ä. (95%) ausschütteln, die vereinigten alkoh. Fll. über Nacht über wasserfreiem K_2CO_3 stehen lassen, Lsg. (Arcocain-K) mit alkoh. HCl gegen Lackmus genau neutralisieren, eintrocknen, Rückstand mit absol. A. ausziehen, Lsg. filtrieren, eintrocknen, Rückstand in 5 Teilen absol. A. lösen, gleiches Vol. Ä. zusetzen, nach 24—30 Stdn. dekantieren, Kristalle trocken u. wägen (Arcocain). — Aus obiger absol.-alkoh. Lsg. kann auch die darin unl. HBr-Verb. abgeschieden werden: ansäuern gegen Kongorot mit äth. HBr-Lsg. (10%), die auf Kratzen entstehenden Kristalle nach 5—6 Stdn. mit A. + Ä. $\bar{a}\bar{a}$, dann mit Ä. dekantieren, bei 80° gewichtskonstant trocken u. wägen. (Bull. Sci. pharmacol. 40 (35). 98—100. Febr. 1933. Paris, Faculté de Pharmacie.) DEGNER.

Hermann Schmidt-Hebbel, *Die Capillaranalyse als Hilfsmittel zur Bewertung von Fluidextrakten*. Das Verf. des Vf. ist gek. durch Herst. von Capillarbildern: 1. vom unverd. Fluidextrakt (FE.), 2. vom FE. 1:10 verd. mit a) A. (97%), b) A. + W. $\bar{a}\bar{a}$, c) W. Verss., an FE. aus Wurzeln u. Blättern von Aconitum Napellus (Blauer Eisenhut)

u. *Atropa Belladonna* (Tollkirsche) bewiesen die Eignung des Verf. zur Unterscheidung von FE. aus Wurzel oder Blatt durch Fehlen bzw. Auftreten der typ. grünen Chlorophyllzone. Bei Blatt-FE. kann mit Hilfe dieses Verf. festgestellt werden, ob das Chlorophyll etwa durch Trocknen an der Sonne statt im Schatten oder Anwendung zu hoher Temp. geschädigt wurde, oder ob A. als Lösungsm. teilweise durch W. ersetzt wurde. — FE. der Rinden von *Cascara Sagrada* (*Rhamnus Purshiana*) u. *Rhamnus Frangula* lassen sich durch das Auftreten gelber bzw. hellbrauner Zonen unterscheiden. Beschreibung der Capillarbilder von *Radix Liquiritiae* u. *Semen Colae*. Abb. u. Einzelheiten im Original. (Pharmac. Zentralhalle Deutschland 73. 689—92. 1932. Santiago de Chile, Univ.) DEGNER.

Ch. Février, *Aufsuchung eines Verfahrens zur Unterscheidung von Süßholzsäften verschiedener Herkunft und zum Nachweis von Verfälschungen*. Da bisher keinerlei sichere Konstanten für Süßholzsäfte bekannt sind, wurde versucht, solche von selbst hergestellten Extrakten aus 5 span., 7 italien., 3 kleinasiat. u. 5 russ. Süßholzwurzeln u. von 4 span., 7 italien. u. 5 russ. Handelssüßholzsäften zu ermitteln. Bestimmt wurden: W.-Geh., Aschengeh., Löslichkeit in W., Geh. an durch A. fällbaren Stoffen, Glycyrrhizingeh. (Einfluß von dest. oder Leitungs-W., Vakuum oder W.-Bad bei der Bereitung der Süßholzsäfte auf den Glycyrrhizingeh.), Dextringeh. (neues Verf.), Geh. an reduzierenden bzw. nicht reduzierenden Zuckern, Färbevermögen u. Fluorescenz im ultraviolett Licht (geeignet zur Unterscheidung europäischer u. asiat. Süßholzsäfte u. span. von italien.). Ebenfalls geeignet zur Unterscheidung ist die Capillaranalyse einer 5%ig. Lsg. — Von den Verfälschungen ist Masticognaextrakt (von *Atractylis gummifera*, *Compositae*) an den Kristallen u. Mk. leicht zu erkennen, während der Nachweis des Extraktes aus den Früchten von *Ceratonia siliqua* nicht möglich ist. (Pharmac. Acta Helvetiae 7. 293—331. 1932.) DEGNER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Lenz**, Wiesbaden-Biebrich), *Künstlicher Nährboden*, dad. gek., daß man von Lecithin u. Fett befreite *Sojabohnen* verwendet. (D. R. P. 570 076 Kl. 30h vom 8/6. 1930, ausg. 13/2. 1933.) SCHÜTZ.

Guy Laroche, Examens de laboratoire du médecin praticien. 3e éd. Paris: Masson et Cie. 1933. (492 S.) Br.: 50 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

B. F. Ruth, G. H. Montillon und R. E. Montonna, *Untersuchungen über Filtration*. II. *Grundaxiom der Filtration bei konstantem Druck*. (I. vgl. C. 1933. I. 1981.) Die zu Beginn der Filtration beobachteten Abweichungen der V^2 - Θ -Beziehung (V = Filtratvol., Θ = Filtrierdauer) von der Regel sind auf den Widerstand des Filtermaterials zurückzuführen. Vff. stellen fest, daß die Gleichung $(V + C)^2 = K(\Theta + \Theta_0)$ zur Darst. des gesamten Filtrationsverlaufes geeignet ist. C bedeutet dabei das Vol. bis zu einer geeignet angenommenen Grundlinie, Θ_0 ist der entsprechende Punkt der Zeitachse im Diagramm Filtratvol./Filtrierdauer. Die Gleichung wird auf einige aus der Literatur bekannte Beispiele angewandt. Als Grundgesetz der Filtration unter konstantem Druck ergibt sich: „Die Zeit—Vol.-Kurve einer richtig durchgeführten Filtration unter konstantem Druck bildet einen Teil einer vollkommenen Parabel, deren fehlender Teil den theoret. Verlauf einer gleichartigen Filtration darstellt, die einen Widerstand erzeugen würde, wie er zu Beginn der Filtration (Filtratvol. = 0) vorliegt.“ (Ind. Engng. Chem. 25. 153—61. Febr. 1933. Minnesota, Minn., Univ.-R. K. MÜLLER.)

P. Brouquet, *Über Kohlensäureeis*. Eigg., Herst. u. Anwendung. (Brasserie et Malterie 22. 250—55. 1932.) ANTELMANN.

Paul Tiepolt, *Gewinnung von Trockeneis aus Gärungskohlensäure*. Übersicht über die nötigen Anlagen. (Wärme- u. Kälte-Techn. 35. Nr. 1/2. 12—13. Febr. 1933.) ANTELM.

Ralph B. Mason, *Wärmeisolation mit Aluminiumfolie*. Vf. bespricht die physikal. Grundlage der Wärmeisolation mit Al-Folie u. gibt eine vergleichende Unters., aus der hervorgeht, daß die Isolation bei geeigneter Konstruktion ebenso wirksam sein

kann wie mit ruhender Luft. Als wesentlichster Faktor wird das geringe Wärmeausstrahlungsvermögen des Al angesehen. Die Isolation mit glatter Al-Folie wird wirksamer gefunden als diejenige mit welligen Trennflächen oder Knitterfolie. Als optimaler mittlerer Folienabstand ergibt sich ein solcher von 0,64 bis 0,84 cm. Vf. beschreibt prakt. Anwendungsbeispiele. (Ind. Engng. Chem. 25. 245—55. März 1933. New Kensington, Pa., Aluminium Co. of America.) R. K. MÜLLER.

Dussek Bitumen Co. Ltd. und Ernest Richard Hatt, London, *Verfahren zum Homogenisieren und Emulgieren*. In einer nach oben parabol. zulaufenden Zylinderkammer läuft ein Rotor mit Rührwerk, der das Mischgut gegen die Kammerwände treibt. Das Mischgut wird in dünne Filme ausgebreitet u. unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft emulgiert. Die Mischung wird der Kammer zentral zugeführt, während die Abführung der Emulsion tangential erfolgt. (E. P. 358 719 vom 8/12. 1930, ausg. 7/4. 1932.) HORN.

Jules Joseph Victor Didier, Paris, *Mischen*. Das Mischgut wird durch Transportschnecken in den Mischbehälter geführt, in dem verschiedene, gegenläufig rotierende Wellen das Gut durchmischen u. über die Trennschwellen, die den Kessel unterteilen, weiterbefördern. Die Entleerung erfolgt wieder durch Transportschnecken. Es sollen z. B. Stoffe mit Reagenzien gemischt werden. Auch kann die Vorr. bei Rkk. oder bei der Holz- u. Kohledest. Verwendung finden. (E. P. 384 652 vom 5/3. 1931, ausg. 5/1. 1933. F. Prior. 7/3. 1930.) HORN.

Samuel B. Daugherty, New York, *Teilweise Trennung von Gasgemischen*. Es wird die verschiedene Löslichkeit der Gase in Fl., z. B. in W., ausgenutzt. In einer engen Absorptionskammer wird das Gasgemisch in feiner Verteilung unter Druck mit dem abwärts strömenden W. vermengt. Nicht absorbiertes Gas entweicht nach oben. Die gesätt. Fl. strömt nach unten in eine Druckentlastungskammer, wo sie die absorbierten Gase wieder abgibt. Man erhält nach dem Verf. z. B. aus Luft ein um 50% an O₂ angereichertes Gasgemisch. (A. P. 1 851 163 vom 14/4. 1928, ausg. 29/3. 1932.) HORN.

Eugen Haber, Deutschland, *Verfahren zum Abtrennen fester oder flüssiger Bestandteile aus Gasen oder Dämpfen*. Das zu behandelnde Gemisch wird durch eine Vorr. geführt, in der die leichteren Bestandteile der Mischung einer Richtungsänderung unterworfen werden, während die schwereren Bestandteile in der Hauptbewegungsrichtung weiterbewegt werden. Die Vorr. besteht z. B. aus einer Leitung, die aus kon. Hülsen derart zusammengesetzt ist, daß jede Hülse über die vorhergehende herübergreift. Der Querschnitt der Leitung nimmt vom Eintrittsende zum Austrittsende ab. (F. P. 738 474 vom 10/6. 1932, ausg. 26/12. 1932. D. Prior. 12/6. u. 1/7. 1931, 14/1., 16/2., 5/3. u. 27/4. 1932.) HORN.

Western Precipitation Co., Californien, *Behandlung von suspendierten Stoffen in Gasen*. Das zu behandelnde Gut wird in eine Kammer zentral eingeführt u. auf eine rasch rotierende Scheibe aufgebracht, die es nebelartig verstäubt. Daneben wird z. B. Heißluft eingeführt, welche das zerstäubte Gut schnell trocknet. Gase u. Fl.-Teilchen werden durch Zentrifugalkraft getrennt. In erster Linie soll das Verf. zum Trocknen von Milch u. organ. Stoffen dienen. (E. P. 370 942 vom 13/1. 1931, ausg. 12/5. 1932.) HORN.

L'Air Liquide (Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Frankreich, *Verfahren zum Abscheiden leicht kondensierbarer Bestandteile aus Gasen*. Bei der Rektifizierung von Luft wird CO₂ vor dem Eintritt in die Rektifiziersäule abgeschieden u. durch einen vorher abgezogenen Teil vorgekühlter Luft sublimiert. Die vorgekühlte Luft wird in Generatoren auf —100° gekühlt, dann wird ein Teil abgezogen u. der Rest auf —175° gekühlt, wobei sich CO₂ fest abscheidet. Die Luft gelangt dann über einen Kompressor in die Rektifiziersäule, wo die Trennung in O₂ u. N₂ stattfindet. (F. P. 725 538 vom 3/11. 1931, ausg. 13/5. 1932. D. Prior. 12/11. 1930. E. Prior. 24/10. 1931.) HORN.

Soc. An. Union Générale Coopérative, Paris (Erfinder: P. N. Lucas-Girardville), *Lagerung und Transport von hochverdichteten Gasen* in Behältern, die außen eine Verstärkung von dehnbaren Metalldrähten aufweisen, dad. gek., daß die Behälter mit längs-, quer- oder schräg verlaufenden Versteifungen versehen sind, die eine Ausdehnung der Wandungen des Behälters gestatten, wobei letztere an die Drahtverstärkung zu liegen kommen. Das Gewicht je Vol.-Einheit des eingefüllten Gases ist bei

derartigen Behältern wesentlich geringer als bei den üblichen Behältern. (Schwed. P. 71 651 vom 15/5. 1926, ausg. 21/4. 1931. F. Prior. 20/5. 1925.) DREWS.

Cecil Featherstone Hammond und **William Shackleton**, London, *Verfahren zum Konzentrieren und Entwässern von Flüssigkeiten*. Die Fl. wird in einem geschlossenen Kessel durch einen Tauchheizer erhitzt, während sie zugleich durch eingblasene Luft kräftig bewegt wird. Das Konzentrat sammelt sich am Boden u. kann dort abgezogen werden. Der Zufluß der Frischfl. erfolgt nach Maßgabe des abfließenden Konzentrates. (Can. P. 285 600 vom 2/2. 1928, ausg. 18/12. 1928.) HORN.

Raymond T. Howes, Los Angeles, **A. A. Anderson**, Los Angeles, und **L. A. Snyder**, Wilmington, *Elektrische Entwässerung von Öl o. dgl.* Die Entwässerung erfolgt in einem unten kon. ausgestalteten Behälter, in den eine isoliert eingehängte Elektrode hineinragt. Der obere Teil der Elektrode ist von einem Schirm umgeben, in dem sich ein isolierendes Gas, wie CO₂, N₂ o. dgl. befindet. Man verwendet Spannungen von 18 000—100 000 Volt. Die durch die Spannung bewirkte Entladung zwischen der Elektrode u. dem erwähnten geerdeten Schirm führt zur Abscheidung des W. aus der Ölemulsion. Das W. sammelt sich im unteren Teil des Behälters. Die Vorr. wird näher beschrieben. (A. P. 1 891 645 vom 29/1. 1930, ausg. 20/12. 1932.) DREWS.

II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

Fr. Kirchdorfer, *Chemische Schädigungen unserer Betriebe und Fabrikate*. Zusammenfassung der Giftwrkg. der hauptsächlichsten in der Öl-, Seifen- u. verwandten Industrie verwendeten Chemikalien u. der entsprechenden Abwendungs- u. Schutzmaßregeln. (Seifensieder-Ztg. 59. 515—16. 530—32. 551—52. 565—68. 583—84. 1932.) SCHÖNFELD.

Vernon D. Freedland, *Gewerbekrankheiten in der Textilindustrie*. Lungenschäden durch Faserstaub: Wolle, Seide, Flachs u. Baumwolle, Schädigungen durch Chlorkalk u. Chromsalze. Anilinvorgiftung. Verhütungsmaßregeln. (Dyer Calico Printer, Blacher, Finisher Text. Rev. 66. 421. 467—68.) FRIEDEMANN.

Hans Lehmann, *Die Wirkung von Reizgasen auf den menschlichen Organismus und ihre Bedeutung für die öffentliche Gesundheitspflege*. I. *Schweflige Säure*. Es wird die Reizgaswrkg. auf die oberen u. tiefen Atemwege im allgemeinen, die Frage der akuten u. chron. Schädigung durch den SO₂-Geh. der Luft u. die Ermittlung der für die hygien. Beurteilung wichtigen Spitzenwerte besprochen. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 9. 33—45. 1933. Berlin-Dahlem/Jena.) MANZ.

W. Liesegang, *Über einige gesundheitlich wichtige gas- und dampfförmige Verunreinigungen der atmosphärischen Luft*. II. *Kohlenoxyd [CO]*. (I. vgl. C. 1930. II. 2403.) Übersicht über Eigg., Vork. Nachweis u. Best.-Methoden. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 9. 45—55. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Albert Hloch, *Die Regeneration der Atemluft in Gasschutzgeräten durch Alkali-superoxyde*. Geräte mit eigener O₂-Erzeugung aus Alkalisuperoxyden bieten verschiedene Vorteile gegenüber denen mit O₂-Druckflaschen u. Alkalipatronen. — Aus Na₂O₂ wird durch die Expirationsprodd. je 1/2 Mol. O₂ auf je 1 Mol. CO₂ u. H₂O freigestellt. Für die Frage, ob auf diesem Wege der O₂-Bedarf des Menschen gedeckt werden kann, ist das Verhältnis des menschlichen Gasaustausches bei der Atmung zu dem Gasaustausch bei der chem. Rk. maßgebend. Der *Respirationsquotient* $R = (\text{ausgeatmete CO}_2) / (\text{verbrauchten O}_2)$ schwankt je nach der Arbeitsleistung zwischen 0,80 u. 1,00. Für den entsprechenden W.-Sauerstoffquotienten R_w kann als ungünstigster Wert 0,85 angenommen werden. Der totale Respirationsquotient $R_t = R + R_w$ besagt, daß im ungünstigsten Falle ($R_t = 1,7$) von der Atmung für den Ersatz eines Mol. verbrauchten O₂ 1,7 Mol. (CO₂ + H₂O) zur Verfügung stehen. Da der totale *Regenerationsquotient* $q_t = (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) / (\text{O}_2) = 2$ ist, entsteht also ein O₂-Defizit. Prakt. liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, da sich ein Teil der Atemfeuchtigkeit in der Leitung niederschlägt u. die regenerierte Luft meist noch etwas CO₂ u. stets W. enthält. — Theoret. wäre eine Lsg. des Problems möglich durch Verwendung der höheren Superoxyde der Alkalien. Es ist q_t für Na₂O₂ = 2,0, KNaO₃ = 1,0, K₂O₄ = 0,66. Allerdings spielen hier techn. u. wirtschaftliche Schwierigkeiten vorläufig noch eine erhebliche Rolle. (Angew. Chem. 46. 45—47. 14/1. 1933. Berlin-Adlershof.) MIELENZ.

W. Wietfeldt, *Entnebelungs- und Klimaanlage*. Beschreibung mit Abb. von Entnebelungsanlagen u. Anlagen zur Herst. eines gleichmäßigen Klimas in Arbeitsräumen. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. 20 (N. F. 10). 48—53. Febr./März 1933. Potsdam.)
FRANK.

William H. Hanley, *Luftkonditionierung in der Drogenindustrie*. Bei der Herst. von Kapseln, Pillen, Tabletten, Drüsenprodd., bei der Tierhaltung u. der Trocknung von Flaschen hat die Beschaffenheit der Luft besondere Bedeutung. In einigen Fällen muß der relative Feuchtigkeitsgeh. unter 5% gehalten werden. Vf. bespricht die prakt. Ausführung der Luftregelung. (Ind. Engng. Chem. 25. 9—12. Jan. 1933. Indianapolis, Ind., ELI LILLY & Co.)
R. K. MÜLLER.

H. Guy Holt, *Feuerschutz in Industrieanlagen*. Übersichtstabelle. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 9. 55—57. Febr. 1933.)
BARZ.

—, *Neue billige Flammenschutzmittel für Holz*. Es wird darauf hingewiesen, daß das von SCHWALBE u. BERLING (C. 1933. I. 866) als Flammenschutzmittel empfohlene Na-Acetat schon wiederholt in der Literatur angegeben ist, daß es aber den Industrie-prodd., insbesondere dem Cellonfeuerschutz, hinsichtlich der Haltbarkeit u. der Tiefen-wrkg. unterlegen u. auch von der zuständigen Behörde nicht zugelassen ist. (Chemiker-Ztg. 57. 85—86. 1/2. 1933. Charlottenburg, Cellon-Werke.)
R. K. MÜLLER.

W. & F. Walker Ltd. und Joseph Thomas Freestone, Liverpool, *Sterilisieren von Raumluft*. Die zu sterilisierende Luft wird mittels eines in seinem Inneren angeordneten Ventilators durch am Boden befindliche Wandöffnungen in einen Behälter gesaugt. In diesen Behälter ragt ein im Deckel befestigtes birnförmiges Gefäß mit ge-lochtem Boden, welches teilweise mit Krystallen von p-Dichlorbenzol gefüllt ist. Die angesaugte Luft wird durch das mit p-Dichlorbenzol gefüllte Gefäß getrieben u. gelangt von dort aus durch am oberen Rande des ersten Behälters befindliche Wandöffnungen in den Raum zurück, aus dem sie angesaugt worden war. (E. P. 386 185 vom 16/4. 1932, ausg. 2/2. 1933.)
KÜHLING.

CARRIER Lufttechnische Ges. m. b. H., Stuttgart, übert. von: **Hans Barthel**, Köln, *Verfahren zum Behandeln von Gasen mit feinverteilten Flüssigkeiten oder festen Stoffen*. Es wird nach dem Verf. z. B. keimfreie, feuchte Luft für Tabak- u. Textil-fabriken in der Weise hergestellt, daß man durch ein Gebläse die Luft in Einzelströme unterteilt u. diesen Teilströmen W.-Nebel entgegenschickt. Das Gemisch wird dann durch ein Filter von Raschigringen geführt. Luft u. Nebel können auch entgegengesetzt elektr. aufgeladen werden. (E. P. 368 733 vom 3/12. 1930, ausg. 7/4. 1932. D. Prior. 3/12. 1929.)
HORN.

Amdyco Corp., New York, *Feuerlöschmasse* aus Bestandteilen wie NaHCO_3 u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, welche in Ggw. von W. unter Schaumbldg. miteinander reagieren, u. aus einem Stabilisator für den gebildeten Schaum, dad. gek., daß die Größe der Teilchen der Bestandteile in dem Maße der Verringerung der Krystallwassermenge kleiner, vorzugsweise in einer Größe gewählt ist, daß die Teilchen durch ein Sieb mit 16 Maschen per cm Länge hindurchgehen, um die infolge geringen W.-Geh. verminderte Aktivität der M. durch die Verminderung der Teilchengröße auszugleichen. Als stabilisierender Bestandteil kann ein Auszug aus Süßholz oder Eichenrinde verwendet werden, der die Zähigkeit des Schaumes vergrößert. Als Füllmittel können organ. Stoffe, wie Stärke oder Mehl, oder anorgan. Stoffe, wie Porzellanerde oder Talk, verwendet werden. Z. B. werden benutzt 35 Teile $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 39 Teile NaHCO_3 , 6 Teile Stabilisator u. 30 Teile Porzellanerde. (Oe. P. 131 841 vom 12/4. 1927, ausg. 10/2. 1933. A. Prior. 21/4. 1926.)
M. F. MÜLLER.

Fyr-Fyter Co., Dayton, Ohio, übert. von: **Charles A. Thomas und Carroll A. Hochwalt**, Dayton, Ohio, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus einer wss. Lsg. von KClO_3 u. K_2CO_3 oder von KCl , KBr , KJ oder KF u. K_2CO_3 . Auch KNO_3 u. KNO_2 sowie KOH u. KHCO_3 haben gute Feuerlöschegg. (A. P. 1 895 530 vom 27/2. 1928, ausg. 31/1. 1933.)
M. F. MÜLLER.

Fyr-Fyter Co., übert. von: **Charles A. Thomas und Carroll A. Hochwalt**, Dayton, Ohio, *Feuerlöschmittel*, bestehend aus einer wss. Lsg. von *Caesiumchlorid* u. Kaliumcarbonat oder von *Rubidiumchlorid* u. Kaliumcarbonat. In gleicher Weise können auch andere anorgan. Salze des Cs oder Rb, z. B. Jodide, Fluoride, Bromide, Nitrate, Nitrite, Carbonate oder auch die Hydroxyde derselben benutzt werden. (A. PP. 1 895 691 u. 1 895 692 vom 27/2. 1928, ausg. 31/1. 1933.)
M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

A. Troller, *Die neueren Fortschritte in der Industrie der Bleiakкумуляtoren*. Überblick über die Sulfatisierungstheorie von FÉRY u. ihre prakt. Anwendung in dem „Féry-Carbone“-Akkumulator mit Luftausschluß. (Nature, Paris 1933. I. 262—64. 15/3. 1933.) R. K. MÜLLER.

Svenska Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm (Erfinder: **K. G. H. Lindström**), *Behandeln von aus verdünnten Alkalihydratlösungen bestehenden Elektrolyten für galvanische Primärelemente*, dad. gek., daß zum Elektrolyten ein reduzierender Stoff oder mehrere solcher Stoffe zugesetzt werden, um die Kapazität zu verbessern. — Beispiele: Zu 1 l KOH-Lsg. (D. = 1,12) setzt man 40 g Na-Thiosulfat hinzu. — In derselben Menge der gleichen KOH-Lsg. löst man 5 g S, wobei Thiosulfat u. Polysulfide entstehen. (Schwed. P. 71 658 vom 13/6. 1929, ausg. 21/4. 1931.) DREWS.

Charles Metzger, Frankreich, *Elektrischer Sammler*. Als Diaphragma werden sehr dünne Platten aus einem chem. widerstandsfähigen Stoff verwendet, der eine gewisse Elastizität besitzt, um den im Betriebe auftretenden Formänderungen der Elektroden nachgeben zu können. Man verwendet z. B. Celluloidplatten von 0,5 mm Stärke, die zur Erhöhung der Elastizität mit kleinen, z. B. ringförmigen Ausbuchtungen versehen sind. Um dem Stromdurchgang keinen Widerstand zu bieten, bringt man in der Platte zahlreiche kleine Löcher von einem Durchmesser von höchstens 1,0 mm, vorzugsweise 0,3 mm, an. Der Sammler besitzt kleines Volumen u. geringen inneren Widerstand. (F. P. 736 206 vom 7/8. 1931, ausg. 21/11. 1932.) GEISZLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Denés Gábor**, Berlin), *Metalldampf Lampe mit bei Raumtemperatur fester, bei Betriebstemperatur ganz oder teilweise flüssiger Metallfüllung*, dad. gek., daß der Raum zur Aufnahme des Polmetalls aus einem engen Rohransatz besteht, der mit den Elektrodeneinführungen u. dem Leuchtrohr eine gemeinsame Achse hat. — Bei der Konstruktion von Metalldampflampen mit anderen Metallen als Hg ergaben sich bisher Schwierigkeiten, die in der leichten Zerstörung der Lampenkörper durch das erstarrende Metall u. in der schweren Zündung bestanden. Die Zerstörung soll beim Gegenstande des Patents vermieden werden durch die geradlinige Form der Lampe u. die einfachen zylindr. oder kon. Polgefäße, von deren Quarz- oder Glaswänden das sich zusammenziehende Metall sich frei ablösen kann. Durch passende Wahl der Legierung zur Füllung der Lampe wird erreicht, daß das Metall nicht fest an der Wand anhaftet. Die Oberflächen der Polfüllung stehen sich gegenüber. Dies erleichtert eine Induktionszündung, da die der Bogenentladung vorangehende Gasentladung nicht umgeben muß wie bei den bekannten Lampen. Bei einer Edelgasfüllung (Argon oder Neon) von passendem Druck ($\frac{1}{2}$ —5 mm) kann die Lampe durch einen geringen Induktionsstoß vom kalten Zustand aus gezündet werden. Es genügt, der Lampe einen kleinen Hochfrequenzapp. zu nähern oder einen Hochvakuumunterbrecher der Lampe parallel zu schalten. Die Metallfüllungen der Polgefäße sind von so geringer Menge, daß der Dampfdruck beim Betrieb der Lampe ausreicht, um die fl. Füllungen bei jeder Lage der Lampe in den Polgefäßen festzuhalten. (D. R. P. 570 607 Kl. 21f vom 24/5. 1929, ausg. 17/2. 1933.) HEINRICHS.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Denés Gábor**, Berlin), *Metalldampfbogenlampe* in Quarzhülle oder hochquarzhaltiger Glashülle mit Füllung aus Cd oder Zn oder einer Legierung dieser beiden Metalle, bei der das Haften des Füllmetalles an der Wandung durch Zusatz von Pb oder Tl zur Metallfüllung verhindert wird, dad. gek., daß der Pb- oder Tl-Zusatz unter 1% liegt. — Es genügt bereits eine so geringe Beimengung von Tl oder Pb, wie sie bei der gemeinsamen langsamen Dest. von Cd u. Zn mit Pb oder Tl im Destillat entsteht. Bei einem Zusatz von mehr als 1% hat sich gezeigt, daß das schwer zu verdampfende Pb oder Tl sich auf den Wandungen des Entladungsröhres niederschlägt u. erst bei sehr hoher Temp. desselben entweicht. (D. R. P. 570 608 Kl. 21f vom 16/8. 1930, ausg. 17/2. 1933.) HEINRICHS.

Osram G. m. b. H. Komm.-Ges., Berlin (Erfinder: **Hans-Joachim Spanner** und **Ulrich W. Doering**, Berlin-Charlottenburg), *Verfahren zur Herstellung von metallischen Überzügen, insbesondere aus Alkali- oder Erdalkalimetallen auf Elektroden* von Entladungsgefäßen durch Abscheiden aus der Gasphase ihrer Verb., dad. gek., daß das Abscheiden durch eine Entladung hervorgerufen wird, bei welcher an der zu überziehenden Elektrode negative Spannung liegt. — Die bei dem Abscheidungs Vorgang frei werdenden nicht metall. Zersetzungsprodd. werden durch in das Entladungsgefäß

besonders eingebrachte Stoffe, z. B. Stoffe der Alkyl-, Aryl- usw. Gruppen, ferner Mg, Ca usw. gebunden. Diese können auch die nicht zu überziehende Elektrode darstellen oder auf ihr angebracht sein. Bei der Entladung zerfällt im Verlauf des Ionisierungsvorganges das Gasmolekül in die Metallkomponente, die schwer flüchtig ist u. sich sofort abscheidet, u. in weitere Zersetzungsprodd., die in dem Entladungsgefäß chem. gebunden werden oder durch die Pumpenapparatur fortwährend abgesaugt werden. Die entstehenden Metalldämpfe werden durch die Entladung ionisiert u. wandern infolge ihrer positiven Aufladung zur benachbarten negativen Elektrodenfläche, wo sie sich niederschlagen sollen. (D. R. P. 571 504 Kl. 21g vom 10/6. 1928, ausg. 1/3. 1933.)

HEINRICHS.

IV. Wasser. Abwasser.

Max Eugling, *Über die Biologie des Wiener Hochquellenwassers*. Vortrag. Nach der jahrelang durchgeführten biolog. Unters. des Wiener Hochquellenwassers ist der reziproke Wert der durch ein geeignetes Filter filtrierbaren Wassermenge u. die Zahl der dabei aus 1000 l isolierten Organismen, auch lebloser Stoffe, wie Pollenkörner von Fichten, parallel der Keimzahl. (Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 7. 28—64. 1931.)

MANZ.

Paul Martiny, *Herstellung von einwandfreiem Trinkwasser*. Hinweis auf die keimdichten Ultrafilter der ESG-Dresden u. deren prakt. Verwendung. (Gesundheitsing. 56. 125—26. 18/3. 1933. Dresden.)

MANZ.

F. E. Stuart, *Gepulverte aktivierte Kohle bei der Wasserreinigung*. Inhaltlich ident. mit der im C. 1933. I. 1182 ref. Arbeit. (Canad. Engr. 64. 19—21. 3/1. 1933. New York.)

MANZ.

N. D. R. Schaafsma, *Die Reinigung von Wasser mittels Aktivkohlen*. Durch Überchlorung u. Filtrierung durch Hydriffin R II wird der KMnO_4 -Verbrauch des W. nicht in allen Fällen vermindert; auf diesem Wege ließen sich die nach der Flockung von Moorwasser mit Aluminiumsulfat u. KMnO_4 verbliebenen Reste von Huminstoffen, nicht aber Stoffe, wie Zucker, Glycerin u. A. entfernen. (Gesundheitsing. 56. 101—04. 4/3. 1933. Manggarai, Batavia.)

MANZ.

Karl Bauer, Franz Noziczka und Otto Stüber, *Zur Frage des Chlorens und Entchlorens beim Entkeimen des Trinkwassers*. Unter Einhaltung gleichmäßiger Versuchsbedingungen kann freies Chlor in Mengen von 0,1—10,0 mg/l in angesäuerter Lsg. durch Titration mit verd. Methylorangelsg. (120 mg/l) bestimmt werden. Bei sehr reinem W., bei Cl' , NO_3' u. CO_2 -haltigem W. ergibt die Best. des freien Cl mit KJ u. Thiosulfat u. mit Methylorange gleiche Werte, dagegen werden durch Flußwasser große Mengen Cl so gebunden, daß sie mit Methylorange nicht mehr nachweisbar sind. Essigsäure, Milchsäure, CH_2O u. Dextrose bedingen keinen Cl-Verbrauch; in Ggw. von 1 Mol. NH_3 werden 3, von Glykokoll 6, von Phenol eine wechselnde Zahl von Cl-Atomen gebunden, so daß sie durch Methylorange nicht, durch Thiosulfat nur teilweise nachweisbar sind. Das scheinbar freie, durch Methylorange nicht mehr nachweisbare Cl kann sich baktericid verschieden verhalten; das an NH_3 oder Anilin gebundene Cl wirkt fast wie freies, das an Glykokoll gebundene Cl nur schwach entkeimend. (Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 1. 32 Seiten. 1928. Wien, Hyg. Inst d. Univ.)

MANZ.

J. Leick, *Neuere Erfahrungen auf dem Gebiet der Kesselspeisewasserversorgung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 1826 ref. Arbeit. (Schlägel u. Eisen 31. 32—34. 15/2. 1933. Duisburg-Mündelheim.)

MANZ.

Paul Köppel, *Neueste Erfahrungen in der Wasserenthärtung mit Trinatriumphosphat nach dem „Verfahren Budenheim“*. Vortrag. Es wird das bekannte Verf. BUDENHEIM erläutert. (Papierfabrikant 31. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 109—11. 5/3. 1933.)

MANZ.

R. Klein, *Anwendung von Trinatriumphosphat zur Speisewasserenthärtung*. Vergleich verschiedener Enthärtungsverf. Bei weitgehender Vorentärtung mit erheblichen Alkaliüberschüssen ergibt sich bei Nachreinigung mit Phosphat eine geringe u. verzögerte Flockung von sehr feinem Phosphatschlamm, der das Schäumen des Kesselwassers begünstigt. (Wärme 56. 99—104. 116—18. 25. Febr. 1933. Bochum.)

MAN.

W. Wesly, *Die Nachenthärtung des Speisewassers mit Phosphat innerhalb der Wasserreinigung*. Der Zusatz von Phosphat drückt die nach Vorentärtung mit Kalk-Soda oder Atznatron-Soda verbleibende Resthärte stärker herab, als Alkali allein in der gleichen Zeit; nach einstd. Einw. ist das Maximum der durch Phosphat erzielbaren

Verbesserung prakt. erreicht. Die Verbesserung der Enthärtung durch Phosphat ist um so größer, je geringer der nach Vorenthärtung verbleibende Alkaliüberschuß ist. Im Großbetrieb wurde durch den Zusatz der auf die Resthärte berechneten Phosphatmenge eine Verbesserung der Resthärte von 0,155 auf 0,119 u. von 0,29 auf 0,21° bei einem pH-Wert von ca. 10,4 erzielt. Es empfiehlt sich, das Phosphat nicht hinter der Wasserreinigung, sondern innerhalb der Wasserreinigung nach Ausfällung des größten Teiles der Härtebildner durch die üblichen Chemikalien zuzusetzen. (Angew. Chem. 46. 19—20. Beiheft 1. 8 Seiten. 7/1. 1933. Ludwigshafen, I. G. FARBEN-INDUSTRIE.) MANZ.

C. E. Keefer und Herman Kratz, *Der Wärmeaustausch während der Schlammfäulung*. Nach Wiederholung der Verss. von SIERP mit geschlossenen Behältern unter W., ist unter Ausschluß der Wärmeabgabe durch die offene Oberfläche die Zeit der Abkühlung u. der Erwärmung des Schlammes die gleiche, so daß diese Methode keinen Schluß ermöglicht. Nach Calorimeterverss. verläuft die Fäulung nur zu Anfang exotherm, im weiteren Verlauf endotherm, u. zwar proportional der gebildeten Gasmenge. Die im späteren Verlauf aufgenommene Wärmemenge (ca. 344 cal je g zersetzter organ. Substanz) überwiegt die anfangs abgegebene Menge (93,9 cal.) (Sewage Works J. 5. 3—16. Jan. 1933. Baltimore, Md.) MANZ.

J. K. Rummel, *Kontrolluntersuchung für die Reinigung von Speise- und Kesselwasser*. Vf. empfiehlt für die Best. der Alkalität die Verwendung eines Universalindicators, für die Best. der Phosphate das Molybdän-Aminonaphtholsulfonsäureverf., für die Best. der SiO₂ die Methode nach THAYER. (J. Amer. Water Works Ass. 24. 2004—24. 1932. New York, N. Y. Babcock and Wilcock Company.) MANZ.

M. P. Babkin, *Über einige maßanalytische Methoden zur Bestimmung der Härte von Wasser*. Bei Best. der temporären Härte von alkalidicarbonathaltigem W. durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl erhält man zu hohe Werte. Eine Paralleltitration der durch Kochen von Alkalidicarbonaten befreiten Probe ergibt die Dicarbonate, weshalb die nach WARTA-SILBER bestimmte temporäre Härte für den Geh. an Mg- u. Ca-Dicarbonat genauere Resultate liefern wird. Die bleibende Härte, nach WARTA-PFEIFFER aus der Differenz von Gesamt- u. temporärer Härte bestimmt, wird für Alkalidicarbonat enthaltendes W. zu niedrige Werte liefern. Bei der Best. der Gesamthärte nach WARTA-PFEIFFER u. WARTA-SILBER durch Fällung mit dem alkal. Gemisch nach PFEIFFER u. bei Best. der bleibenden Härte durch Verdampfen mit Soda erhält man, hauptsächlich infolge unvollständiger Fällung der Mg-Salze, niedrigere Werte als gravimetr. Zur vollständigen Fällung der Ca- u. Mg-Salze ist ein Mehrfaches an in den vorgenannten Methoden angegebenem PFEIFFERSchem Gemisch hinzuzufügen. (Laboratoriumspraxis 1932. Nr. 6. 19—24. Sep.) SCHÖNFELD.

François Lecomte, Paris, *Mittel zum Entfernen von Wasser- und Kesselstein*, bestehend aus einem Gemisch von 0,5—2 kg CuSO₄, 25—40 kg HCl, 0,25—1 kg Eucalyptusöl u. 0,25—1 kg eines pflanzlichen blauen, Inkrusten entfernenden Materials, das aus Indigo u. Ba-Chlorat besteht. Das Gemisch wird mit W. auf 100 kg aufgefüllt. Die schließliche Lsg. besitzt 8—10° Bé. Sie wird k. oder w. verwendet. In der Kälte muß wesentlich mehr davon angewandt werden. (E. P. 386 865 vom 6/6. 1932, ausg. 16/2. 1933. F. Prior. 5/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Adolf Bräuer, Josef Reitstötter und Heinz Siebeneicher, *Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie*. IV. (III. vgl. C. 1933. I. 1985.) (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂CO₃, NH₄NO₃, Alkalinitrate, Kalkstickstoff. Nachtrag zur Industrie der H₂SO₄ (vgl. C. 1933. I. 475). (Angew. Chem. 46. 137—41. 4/3. 1933. Berlin.) LESZYNSKI.

Robert D. Pike, *Die in Aussicht genommene Fabrikation von Monokaliumphosphat in Green River, Wyo.* I. *Allgemeiner Überblick; die Lembergreaktion*. Zur Ausbeutung der großen amerikan. Lager von Wyomingit (50% Leucit, 15% Phlogopit, 12% Diopsid, 15% Kataphorit, 8% Glas u. Apatit, stets Vol.-%) wird, da der darin enthaltene Leucit im Gegensatz zum italien. in SO₂ unl. ist, u. auch Extraktion mit H₃PO₄ schlechte Ergebnisse liefert, der Aufschluß mit NaCl-Lsg. nach LEMBERG (Z. dtch. geol. Ges. 28 [1876]. 519—621) empfohlen, der auf der Umwandlung von Leucit in Analcim durch Basenaustausch beruht. Vf. diskutiert die wirtschaftlichen Aussichten. — II. *Versuche*

über die Anwendung der Lembergreaktion auf Wyomingit. Die Extraktion von Wyomingit mit NaCl-Lsg. nimmt zu mit steigender Temp. u. mit Zunahme der Rk.-Dauer, des Verhältnisses NaCl/Wyomingit u. der Mahlfeinheit. Die Verss. werden unter 14 atü bei 150—200° ausgeführt. Auch eine natürliche Sole hat als Lösungsm. befriedigende Ergebnisse geliefert. Durch Schmelzen vor der Auslaugung wird die Basenaustauschfähigkeit zerstört. Bei Anwendung des Gegenstromprinzips werden bis 9 Gewichtsteile K₂O auf 100 Teile Wyomingit in Lsg. gebracht. (Ind. Engng. Chem. 25. 256—61. März 1933. Emeryville, Calif.) R. K. MÜLLER.

Naoto Kameyama und Eiji Munakata, Ammoniak sodaprozess unter hohem Kohlendruck. Aus Verss., bei denen CO₂ unter 20 u. 40 at u. bei 10 u. 20° auf wss. Lsgg. einwirkt, die an NH₄HCO₃, NaHCO₃ u. NH₄Cl gesätt. sind, ergibt sich, daß eine Verbesserung der Umwandlung von NaCl in Na₂CO₃ durch Anwendung von CO₂ unter hohem Druck nicht erreicht wird. Die Gleichgewichtslsg. ist unter dem hohen CO₂-Druck bei 10° an NH₄HCO₃ inkongruent gesätt., bei 20° wird sie an NH₄HCO₃ kongruent gesätt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 533 B—34 B. Nov. 1932. Tokyo, Univ., Abt. f. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

United Verde Copper Co., Delaware, übert. von: **Ludwig Rosenstein**, Californien, Gewinnung von Schwefel. Ein Gemisch aus SO₂ u. solcher Menge KW-stoff, als zur Red. der größeren Menge der SO₂ ausreicht, wird in Ggw. von Katalysatoren erhitzt, so daß H₂S entsteht. Dieser wird mit einer anderen Menge SO₂ zur Rk. gebracht, wobei elementarer S erhalten wird. Ein geeigneter Katalysator zur Förderung der Rk. $4\text{SO}_2 + 3\text{CH}_4 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ist CaS, das durch Red. von entwässertem Gips mittels KW-stoff bei oberhalb 600° liegenden Temp. erhalten wurde. Vor der Überleitung des SO₂-KW-stoffgemisches wird der Katalysator auf ca. 800—850° erhitzt. Das für die Durchführung des Verf. benötigte SO₂ wird durch Rösten von Erzen erhalten. (Aust. P. 5154/1931 vom 28/11. 1931, ausg. 22/12. 1932. A. Prior. 28/11. 1930.) DREWS.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Leonard C. Chamberlain**, Midland, Gewinnung von Jod aus natürlichen Wässern. Das in üblicher Weise in Freiheit gesetzte J wird aus dem wss. Medium mittels eines Luftstromes ausgetrieben u. aus diesem durch akt. Kohle herausgenommen. Aus der Kohle wird das J durch Erhitzen mit überhitztem Dampf entfernt. (A. P. 1 897 031 vom 2/3. 1931, ausg. 14/2. 1933.) DREWS.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Zersetzen von komplexen Fluoriden. Die Erhitzung der zu zersetzenden Salze wird so vorgenommen, daß hierbei Temp. vermieden werden, bei denen ein partielles Sintern oder Schmelzen stattfindet. Im Rk.-Raum soll weder W. noch W.-Dampf vorhanden sein. Zur Entfernung der entstandenen flüchtigen Fluoride wird infolgedessen ein feuchtigkeitsfreies Gas durch den Rk.-Raum geleitet. (Hierzu vgl. Aust. P. 6463/1927; C. 1928. II. 1372.) (A. P. 1 896 697 vom 26/7. 1927, ausg. 7/2. 1933. D. Prior. 26/7. 1926.) DREWS.

Bamag-Meguín A.-G., Berlin, Herstellung eines für die Ammoniaksynthese verwendbaren stickstoffhaltigen Wassergases unter Benutzung eines period. betriebenen Wassergasgenerators, welchem der N₂ in Form von Luft gemeinsam mit dem für den Betrieb des Generators erforderlichen Wasserdampf während der Gaseperiode zugeführt wird, dad. gek., daß zur Erzielung eines gleichbleibenden N₂-Anteiles in dem Gasgemisch die Luftzufuhr während der Gaseperioden durch ein Steuerorgan dcrart geregelt wird, daß die zugeführte Luftmenge in dem Maße geringer wird, als mit Beendigung der Gaseperiode die Wassergasldg. sich verringert. (D. R. P. 571 400 Kl. 24e vom 23/8. 1930, ausg. 28/2. 1933.) DREWS.

Oscar Löw Beer, Frankfurt a. M., Herstellung aktiver Kohle aus bei der Reinigung von Anthracen oder anderen Teerprodd. mit Kalilauge anfallenden C-haltigen Abfallkalilaugen durch Eindampfen u. Verglihen der Laugen u. anschließendes Auswaschen des durch W.-Dampf oder andere Dämpfe oder Gase abgekühlten Glührückstandes. (D. R. P. 571 947 Kl. 12i vom 7/6. 1930, ausg. 8/3. 1933.) DREWS.

Inanendra Chandra Das Gupta, Wandsbek, Herstellung von widerstandsfähigen Formstücken aus aktiver Kohle, Knochenkohle oder Blutkohle, dad. gek., daß man die Kohle mit einer Lsg. von Cellulosexanthogenat oder von Kupferoxydammoniakcellulose zu einer klebrigen M. knetet, diese mit oder ohne Zusatz von indifferenten Füllstoffen, mit oder ohne Verwendung von Metall- u. oder Textilgeweben als Verstärkung zu Gegenständen preßt u. dann das Bindemittel als Cellulosehydrat ausfällt. (D. R. P. 572 134 Kl. 12i vom 9/4. 1931, ausg. 11/3. 1933.) DREWS.

Hubert Kappen, Bonn, *Thermische Zerlegung von Carnallit in Gegenwart von Wasserdampf*, dad. gek., daß das Arbeitsgut ständig oder wiederholt in Zeitabständen zerkleinert wird. (D. R. P. 572 114 Kl. 12 l vom 19/12. 1930, ausg. 10/3. 1933.) DREWS.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Jean D'Ans** und **Franz Busch**, Berlin), *Fraktionierte Abtrennung des Kaliums von Rubidium* mittels der Carnallite, dad. gek., daß die Trennung mit einem ammoniumhaltigen Carnallit durchgeführt u. daß zur weiteren Trennung des Rb vom K das NH_3 entfernt wird, wenn der Carnallit etwa die Hälfte oder weniger K-Carnallit enthält. (D. R. P. 571 897 Kl. 12 l vom 24/10. 1931, ausg. 8/3. 1933.) DREWS.

Haden Lime Co., Houston, übert. von: **Cecil Rhea Haden**, Houston, *Gewinnung von Kalk aus Austerschalen*. Die zerkleinerten u. gesiebten Schalen gelangen nach dem Waschen in einen Drehofen; letzterer wird mit einem bei der Verbrennung keine festen Prodd. abgebenden Brennstoff erhitzt. Das calcinierte Prod. wird sodann gekühlt. Der so erhaltene Kalk ist verhältnismäßig rein. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (A. P. 1 896 403 vom 29/8. 1930, ausg. 7/2. 1933.) DREWS.

Hanns Blahetek, Wien, *Herstellung von reinem basischem Magnesiumcarbonat* aus Mg enthaltenden Rohstoffen durch Behandlung derselben — gegebenenfalls nach Erhitzung — mit gespanntem W.-Dampf, CO_2 u. W., 1. dad. gek., daß gesinterte Steinmaterialien, die das Mg in Form von nicht oder nur wenig reaktionsfähigen Verbb., etwa Silicaten, Ferriten u. dgl., enthalten, wie z. B. die „Berge“, welche beim Tobrennen von Magnesit als Abfälle der Magnesitindustrie entstehen, in hochgespanntem W.-Dampf von mindestens 6 atü behandelt werden, wobei sie in ein Pulver zerfallen u. daß dieses Pulver unter reichlicher Luftzuführung so weit erhitzt wird, bis einerseits etwa vorhandene CO_2 ausgetrieben u. andererseits die vorhandenen Fe-Verbb. in eine in wss. CO_2 unl. Form übergeführt werden, worauf das Pulver in an sich bekannter Weise der Einw. von CO_2 u. W., gegebenenfalls unter Druck, ausgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß aus der im Laufe des Verf. erhaltenen noch unreinen CO_2 u. Mg-Bicarbonat enthaltenden Lsg., mit oder ohne Zufuhr von Wärme, so viel CO_2 , z. B. auf mechan. Wege, wie durch Rühren, Durchführen von Gasen oder durch Kombination dieser Maßnahmen oder aber auch durch bloßes Stehenlassen, ausgetrieben wird, daß die Ca- u. Fe-Verbb. in unl. Form übergeführt u. zur Abscheidung gebracht werden. (Oe. P. 131 566 vom 18/9. 1929, ausg. 25/1. 1933.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Conway von Girsewald**, **Martin Marschner**, Frankfurt a. M., und **Hans Siegens**, Langelsheim), *Zerkleinerung von aus Schmelzfluß gewonnener Tonerde*. (D. R. P. 565 733 Kl. 12 m vom 9/5. 1926, ausg. 28/2. 1933. — C. 1928. I. 2119 [E. P. 284 131].) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Conway von Girsewald**, **Martin Marschner**, Frankfurt a. M., und **Hans Siegens**, Langelsheim), *Zerkleinerung von schmelzflüssiger Tonerde* gemäß D. R. P. 565 733, 1. dad. gek., daß man die mit Hilfe von Preßluft, Gasen oder Dämpfen versprühte Tonerde durch einen mit versprühtem oder zerstäubtem W. oder einer sonstigen geeigneten Kühfl. durchsetzten Raum hindurch einem mit der Kühfl. gefüllten oder von ihr durchflossenen Behälter zuführt. — 2. dad. gek., daß die Möglichkeit ausgeschlossen wird, daß der sich entwickelnde W.-Dampf auf seinem Abzugswege mit h. Schmelze in Berührung kommen kann. — 3. weitere, auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. (Hierzu vgl. E. P. 284 131; C. 1928. I. 2119.) (D. R. P. 568 541 Kl. 12 m vom 5/6. 1926, ausg. 7/3. 1933. Zus. zu D. R. P. 565 733; vgl. vorst. Ref.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Siegens**, Goslar), *Herstellung von reiner Tonerde* durch elektrotherm. Red.-Schmelze von tonerdehaltigen Stoffen, wobei nicht von Anfang an die ganze benötigte Menge des Red.-Mittels zur Anwendung kommt, 1. dad. gek., daß das Red.-Mittel, z. B. Kohle, zusammen mit dem unbehandelten Rohmaterial in zunächst unzureichenden u. erst im Verlauf des Schmelzvorganges in für die Gesamtbeschickung zureichenden Mengen zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß man gegen Ende der Beschickung mit Rohmaterial oder nach Beendigung derselben dem Bad ein Schwermetall, vorzugsweise Fe, oder Schwermetalle, z. B. Fe enthaltende Si- u. Ti-arme oder -freie Substanzen, nötigenfalls mit Kohle gemischt, zuführt. — 3. dad. gek., daß man das Fe in Form eines Fe enthaltenden Tonerdeprod. zuführt, welches z. B. durch Lösen von Ton o. dgl. in Säuren, vorzugsweise HCl, Trennen der Lsg. von der unl. SiO_2 , Eindampfen u. therm. Zers. der Salze gewonnen werden kann. — 4. dad. gek., daß man nach dem im D. R. P. 509 131; C. 1931. I. 2915 beschriebenen Verf. arbeitet, wobei das in der ersten Periode gewonnene Ferrosilicium

als an Fe reiches Material dem Ofen am oder gegen Ende des Rohmaterialchargierens zugeführt werden kann. (D. R. P. 571 495 Kl. 12m vom 15/1. 1927, ausg. 1/3. 1933.) DREWS.

VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

A. J. Mc Dermid, *Verarbeitung von Feldspat und Quarz*. Beschreibung der Mahlung von Feldspat u. Quarz für die Glasindustrie in einer Mühle der CONSOLIDATED FELDSPAR CORP. in Trenton, N. J. (Engng. Min. J. 134. 105. März 1933.) R. K. MÜ.

T. K. Sherwood und E. W. Comings, *Die Trocknung fester Körper*. V. *Mechanismus der Trocknung von Tonen*. (IV. vgl. C. 1932. I. 2618.) Vff. untersuchen experimentell die Trocknung verschiedener Tone, von Quarzstein, Seesand u. einer porösen keram. Platte. Aus den Kurven % Feuchtigkeit-Trocknungsgeschwindigkeit ist ersichtlich, daß auch hier plötzlich eine Periode fallender Trocknungsgeschwindigkeit von dem Punkt der krit. Feuchtigkeit an auftritt. Der Mechanismus der Trocknung wird in dieser Periode zuerst von Oberflächenverdampfung beherrscht, dann von der inneren Fl.-Diffusion. Die von NEWMAN (C. 1932. I. 1277) vorgeschlagenen Gleichungen geben den experimentell gefundenen Trocknungsverlauf nicht zutreffend wieder. (Ind. Engng. Chem. 25. 311—16. März 1933. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) R. K. MÜLLER.

E. Tuschhoff, *Soll Steinzeug reduzierend gebrannt werden?* (Vgl. HAUSER, C. 1933. I. 103; DORFNER, C. 1933. I. 2157.) An einer Klinkermasse von angegebener Zus. wird der Brennvorgang beschrieben. Das Herausbrennen des C (2,7—3,0%) erfolgt von Kegel 022—013a ohne Schwierigkeit, da der übliche Scherben (Sinterungstemp. etwa bei Sk 8) bei Sk 013a seine größte Porosität besitzt. Bei Silber- bis Goldschmelzhitze dagegen hat die Zusammenziehung der Poren schon begonnen. Die für einen dunklen Scherben notwendige Red.-Periode beginnt bei Sk 010a. Bei etwa Sk 01a erfolgt dann eine oberflächliche Braunoxydation. Beste Kontrolle sind Kegel u. Ziehprobe. Brennt man nur reduzierend, so wird der Scherben durch C-Einlagerung klanglos. Nicht vollständig reduzierte Scherben mit gelbem Kern zeigen oft Risse infolge der verschiedenen Wärmeausdehnung der beiden Schichten. Auch mit weniger als 3% Fe₂O₃ wird infolge der Bldg. von leichtschm. Fe-Oxydulsilicaten eine gute Sinterung in reduzierender Atmosphäre erreicht. Größerer C-Geh. erhöht nicht die Festigkeit des Scherbens, dagegen ist Aufblähungsgefahr bei kurzer Oxydation vorhanden. So schwer wie das vollständige Ausbrennen des C ist, so leicht verschwindet die vorhandene Red. im Scherben. Vf. betont das der Red. vorzuschickende vollständige Ausbrennen des C bei höchster Porosität des Scherbens. (Tonind.-Ztg. 57. 189—90. 210—12. Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 96—98. 125—26. Febr. 1933. Höganaäs.) SCHUSTERIUS.

D. Steiner, *Kalkgehalt und Brennbarkeit von Zementrohmischnungen*. Rohmehle mit hohem CaCO₃-Geh. erwiesen sich als am leichtesten brennbar, trotzdem diese Mischungen nach dem Glühen den größten unl. Rückstand aufwiesen. Seine Menge darf nicht zur Best. der Brennbarkeit einer Rohmischung herangezogen werden. Der Aufschluß vom Rest beim Glühen wird durch Diagramme veranschaulicht. (Tonind.-Ztg. 57. 171—73. 20/2. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

Kurt Walz, *Einflüsse auf die Verarbeitbarkeit des Betons*. Mahlfineheit, spezif. Gewicht, Menge der auftretenden Neubildungen u. Wasserabstoßung schwanken stark bei verschiedenen Portlandzementen u. damit auch deren Verarbeitbarkeit. Die beste Verarbeitbarkeit ergeben Mischungen, die hinsichtlich Zementgeh. u. Kornzus. so aufgebaut sind, daß alles für die Erhärtung überflüssige W. durch Oberflächenkräfte gebunden wird u. als Schmierfilm wirken kann. Diskussion des Einflusses der Eigg. der Zuschlagstoffe u. von Zusätzen auf die Verarbeitbarkeit. Mit steigender Temp. des Zementbreis werden die Ausbreitmaße kleiner. (Zement 22. 78—81. 93—95. 16/2. 1933. Materialprüfungsanstalt Stuttgart.) ELSNER V. GRONOW.

Joseph A. Kitts, *Zusammenstellung von Grundsätzen für Betonmischungen*. XI. *Gesetze und bekannte Regeln für die Zusammensetzung der Mischungen*. (X. vgl. C. 1933. I. 2452.) Diskussion der Gleichungen von TALBOT u. RICHART für Zus. u. Dichte des Betons u. Berechnung der Festigkeit aus diesen Größen. Ermittlung des günstigsten Zement-W.-Verhältnisses u. der benötigten Zementmenge bei bekanntem Hohlraum in den Zuschlagstoffen. (Concrete, Cement Mill. Edit. 41. Nr. 3. 5—7. März 1933. San Francisco, Calif.) ELSNER V. GRONOW.

Michel Finot, *Die Pervibration, ein automatisches Verdichtungsverfahren für Beton*. Die Schwierigkeiten beim Verdichten von wegen ihrer höheren Festigkeit bevorzugten wasserarmen Betonmischungen werden durch den „Pervibrateur“ genannten Apparat behoben. Kleine Erschütterungen bewirken eine merkliche Verdichtung der Teilchenpackung. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 131. 655—68. Dez. 1932. Paris, Städt. Lab.)

ELSNER V. GRONOW.

C. R. Platzmann, *Wasserundurchlässiger Mörtel und Beton*. I. u. II. Übersicht über die Natur der Mörteldichtungsmittel: Öle, Seifen, bituminöse Stoffe, hydraul. Kalk, Salze, Wasserglas, Paraffin usw. Anstriche als Korrosionsschutz, meist auf bituminöser Basis. (Zement 21. 737—40. 22. 23—25. 1933.)

E. V. GRONOW.

—, *Apparat zur selbstständigen Aufzeichnung der Erhärtung des Mörtels*. Bauart Amster RC 143. Vicat-Nadelapp., der in regelmäßigen Zeitintervallen die Eindringtiefe der Nadel in dem Mörtel registriert. (Zement 22. 118—19. 2/3. 1933.)

V. GRONOW.

R. Rieke und **W. Steger**, *Über die sachgemäße Verwendung von Segerkegeln*. Die große Bedeutung der Segerkegel bei der Überwachung eines jeden Brandes keram. Erzeugnisse, wobei Temp. u. Zeit kontrolliert werden müssen, wird an Hand einer großen Zahl von Beispielen u. Bildern aus der Praxis dargetan. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 144—48. 23/3. 1933. Berlin, Chem.-techn. Versuchsanst. bei d. Staatl. Porzellanmanufaktur.)

SCHUSTERIUS.

E. W. Reed-Lewis, *Ein rationelles Kriterium für die Mahlfeinheit von Portlandzement*. Da mit abnehmender Korngröße die reagierenden Oberflächen der Zementkörner zunehmen, steigen mit zunehmender Mahlfeinheit die Druckfestigkeiten an, u. zwar linear in Abhängigkeit von einem Koeffizienten, der durch die prozent. Mengen der verschiedenen Siebfraktionen definiert wird. (Concrete, Cement Mill. Edit. 41. Nr. 3. 11—12. März 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

Hans Kühl, *Formeln zur Bestimmung des günstigsten Kalkgehalts von Zement*. Bei Beschränkung auf das 3-Stoffsystem $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ erhält man für den größtmöglichen CaO-Geh. die Formel $\text{CaO}_{(\text{max})} = 2,8 \text{ SiO}_2 + 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, unter Berücksichtigung des Fe_2O_3 als 4. Komponente $\text{CaO}_{(\text{max})} = 2,8 \text{ SiO}_2 + 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Bei äquivalenten Gehh. an Fe_2O_3 u. Al_2O_3 (entsprechend der BROWN MILLERSchen Verb. $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) u. bei Erzzementen erhält man dieselbe Formel für $\text{CaO}_{(\text{max})}$. (Pit and Quarry 25. Nr. 7. 36—43. März 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

W. Wittekindt, *Bestimmung von Zuschlägen neben Portlandzement*. Die Methode von GRIGORJEFF u. CHAIKINA (C. 1933. I. 2453.) zur Best. von Zuschlägen wie Traß neben Portlandzement durch Kochen mit 1% HCl ist zur Best. von Traßzusätzen zu Portlandzement ungeeignet u. nur zur Best. hochkieselsäurehaltigen Zuschlagmaterials geeignet. Dagegen ist die Best. des Traßgeh. aus dem Kalkgeh. nach GRIGORJEFF u. CHAIKINA die brauchbarste Methode. (Tonind.-Ztg. 57. 185. 23/2. 1933. Neuwied, Dyckerhoff-Wicking A. G.)

ELSNER V. GRONOW.

Sklárny a Raffinerie Josef Inwald Akc. Spol., Prag, *Reflektierende Überzüge auf Glasgegenständen, insbesondere Reflektoren und Spiegel*. Auf die mit einer Ag-Schicht versehenen Gegenstände wird eine Schutzschicht aus galvan. niedergeschlagenem Ni aufgebracht. (Tschechosl. P. 37 990 vom 9/1. 1930, ausg. 10/11. 1931.)

SCHÖNF.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, *Metallüberzüge auf keramischen Gegenständen*. Man bringt auf die keram. Massen eine Pt-Glasur, enthaltend bis 7% Metall u. erhitzt dann auf 450—800°. Zweckmäßig wird eine Glasur verwendet, welche bis 4,3% Pt oder PtCl_2 , 3,1% Au u. 0,3% Bi als Metall oder BiCl_3 enthält. (Tschechosl. P. 37 724 vom 30/10. 1929, ausg. 10/10. 1931. A. Prior. 7/11. 1928. Zus. zu Tschechosl. P. 35 243; C. 1932. II. 4442.)

SCHÖNFELD.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts Act.-Ges., Ujpest, Ungarn, *Verfahren zur teilweisen Verspiegelung von Glasgegenständen*, insbesondere von Photozellen, Verstärkerrohren usw., dad. gek., daß die auf irgendeine bekannte Weise hergestellte Verspiegelung durch anod. Auflösung des Metallbelages im Glase teilweise entfernt wird. Als Kathode wird eine Elektrode verwendet, deren Größe u. Form dem herzustellenden Fenster entspricht u. die aus einer Salzsäuremelze, z. B. von Natronsalpeter, besteht. Zur Färbung des Glases leitet man nach der Einführung des Metalls in das Glas den Strom in entgegengesetzter Richtung solange durch das Glas, bis die gewünschte Färbung erreicht ist. (Vgl. D. R. P. 561742; C. 1933. I. 104.) (D. R. P. 571 988 Kl. 32b vom 31/3. 1931, ausg. 8/3. 1933.)

M. F. MÜLLER.

Duplate Corp., Delaware, übert. von: **William O. Lytle**, New Kensington, V. St. A., *Verbundglas*. Die mit einer plast. Zwischenschicht (*Celluloid*, Harz u. dgl.) u. einem Klebmittel vereinigten Glasscheiben werden in einem Autoklaven mit 95%ig. H₂SO₄ bei 110° u. 10 at verpreßt, wobei die Ränder der Zwischenschicht bis zu einer gewissen Tiefe fortschmelzen u. eine vollkommene Verklebung der Gläser bewirken. Nach 5—10 Min. nimmt man den Verband aus der Säure u. wäscht mit h. W. nach. (A. P. 1 885 272 vom 10/10. 1931, ausg. 1/11. 1932.) ENGEROFF.

Duplate Corp., Delaware, übert. von: **James H. Sherts**, Brackenridge, V. St. A., *Schneiden von Verbundglas*. Die angeritzten Scheiben werden in einem Quellbad so gelagert bzw. durch Blöcke unterstützt, daß während der Einw. der Fl. das abzuteilende Stück durch seine Schwerkraft absinkt u. durch den sich hierbei erweiternden Schnitt ein intensiverer Angriff der Fl. erfolgen kann. Als Quellmittel verwendet man zweckmäßig *Diäthylglykol*. (A. P. 1 887 564 vom 7/3. 1930, ausg. 15/11. 1932.) ENGEROFF.

Duplate Corp., Delaware, übert. von: **James H. Sherts**, Brackenridge, V. St. A., *Verbundglas*. Die Vereinigung der Glasplatten mit der Zwischenschicht erfolgt in einem besonderen Autoklaven, in dem mehrere Glasverbände, getrennt durch Metallplatten, von einer Klammer zusammengehalten werden. Nach dem Evakuieren des Behälters werden die einzelnen Schichten unter Druck zusammengepreßt, eine h. Quells. zugeführt, die die unter Druck stehende Zwischenschicht leicht erweicht u. nunmehr durch zusätzlichen Druck auf die Fl. der Gesamtdruck erhöht. (A. P. 1 887 565 vom 7/3. 1930, ausg. 15/11. 1932.) ENGEROFF.

Ulrich Hahn, Berlin, *Herstellung feuerfester Massen* von chem. indifferenten Magermitteln mit einem organ. Bestandteile enthaltenden Bindemittel, 1. dad. gek., daß als Bindemittel Gemenge von einem oder mehreren Oxyden der alkal. Erdmetalle mit Eiweißstoffen verwendet werden. — 2. dad. gek., daß Stoffe, besonders Fil., allein oder in Verb. mit W. zugesetzt werden, welche die zwischen den Oxyden u. den Eiweißstoffen eintretende chem. Rk. bewirken bzw. befördern, z. B. NH₃, Alkalien oder alkal. reagierende Salze. — 3. dad. gek., daß der M. Sintermittel zugesetzt werden. — Zweckmäßig werden auch Stoffe zugesetzt, welche das Erhärten der M. bewirken bzw. befördern, z. B. Borax, sowie Mittel, welche die Zers. der Eiweißstoffe verhindern. (D. R. P. 572 019 Kl. 80b vom 2/12. 1930, ausg. 9/3. 1933.) KÜHLING.

Ernst Curt Loesche, Berlin, *Aufbereitung von Zementrohstoffen* aus trockenem Kalkstein oder Kalkmangel u. feuchtem Ton, dad. gek., daß man den Kalkstein oder Kalkmangel in trockenem Zustande, den Ton in fl., nötigenfalls geschlämmtem Zustande, zusammen einer Luftstrommühle aufgibt. — Es werden gleichmäßig zusammengesetzte Gemische der Rohstoffe erhalten. (D. R. P. 571 879 Kl. 80b vom 14/10. 1931, ausg. 6/3. 1933.) KÜHLING.

M. Lantz, Lärbro, und **H. Åström**, Stockholm, *Herstellung von für Gasbeton bestimmtem Zement*, welcher arm an freiem Kalk u. freien Alkalien ist, unter Zusatz dieser Stoffe zur Erhöhung der Gasentw., dad. gek., daß man als Zusatz den Staub benutzt, welcher aus den Abgasen der Zementöfen erhalten werden kann. — Dieser Staub besteht in der Hauptsache aus einer freien Kalk enthaltenden Rohzementmasse u. gebranntem Zement in sehr feiner Verteilung; er enthält noch 3—5% freies Alkali. (Schwed. P. 71 517 vom 6/3. 1929, ausg. 31/3. 1931.) DREWS.

E. I. Lindman, Stockholm, *Herstellung von Gasbeton* unter Verwendung von treibmittelhaltigen Bindemitteln, Sand u./oder makadamartigem Zusatzmaterial, wie Hochofenschlacke, Bimsstein, Kohlschlacke, tonhaltigen Stoffen o. dgl., dad. gek., daß man der M. eine so trockne Konsistenz erteilt u. Material solcher Körnung zusetzt, daß der unexpandierte Beton nach der Zumischung Hohlräume enthält, die nur teilweise mit treibmittelhaltigem Mörtel gefüllt sind, welcher später expandiert u. bis zu einem gewissen Grad nachträglich die Hohlräume ausfüllt. — Als Bindemittel dient Zement, während als Treibstoff Al-Pulver benutzt wird. (Schwed. P. 70 996 vom 16/5. 1930, ausg. 20/1. 1931.) DREWS.

B. Long, Les propriétés physiques et la fusion du verre. Paris: Dunod 1933. (VIII, 489 S.) Br.: 98 fr., rel.: 108 fr.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

Albert R. Merz, **William H. Fry**, **John O. Hardesty** und **J. Richard Adams**, *Hygroskopizität von Düngesalzen. Reziproke Salzpaare*. (Vgl. C. 1929. II. 2596.) Vff.

bestimmen die Dampfdrucke der gesätt. Lsgg. von 18 Salzpaaren u. ermitteln hieraus die über diesen Lsgg. herrschende relative Feuchtigkeit. Diese ist im allgemeinen größer als bei dem hygroskopischsten Salz, das in der festen Phase vorliegt. Es wird vorgeschlagen, als Maß für die Hygroskopizität eine „Hygroskopizitätszahl“ anzunehmen, die gegeben ist durch den Ausdruck $(100 - \frac{\circ}{\circ} \text{ relativer Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit der Lsg.})$. Für diese Zahl ergeben sich bei den untersuchten Systemen folgende Werte, bis auf 2 Zahlen bezogen auf 33°:

	NO ₃ 'H ₂ PO ₄ '	Cl'NO ₃ '	Cl'H ₂ PO ₄ '	SO ₄ 'H ₂ PO ₄ '	Cl'SO ₄ '	NO ₃ 'SO ₄ '
K'Ca'' . . .	12,2		21,7 25°			23,9
K'Na' . . .	37,1	33,1				26,7
K'NH ₄ ' . . .	40,2	32,1	27,2	21,0	28,7	30,8
Na'Ca'' . . .	31,9					
Na'NH ₄ ' . . .	36,2	48,1				
NH ₄ 'Ca'' . . .	47,2		26,1 25°	12,3		

(Ind. Engng. Chem. 25. 136—38. Febr. 1933. Washington, Fertil. and Fixed Nitr. Investigations.) R. K. MÜLLER.

Elek 'Sigmond, *Grundprinzipien und Anwendung meines allgemeinen Bodensystems*. Kurzer Bericht über das vom Vf. auf genet. u. dynam. Grundprinzipien aufgestellte Bodensystem. Prakt. Anwendungsbeispiele. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 391—404. Nov. 1932. Budapest, Techn. Hochsch.) SAILER.

O. Tornau und W. Praßler, *Stickstoffauswaschungsversuche*. Lysimeter- u. Feldverss. mit Lehm- u. Sandboden. Zur Anwendung gelangten Natronsalpeter, Ammonsulfat u. ein organ. N-Dünger, der aus 5 Teilen Komposterde u. 1 Teil Fleischmehl hergestellt wurde. Zur Auswaschung des Stickstoffes aus der oberen, 5 cm tiefen Krume-schicht waren beim Sandboden durchschnittlich 180 mm u. beim Lehm Boden 200 mm Regen erforderlich. Der (NH₄)₂SO₄-Stickstoff wurde schneller ausgewaschen als der NaNO₃-Stickstoff. Dies ist vermutlich auf die verkrustende Wrkg. des Na-Ions zurück-zuführen. Vff. betonen, daß die Auswaschung langsamer vor sich geht, wenn der Boden bepflanzt ist. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. 11. 507—18. 1932. Göttingen, Univ., Institut für Pflanzenbau.) SCHULTZE.

G. Guittonneau und J. Keilling, *Über die Bildung von höheren Polythionaten im Verlauf der Auflösung von elementarem Schwefel im Boden*. (Vgl. C. 1933. I. 109.) Bei der Oxydation des Schwefels im Boden treten vor der endgültigen Sulfatbildg. verschiedene Zwischenverbb. auf. Es wurden wenig Hyposulfit u. größere Mengen höherer Polythionate eindeutig identifiziert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195. 679—81. 1932.) W. SCHULTZE.

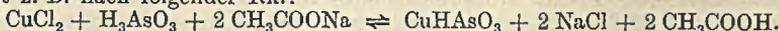
S. M. Drachev, *Die Löslichkeit der festen Bodenphase in Wasser*. Die Löslichkeit von Tschernosem, Podsol u. grauem Waldboden wird durch Behandlung mit verschiedenen Mengen W. (1:1 bis 1:128) bestimmt. Bedeutet x die Menge der lösl. Elektrolyte, V das Verhältnis zwischen dem Volumen des Lösungsm. u. dem Bodengewicht, b die Menge der ll. Salze, die durch wenig W. extrahiert werden können u. y eine Konstante, so ergibt sich die Gleichung $x = y\sqrt{v} + b$. Diese Gleichung konnte auch bei der Best. der Löslichkeit von Phosphatmineralien bestätigt werden. (Soil Sci. 35. 75—83. Jan. 1933.) W. SCHULTZE.

H. Niklas und H. Poschenrieder, *Die Ausführung der Aspergillusmethode zur Bestimmung des Kalibedürfnisses des Bodens*. Inhaltlich ident. mit den C. 1932. I. 3435 u. II. 425 ref. Arb. citen. (Mezőgazdasági-Kutatások 5. 341—50. Sept. 1932. Weißenstephan.) SAILER.

Richard Bayer, Karlsruhe, *Herstellung eines streubaren Düngemittels aus Calcium-nitrat*. Eine konz. Lsg. von Ca(NO₃)₂ wird mit einer geringen Menge eines Gemisches von KNO₃, NaNO₃ oder Mg(NO₃)₂ versetzt. Der Geh. des Endprod. an diesen Beimengungen soll 5—20% betragen. (Can. P. 298 321 vom 25/3. 1929, ausg. 18/3. 1930.) DREWS.

L. P. Curtin, Cranbury, *Schutz von Pflanzenstoffen o. dgl. gegen Insektenfraß, Schwamm usw.* Die Imprägnierung bzw. Besprühung der Stoffe erfolgt mit einer Cu- u. As-Verbb. enthaltenden wss. Lsg. Man benutzt z. B. ein Kupferoxydsalz, As₂O₃

u. das Salz einer flüchtigen organ. Säure, wie Na-Acetat oder Na-Formiat. Es ist wesentlich, daß die verwendeten Stoffe unter der Einw. der Atmosphärien stark giftige u. wenig l. Cu-Verbb., wie z. B. Cu-Arsenit, bilden. Die Umsetzung dieser Stoffe verläuft z. B. nach folgender Rk.:



(Schwed. P. 71 112 vom 19/2. 1927, ausg. 10/2. 1931.)

DREWS.

N. Noort, den Haag, Holland, *Mittel zur Vertilgung von Kakerlaken u. dgl.*, bestehend aus 90% NaF u. 10% Borax. (Belg. P. 367 972 vom 19/2. 1930, Auszug veröff. 25/8. 1930.)

ALTFETER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

E. Piwowarsky, *Über Versuche mit dem norwegischen Vanadin-Titanroheisen*. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfungen von 10 im 150 kg-Hochfrequenzofen erschmolzenen, in grüne Sandformen vergossenen Probeschmelzungen mit 0,15 bis 0,49% V, 0,038 bis 0,120% Ti werden mitgeteilt, des weiteren Unterss. an Temperguß mit V-Ti-Eisenzusatz. Es ergaben sich Verbesserungen der Erzeugnisse. Die Verschleißfestigkeit des mit V-Ti-Eisen hergestellten Gußeisen wird besonders gewürdigt. (Gießerei 20. 61—63. 17/2. 1933. Gieß. Inst. T. H. Aachen.)

WENTRUP.

Léon Guillet und Marcel Ballay, *Spezialgußeisen*. Der Einfluß von Legierungszusätzen auf die mechan. Eigg., die Korrosionsbeständigkeit, Zunderbeständigkeit, das Wachsen u. die elektr. u. magnet. Eigg. wird erörtert. Im einzelnen finden dabei Si-, Cr-, Ni-, Mo-, Cu-, Al-legierte Gußeisen Berücksichtigung. (Bull. Ass. techn. Fonderie 6. 582—97. Sept. 1932.)

WENTRUP.

Hjalmar Granholm, *Ein Problem der Wärmeleitung, welches auch für die Kohlenstoffdiffusion im Stahl verwendet werden kann*. Es wird eine Lösung für die Differentialgleichung der radialen Wärmeströmung in einem Zylinder angegeben. Bei entsprechender Umwandlung gibt die Gleichung die Möglichkeit, die Diffusionskonstante für Kohlenstoff aus der diffundierenden Menge, der Zeit, der C-Verteilung zu einer bestimmten Zeit u. der Löslichkeit für C zu berechnen. (Jernkontorets Ann. 117. 14—20. 1933.)

WENTRUP.

A. Westgren, *Krystalstruktur der Schnellstahlcarbide*. Vf. ergänzt die derzeitigen gemeinsam mit G. PHRAGMÉN (C. 1928. I. 2653) durchgeführten Unterss. Für das Carbid Fe₃W₂C werden die Koordinaten des Gitters u. die wahrscheinlichste Verteilung der Fe-, W- u. C-Atome angegeben. Für hoher W-haltige Stähle wird das vermutete Carbid Fe₃W₃C bestätigt. (Jernkontorets Ann. 117. 1—14. 1933.)

WENTRUP.

A. L. Feild, *Herstellung von rostfreiem Stahl aus Ferrochrom, Schrott oder Erz*. Beschreibung der in Amerika üblichen Chargenführung bei der Herst. von rostfreiem Stahl im bas. Elektrofen. Die Verbilligung der Prodd. hängt wesentlich von einer Verbilligung des Chromeinsatzes ab. Das Wiedereinschmelzen von Cr-haltigem Schrott im Lichtbogenofen macht Schwierigkeiten, dagegen ist der Induktionsofen für diese Zwecke brauchbar. Die Verwendung von Cr-Erz zusammen mit Ferrosilicium wird auch kurz besprochen. (Metal Progr. 23. Nr. 2. 13—17. Febr. 1933.)

WENTRUP.

G. Tammann und K. L. Dreyer, *Über die Form und Struktur des Bleischrotes*. Der Zusatz von As bis zu 0,5% zu Pb ermöglicht die Herst. von rundem Bleischrot. Diese Wrkg. wurde bisher einer Änderung der Oberflächenspannung der Pb-Tropfen durch As zugeschrieben. Die Unters. ergab jedoch, daß die Abrundung des Schrotes auf Bldg. einer dünnen Haut beruht. Auf der Oberfläche As-haltiger Pb-Tropfen entsteht bei 350° arsenige Säure, As₂O₃, die die Bleioxydschicht entfernt u. die Tropfen bis zum Beginn ihrer Krystallisation mit einer dünnen Haut von fl. arsenigsäurem Pb überzieht, die erst bei 200° erstarrt. Der Pb-Tropfen kann dadurch leicht abreißen u. Kugelgestalt annehmen. — Bei der Krystallisation der Pb-Tropfen bilden sich immer mehrere Dendrite. (Z. Metallkunde 25. 64. März 1933.)

GOLDBACH.

Charles Vickers, *Desoxydationsmittel für Messinglegierungen*. (Vgl. C. 1933. I. 2164.) Eine größere Vers.-Reihe mit verschiedenen Desoxydationsmitteln für Gelbguß mit hohem Zn-Geh. wird durchgeführt. Al- u. Si-Zusätze erleichtern das Gießen u. geben dem Guß ein gutes Aussehen, der Guß ist jedoch nicht druckfest. Druckfester Gelbguß läßt sich mit einer Legierung aus 2% Sn, 2% Ni, 2% P, Rest Cu als Desoxydationsmittel erzielen. Dieser geringe P-Geh. ist bei einem Zn-Geh. über 40% nicht mehr ausreichend u. wird hierbei erfolgreich durch Si ersetzt. Legierungen, die

auf diese letzte Art mit Si-Zusatz vergossen sind, werden als Siliciumbronzen bezeichnet. (Foundry 61. Nr. 2. 26—27. Febr. 1933.) GOLDBACH.

R. Thews, *Das Umschmelzen schwieriger Gießerei- und Gußputzereiabfälle in der Aluminiumgießerei*. Prakt. Erörterungen über das Magnetscheiden, Entölen u. Brickettieren von Gießereiabfällen u. eingehende Beschreibung von zwei bewährten Schmelzmethoden. (Metallbörse 23. 277—79. 4/3. 1933.) GOLDBACH.

Eduard Kaschny, *Geschweißte Rohrleitungsteile*. Vf. gibt Anwendungsbeispiele für die autogene, die Lichtbogen- u. die Wassergasschweißung im Rohrleitungsbau, im einzelnen: Rohrverbb., Absperrorgane, Druckbehälter, Dehnungs- u. Abzweigstücke. (Wärme 56. 142—45. 4/3. 1933. Berlin-Tempelhof.) LÜDER.

Hans Schmuckler, *Ein neues Meß- und Anreißgerät für Schweißnähte*. (Apparaturbau 45. 31—32. 17/3. 1933. Berlin.) LÜDER.

E. A. Ollard, *Die Praxis des Plattierens. Der Galvanisierbetrieb*. (Vgl. C. 1933. I. 1678.) Allgemeines über die Einrichtung der Galvaniseurwerkstatt; elektrotechn. Ausrüstung, Badgefäße, Filter, Pumpen, Zirkulationsvorr. usw. werden besprochen. (Metal Ind., London 41. 255. 13 Seiten bis 549. 1932.) KUTZELNIGG.

M. de Kay Thompson, *Neuere Fortschritte bei der Elektroplattierung*. Bericht über die in den letzten zwei Jahren erzielten Fortschritte bei der Abscheidung von Cr, Ni, Cd, Ag, Zn, W, Sn u. von Legierungen. (Metal Clean. Finish. 5. 9—18. Jan. 1933. Massachusetts, Inst. of Technology.) KUTZELNIGG.

L. E. Stout, *Kontrolle galvanischer Bäder*. V. und VI. (IV. vgl. C. 1932. II. 3297.) Arbeitsweise des cyanal. Cu-Bades. Anleitung zur Best. des Cu-, Cyanid- u. Carbonatgehalt. (Metal Clean. Finish. 4. 511—14. 607—10. 1932.) KUTZELNIGG.

B. Rassow und L. Wolf, *Über eine neue Form von elektrolytisch abgeschiedenem Chrom*. Die unter gleichen Stromdichte- u. Spannungsverhältnissen u. in gleicher Dicke abgeschiedenen Cr-Spiegel verhalten sich in bezug auf ihr Vermögen, in Cu u. Messing zu diffundieren (330° , 10^{-4} mm Hg), je nach der Art der der elektrolyt. Abscheidung anwesenden akt. Fremdsäure verschieden. Die aus SO_4^{2-} -haltigen Lsgg. erzeugten Ndd. legieren sich selbst bei einer Dicke von $4-7 \mu$ in 2—4 Stdn. völlig, während die in Ggw. von komplexen Flußsäuren gefällten Cr-Schichten gegen Diffusion in das Grundmetall äußerst resistent sind. Die unlegierbaren Schichten weisen eine, gegenüber den leicht legierbaren beträchtlich erhöhte Korrosionsbeständigkeit auf. (Angew. Chem. 46. 141—42. 4/3. 1933. Leipzig, Univ.) KUTZELNIGG.

—, *Verzinkung an Stelle von Verzinkung*. Überblick über den Stand der Cd-Abscheidung. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 107—08. 15/3. 1933.) KUTZ.

Wallace G. Imhoff, *Zusatz von Cadmium zu Feuerverzinkungsbädern*. Die mögliche Beeinflussung der Eig. der Verzinkungen durch geringe Cd-Zugaben wird erörtert. Cd begünstigt (bei gleichzeitiger Ggw. von Sn u. Al) die Ausbildg. großer Krystallflitter (spangles), was bei Metallwaren erwünscht ist, u. verleiht den Überzügen silberweißen Glanz. — Für Verzinkungen, von welchen möglichst hohe Korrosionsbeständigkeit verlangt wird (Brückenkabel), wird Cd-freies Zn verwendet; einerseits weil das Cd das Verzinkungsbad dünnflüssiger u. damit die Zn-Auflage dünner macht, andererseits weil vollkommen reines Zn korrosionsbeständiger zu sein scheint als das mit Cd verunreinigte. (Heat Treat. Forg. 18. 692—94. Dez. 1932.) KUTZELNIGG.

Yoshiaki Matsunaga, *Der Krystall des Zinküberzugs einer Eisenplatte*. 8—16 qcm große Fe-Platten wurden durch Tauchen in fl. Zn verzinkt. Der gebildete Zn-Überzug wurde nach dem Erkalten von der Unterlage abgelöst u. nach der Lauemethode röntgenograph. untersucht. Er bestand aus einem Einkrystall, dessen (0001)-Ebene gegen die Oberfläche der Fe-Platte um etwa 18° geneigt war. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 14. 263—65. The Nagoya Commercial College.) SKALIKS.

—, *Das Rhodinieren. Ein neues Schutzverfahren und Schmuckmittel für Silber und silberähnliches Material*. Das Rh-Bad der Firma WIELAND, Pforzheim, enthält pro 12 g Rh. Die Abscheidung des Metalles gestaltet sich einfach. Wichtig ist sorgfältige Entfettung, Arbeitstemp.: $25-30^{\circ}$, Spannung 2—6 Volt. Die Werkstücke können mit wenigen Ausnahmen im verkaufsfertigen Zustande rhodiniert werden. Das Rh läßt sich auf Weißgold, Ag, Cu, Ni, sowie Legierungen dieser Metalle abscheiden. Die Rh-Überzüge sind weißglänzend, hart u. oxydieren sich nicht. Ihre Farbe kommt der des Ag am nächsten. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 31. 108—09. 15/3. 1933.) KUTZELNIGG.

Soc. An. Belge d'Agglomération de Minerais, La Louvière, Belgien, *Hochofen-prozeß*. Dem pulverförmigen Eisenerz werden vor dem Niederschmelzen P-haltige Stoffe u. der zur Thomasschmelze notwendige Kalk zugefügt. (Belg. P. 367 556 vom 7/2. 1930, auszug veröff. 25/8. 1930.)
EBEN.

Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Dortmund, und **Pyro-Werk Dr. Rudolf Hase**, Hannover (Erfinder: **Karl Klöpffer**, Dortmund-Wambel), *Verfahren zur Überwachung des Hochofens*, insbesondere zur Feststellung nicht reduzierter, ungeschmolzener Erzbrocken oder niedergehender Ansätze vor den Formen, dad. gek., daß der Temp.-Unterschied des ein- u. abströmenden Formenkühlwassers gemessen wird. — Befinden sich in der Nähe der Formen Erzbrocken, so verläßt das Kühlwasser die Formen mit einer wesentlich niedrigeren Temp. als es sonst bei n. Betrieb der Fall ist, wenn keine derartigen Brocken, sondern nur glühender Koks vorhanden sind. Die Beobachtung der Temp.-Unterschiede des ein- u. auströmenden Kühlwassers macht die Überwachung unabhängig von der unmittelbaren Messung der störenden Erzbrocken oder Ansätze. (D. R. P. 570 758 Kl. 18 a vom 16/9. 1928, ausg. 20/2. 1933.)
HABEL.

Adolf Vogelsang, Duisburg, *Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus dem Hochofen* mittels besonderer Zapflöcher, dad. gek., daß die Zapflöcher u. das umgebende Mauerwerk durch eine Heizvorr. auf einer so hohen Temp. gehalten werden, daß die aus dem Ofeninnern in die Poren des Mauerwerks eindringenden Salze fl. bleiben u. in fl. Zustände in die Zapflöcher hineingelangen. — Als Heizquelle können Brenngase, elektr. Widerstände oder sonstige geeignete Hilfsmittel dienen; durch die Beheizung wird nicht nur eine Verstopfung der Zapflöcher vermieden, sondern auch die Temp. in dem die Löcher umgebenden Mauerwerk so hoch gehalten, daß die in die Poren des Mauerwerks unter dem Einfluß des innerhalb des Hochofens herrschenden Überdrucks hineindiffundierenden Dämpfe der Alkalicyanide nach außen getrieben u. den Zapflöchern zugeführt werden. Nach diesem Verf. kann man aus einem Hochofen üblicher Größe täglich 1 t des wertvollen Salzes gewinnen. (D. R. P. 571 233 Kl. 18 a vom 23/5. 1931, ausg. 25/2. 1933.)
HABEL.

Research Corp., New York, übert. von: **Carl W. J. Hedberg**, New Jersey, *Verfahren zum Reinigen von Hochofengasen*. Der Zusatz von KW-stoffen beeinflußt die elektr. Entstaubung der Hochofengase günstig. Der gleiche Erfolg wird erzielt, wenn man bei Hochöfen dem Erz oder Koks pro t Gußeisen 25—95 Pfund bituminöser Kohle Teer oder Öl zusetzt. Die Entstaubung soll gegenüber 88% nach dem Verf. auf 96,2% gesteigert werden können. (A. P. 1 883 373 vom 1/5. 1929, ausg. 18/10. 1932.)
HORN.

Surface Combustion Corp., Toledo, übert. von: **Roysel J. Cowan**, Toledo, *Verfahren zum Nitrieren von Eisen*. Während das Metall, welches in einer geschlossenen Kammer erhitzt wird, Wärme aufnimmt, wird soviel Ammoniak zugeführt, daß die Ammoniakdissoziation möglichst gering ist; wenn die Wärmeaufnahme des Metalls beendet ist, wird die Ammoniakzufuhr so gedrosselt, daß eine möglichst vollkommene Ammoniakdissoziation eintritt. — Man erhält in geringerer Zeit (12—16 Stdn.) eine bessere Nitrierung als bei den Verf., die während 24—90 Stdn. eine Dissoziation von etwa 35% vorsehen. (A. P. 1 888 491 vom 27/10. 1930, ausg. 22/11. 1932.)
HABEL.

Soc. An. des Hauts-Fourneaux Forges & Acieries de Pompey, Paris, *Rostbeständige Eisenlegierung* mit sehr geringen Gehh. an C u. Mn, in welcher der Gesamt-betrag an C, Mn, Si, P u. S. nicht 0,3% übersteigt, gek. durch einen Geh. an 0,2 bis 0,5% Cu, 0,01—0,5% W u. 0,0—0,5% Cr; die Legierung kann z. B. geringere Beträge enthalten als 0,05% C, 0,25% Mn, 0,02% Si bzw. P u. S. Die Herst. der Legierung erfolgt entweder im Martin- oder im Elektroofen unter weitgehender Reinigung zwecks Entfernung des C, Mn, Si u. P, während die Schmelze gegen Oxydation durch eine Silicium-Kalk-Schlacke geschützt ist, u. unter Desoxydation der Schmelze am Schluß des Verf.; das Cu wird zu Beginn des Verf., W u. Cr am Ende des Reinigungsprozesses zugesetzt. — Das W soll insbesondere desoxydierend wirken. Die Legierung besitzt namentlich gegenüber atmosphär. Einflüssen u. H₂SO₄ eine hohe chem. Widerstandsfähigkeit u. ist außerdem gut schweißbar. (E. P. 383 500 vom 29/2. 1932, Auszug veröff. 8/12. 1932. F. Prior. 13/11. 1931.)
HABEL.

Hirsch, Kupfer- und Messing-Werke A.-G., Eberswalde, *Korrosionsfeste Eisen-Kohlenstoff-Chrom-Mangan-Molybdänlegierung*, die neben 60—74% Fe u. 0,05—0,8% C noch Cr, Mn u. Mo im Verhältnis von etwa 13:3:1 enthält. — Die Legierung besitzt eine Korrosionsfestigkeit, die derjenigen der Edelmetalle nahekommend u. zwar ohne

jegliche Warmbehandlung, also unabhängig von der Gefügeform, z. B. der Austenit-bldg.; sie ist nicht nur gegen Witterungseinflüsse, sondern auch gegenüber Salpetersäure, Schwefelsäure, schwefeliger Säure, Sulfitlaugen, Citronensäure, Essigsäure, Seewasser u. alkal. Laugen bzw. Salzen vollkommen widerstandsfähig; ferner läßt sich die Legierung bei Temp. zwischen 680—900° leicht schmieden u. auch pressen, so daß sie wie Messing auf der Strangpresse bearbeitet werden kann. (E. P. 385 271 vom 16/3. 1931, Auszug veröff. 19/1. 1933. D. Prior. 27/11. 1930.) HABEL.

John James Victor Armstrong, Liverpool, *Säurebeständige Legierung* mit 7 bis 25% Ni, 2—30% Cr, 0,1—5% Ta, 0,1—4,5% Mo, 0,1—2% V, Rest Fe; Ta kann teilweise durch Nb ersetzt sein, Mo teilweise oder ganz durch W; bis 1% C kann vorhanden sein. — Bei guten mech. Eig. u. leichter Verarbeitbarkeit besitzt die Legierung hohe Beständigkeit gegen Salpeter- u. Schwefelsäure. (E. P. 383 364 vom 1/10. 1931, Auszug veröff. 8/12. 1932.) HABEL.

E. A. A. Grönwall, Stockholm, *Metallegerung*. Sie besteht in der Hauptsache aus W-Carbid mit wenigstens 15% Zusatzmetallen. Letztere enthalten Mn neben Fe, Co u./oder Ni; gegebenenfalls ist noch ein Zusatz von 1% Kohle vorhanden. Beispiele: 72,5% W, 20% Fe, 2% Co, 3% Mn u. 2,5% C. — 75 Teile W-Carbid, 20 Teile Fe, 2 Teile Co u. 3 Teile Mn werden mit soviel Kohle geschmolzen, daß der W-Geh. der Legierung bei etwa 3% C u. der übrige Metallgeh. bei etwa 1% C gebunden ist. Die Legierungen zeichnen sich durch besondere Härte aus. (Schwed. P. 71 064 vom 12/2. 1929, ausg. 3/2. 1931.) DREWS.

N. V. Molybdenum Co., Holland, und **Josef Oppenheimer**, Berlin, *Hartmetallegerung*. Die Carbidkomponente des Hartmetalls besteht aus Aluminiumcarbid in Mischung mit einem oder mehreren anderen Carbiden, z. B. von W, Mo, Ti, Mn, Ta, V, Zr oder Si. Als Hilfsmetall wird Fe, Ni, Co oder Cr in Mengen von 3—25% verwendet. Das Aluminiumcarbid soll eine besonders hohe Härte besitzen. Außerdem soll es seiner Umgebung O entziehen u. so die Zähigkeit des Hartmetallstückes erhöhen. (F. P. 740 035 vom 16/7. 1932, ausg. 20/1. 1933. D. Prior. 16/7. 1931.) GEISLER.

Soudure Électrique Autogène Soc. Anon., Brüssel, *Salzüberzüge* auf Schweißelektroden, dad. gek., daß man mittels Krystalloiden (Salzen, Säuren oder Basen) eine Koagulation der gelbildenden Verbb. hervorruft, wobei die Zers.-Prodd. durch Peptisation gebunden werden. Z. B. wird eine Na-Silicatlg. mit KF koaguliert u. das Gemisch durch Zusatz von H₃PO₄ peptisiert. (Tschechosl. P. 38 706 vom 13/6. 1929, ausg. 25/1. 1932. F. Prior. 26/6. 1928.) SCHÖNFELD.

Knut Wilhelm Palmaer, Stockholm, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen*, insbesondere von einem oder mehreren Metallen der 8. Gruppe des period. Systems, z. B. Fe, aus Lsgg., welche Salze eines oder mehrerer dieser Metalle enthalten, unter Verwendung einer Kathode aus Hg, welches über einen senkrechten oder geneigten Träger strömt, dad. gek., daß das Hg beiden Seiten des Kathodenträgers in 2 getrennten Strömen zugeführt wird. Das Hg fließt aus einer Zuführung, z. B. einem mit Austrittsöffnungen versehenen Rohr, gegen eine Teilungs- oder Ablenkvorr., z. B. U- oder V-förmige Platten, die so angeordnet sind, daß das darauftreffende Hg gegen beide Seiten des Kathodenträgers geführt wird. Die Oberflächenteile des Trägers u. der Leitplatten, die mit dem Hg in Berührung kommen, werden vorher amalgamiert, um eine gute Adhäsion zwischen dem Hg u. den Metallteilen zu erhalten. Der Spiegel des Elektrolyten in dem Bad wird derart eingestellt, daß die von dem Hg überfluteten Oberflächenteile des Trägers in den Elektrolyten vollständig eintauchen, um die Bldg. von unamalgam. Flecken u. Krystallkrusten infolge der Einw. der Luft oder durch Spritzer des Elektrolyten zu verhindern, da hierdurch ein unregelmäßiges Strömen des Hg erfolgen würde. (E. P. 382 482 vom 18/1. 1932, Auszug veröff. 17/11. 1932. Schwed. Prior. 8/5. 1931.) HABEL.

[russ.] **N. A. Brysgalow**, Zur Metallogenie u. Bewertung des erzführenden Kara-Tau. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat 1932. (60 S.) Rbl. 2.25.

T. H. Burnham, Special steels: chiefly founded on the researches of Sir R. Hadfield. 2 nd ed. London: Pitman 1933. (253 S.) 8°. 12 s. 6 d. net.

[russ.] **G. A. Grigorenko**, Bimetalle, ihre Rolle u. Fabrikation. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat 1932. (72 S.) Rbl. 2.—.

[russ.] **G. A. Schachow**, Metallurgie des Kupfers u. Nickels. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat 1932. (200 S.) Rbl. 4.—.

[russ.] **P. F. Sujew**, Verluste bei der Bleifabrikation u. Methodik der summarischen Extraktion. Moskau-Leningrad: Zvetmetisdat 1932. (56 S.) Rbl. 3.—.

IX. Organische Industrie.

Charles H. Butcher, *Die Acetate in der Industrie. Einige Anwendungen der Metallsalze.* Übersicht. Besprochen wird die Anwendung: von *Na-Acetat* beim Neutralisieren der mineralischen Diazolsgg., von *K-Acetat*, um das Glas in der Schmelze von kleinsten Blasen zu befreien, von *Al-Acetat* in der Färberei, Druckerei u. Appretur u. zum Wasserdichtmachen von Textilien, von *Fe-Acetat*, „Schwarzlauge“ genannt, beim Zeugdruck, bei der Färberei u. Seidenschwerung, u. von *Bleiacetat* in der Farbenindustrie sowie Leder- u. Pelzfärberei. (Chem. Trade J. chem. Engr. 89. 151—52.) FRIEDEMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.* Das Verf. des Hauptpat. soll zur therm. Spaltung von gasförmigen oder dampfförmigen Paraffin-KW-stoffen verwendet werden. Man leitet z. B. ein Gemisch von 76 Voll. *Methan*homologen, wie *Athan*, *Propan*, *Butan* u. dgl., 10 Voll. CH_4 , 4 Voll. H_2 , 8—9 Voll. N_2 u. 1—2 Voll. H_2S durch ein V 2 A-Stahlrohr, das im Innern homogen verbleit u. mit gepreßten *Si*-Stücken gefüllt u. auf eine Länge von 60 cm auf 800° erhitzt ist. Man erhält ein Gasgemisch, das 25% C_2H_4 u. 30% eines über 40° sd. KW-stoffgemisches aus aliph. u. aromat. KW-stoffen enthält. (F. P. 41191 vom 28/12. 1931, ausg. 1/12. 1932. D. Prior. 10/1. 1931. Zus. zu F. P. 688713; C. 1931. I. 1164.) DE.

N. D. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Abtrennung von Isolefinen aus Kohlenwasserstoffgemischen.* Dieselbe erfolgt unter geeigneten Rk.-Bedingungen durch Absorption in Säuren, wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , Salzsäure, Benzolsulfonsäure, worauf durch Erhitzen der Lsg. unl. Polymerisationsprod. gebildet werden, die sich von der dann zur Absorption wiederzuverwendenden Säure leicht abtrennen lassen u. als *Antiklopfmittel* gewerbliche Verwendung finden können. Z. B. wird beim Behandeln einer KW-stoffmischung aus *Butan*, *Buten* u. *Isobutylen* mit Schwefelsäure von 60—70% bei 32° nicht überschreitenden Temp. *Isobutylen* absorbiert, während die anderen KW-stoffe unverändert bleiben; beim Erhitzen auf ca. 80° bilden sich in der Lsg. *Polymere des Isobutylens*, die sich aus der Lsg. abscheiden. (F. P. 737 743 vom 27/5. 1932, ausg. 15/12. 1932. A. Prior. 1/6. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetylen.* Bei der Behandlung gas- oder dampfförmiger KW-stoffe im elektr. Lichtbogen soll letzterer durch Einblasen eines Teiles des Gases in das Innere der ringförmigen Elektrode mit großer Geschwindigkeit auseinander geblasen werden. Dadurch soll die Abscheidung von Ruß verhindert u. eine erhöhte Ausbeute an C_2H_2 erhalten werden, die 120—130 l *Acetylen* je KW.-Stde. beträgt. (F. P. 739 952 vom 13/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 4/8. 1931.) DERSIN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, *Polymerisieren von Vinylacetylen.* (E. P. 384 655 vom 27/5. 1931, ausg. 5/1. 1933. — C. 1933. I. 1852 [Aust. P. 3296/1931].) PANKOW.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Albert S. Carter** und **Frederick B. Downing**, V. St. A., *Herstellung von polymerem Vinylacetylen.* *Vinylacetylen* wird in geschlossnem Gefäß unter Druck mit Zusatz von polymerisierend wirkenden Katalysatoren, wie *Benzoylsuperoxyd*, MnO_2 oder Luft erhitzt. Es bildet sich z. B. bei 20-std. Erhitzen auf 100° ein hellgelbes gelatinöses Polymerisationsprod., das in Bzl. schwer l. ist. Man kann die Rk. auch in Ggw. organ. Lösungsm. vornehmen, z. B. in *Toluol*, wodurch die Polymerisation begünstigt wird. Das Rk.-Prod. entspricht der Formel $C_3H_5-CH=CH-CH_2-C(C\equiv CH)=CH_2$. (E. P. 385 963 vom 26/6. 1931, ausg. 2/2. 1933. Zus. z. E. P. 384 655; vgl. vorst. Ref. A. P. 1 896 162 vom 19/12. 1930, ausg. 7/2. 1933.) DERSIN.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Albert S. Carter**, V. St. A., *Hydratisierung von Vinylacetylen.* Man erhält *Methylvinylketon*, wenn man *Vinylacetylen* $CH\equiv C-CH=CH_2$ mit verd. Säuren in Ggw. katalyt. wirkender Salze, z. B. von Hg, Cu, Ag, Cd, Zn, behandelt. Dadurch wird lediglich die dreifache Bindung hydratisiert. Man kühlt z. B. eine Lsg. von 10 Teilen $HgSO_4$ in 37 Teilen H_2SO_4 + 65 Teilen W. auf 0° ab u. leitet in einem Druckgefäß 50 Teile gekühltes *Vinylacetylen* in die Lsg. ein. Nach 3-std. Rühren bei Temp. < 35° C wird neutralisiert u. das gebildete *Methylvinylketon* im Vakuum abdest. Letzteres läßt sich durch Erhitzen leicht zu einem viscosen Öl u. zu einem durchsichtigen festen Stoff polymerisieren. (A. P. 1 896 161 vom 11/11. 1930, ausg. 7/2. 1933.) DERSIN.

Eastman Kodak Co., Rochester, übert. von: **Carl R. Noller**, V. St. A., *Herstellung von polymerem Vinylalkohol*. Man verseift das polymere *Vinylacetat* mit Alkali in Ggw. von Alkohol u. einer genügend großen Menge W., um die Ausfällung des *Polyvinylalkohols* zu verhindern, worauf nach beendeter Verseifung durch Zusatz von starkem Alkohol die Ausfällung bewirkt wird. Dadurch soll die vorzeitige, die Auswaschung erschwerende Fällung verhindert werden. (A. P. 1 897 856 vom 6/2. 1929, ausg. 14/2. 1933.)

DERSIN.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Harold A. Lewis**, Woodbury, New Jersey, V. St. A., *Herstellung mehrwertiger Alkohole*. Chlorhydrine werden bei gewöhnlichem Druck stufenweise bei allmählich steigenden Temp. kontinuierlich mit Hilfe von Alkali, insbesondere Alkalicarbonat hydrolysiert, wobei in der letzten Stufe die Siedetemp. des Chlorhydrins aufrechterhalten wird u. eine chlorhydrinfreie wss. Lsg. des mehrwertigen Alkohols erhalten wird. Die während der Rk. entweichenden Olefinoxyde u. Chlorhydrine werden durch Kondensation u. Waschen wiedergewonnen u. danach in den Prozeß zurückgeführt. Die Arbeitsweise wird an Hand einer Zeichnung der Apparatur näher erläutert. Nach dem Verf. wird aus Äthylenchlorhydrin *Äthylenglykol*, aus Glycerinmonochlorhydrin oder Glycerindichlorhydrin *Glycerin* in guter Ausbeute erhalten. (A. P. 1 895 517 vom 21/7. 1926, ausg. 31/1. 1933.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung mehrwertiger Alkohole*. Hydrolysierbare Kohlenhydrate werden zur Gewinnung von mehrwertigen Alkoholen mit weniger als 6 C-Atomen im Molekül zunächst zu Monosen so weit wie möglich hydrolysiert, worauf, gegebenenfalls nach einer Reinigung der Lsg. von den angewandten Hydrolysiernmitteln unter Mitverwendung von Entfärbungskohle, die entstandenen Aldosen u. Ketosen einer katalyt. Crackhydrierung anfänglich bei tieferen Temp., um diese Monosen vorerst intermediär zu mehrwertigen Alkoholen zu reduzieren, dann bei höheren Temp. unterworfen werden. Im allgemeinen arbeitet man bei 120—300° u. unter einem H₂-Druck von 150—500 at. Es werden auf diese Weise über Hexite *Propylenglykol* u. *Isopropylalkohol* erhalten. Als Katalysatoren sind besonders Cu-, Ag-, Zn- oder Ni-Katalysatoren geeignet, die durch Hinzufügen von Verb., wie beispielsweise Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, WO₃, ZrO₂, Mo₂O₅, V₂O₅ aktiviert sein können. Die Katalysatoren können auch in feiner Verteilung auf Trägermaterialien zur Anwendung gelangen. Als Lösungsm. können W., Methanol, A., PAe., Glykole usw. dienen. Zweckmäßig operiert man in der Nähe des Neutralpunktes. Z. B. hydrolysiert man 100 Teile Rohrzucker in 200 Teilen W., enthaltend 1% H₂SO₄. Darauf wird mit Kreide neutralisiert, filtriert, mit Ba(OH)₂ u. CO₂ zur Entfernung der SO₄'' u. des Ca behandelt u. schließlich mit Tierkohle entfärbt. Alsdann wird die Lsg. in Ggw. von 4 Gewichtsteilen eines Katalysators, enthaltend 50 Teile Co, 50 Teile Zn u. 1 Teil Ba, zunächst bei 100° mit einem H₂-Druck von 50—100 at, bis die H₂-Aufnahme beendet ist u. danach bei 200° mit einem H₂-Druck von ca. 200—300 at behandelt. Das Rk.-Prod. enthält ca. 41—46% *Propylenglykol*, 3% *Isopropylalkohol* u. 5—10% *Äthylenglykol*. Der nicht umgesetzte Rückstand kann erneut der Hydrierung unterworfen werden. In ähnlicher Weise können Stärke, Cellulose, Inulin usw. behandelt werden. (F. P. 739 951 vom 13/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 14/7. 1931.) R. HE.

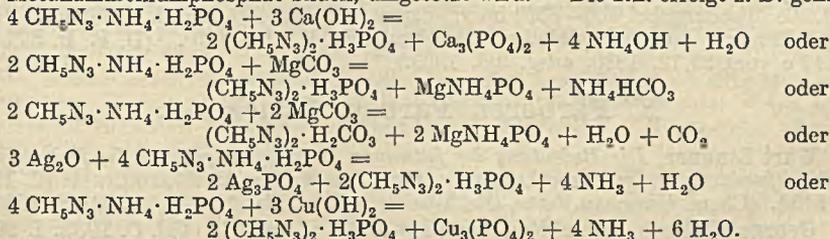
N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Anlagerung von unterchloriger oder unterbromiger Säure an doppelte Kohlenstoffbindungen*. Man läßt in Ggw. von W. Ester aus tertiären Alkoholen u. unterchloriger oder unterbromiger Säure auf organ. Verb. mit einer oder mehreren Kohlenstoffdoppelbindungen im Mol. einwirken. Es kann mit gleichem Resultat auch Halogen auf ein Gemisch von ungesätt. Verb., tert. Alkohol u. W. vorzugsweise in schwach alkal. Medium zur Einw. gebracht werden. Geeignete tertiäre Alkohole sind für das Verf. beispielsweise tertiärer Butylalkohol u. tertiärer Amylalkohol. Z. B. leitet man bei etwa 18—22° unter Rühren Äthylen in eine Mischung von ca. 27 kg tert.-Butylhypochlorit u. 150 l W. Es werden dabei ca. 5½ cbm Äthylen absorbiert. Die wss. Mischung wird alsdann dest., wobei zunächst eine ternäre, konstant sd. Mischung aus tert. Butylalkohol, Glykolchlorhydrin u. W., alsdann eine binäre Mischung aus Glykolchlorhydrin u. W. übergehen. Das gebildete *Glykolchlorhydrin* wird in bekannter Weise isoliert; die Ausbeute beträgt ca. 95%. Durch Erhitzen von Isobutylem mit tert.-Butylhypochlorit entsteht *Isobutylchlorhydrin*. Propylen wird mit Hilfe von tert.-Butylhypochlorit in *Propylenchlorhydrin* umgewandelt. Weiterhin können der Rk. gemäß dem Verf. ungesätt. Verb., wie Butylen, Cyclohexen, Pinen, Isopren, Ölsäure, Zimtsäure, Eugenol,

Citral, Allylalkohol, Crotylalkohol usw. unterworfen werden. (F. P. 740 350 vom 21/7. 1932, ausg. 24/1. 1933. Holl. Prior. 25/7. 1931.) R. HERBST.

Carbide & Carbon Chemicals Co., New York, übert. von: **Ernest W. Reid**, Pittsburgh, und **Donald C. Lewis**, Darmont, V. St. A., *Herstellung von Athanolaminen*. Man läßt NH_3 u. *Athylenoxyd* so aufeinander wirken, daß eine Lsg. des einen Stoffes unterhalb 50° an einer porösen Fläche mit dem anderen Stoff durch Diffusion in Berührung kommt. (Can. P. 298 851 vom 15/2. 1929, ausg. 1/4. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ulrich Hoffmann** und **Bernhard Jacobi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Oxyalkylaminverbindungen*, dad. gek., daß man Amine, die mindestens einen Oxyalkylrest sowie mindestens ein an N gebundenes H-Atom enthalten, auf organ. Verb., die neben ungesätt. Bindungen zwischen C-Atomen eine oder mehrere Carboxyl-, Imino- oder Nitrilgruppen aufweisen, einwirken läßt. — Läßt man z. B. *Monopropanolamin* bei nicht über 60° auf *Acrylsäureäthylester* (I) einwirken, so entsteht die Verb. $HOC_3H_6 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot COOC_2H_5$, l. in W., Alkoholen, unl. in Ä., zur Salzbdg. befähigt. — Aus *Monoathanolamin* (II) u. *Fumarsäurediäthylester* entsteht der *Oxyäthylaminobernsteinsäurediäthylester*. — Mit *Crotonsäureallylester* liefert II den *Oxyäthylamino-3-buttersäureallylester*. — *Acrylsäure-nitril* reagiert mit *Diathanolamin* spontan unter Bldg. von *Di-(oxyäthyl)-amino-3-propionitril*, $(HOC_2H_4)_2 \cdot NCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, läßt sich zur Carbonsäure verseifen, so zum Diamin hydrieren, in den OH-Gruppen verestern usw. Verwendet man II, so entsteht die Verb. $HOC_2H_4 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot CN$. — Erhitzt man *Crotonsäure* 5 Stdn. mit II am Rückflußkühler, so entsteht das *Oxyäthylamid* der *Oxyäthylamino-3-crotonsäure*, das sich mit NaOH zum *oxyäthylamino-3-buttersäuren Na* verseifen läßt (F. 130°). — Aus I u. *Cyclohexylaminoäthanol* (4 Stdn., 100°) erhält man die Verb. $C_6H_{11} \cdot N(C_2H_4OH) \cdot C_2H_4 \cdot COOC_2H_5$, Kp. 138— 140° . Die Verb. sind Zwischenprodd. für Textilhilfsmittel oder Heilmittel. (D. R. P. 570 677 Kl. 12 q vom 27/8. 1931, ausg. 18/2. 1933. F. P. 740 410 vom 23/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. D. Prior. 16/8. 1931.) ALTPETER.

Chemische Werke vorm. H. & E. Albert (Erfinder: **Karl Koulen**), Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von Guanidinsalzen aus Guanidinammoniumphosphat* nach Pat. 557 622, dad. gek., daß das *Guanidinammoniumphosphat* mit solchen Metallsalzen, -oxyden oder -hydroxyden, welche ein wl. oder unl. Metallphosphat oder ein wl. oder unl. Metallammoniumphosphat bilden, umgesetzt wird. — Die Rk. erfolgt z. B. gemäß:



(D. R. P. 570 953 Kl. 12o vom 11/6. 1932, ausg. 24/2. 1933. Zus. zu D. R. P. 557 622; C. 1932. II. 3623.) ALTPETER.

Abbott Laboratories, North Chicago, übert. von: **Roger Adams**, Urbana, V. St. A., *Herstellung von Aminabkömmlingen*. Aromat. Ketone der Zus. $C_6H_5CO \cdot CH \cdot R \cdot X$ (R = KW-stoff wie Alkyl, X = Halogen) werden mit Aminen der Zus. $HN \cdot R' \cdot R''$ (R' = aliph. KW-stoffrest, R'' = H oder aliph. Rest mit mehr als 1 C-Atom) kondensiert, worauf man die Aminoketone reduziert. (Can. P. 297 043 vom 5/1. 1929, ausg. 28/1. 1930.) ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung der Phthalsäureanhydrid-β-sulfonsäure*, dad. gek., daß man Phthalsäureanhydrid mit SO_3 auf Temp. unter 200° offen erhitzt, wobei der Temp.-Anstieg so zu regulieren ist, daß nur wenig Sulfonierungsmittel abdest. — 103,5 Gewichtsteile *Phthalsäureanhydrid* u. 168 Teile SO_3 werden so lange in einem Heizbade von 60 bis 65° erwärmt, bis sich das Phthalsäureanhydrid fast völlig gel. hat. Darauf erhitzt man langsam, z. B. innerhalb 6 Stdn., auf 130 — 140° u. hält auf dieser Temp. bis zur vollendeten Sulfonierung. Man erhält ein hellgelb gefärbtes Sulfonierungsprod., aus dem die *Sulfophthalsäure* durch Auflösen in W. u. durch Aussalzen abgeschieden werden kann. Zur Darst. des freien *Sulfophthalsäureanhydrids* kann man das überschüssige SO_3 durch Erhitzen abdest. Man erhält eine zähe, hellgelbe M., die zur weiteren Verarbeitung, z. B. zum

arbeitung dieser Garne. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 67. 519—20. 571—72. 624—25. 679—80. 68. 20—22. 83—84. 155.) FRIEDEMANN.

T. Velitchkowitz, *Zum Färben von Geweben aus gechlorter Wolle und Naturseide*. Störungen können durch ungleichmäßiges oder zu starkes Chloren der Wolle oder Säurereste entstehen. Das Färben mit sauren u. mit direkten Farbstoffen ist näher geschildert. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 113. Febr. 1933.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin, *Einige Ursachen für das Unequalfärben von Kunstseide*. Ursachen für unegales Anfärben von Viscoseseide sind Schwankungen im Fabrikationsgang: Rohmaterial, wie Linters oder Zellstoff verschiedener Herkunft, Mercerisation, Zersäuerung u. Reifung, Einflüsse von Temp., Feuchtigkeit u. Luftsauerstoff, Xanthierung, Koagulation, Entschwefelung, Bleichung u. Trocknung. Einfluß der mechan. Verarbeitung, besonders der auf den Faden ausgeübten Spannungen. (Text. Colorist 55. 99—100. Febr. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Notizen über das Ätzen von Kunstseide aus Celluloseacetat*. Die „RHODIASETA“ u. die ÉTABLISSEMENTS KUHLMANN, Paris empfehlen zum Weißätzen von Anthrachinonfarbstoffen auf Acetatseide, z. B. der *Bleus Acétoquinone N, NR, N 2 R*, das bas. *Zink-Formaldehyd-Sulfoxylat (Décolorant N)* u. zwar in Ggw. von *Leucofize NB* u. eines organ. Lösungsm. Das Verf. eignet sich auch für *Jaune Acétoquinone N 4 J* u. *N 2 R, Orange A.-NJ R, Ecarlate A.-N* u. *Rouge A.-N 2 J*. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 37. 54—55. Febr. 1933.) FRIEDE.

—, *Bedrucken von Kunstseide. Verwendung der Nafkkrystallgummen*. Die Gummen, von denen die Marken I u. A genannt werden, sind vollkommen rein, ohne Rückstand l., ausgiebig, geben scharfe, gleichmäßige Drucke u. lassen sich leicht auswaschen. (Rayon Rec. 7. 135. 3/3. 1933.) SÜVERN.

P. Kraus, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Die CHEMISCHE FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, zeigt in einer Karte Modenancen für Winter 1932/33 u. in einer anderen Färbungen auf Halbwole, im Ein- u. Zweibadverf. hergestellt, teilweise sind die tier. Fasern durch *Thiotan RS* reserviert. — Ein Musterbuch der J. G. GEIGY A.-G., Basel zeigt saure Wollfarbstoffe. — Ein neuer substantiver Farbstoff für Baumwolle, Kunstseide u. für Zeugdruck der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL ist *Direktbraun R*, ein neuer Küpenfarbstoff *Cibanoviolett 2 BW*. Eine Karte der Firma zeigt Riganfarbstoffe. — Die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. zeigt in einem Musterbuch die Serie der Cellit- usw. Farbstoffe in 162 Garnfärbungen. (Mschr. Text.-Ind. 48. 37—38. Febr. 1933.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Besonders zum Färben streifig färbender Viscose dient *Rigangrau RL pat.* der J. R. GEIGY A.-G. Eine Karte der Firma zeigt hervorragend lichtechte Diphenylechtfarbstoffe auf Baumwolle u. Kunstseide. (Z. ges. Textilind. 36. 144. 15/3. 1933.) SÜVERN.

A. W. C. Harrison, *Eigenheiten von Mineralfarben*. Trocknungsverzögernd wirken gewisse feindisperse Pigmente (Spanischrot, Bentonit, Chinaclay) infolge Adsorption der Siccative, Kasser- u. Vandyckbraun infolge Geh. an Bitumensubstanz, billiges Zinkgelb infolge eines größeren Geh. an löslichen Salzen. Acetat-Chromgrün trocknet durchweg schlechter als Nitrat-Chromgrün, u. zwar um so schlechter, je feiner dispers das mitverwendete Berlinerblau ist. Gefällte Eisenfarben sind den natürlichen in der Trockenfähigkeit unterlegen. Ölfarben mit Berlinerblau trocknen im Licht zu einem anderen, rötlicheren Farbton als im Dunkeln. Auch wird Berlinerblau in Öl-anreicherung allmählich reduziert, wenn es lange Zeit aufbewahrt wird. Im Aufstrich nimmt die Farbe allmählich wieder den ursprünglichen Farbton an. Gewisse natürliche Eisenoxyde unterliegen ähnlichen Veränderungen. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 44—47. Febr. 1933.) SCHEIFELE.

—, *Bleimennigefarbe*. Untersucht wurde eine sehr feinkörnige Bleimennige mit 95—99% Pb₃O₄, weicher Textur u. hellerer Farbe als die gewöhnliche Bleimennige. Die feinkörnige Bleimennige besitzt höheres Schüttvolumen u. höheren Ölbedarf u. ergibt einen stärker glänzenden Anstrich als die gewöhnliche Mennige. Um mit dieser feindispersen Bleimennige einen matten u. für die Verankerung der Deckanstriche geeigneten Grundanstrich zu erzielen, muß weniger Öl u. mehr Verdünner als bisher verwendet werden. (J. Franklin Inst. 215. 101. Jan. 1933.) SCHEIFELE.

—, *Schmelzpunkt von Bleioxyd*. Sublim. Bleiglätte mit weniger als 0,001% Fe, 0,002% Cu, 0,018% Bi u. ohne nachweisbare Mengen Zn, Ni, Mn, ergab mittels Erhitzungskurven u. eines Pt-Pt/Rd-Thermoclements einen F. von 886 ± 2°. Die Wert-

angaben der Literatur liegen meistens zwischen 875 u. 890°. (J. Franklin Inst. 215. 102—03. Jan. 1933.) SCHEIFELE.

—, *Die Titanpigmente*. Geschichtliches. Eig. u. Vorzüge des TiO₂. Verschiedene Sorten. Herst.-Verf. von TITANIUM PIGMENT CO, COMMERCIAL PIGMENTS CORP. u. TITANIUM LTD. (MAC ARTHUR IRWIN LTD.). (Monit. Produits chim. 14. No. 159. 12—13. No. 160. 10—13. 1932.) KÖNIG.

Fr. Kolke, *Über die Verwendung von Antimonweiß zu Anstrichzwecken*. Antimonweiß (Timonox) besitzt gute Deckfähigkeit u. Glanzgebung, ist neutral u. bewirkt kein Abkneiden der Lackierung. Haltbarkeit, Haftfähigkeit, Härte u. Trockenfähigkeit reiner Antimonweißfilme sind nicht so gut wie solcher mit Zinkweiß, lassen sich aber durch Zusatz von letzterem bedeutend verbessern. Die Giftigkeit von Antimonweiß ist noch nicht geklärt, aber jedenfalls nur gering. (Farben-Ztg. 38. 676—77. 18/3. 1933.) SCHEIF.

L. Vanino und **S. Rothschild**, *Über einige neuere Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Leuchtfarben*. Kritische Angaben aus neueren Veröffentlichungen. (Chemiker-Ztg. 57. 202—03. 15/3. 1933.) SCHEIFELE.

W. van Wüllen-Scholten, *Über Fassadenfarben und Fassadenanstriche*. Angaben über das Verh. einzelner Bindemittel u. deren Einfluß auf die Lichtechtheit der Pigmente sowie Schilderung von Fällen, bei denen Ausblühungen mit Wasserglasbindemitteln beobachtet wurden. (Farben-Ztg. 38. 677—79. 18/3. 1933.) SCHEIFELE.

S. I. Wanin, *Anstrich als Schutzmittel gegen den Holzschwamm*. Auf Merulius Lacrymans u. Coniophora zeigten Farben- u. Lackanstriche keine Giftwrkg., im Gegensatz zu Kreosot, NaF usw.; Zinkweißanstriche waren von geringer Wrkg. (Maler-Z. [russ.: Maljarnoe Djelo] 1932. Nr. 7. 12—13.) SCHÖNFELD.

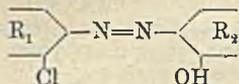
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines als Netz-, Reinigungs-, Emulgiermittel etc. geeigneten Produktes*, dad. gek., daß man Sulfoessigsäure in der Carboxylgruppe mit Tetradecylalkohol oder mit Dodecylalkohol verestert. — 214 Gewichtsteile Tetradecylalkohol werden mit 140 Teilen Sulfoessigsäure 1/2 Stde. lang im Vakuum auf 100° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit W. wird mit NaOH neutralisiert. Das Prod. ist auch als Weichmachungsmittel für Kunstseide geeignet. — 10 Gewichtsteile Mononatriumsalz der Sulfoessigsäure werden mit 10 Teilen Dodecylalkohol 18 Stdn. lang auf 180° erhitzt, wobei man durch Einleiten eines N₂-Stromes das bei der Veresterung gebildete W. aus dem Rk.-Gefäß entfernt. Man erhält ein in W. ll. u. farbloses Prod. Vgl. F. P. 716 605; C. 1932. II. 446 u. Schwz. PP. 154 507 u. 154 508; C. 1932. II. 2733. (Schwz. PP. 158 117 u. 158 118 vom 21/5. 1931, ausg. 2/1. 1933. D. Prior. 23/5. 1930. Zus. zu Schwz. P. 154 507; C. 1932. II. 2733.) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Farben von Textilfasern tierischen Ursprungs mit Anthrachinonderivv.*, dad. gek., daß man eine o-Aminoanthrachinonylthioglykolsäure auf die Faser bringt u. durch Behandeln mit h., wss. Mineralsäurelsgg. in das Lactam überführt. — Man erhält hiernach auf Wolle u. Seide sehr echte Färbungen. Das Na-Salz der 1-Amino-4-anilidoanthrachinonyl-2-thioglykolsäure, darstellbar aus 2-Brom-1-amino-4-anilidoanthrachinon durch Behandeln mit Natriumsulfid, Kondensieren des erhaltenen Mercaptans mit Monochlorsäure, wird in sd. W. gel., mit Glaubersalzlsg. u. Essigsäure versetzt, dann wird mit der Wolle eingegangen, gekocht u. in Abständen von 1/4 Stde. 1%ig. Essigsäure zugesetzt, nach dem Spülen bringt man die Wolle in verd. HCl bei 90°. Nach Vollendung der Lactambldg. besitzt die Wolle eine graublauere Färbung. (D. R. P. 570 852 Kl. 8m vom 24/4. 1932, ausg. 22/2. 1933. E. Prior. 29/4. 1931. F. P. 736 143 vom 29/4. 1932, ausg. 19/11. 1932. E. Prior. 29/4. 1931.) FRANZ.

Butterick Publishing Co., übert. von: **Paul Yohns**, New York, *Übertragen von Mustern auf Gewebe*. Man druckt oder bringt sonst in geeigneter Weise auf einen Zwischenträger, z. B. Papier, ein Muster mittels einer Druckfarbe auf, die z. B. aus H₂O, CH₃COOH, Dextrin, Glycerin, einem bas. Farbstoff u. Tannin besteht, stäubt über den noch feuchten Druck ein Pulver, um insbesondere ein Auslaufen des Druckes in den Fasern zu verhüten, z. B. Gummi arabicum oder Dextrin, preßt den so vorbereiteten Träger mit der bedruckten Seite auf das Gewebe, feuchtet dieses an, z. B. durch Dampf von der Rückseite her, fixiert den Farbstoff auf den Geweben durch Befechten des Gewebes mit einer Metallsalzlsg. u. entfernt den Klebstoff durch Spülen mit H₂O. (A. P. 1 849 996 vom 10/11. 1925, ausg. 15/3. 1932.) SARRE.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **James P. Penny**, Buffalo, New York, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte Aminoarylazoverbb. mit Naphtholsulfonsäuren in Ggw. von *Pyridin*. — Zu einer Lsg. des Dinatriumsalzes der 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure in W. u. NaOH gibt man Pyridin u. läßt unter Rühren diazotiertes Aminoazobenzol zulaufen; man erhält einen lebhafter färbenden Farbstoff in besserer Ausbeute als beim Kuppeln ohne Pyridin; das Gleiche gilt für andere Dis- u. Polyazofarbstoffe mit Naphtholsulfonsäuren in Endstellung. (A. P. 1 897 211 vom 19/5. 1930, ausg. 14/2. 1933.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Detlef Delfs** und **Rudolf Knoche**, Leverkusen-I. G. Werk), *Darstellung von kupferhaltigen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Mono- oder Polyazofarbstoffe, die mindestens einmal die nebenstehende Gruppierung enthalten, in der R₁ u. R₂ die Reste arom. Verb. darstellen, so lange mit Cu-abgebenden Mitteln in alkal. Medium behandelt, bis sich unter

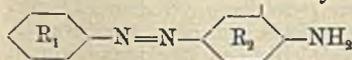


Ersatz des Cl durch OH die komplexen Cu-Verbb. der entsprechenden o-Oxyazofarbstoffe gebildet haben. — Die so erhältlichen Farbstoffe sind alkali- u. säurebeständiger als die Prodd., die man aus Azofarbstoffen erhält, die in o-Stellung zur Azogruppe kein Cl enthalten. Die Verwendung von o-Chlor-o'-oxyazofarbstoffen an Stelle von o,o'-Dioxyazofarbstoffen ermöglicht die Herst. einer großen Anzahl neuer Cu-haltiger Farbstoffe, die auf anderem Wege nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Der Azofarbstoff *2-Chlor-1-amino-benzol-5-sulfonsäure* → *β-Naphthol* liefert nach dem Erhitzen mit NaOH, NH₃ u. Tetramminecuprisulfatlg. bei 80°, Abstumpfen des überschüssigen NaOH u. Aussalzen einen sich in W. mit blautichgrüner Farbe lösenden Farbstoff. Der Disazofarbstoff aus tetrazotiertem *3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl* u. 2 Moll. *2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* liefert eine sich in W. rotstichigblau lösende Cu-Verb. Der Azofarbstoff aus *3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfonsäure* u. *Resorcin* gibt beim Erwärmen in W. mit CuSO₄, Glycerin u. NaOH einen in W. sich orange lösenden Farbstoff. An Stelle des Glycerins kann man andere Cu in alkal. Lsg. in Lsg. haltende Verb., wie Weinsäure, Pyridin, verwenden. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus diazotierter *2-Chlor-1-aminobenzol-5-sulfonsäure*. — Das Na-Salz des Trisazofarbstoffes *1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure* → *1-Amino-2,5-dimethylbenzol* → *1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* → *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure* liefert in W. beim Erwärmen mit Glycerin, CuSO₄ u. NaOH eine Baumwolle aus dem Glaubersalzbad grün färbende Cu-Verb. Der Farbstoff *2,3-Dichlor-4-amino-1-methylbenzol* → *1-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* gibt beim Erwärmen in W. mit CuSO₄, Glycerin u. NaOH einen sich in W. violett lösenden Farbstoff. Der Farbstoff *1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* → *1-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* gibt eine blaue Cu-Verb. (D. R. P. 571 859 Kl. 22a vom 29/9. 1931, ausg. 6/3. 1933.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Disazofarbstoffen*, dad. gek., daß Aminoazofarbstoffe von der nebenst. allgemeinen Formel, in welcher die beiden Bzl.-Kerne R₁ u. R₂ keine weiteren Substituenten enthalten, diazotiert u. mit Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure in Substanz oder auf der Faser vereinigt werden. — Die hiernach erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch Fülle u. Echtheitseigg. aus. Der Farbstoff *4-Amino-5-äthoxyazobenzol* (I) → *1-(2',3'-Oxynaphthoyl-amino)-4-methoxybenzol* fällt als granatroter Nd. aus. Die Färbung aus I u. *1-(2',3'-Oxynaphthoyl-amino)-naphthalin* ist korinth. Je nach der Wahl des Arylides erhält man ein Granat, Korinth oder Bordeaux. (D. R. P. 571 397 Kl. 22a vom 22/10. 1931, ausg. 28/2. 1933. Schwz. Prior. 3/11. 1930.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Paul Nawiasky**, Ludwigs-hafen a. Rh., **Otto Braunsdorf** und **Eduard Holzpfel**, Höchst a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Bz.-1-Bz.-1'-Benzanthronylsulfid behandelt man mit Halogenierungsmitteln u. verschm. das Prod. mit alkal. Kondensationsmitteln. — Eine Suspension *Bz.-1-Bz.-1'-Benzanthronylsulfid* in Nitrobenzol erwärmt man unter Rühren auf 45—50°, gibt dann Sulfurylchlorid zu, erwärmt 1 Stde. auf 50° u. dann allmählich auf 75—80°, nach dem Abkühlen wird filtriert u. in der üblichen Weise gereinigt. Das erhaltene Prod. wird in eine auf 140—145° erwärmte Schmelze aus KOH u. A. eingetragen; der erhaltene chlorhaltige Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe sehr

O-Alkyl



echt violett. Der in analoger Weise erhaltene bromhaltige Farbstoff färbt Baumwolle kräftig blauviolett. (A. P. 1 822 367 vom 23/11. 1925, ausg. 8/9. 1931. D. Prior. 6/4. 1925.)
FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Arthur Lüttringhaus, Hugo Wolff, Mannheim, und Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., *Küpenfarbstoffe der Benzanthronreihe*. Man oxydiert 6-Mono- oder 6,6'-Dihalogen-2,2'-dibenzanthronyle u. alkyliert die erhaltenen Oxyderivv. — Zu einer Suspension von MnO₂ in H₂SO₄ gibt man eine Lsg. von 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl in H₂SO₄ u. läßt die Temp. nicht über 10°, man gießt nach einigen Stdn. in W., filtriert; das Oxydationsprod kann man auch durch Oxydation von 6,6'-Dichlordibenzanthron erhalten. Durch Methylieren mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Trichlorbenzol erhält man 6,6'-Dichlordimethoxydibenzanthron, das Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe gelbstichiggrün färbt. (A. P. 1 827 295 vom 25/10. 1926, ausg. 13/10. 1931. Schwz. Prior. 17/6. 1926.)
FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, *Saure Schwefelsäureester von Küpenfarbstoffen*. (E. P. 383 741 vom 13/11. 1931, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 14/11. 1930. — C. 1933. I. 134 [F. P. 726168].)
FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung von sauren Schwefelsäureestern für das Färben und Drucken von Faserstoffen*. Man behandelt Halogensubstitutionsprodd. des 1,2,2',1'-Anthrachinonazins mit dem Additionsprod. aus einer tertiären Base u. SO₃ in Ggw. eines Überschusses der tertiären Base u. eines Metalles unter Ausschluß von freier Säure; das erhaltene Prod. kann in die l. Alkalisalze übergeführt werden. In ein eisk. Rk.-Gemisch aus SO₃ u. Pyridin trägt man ein Gemisch von Dichlor-1,2,2',1'-anthrachinonazin u. Cu-Pulver ein u. erwärmt in einem trockenen O-freien N-Strom auf 70°; nach dem Abkühlen gießt man das Rk.-Gemisch in eine Mischung von KOH u. Eiswasser. Man erwärmt kurz auf 50—60°, filtriert die Lsg. vom Cu, dest. das Pyridin unter vermindertem Druck ab, konz. u. versetzt mit KCl, hierbei wird das wl. K-Salz vermutlich des Triesters gefällt. Aus dem Filtrat kann durch Eindampfen unter vermindertem Druck ein Prod., wahrscheinlich ein Tetraester, gewonnen werden. Zum Drucken verwendet man eine Mischung der Na-Salze der beiden Ester. Ähnliche Prodd. erhält man aus dem Trichlorderv. des 1,2,2',1'-Dianthrachinonazins. (E. P. 386 245 vom 14/7. 1932, ausg. 2/2. 1933. D. Prior. 15/7. 1931. Zus. zu E. P. 383 741; vgl. vorst. Ref.)
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Halogenindigo und seinen Derivaten*. Man behandelt Indigofarbstoffe in Ggw. von Alkyl- oder Cycloalkylschwefelsäuren mit Halogenierungsmitteln. Das Lösungsvermögen der Alkylschwefelsäuren für Indigofarbstoffe ist größer als das der H₂SO₄, auch wirken diese Verb. nicht so leicht sulfonierend auf die Farbstoffe. In eine Lsg. von Indigo in Athylschwefelsäure leitet man unter Rühren bei Zimmertemp. Cl₂ ein, bis die Bldg. von Monochlorindigo beendet ist; man gießt in W. u. filtriert den Farbstoff ab. Eine Lsg. von 4,4'-Dichlorindigo in Methylschwefelsäure liefert mit Br₂ 4,4'-Dichlor-5,5'-dibromindigo. Thioindigo gibt in Butylschwefelsäure mit Cl₂ Monochlorthioindigo, 7,7'-Dimethylindigo in Cyclohexylschwefelsäure mit Cl₂ 7,7'-Dimethyl-5-chlorindigo. (E. P. 387 121 vom 29/1. 1932, ausg. 23/2. 1933.)
FRANZ.

Hugo Reinhard, Oberhausen, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von Anstrichfarben oder dergleichen aus Öl u. dem bei der Grobscheidung der Zwischen- oder Abfallerzeugnisse aus dem Pigment-, insbesondere Zinkweißherst. verbleibenden Rückstände durch Vermahlen auf Walzenmühlen, dad. gek., daß Mühlen verwendet werden, deren Walzen an den Enden abgesetzt oder verjüngt sind.* (D. R. P. 571 898 Kl. 22g vom 14/7. 1932, ausg. 28/2. 1933.)
M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Griefbach** und **Ulrich Dreyer**, Wolfen), *Verfahren zur Herstellung kieselsäurehaltiger Farbenbindemittel* durch teilweise Hydrolyse von Methylsilicat mittels eines wasserhaltigen Alkohols, dad. gek., daß man während des Mischens der Komponenten u. während des Ablaufs der Hauptrk. höhere als Raumtemp. durch Kühlung vermeidet. Anschließend unterwirft man evtl. das Rk.-Gemisch einer Erwärmung. Evtl. bringt man den Ester in mehreren Anteilen zur Anwendung u. legt gekühlten Ester vor. — In 100 Vol.-Teile eines auf 0° gekühlten Methylsilicats werden 60 Teile A. (100%_{ig}) u. 24 Teile W. bei Temp. nicht über 10° eingetragen. Alsdann läßt man die Temp. langsam auf etwa 20° steigen u. fügt nunmehr 80 Teile Methylsilicat zu. Die Hydrolyse

ist nach drei Tagen vollendet. Das Prod. gibt mit Pigmenten auf Putzflächen haltbare u. leuchtende *Anstriche*. (D. R. P. 571 334 Kl. 22g vom 25/12. 1930, ausg. 28/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

T. Hedley Barry, *Die indische Schellackindustrie*. I. Allgemeiner Überblick. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 40—43. Febr. 1933.) SCHEIFELE.

P. Nowak, *Kolophonium als elektrisches Isoliermaterial*. Die Schwankungen des Isolationswiderstandes sind selbst bei jeder einzelnen Harztype, z. B. dem amerikan. I-Harz, beträchtlich. Der Oxysäuregeh. dieses Harzes stieg nach Ausbreitung in dünner Schicht bei Zimmertemp. schon nach 24 Stdn. um 50%. Ein von den Oxysäuren durch Behandeln mit PAc. usw. befreites I-Harz, dessen Zus. der Abietinsäure entsprach, zeigte einen Isolationswiderstand von $130 \cdot 10^6$ Megohm bei 85° u. $7,25 \cdot 10^6$ bei 100°. Das elektr. Verh. der Oxyabietinsäure konnte infolge starken Schäumens beim Messen nicht bestimmt werden; aber nach Verschmelzen in einer Menge von 10% mit I-Harz wurde ein Isolationswiderstand von 81,5 bzw. $2,8 \cdot 10^6$ Megohm bei 85 bzw. 100° gefunden, gegen $80 \cdot 10^6$ bzw. $4 \cdot 10^6$ für das unbehandelte I-Harz. Die Verschlechterung durch Oxysäure war also unerheblich. Dagegen besaß eine aus der mit Oxysäure angereicherten Harzprobe hergestellte Tränkmass nur $\frac{1}{5}$ des Isolationswiderstandes gegenüber der von Oxysäuren freien Probe. Das ist darauf zurückzuführen, daß durch die Oxysäuren die Öllöslichkeit des Harzes vermindert wird, was zu Harzausscheidungen führt. Aus einem amerikan. I-Harz wurden 3% einer zu 75% zwischen 160—170° sd. Fl. (Pinolin) isoliert. Das Prod. beeinflusst nicht wesentlich das elektr. Verh. des Harzes. Dagegen besitzen die übrigen 20% höher sd. Anteile, bestehend aus harzöartigen Stoffen sehr schlechte elektr. Eigg. u. wirken korrodierend auf Cu u. Pb. Nach FONROBERT u. PALLAUF (C. 1926. II. 199) hergestelltes Abietinsäureanhydrid zeigt infolge hartnäckigen Zurückhaltens von Essigsäureresten sehr schlechte elektr. Eigg. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus PAc. u. Vakuumhitzen bei 220° ließ sich daraus ein elektr. hochwertiges Prod. herstellen. (Erdöl u. Teer 9. 91 bis 93. 25/2. 1933.) SCHÖNFELD.

Henri Blin, *Terpentinöl und „White spirit“*. Angaben über Eigg., Konstanten u. Verh. von Terpentinöl u. seinen Ersatzmitteln, insbesondere der „White spirit“ benannten Bzn.-Fraktion. (Lachbnz.). (Matières grasses-Pétrole Dérivés 24. 9472—73. 9499—9500. 1932.) SCHÖNFELD.

H. G. Rains, *Synthetische Harze*. Es werden *Phenol-Formaldehyd-* u. verwandte Harze, *Glyptale*, *Cumaronharze*, *Harnstoff-Formaldehyd-* u. *Thioharnstoff-Formaldehydharze*, *Furfurolharze*, *Vinylharze*, sowie *kautschukhaltige Celluloseverbb.* in Hinblick auf ihre Verwendung in der Lack- u. Farbenindustrie besprochen. (Oil Colour Trades J. 83. 583—89. 3/3. 1933.) W. WOLFF.

—, *Moderne „Jazz“-Lacke*. Angaben über neuzeitliche Effektlacke, Krystall-, Runzel- u. Reißlacke. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 39. 60—61. Febr. 1933.) SCHEIFELE.

D. D. Wright, *Lacke für Gummischuhwerk*. Geeignete Öllacke lassen sich entweder derart herstellen, daß man geblasenes Leinöl (spezif. Gewicht 0,960—0,965 bei 15°) mit 4—10% Schwefel erhitzt oder Leinöl bei etwa 275° verkocht u. dann mit Schwefel behandelt. Zur Glanzgebung u. Färbung werden Harze, Kopale, Gilsonit etc. zugesetzt. Die Schwefelung muß rechtzeitig unterbrochen werden, ehe Gelatinierung eintritt. Nach dem zweiten Verf. erhält man einen zäheren, aber häufig schlechter haftenden Lackfilm. Sehr heller Öllack wird durch Behandeln von Öl mit Chlorschwefel gewonnen. Anforderungen an Gummiwarenack sowie Lackierfehler werden besprochen. (Ind. Engng. Chem. 25. 140—41. Febr. 1933.) SCHEIFELE.

Ray C. Martin, *Neuzeitliche Metallacke*. III. *Alkohole als Lösungsmittel*. (II. vgl. C. 1933. I. 2005.) Angaben über Äthyl-, Butyl-, Amyl-, Propyl-, Benzyl- u. Furfurylalkohol sowie über Cyclohexanol. (Metal Clean. Finish. 5. 27—30. Jan. 1933.) SCHEIF.

John Mc E. Sanderson, *Lacklösungsmittel*. I. *Terpene und verwandte Produkte*. (Vgl. C. 1933. I. 2752.) Angaben über physikal. Kennzahlen u. lacktechn. Eigg. von Balsamterpentinöl, dampfdest. u. trockenest. Holzterpentinöl, Dipenten, Pineöl, α -Terpineol u. p-Cymol. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 4. 10—12. 23/2. 1933.) SCHEIF.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Leavitt N. Bent**, Holly Oak, V. St. A., *Extraktion von Harz aus Pflanzenstoffen*, insbesondere Holzspanen, die nach dem Abtreiben des *Terpentins* mit Dampf, mit einem W.-Geh. von 20—25% mehrmals mit 75%ig. wss. Aceton ausgezogen werden. Durch einen Zusatz von Butan, Pentan oder anderen mit W. u. Aceton nicht mischbaren niedrigen Petroleum-KW-stoffen wird die Ausbeute noch vergrößert. Das Aceton enthält dann die dunkleren Harzbestandteile, der KW-stoff das hellere Harz. Beide Lösungsmm. werden getrennt durch Dest. zurückgewonnen. (A. P. 1 888 025 vom 15/2. 1928, ausg. 15/11. 1932.)

ENGEROFF.

Hercules Powder Co., übert. von: **Irwin W. Humphrey**, Wilmington, V. St. A., *Raffination von Harz* durch Entfernung der Farbstoffe, dad. gek., daß eine Harzlg. in PAe., Terpentin oder *Pinen* mit einem Ester niedriger aliph., einwertiger Alkohole u. aliph. einbas. Säuren, z. B. Äthylformiat, Methylacetat, Diacetin, Äthylenglykolmonoacetat, Methylcitrat, Äthylanisat u. dgl. ausgeschüttelt u. zwecks Trennung der Flüssigkeitsschichten auf —10 bis —50° abgekühlt wird. (A. P. 1 890 086 vom 28/2. 1930, ausg. 6/12. 1932.)

ENGEROFF.

Ellis-Foster Co., New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Harnstoff, Thioharnstoff* oder Harnstoffderiv. u. *Formaldehyd* in saurer Lsg. u. durch nachträglichen Zusatz eines Harzprod. aus Phenol u. Schwefelchloriden. Letzteres wird in Mengen von 10—50% u. mehr dem Harnstoffharz zugesetzt. Außerdem werden Füllmittel, wie Gips, Kreide, Glimmer, Infusorienerde, Asbest u. a., beigegeben. (A. P. 1 897 978 vom 1/12. 1928, ausg. 14/2. 1933.)

M. F. MÜLLER.

Ellis-Foster Co., New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., *Herstellung von Esterharzen* aus einer mehrbas. Carbonsäure u. einem mehrwertigen Alkohol unter Zusatz von Kalk, der bei der Harzbdg. die freien Säuren bindet. Außerdem wird noch ein Mittel zugesetzt, das die Härtung des Kond.-Prod. beschleunigt, z. B. Si-W-Säure. Andere Mittel, wie ZnO, CaO, BaCO₃ oder Ba(OH)₂, setzen die Verfestigungstemp. der M. herab. — 2,7 Teile *Phthalsäureanhydrid* u. 1 Teil *Glycerin* werden unter Rühren erhitzt; dabei werden zugesetzt NH₄-Persulfat als Katalysator u. Bleichpulver, sowie NH₄H₂SO₄ u. ZnCl₂. Die Erhitzungstemp. beträgt 155—160°. Es wird eine kautschukähnliche M. erhalten, die bei 235—240° hart wird. (A. P. 1 897 977 vom 26/12. 1922, ausg. 14/2. 1933.)

M. F. MÜLLER.

S. N. Uschakow, U. S. S. R., *Herstellung kombinierter Kunstharze*. Die Kondensation der Phenole u. Aldehyde in Ggw. alkal., saurer oder neutraler Katalysatoren erfolgt unter Zusatz von einfachen Celluloseäthern. Die Rk. kann gegebenenfalls unter Zusatz von Carbamid, Kolophonium oder Abietinsäure durchgeführt werden. (Russ. P. 26 441 vom 5/7. 1931, ausg. 31/5. 1932.)

RICHTER.

Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Überzügen aus Kondensationsprodukten von Carbamiden und Aldehyden*. Beispiel 9: 240 Teile Harnstoff u. 152 Teile Thioharnstoff werden in 1000 Teilen 36%ig. Formaldehyd gel., mit akt. Kohle neutralisiert, filtriert u. im Rezipienten 3 Stdn. bei 98° erhitzt. Die erhaltene Lsg. wird noch mit 75 Teilen Thioharnstoff versetzt u. im Vakuum zur Trockne verdampft. Dann wird gemahlen u. in 2000 Teilen W. dispergiert. Die Dispersion wird auf Packpapier aufgetragen, getrocknet u. bei hoher Temp. gepreßt bzw. auf Sperrholz oder andere Unterlagen aufgeklebt. (F. P. 737 818 vom 30/5. 1932, ausg. 16/12. 1932. Schwz. Prior. 3/5. 1932.)

BRAUNS.

Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel, Schweiz, *Herstellung von Verbundkörpern unter Benutzung der Kondensationsprodukte von Carbamiden und Aldehyden*. Man benutzt z. B. zum Tränken der Gewebestücke, Papierfolien o. dgl. Harze, die durch Kondensation von 1 Mol. Harnstoff mit 2 Moll. Formaldehyd hergestellt sind, u. denen nach erfolgter Kondensation noch 5—10% Thioharnstoff zugefügt sind. Evtl. wird das Harz in Pulverform zwischen die zu verbindenden Teile gestreut. Die Vereinigung erfolgt unter Druck u. Hitze. Es wird z. B. bei einer Temp. von 130—150°, einem Druck von 40—150 kg pro qcm 3—10 Min. gepreßt. (F. P. 737 819 vom 30/5. 1932, ausg. 16/12. 1932. A. Prior. 27/4. 1932.)

BRAUNS.

Masa G. m. b. H. zur *Herstellung künstlicher Oberflächen*, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Lacküberzuges auf bedruckten Oberflächen*, deren Druckfarbe von dem Überzugslack angegriffen werden kann. Der noch feuchte Öldruck wird mit einem Nitrocelluloselack hauchdünn übernebelt u. nach dem Trocknen mit einem Cellulose-

ester- oder -ätherlack überdeckt. (Oe. P. 131 587 vom 18/8. 1931, ausg. 25/1. 1933. D. Prior. 28/8. 1930.) BRAUNS.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Sidney M. Hagman, *Die Entwicklung der Gummiindustrie*. Überblick. (Tekn. Tidskr. 63. Nr. 10. Kemi. 17—21. 11/3. 1933. Helsingborg.) R. K. MÜLLER.

Rudolf Ditmar, *Die industrielle Verwertung von Kautschukmilch (Latex) in der Patentliteratur*. (Vgl. C. 1932. II. 1087.) (Kolloid-Z. 61. 119—23. Okt. 1932.) FROM.

Charles Dufraisse und Nicolas Drisch, *Erfahrungen über die Autoxydation des Kautschuks. Einfluß von Bleiglätte*. (Vgl. auch C. 1932. I. 3507.) Vff. weisen, entgegen der allgemeinen Ansicht, nach, daß Bleiglätte die Autoxydation des Kautschuks erhöht, anstatt sie zu verringern. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 608—10. 1932.) H. MÜ.

N. Budiloff, *Die elektrische Abscheidung von Kautschuk aus Revertex und RevulTEX*. Vf. stellt fest, daß zur Herst. brauchbarer anod. Ndd. bei Revertex Ammoniak zugesetzt werden muß. Die abgeschiedene Gummimenge ist abhängig von der Elektrizitätsmenge, Stromdichte u. Gummikonz. — Zink, Cadmium u. verzinkte Metalle sind für die anod. Abscheidung von Kautschuk geeignet. — Verf. gelang es, fehlerfreie anod. Gummiausscheidungen aus verd. Revertex (1:1) nach Zusatz von Schwefel u. Füllstoffen zu erhalten. Es gelang nicht — mit Ausnahme von Ruß u. Farbstoffen — brauchbare anod. Ndd. aus verd., mit Farbstoffen versehenem RevulTEX zu erhalten. (Kautschuk 9. 1—4. 20—25. Febr. 1933.) H. MÜLLER.

D. Riedinger, *Die Verwendung von Naturkautschuk in der Kabelindustrie*. (Rev. gén. Caoutchouc 10. Nr. 89. 9—10. Febr. 1933.) FROMANDI.

P. Bourgois, *Die Verwendung von Kautschuk als Antikorrosionsmaterial in der chemischen Industrie*. (Ind. chim. belge [2] 4. 114—19. März 1933.) FROMANDI.

L. Grand, *Gummierungen mittels Latex*. (Caoutchouc et Guttapercha 30. 16262. 15/1. 1933. — C. 1933. I. 2006.) FROMANDI.

J. Courbier und Th. Boussand, *Die Gummiauskleidungen in der chemischen Industrie*. Übersicht über die Verwendungsmöglichkeiten u. die entsprechenden Eig. von Kautschuk als Auskleidungsmaterial für Säurebehälter u. dgl. (Monit. Produits chim. 15. Nr. 167. 3—5. 15/2. 1933.) FROMANDI.

James B. Crockett, Massachusetts, *Vulkanisieren von Kautschukmilch*. Man erhitzt Kautschukmilch (nicht zu viscos) mit 4—5% S u. ZnO auf eine Temp., bei der noch keine sichtbare Agglomeration erfolgt (z. B. gewöhnliche Kautschukmilch 1 Stde. auf 50—60°), läßt abkühlen u. den überschüssigen S u. ZnO absetzen. Ungefähr 1% S bleibt von der Kautschukmilch aufgenommen, während der Rest durch Dekantieren entfernt werden kann. So behandelte, noch nicht vulkanisierte Kautschukmilch kann aufbewahrt, zum Imprägnieren von Gewebe u. zur Herst. von Filmen verwendet werden, nachdem man sie zuvor mit einem Beschleuniger (Piperidinpiperidylidithiocarbamat = Pipsol, Mercaptobenzothiazol, Tetramethylthiuramdisulfid, Diphenylguanidin oder deren Mischungen) versetzt hat. Gewebe, verfilzte Cellulosefaser wird imprägniert u. durch Erhitzen getrocknet, wobei Vulkanisation erfolgt. (A. P. 1 897 189 vom 22/11. 1930, ausg. 14/2. 1933.) PANKOW.

Enrique Romero Robles, Spanien, *Vulkanisieren kleiner Kautschukplatten für Reparaturen*. Man bedeckt die Platten mit überstehenden transparenten Papierblättern, die bis zur Verwendung des Kautschuks als Schutzschicht dienen können; beim Vulkanisieren in der Form kann man mit ihrer Hilfe die Kautschukplatten zentrieren. (F. P. 740 770 vom 13/6. 1932, ausg. 1/2. 1933. Span. Prior. 3/5. 1932.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., Ohio, übert. von: **Oswald Behrend**, West-Virginia, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Rk.-Prodd. von als Beschleuniger wirkenden aliph. Aldehyd-prim. aromat. Aminkondensationsprodd. mit methylsubstituierten aromat. KW-stoffen, bei denen die Methylgruppe ganz oder teilweise mit Halogen substituiert ist. Genannt wird das Rk.-Prod. von Heptaldehydanilin mit Benzylchlorid (Öl) oder Benzotrìchlorid, von äquimolekularen Mengen Acetaldehyd- oder Butyraldehydanilin mit Benzylchlorid, von 2 Moll. Butyraldehydanilin mit 1 Mol. Benzalchlorid. Auch die Rk.-Prodd. von HCHO-, Propionaldehydanilin, Aldehyd-toluidinen oder -xyloidinen mit Benzyl-, Benzalchlorid oder Benzotrìchlorid können verwendet werden. (A. P. 1 896 535 vom 18/2. 1930, ausg. 7/2. 1933.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Waldo L. Semon**, Cuyahoga Falls, und **Arthur W. Sloan**, Arkon, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Aldehydaminen*. Aldehyde oder Deriv. derselben, wie z. B. Acetaldehyd, Aldol, Paraldehyd, Crotonaldehyd, werden in kontinuierlicher Arbeitsweise mit äquivalenten Mengen von Aminen, insbesondere primären, arom. Aminen vermischt u. in Ggw. geringer Mengen katalyt. wirkender sauer reagierender Substanzen, wie Säuren oder sauer reagierender Salze, bei erhöhten Temp. oder durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. zur Rk. unter Wasserabspaltung gebracht u. danach getrocknet. Die Rk. kann auch unter Mitverwendung geeigneter Lösungsm. durchgeführt werden. Das Vermischen wird zweckmäßig bei Temp. vorgenommen, bei denen die M. fl. bleibt. Die verschiedenen möglichen Ausführungsformen werden an Hand einer Zeichnung der Apparatur näher erläutert. Nach dem Verf. werden aus α -Naphthylamin u. Aldol, Paraldehyd, Crotonaldehyd oder Acetaldehyd mit *Aldol- α -naphthylamin* ident. Prodd. gewonnen. Ebenso können in entsprechender Weise *Acetaldehydanilin*, *Furfural-o-toluidin*, *Butyraldehydanilin*, *Butyraldehyd- α -naphthylamin*, *Heptanalamin*, *Butyraldehydbutylamin*, *Acetaldehyd-p-aminodiphenylamin*, *Formaldehydpiperidin* hergestellt werden. Diese Prodd. stellen *Vulkanisationsbeschleuniger* bzw. *Alterungsschutzmittel* für die Kautschukindustrie dar. (A. P. 1 895 945 vom 20/12. 1928, ausg. 31/1. 1933.) R. HERBST.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Ignaz Herold, *Wesen und Bedeutung der terpenfreien ätherischen Öle*. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 18. 423—25. 445—47. 1932.) ELLMER.

—, *Pfefferminzkulturen in Holland*. Die in Mitcham kultivierte *Black Mint* eignet sich für holländ. Verhältnisse am besten. 1932 wurden in Versuchsanlagen zwei Ernten erhalten. Öl erster Ernte: D_{15}^{15} 0,9098; $\alpha_D = -21^\circ 58'$; $n_D^{20} = 1,64$; l. in 3,5 Vol. 70%ig. A.; VZ. 14,95 = 5,2% Ester; SZ. 0,64; VZ. nach Acetylierung 140,7 = 43,7% Gesamtmenthol; 33,6% Menthon. Öl zweiter Ernte: D_{15}^{15} 0,9090; $\alpha_D = -21^\circ 1'$; $n_D^{20} = 1,4635$; l. in 3,5 Vol. 70%ig. A.; VZ. 22,2 = 7,8% Ester, SZ. 0,4; VZ. nach Acetylierung 153 = 48,1% Gesamtmenthol; 28,7% Menthon. Abb. (Riechstoffind. u. Kosmetik 8. 1—3. Jan. 1933.) ELLMER.

B. Sanjiva Rao, *Ätherisches Öl von Blütenköpfen und -stengeln von Andropogon Kuntzeanus, Hack, var. Foveolata, Hack*. Die Stammpflanze hat Ähnlichkeit mit *Andropogon odoratus*, Dna. Ausbeute an Öl: 0,27% (ber. auf trockenes Gras). Tiefbraun von charakterist. *Sesquiterpengeruch*. D_{30}^{30} 0,9208; $n_D^{20} = 1,4813$; $[\alpha]_D^{30} = 36,5^\circ$; SZ. 1,7; EZ. 0,3; EZ. nach Acetylierung 80,8. — Zus.: vermutlich geringe Mengen α -Pinen, festes l-Camphen (10%), eine fl. Terpenfraktion, welche zum Teil vermutlich aus einem isomeren Camphen (vielleicht ident. mit dem im Citronellöl aufgefundenen) besteht (etwa 10%), Spuren Borneol, bicycl. tertiäre Sesquiterpenalkohole der *Cadinin*-gruppe (etwa 40%). (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 15. 75—77. 1933.) ELLMER.

V. P. Shintre und **B. Sanjiva Rao**, *Ätherisches Öl der Blätter von Cinnamomum Ceylanicum, Breyh.* Das Öl wurde aus Blättern aus Mysore in einer Ausbeute von 0,25%, ber. auf trockene Blätter, gewonnen. D_{15}^{15} 1,5 0,9223; $n_D^{20} = 1,5070$; $\alpha_D^{20} = -2,9^\circ$. Es wurden nachgewiesen: l- α -Pinen u. l- β -Phellandren (etwa 4%), γ -Terpineol u. andere Terpenalkohole (etwa 3%), Eugenol (etwa 15%), Sesquiterpene, darunter hauptsächlich α -Caryophyllen (62%), eine Fraktion nicht identifizierter Sesquiterpenalkohole (7%). (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 15. 84—87. 1933. Bangalore, Indian Institute of Science.) ELLMER.

Bernard Angla, *Geraniumöl in Alger*. Alger. Geraniumöle der Frühjahrsernte 1932 hatten folgende Figg.: D_{15}^{15} 0,8937—0,8999; $n_D^{20} = 1,4652$ —1,4695; $[\alpha]_D = -573'$ bis $-687'$; $\alpha_j/\alpha_D = 1,032$ —1,056; $\alpha_v/\alpha_j = 1,162$ —1,173; SZ. 1,4—6,8; EZ. 61—73; EZ. nach Acetylierung 210—221; Estergeh. (ber. als Geranylglinat) 25,6—30,7; Gesamtkohlgehalt. (ber. als Geraniol) 64,6—69,8; Geh. an freien Alkoholen (ber. als Geraniol) 47,3—53,1; Citronellol-Rhodinolgeh. 30,9—38,6. Die angewendeten Best.-Methoden werden beschrieben. (Parfum. mod. 26. 581—97. 1932.) ELLMER.

J. L. B. Smith und **M. L. Sapiro**, *Untersuchung des ätherischen Öls von Pteronia stricta Ait.* Aus den lufttrockenen Blättern wurde in 1,8%ig. Ausbeute durch Wasserdampdest. ein äth. Öl von dunkelgelber Farbe u. kräftigem Eukalyptusgeruch erhalten. D_{21}^{21} 0,924; $n_D^{22} = 1,477$; $\alpha_D = +2,5^\circ$. Zus.: etwa 2% Silvestren (?), 17% Phellandren, 50% Cineol, 1% Phenole u. Säuren, 5% Phenoläther (Esdragol), 5% Ester, 6%

Alkohole, 14% Rückstand u. Verlust. (Trans. Roy. Soc. South-Africa 21. 51—53. 1932. Grahamstown, Rhodes Univ.) ELLMER.

Jagjit Singh und B. Sanjiva Rao, *Ätherisches Öl der Blätter von Thymus Serpyllum Linn.* Ind. Öl war dunkel-rotbraun u. zeigte folgende Konstanten: D_{20}^{30} 0,9269, n_D^{30} = 1,4968; $[\alpha]_D^{30}$ = -4,8°. Es wurden nachgewiesen: *Phenole*, hauptsächlich Carvacrol (etwa 53%), *p-Cymol* (etwa 17%), *γ-Terpinen* neben anderen *Terpenen* (etwa 8%), eine *Terpenalkoholfraktion*, darunter vielleicht *α-Terpineol* u. *Borneol* (etwa 5%), *Zingiberen* neben anderen *Sesquiterpenen* (etwa 4%) (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 15. 78—83. 1933.) ELLMER.

L. W. Winkler, *Haltbarkeit der ätherischen Öle*. Folgende äth. Öle wurden auf ihre Haltbarkeit bei 3 1/4-jähriger kühler u. dunkler Aufbewahrung in bis zum Halse gefüllten, verkorkten Flaschen durch Best. der J-Br-Zahl (vgl. C. 1927. II. 1762) vor u. nach der Versuchszeit untersucht: Anisi, Aurantii, Bergamottae, Carvi, Cassiae, Citri, Eucalypti globuli, Foeniculi, Juniperi baccarum, Lavandulae, Santali indicum, Menthae piperitae, Pini Pumilionis u. Rosmarini. — Sämtliche genannten Öle zeigten nach Ablauf der Vers.-Zeit keine Veränderung im Aussehen u. Geruch u. keine wesentliche Änderung der J-Br-Zahl; sie waren also prakt. unverändert geblieben. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 68—69. 2/2. 1933. Budapest.) DEGNER.

Fritz Leichner, *Die Kosmetik der Haut*. Krankheiten der Haut u. ihre Bekämpfung durch kosmet. Mittel. (Riechstoffind. u. Kosmetik 7. 93—95. 105—07. 176—78. 1932.) ELLMER.

—, *Die Kakaobutter*. Verwendung in der Kosmetik. (Parfum. mod. 26. 605—07. 1932.) ELLMER.

—, *Die Herstellung von Lippenstiften*. Prakt. Angaben. (Dtsch. Parfum.-Ztg. 19. 25. 25/1. 1933.) SCHÖNFELD.

Heinrich Pincass, *Analyse von Hautcremes*. Bericht über einige bei der Analyse von Hautcremes anwendbare Verff. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 132—34. 2/3. 1933. Berlin.) DEGNER.

J. Wührer, *Bestimmung von Zinkstearat in kosmetischen Pudern*. 1 g Puder mit 6 g gereinigtem u. geglühtem Seesand mischen, mit 50 ccm Bzl. oder C₂HCl₃ 1 Stde. extrahieren, Lsg. im Porzellantiegel eintrocknen (Sandbad), beim Erkalten der Lsg. evtl. auftretenden Nd. (Zn-Stearat) durch Erwärmen u. Zusatz von Lösungsm. wieder in Lsg. bringen, Rückstand im Tiegel veraschen, glühen, wägen: ZnO; bei Ggw. von Mg-Stearat: ZnO + MgO, in diesem Falle erst quantitative Trennung von ZnO u. MgO. (Apoth.-Ztg. 48. 123—24. 28/1. 1933. Reichsgesundheitsamt.) DEGNER.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

O. Spengler und P. Kessler, *Untersuchungen über den Einfluß von Kalifabrikabwässern auf die Säfte einer Zuckerfabrik*. Durch salzhaltiges Betriebswasser wird die Reinheit der Zuckersäfte infolge Vermehrung des Aschengeh. herabgesetzt. Auch ein Ansteigen des Aschenquotienten, Sinken des Salzquotienten u. Zunehmen des Aschengeh. in den ausgelauten Schnitzeln ist festzustellen. — Vergleichsvers. mit steigenden Zusätzen von Kaliendlaugen zum Druckwasser zeigten die Abhängigkeit der Verschlechterung vom Salzzusatz in bezug auf Farbe der Säfte, Verkothen u. Ausbeute. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 82. 969—91. Dez. 1932.) TAEGENER.

Ferdinand Kryz, *Über den aus Rübenschnittflächen in der Kälte herauswaschbaren Zuckeranteil*. Vf. fand, daß pro 100 Gewichtsteile hochprozentiger, intakter geköpfter Rüben durchschnittlich 0,034% Zucker beim Schwemmen ausgewaschen werden; bei Rüben mit kleinerem Zuckergeh. ist mit etwa 0,03% Zuckerverlust zu rechnen. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 57 (14). 165—67. 20/1. 1933.) TAEGENER.

G. Schecker, *Das Abßüßen der Scheidesaturationsschlammpressen*. Zu dem neuen Verf. zum Abßüßen der Schlammpressen der 1. Saturation nach STANĚK u. PAVLAS (vgl. GALLIA, C. 1932. II. 1849) macht Vf. einige von ihm in der Praxis bereits erfolgreich ausprobierte Gegenvorschläge apparativer Art. Er erreichte dadurch, daß die Schlammkuchen niemals Hohlräume zeigten u. besonders im oberen Teil härter u. fester waren. Die Leistungsfähigkeit der Schlammpressen wird ganz außerordentlich erhöht, dadurch erübrigt sich auch die nach den genannten Vff. besondere Herst. eines Schlamm-saftes mit 20% suspendiertem Schlamm. (Dtsch. Zuckerind. 58. 77. 21/1. 1933.) TAEGENER.

Vl. StanĚk, *Über das Aussüßen des Saturationsschlammes*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf.

beharrt auf seinem Standpunkt, daß eben gerade die Möglichkeit gleichzeitiger Zuführung des Aussüßwassers u. der „Plombierungsfl.“ zum besten Aussüßen führt u. den geringsten Verbrauch an Absüßwasser aufweist. (Dtsch. Zuckerind. 58. 111—12. 4/2. 1933.) TAEGENER.

M. Werkenthin, *Über den p_H -Wert*. Übersichtliche theoret. Darst. der mit der p_H -Best. zusammenhängenden Fragen u. ihrer Bedeutung für die Zuckerfabrik. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach. 1928—1931. 460—70.) SCHÖNFELD.

J. Pucherna, *Aschenermittlung in Rohzuckern*. Die Reproduzierbarkeit der Verbrennungs- u. der konduktometr. Methode zur Best. der Asche in Rohzuckermustern wird diskutiert. Da der Wert der wahrscheinlichen mittleren Abweichung nach beiden Methoden derartig gering ist, daß er prakt. mit der Fehlergrenze zusammenfällt, befüwortet Vf. die konduktometr. gegenüber der Verbrennungsmethode. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 57 (14). 175—76. 27/1. 1933.) TAEGENER.

K. Smoleński und T. Pietrzykowski, *Konduktometrische Bestimmung der Asche in Weißzucker*. Es wurde untersucht, ob die Formel von ARRHENIUS für stark verd. Salzlsgg. anwendbar ist. In einer Tabelle sind die Koeff. α der ARRHENIUSschen Formel: $\lambda_s = \lambda (1 - \alpha/2 x)^2$ oder $\alpha = 2/x (1 - \sqrt{\lambda_s/\lambda})$ angegeben, λ_s = Leitfähigkeit des Salzes in einer Saccharose enthaltenden Lsg., λ = Leitfähigkeit des Salzes in rein wss. Lsg., x = Konz. der Saccharose, ausgedrückt als cem/100 cem, so daß $x = p/d$, wenn $p = g$ Saccharose in 100 cem u. $d = D$. ist. α wurde für KCl in Konz. $1/1000$ u. bis $1/20000$ -n. u. für Saccharosekonz. 10 u. 5 g/100 cem bestimmt. Erhalten wurde $\alpha = 0,6322$ u. 0,0308, während ARRHENIUS für $1/40$ -n. KCl u. $p = 5$ g/100 cem $\alpha = 0,0295$ gefunden hat. Die Ergebnisse entsprechen auch der einfachen Formel: $\lambda_s = \lambda (1 - \beta \cdot p)$, worin $p = 0,0192$ u. 0,0190 ist. Ferner wurde der Einfluß von Saccharose ($p = 10$ g/100) auf die Leitfähigkeit stark verd. Melasselsgg. (0,2 g bis 0,005 g/100 cem) mit bekanntem Aschengeh. bestimmt. Die Koeff. α u. β waren die gleichen wie für stark verd. KCl-Lsgg. In der Voraussetzung, daß die (l.) Asche der Weißzucker die gleiche Leitfähigkeit hat wie die Asche der Melasse, werden Tabellen u. Kurven angegeben, welche es gestatten, auf Grund der spezif. Leitfähigkeit (λ_0) der Lsg. den Aschengeh. (P_p) des Zuckers zu berechnen, wenn die Zuckerkonz. der Lsg. $p = 10$ g/100 cem beträgt. Bei Anwendung von 20 g/100 cem kann man den Aschengeh. berechnen nach: $P_p = 1/160 \lambda_0 \cdot 10^5$. Vergleichende Aschenbestst. nach der konduktometr. Methode u. durch Veraschen ergaben gleiche Werte. (Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach 1928—1931. 552—67.) SCHÖNFELD.

S. Byall und J. A. Ambler, *Verunreinigungen in Weißzucker. V. Bestimmung von Phosphor und Silicium*. (IV. vgl. C. 1933. I. 857.) Vf. beschreibt eine Abänderung der Best. von Phosphorsäure u. Kieselsäure. Unter Anwendung der Phosphorammiummolybdatmethode (auf colorimetr. Wege) wird einmal Phosphorsäure- plus Kieselsäuregeh. bestimmt, darauf die Kieselsäure mit HNO_3 abgeschieden u. dann der Phosphorsäuregeh. allein ermittelt. Der Geh. an Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz. Anorgan. Phosphate werden direkt in den Zuckerlsgg. bestimmt. Das in Weißzuckern vorhandene Si liegt in einer Form vor, die den Nachweis des Si erst dann ermöglicht, wenn die Asche mit Alkalicarbonat geschmolzen ist. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 325—27. 1932.) TAEGENER.

Alois Dolinek, *Methode zur schnellen und annähernden Invertzuckerbestimmung in Rohzuckern*. Beschreibung einer schnellen Methode zur annähernden Best. des Invertzuckergeh. in Rohzuckern, die sich auf die Red. von rotem Blutlaugensalz u. Methylenblau in Ggw. von K_2CO_3 gründet. Aus der bis zur eingetretenen Red. (Übergang der blauen Farbe in die ursprüngliche gelbbraune der Zuckerlsg.) verflossenen Zeit läßt sich annähernd der Invertzuckergeh. im Rohzucker an Hand von Tabellen berechnen. Das Verf. eignet sich infolge der schnellen informativen Best. besonders für die Raffineriepraxis, die im Interesse einer zweckmäßigen Einlagerung erfordert, daß Rohzucker mit höherem Invertzuckergeh. von einwandfreiem getrennt aufbewahrt wird. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 57 (14). 190—92. 10/2. 1933.) TAEGENER.

XV. Gärungsgewerbe.

M. Guhl, J. L. Langeloth und Schulteis, *Gärbottiche ohne Kühlschlangen. Ein neues Verfahren der Gärbottichkühlung*. Die Nachteile der Gärbottich-K Kühlschlangen werden aufgehoben durch das Gärbottichkühlsystem von R. HORCH (D. R. P. 540 057),

nach welchem gekühlte Luft um Boden u. Wände eiserner, mit einfachen Zementplatten umgebener Gärbottiche geführt wird u. bei dem jeder Bottich einzeln reguliert werden kann. Das Verf. wird an Hand von Abbildungen aus der Praxis erläutert u. die Vorteile auch bzgl. des Bieres näher beschrieben. (Wschr. Brauerei 50. 65—68. 4/3. 1933.)

ANTELMANN.

Efisio Mameli und Antonio Mossini, *Einwirkung der organischen Substanzen auf die alkoholische Gärung*. 2. Mitt. *Olefinische Verbindungen*. (1. vgl. C. 1927. I. 1032.) In Fortsetzung der Verss. der 1. Mitt., wo die aktivierende Wrkg. von organ. Substanzen mit Doppelbindungen zwischen C u. O, C u. S, N u. O auf die alkoh. Gärung festgestellt worden war, wird nunmehr die Wrkg. von Verb. mit Olefinbindungen untersucht. Der Vergleich der ungesätt. mit den entsprechenden gesätt. Verb. ergab, daß die letzteren auf die alkoh. Gärung negativen, keinen oder positiven Einfluß ausüben können, während der Einfluß der olefin. Verb. stets positiv ist, u. zwar in jedem Falle größer, als der der entsprechenden gesätt. Verb. Die untersuchten Verb. sind: *KW-stoffe*: Benzol, Hexahydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Dihydrobenzol; *p-Cymol*, Menthan, Menthen, Menthadien. *Halogenierte KW-stoffe*: Tetrachloräthan, Tetrachloräthylen. *Alkohole*: Propylalkohol, Allylalkohol; β -Phenyläthylalkohol, Hydrozimtalcohol, Zimtalkohol. *Aldehyde*: Propionaldehyd, Acrylaldehyd; Phenylacetaldehyd, Hydrozimtaldehyd, Zimtaldehyd. *Ketone*: 2-Methylheptanon-4, Mesityloxyd; 2-Methylheptanon-6, 2-Methylhepten-2-on-6. *Säuren*: Propionsäure, Acrylsäure; n-Buttersäure, Crotonsäure; Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Phenyllessigsäure, Hydrozimtsäure, Zimtsäure. *Salze*: Na-Salz der Stearinsäure, Oleinsäure, sowie des Gemisches der ungesätt. Säuren des Leinöls. *Phenolderivv.*: Propylbrenzcatechinmethyläther, Eugenol, Isoeugenol. (G. Chim. ind. appl. 14. 450—55. 1932. Parma, Univ.) HELLR.

Paul Sander, *Ein Beitrag zur Frage der Reinigung von Abwässern aus Preßhefefabriken*. Die abgebrannte, stark saure Würze konnte in Tropfkörpern nach Neutralisation mit Kalk u. Verdünnung unter Schwierigkeiten (Schleim- u. Geruchsbelastigung), nicht nach dem Belebtschlammverf. wegen ausschließlicher Blähschlammldg., am besten in Emscherfiltern abgebaut werden. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Luftthyg. 9. 56—71. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Luftthygiene.)

MANZ.

W. Kluger, *Ein Beitrag zur Frage der Gerstesortierung im Laboratorium*. Um übereinstimmende Ergebnisse mit dem STEINECKERschen Gerstensortierapparat zu erhalten, ist es nötig, Siebbleche zu verwenden, die wie BERGLUND (C. 1933. I. 1534) fordert, auf $\frac{3}{100}$ mm präzisionsgefästä u. nachgiebig, außerdem aber von richtig bemessener Materialstärke sind. Vf. empfiehlt ca. 1,3 mm starke Bleche, um ein „Durchdrehen der Körner“ zu vermeiden. (Brauer- u. Hopfen-Ztg. Gambrinus 60. 27—28. Jan. 1933. Wien, Österr. Versuchsstation für Gärungsgewerbe.) ANTELMANN.

J. Raux, *Die Trennung der Würzen von den Trebern*. Die Filtration der Würzen soll möglichst schnell u. quantitativ erfolgen. Verss., dies mittels hoher Gefäße von kleinem Durchmesser oder Diffuseuren oder Zentrifugen zu erreichen, befriedigten nicht. Vf. empfiehlt, statt der gewöhnlichen Maischefilter Metallsiebe bzw. Drahtgeflechte aus Bronze von bestimmten Ausmaßen anzuwenden. Verss. mit solchen Bronzegeweben ergaben, daß die Würze ebenso schnell u. blank lief wie bei Anwendung von Baumwolltüchern, selbst bei Malzen mit 80% Feinmehl. (Brasserie et Malterie 22. 232—35. 245—50. 1932.)

ANTELMANN.

P. Petit, *Das p_{H} und die Haltbarkeit von Bieren*. Sarcinen, Milchsäurebakterien u. Hefen sind die häufigsten Ursachen für das Verderben von Bier. Von $p_{\text{H}} = 4,2$ ab werden wohl die Sarcinen, nicht aber die übrigen Bierschädlinge unterdrückt. Bei zu starker Säuerung über $p_{\text{H}} = 4,0$ hinaus machen sich häufig sowohl Geschmacksverschlechterungen als auch Trübungen bemerkbar. Vf. empfiehlt, die stickstoffreicheren, gesäuerten Würzen bei möglichst tiefer Temp. zu vergären. (Brasserie et Malterie 22. 241—45. 1932.)

ANTELMANN.

Th. Hinko, *Über das Sterilisieren von Bieren*. Kurze Beschreibung der Wirkungsweise des BMF-Sterilisators. (Brauer- u. Hopfen-Ztg. Gambrinus 60. 48—49. Febr. 1933.)

SILBEREISEN.

P. Palacios und F. González Núñez, *Anomalien der Regel von Halphen bei Weißweinen aus der Provinz Huelva*. I. Mitt. Vf. führen durch Analyse von 82 Weinproben (Tabellen im Original) aus verschiedenen Gegenden der Provinz Huelva u. aus verschiedenen Jahren den Nachweis, daß bei diesen Weinen, auch ohne daß Verfä-

schungen vorliegen, Abweichungen von der Regel von HALPHEN auftreten. (An. Soc. españ. Física Quim. 31. 139—43. Febr. 1933. Huelva, Instituto de Higiene.) WILL.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

K. Gneist, *Betrachtungen über die Verwendung des Haferkornes zur Nahrungsmittelbereitung*. Im A.-Extrakt von Hafer lassen sich evtl. vorhandene bittere Geschmacksstoffe konzentrieren. Vf. stellte an zahlreichen Hafersorten fest, daß der bittere Geschmack bei Weißhafer u. Gelbhafer auftritt, u. daß er mehr eine Herkunftsals Sortenfrage sein dürfte. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. 20. 49—53. Febr. 1933. Leipzig, Univ.) HAEVECKER.

O. Lüning und St. Kovacz, *Über die Ursachen des bitteren Geschmacks von Müllereierzeugnissen*. Bitteres (nicht ranziges) Mehl wurde mit Ä. extrahiert. Mehl u. Fett zeigten keinen bitteren Geschmack, wohl aber nach der Wiedervereinigung. Mit HCl behandelt, verlor extrahiertes Fett den größten Teil seines N-Geh., der durch mitextrahierte Spaltprodd. des Eiweiß bedingt war. Nach der Vereinigung mit Mehl war der bittere Geschmack wieder vorhanden. Da PAc. auch solche Stoffe aufnimmt, die keinen Fettcharakter haben, wurde bitteres Roggenmehl damit extrahiert. Der Extrakt wurde in Ä. gel., die freien Säuren mit NaOH neutralisiert u. die entstandene Seife mit W. ausgeschüttelt. Das in Ä. verbleibende Fett erwies sich, auf extrahiertes Mehl verteilt, als nicht bitter schmeckend. Die Ursache des bitteren Geschmacks beruht also auf Veränderungen von freien Fettsäuren, die von den die Ranzigkeit von Müllereiprodd. verursachenden Veränderungen verschieden sind. (Mühle 70. Nr. 8. Mühlenlaboratorium 3. 33—36. 23/2. 1933. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HAEV.

C. A. Browne, *Die spontane Erhitzung und Entzündung von Heu und anderen landwirtschaftlichen Erzeugnissen*. Vf. berichtet über die Anschauungen über die Ursachen der Selbstentzündung von Heu u. Stroh (vgl. C. 1930. II. 2321). (Science, New York 77. 223—29. 3/3. 1933. U. S. Bureau of Chem. and Soils.) LORENZ.

VI. Stanek, *Über ein neues Zuckerfuttermittel*. (Suererie belge 52. 86—88. 1/11. 1932. — C. 1932. II. 3801.) TAEGENER.

J. E. Bormann und K. Nowicki, *Verdaulichkeit des Rüboles bei Schweinen*. Der Verdaulichkeitskoeff. des Rüboles bei Verfütterung an Schweine beträgt 85%. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 29. 51—54. 1933.) SCHÖNFELD.

Alfred J. Ewart, *Giftwirkung von mit Futtermitteln aufgenommenen Saponinen*. Zum biolog. Nachweis von Saponinen eignen sich am besten Wasserschnecken. Die Resultate sind bedeutend eindeutiger als der hämolyt. Test. Gewisse Futterunkräuter enthielten in der Trockensubstanz bis zu 8% Saponin. Während ein geringer Saponin-geh. verdauungsfördernd wirkt, treten bei höherem entschieden Schädigungen auf, vor allem des zentralen Nervensystems. Der größte Teil des Saponins wird gespalten in Zucker u. unl. Sapogenin, nur ein kleiner Teil wird unzers. resorbiert. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. Bull. Nr. 50. 22 Seiten. 1931. Melbourne.) GRI.

Ulaus Hordh, *Der Nachweis der Benzoesäure in Nahrungsmitteln*. Man extrahiert die Probe mit alkal. W., säuert danach den Extrakt mit H₂SO₄ an u. zieht ihn erschöpfend mit Ä. aus. Durch Extrahieren des Ä.-Rückstandes mit CCl₄ kann man die Benzoesäure von Saccharin (das in CCl₄ unl. ist) trennen. (An. Asoc. quim. argent. 20. 176—80. 1932. Buenos-Aires, Oficina Quimica Nacional.) WILLSTAEDT.

Theodor Ruemele, *Zur Kenntnis der mühlenchemischen Rolle der Viscositätsmessung*. Inhaltsgleich mit C. 1931. II. 340 u. C. 1931. II. 1942. (Z. Unters. Lebensmittel 65. 199—207. Febr. 1933.) HAEVECKER.

G. Mueller, *Fehler bei Feuchtigkeitsbestimmungen*. Beschreibung einer elektr. Mühle, die ohne W.- u. Substanzverluste Getreide auf kürzestem Wege für Feuchtigkeitsbest. verarbeitet. (Mühle 70. Nr. 11. Mühlenlaboratorium 3. 59—60. 16/3. 1933.) HAEVECKER.

W. Lange, *Versuchsarbeiten am Farinographen, Vergleich der Kurven mit den Ergebnissen der Backversuche*. Mehl-W.-Kurven des Farinographen ergaben nur geringe Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Backverss. Die Unters. gärender Teige unter sinnemäßiger Übertragung der Führung auf die Arbeit des Farinographen ergab eine gute Parallelität zu den Backverss. Mehle können qualitativ nur dann gut miteinander verglichen werden, wenn Kurven u. Backzahlen von Mehlen gleichen Ausmahlungsgrades vorliegen. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. 20. 37—44. Febr. 1933. Berlin, Inst. für Müllerei.) HAEVECKER.

Hugo Kühl, *Die Bedeutung der Biuretreaktion für die Chemie des Getreidekörpers*. Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des VI. (C. 1929. II. 945. 1930. I. 3496) u. der Arbeit von CZYZEWSKY (C. 1932. II. 2556). (Mühle 70. Nr. 2, 8, 11. Mühlenlaboratorium 3. 17—24. 35—40. 55—58. 16/3. 1933.) HAEVECKER.

—, *Eiweiß in — Farin*. Bemerkungen zu JESSER (C. 1932. II. 3318). Farin enthält Amide, die bei dem KJELDAHL-Verf. Eiweiß vortauschen. Der Nachweis eines Ersatzes von Malzextrakt durch Farin erfolgt besser durch P₂O₅-Best. (Zbl. Zuckerind. 40. 897. 1932.) GROSZFELD.

W. Koenig und W. Wirth, *Über eine Vereinfachung des Verfahrens zur Bestimmung der Reichert-Meißl- und der Polenske-Zahl insbesondere im Butterfett, Käsefett und Trockenmilchfett*. Das Halb-Mikroverf. von LÜHRIG (C. 1922. IV. 327) wird dahin abgeändert empfohlen, daß das Fett nicht gewogen, sondern gemessen wird (0,6 cem). Soll gleichzeitig die Polenske-Zahl (PZ.) bestimmt werden, so wird das Fett während der Dest. durch eine Mikro-Filtrierhülse filtriert. Berechnung der REICHERT-MEISSL-Zahl (RMZ.): nach Abzug des blinden Vers. für 10 cem Filtrat verbrauchte cem 0,025-n. Alkali mal 3,125. Berechnung der PZ.: für die Neutralisierung des A. verbrauchte cem 0,025-n. Alkali mal 2,5. — Bei Käse wird das bei der ersten Best. des Fettgeh. nach VAN GULIK erhaltene Fett verwendet. — Bei Trockenmilchpulvern wird folgendes Verf. empfohlen: 3 g in ein VAN GULIK-Röhrchen bringen, dieses verschließen, umkehren, mit H₂SO₄ (10 cem konz. + 8 cem W.) halb füllen u. unter mehrmaligem Schütteln im W.-Bade auf 70° erhitzen, dann 1 cem Amylalkohol zusetzen, mit H₂SO₄ der gleichen Konz. auffüllen, auch die enge Öffnung des Röhrchens schließen, umschütteln, 5 Min. zentrifugieren, im W.-Bade 10 Min. auf 60—65° erhitzen u. Fett ablesen. Auch in diesem Fett läßt sich die RMZ. nach obigem Verf. bestimmen. — Halbmikro-GROSZFELD-Verf. zur Best. der Buttersäure-Zahl: 0,6 cem Fett in Erlenmeyer (50 cem), weiter nach GROSZFELD (Anleitung zur Unters. der Lebensmittel, Berlin 1927, S. 29) mit $\frac{1}{10}$ der dort angegebenen Mengen u. mit 0,025-n. Lsgg. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 73. 759—61. 1932. Berlin-Lichterfelde, Chem. Unters.-Amt des Kreises Teltow.) DEGNER.

David Idwal Thomas, Wales, *Behandlung von Getreide für menschliche und tierische Nahrung*. Man reinigt das Getreide u. walzt es aus, um Flocken zu erhalten, die dann nochmals gewalzt u. durch Erhitzen unter Bewegung sterilisiert werden, wobei sie ihren W.-Geh. verlieren. (Aust. P. 6645/1932 vom 22/3. 1932, ausg. 20/10. 1932.) SCHÜTZ.

I. R. Short Milling Co., Chicago (Erfinder: Louis William Haas, Illinois, V. St. A.), *Herstellung von Teig unter Verwendung von ungebleichtem Mehl*. Zunächst wird unter Beigabe der üblichen Zusätze ein Teig hergestellt, dem außerdem ein carotin-entfärbendes Mittel pflanzlichen Ursprungs, z. B. aus Sojabohnen, zugesetzt wird. Letzteres wird in Pulverform mit nicht mehr als 8% Feuchtigkeitgeh. angewandt. (Vgl. E. P. 346408; C. 1931. II. 1647.) (Aust. P. 5132/1931 vom 26/11. 1931, ausg. 19/1. 1933. A. Prior. 28/11. 1930.) M. F. MÜLLER.

Charles Manton Richter, Chicago, Ill., V. St. A., *Herabsetzung der Giftwirkung von Nicotin und nicotinhaltigen Tabakblättern durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht von 4000—1800 Å Wellenlänge oder mit infraroten Strahlen von etwa 2,5 mμ*. (Vgl. E. P. 359920; C. 1932. I. 1173.) (E. P. 386287 vom 7/4. 1931, ausg. 9/2. 1933. A. Prior. 7/4. 1930.) M. F. MÜLLER.

Armin Hoinig, Friedberg, Steiermark, *Verfahren, beim Tabakrauchen einen unangenehmen Geschmack hervorzurufen*. Um den Rauchern behilflich zu sein, sich das Rauchen abzugewöhnen, läßt man auf den Tabakrauch Salze der schwefligen oder unterschwefligen Säure oder diese Säuren selbst einwirken, indem man z. B. die Lsgg. davon in die Spitze einer Zigarre u. dgl. einspritzt u. dann eintrocknet. (Oe. P. 131830 vom 28/8. 1931, ausg. 10/2. 1933.) SCHÜTZ.

Fortschritte in der Nahrungsmittelindustrie. Berichte d. Fachausschusses f. d. Forschg. in d. Lebensmittelindustrie beim Verein dt. Ingenieure u. Verein dt. Chemiker. H. 1. Berlin: Fachausschuß f. d. Forschg. in d. Lebensmittelindustrie: VDI-Verl. in Komm. 1933. (38 S.) 4^e. M. 2.50.

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

A. Banks und T. P. Hilditch, *Untersuchungen über die Natur der in natürlichen Fetten vorkommenden Antioxygene*. II. Einige weitere Beobachtungen über die Entfernung von XV. 1.

Antioxygenen aus Oliven- und Leinöl. (I. vgl. C. 1932. I. 3513.) Durch Auskochen mit wss. HCl oder mit W. wird die Induktionsperiode bei der O₂-Absorption durch das Öl (Oliven- u. Leinöl) weitgehend aufgehoben, nach Auskochen mit W. nicht so vollständig wie nach Kochen mit HCl. Der wss. Extrakt hinterließ eine feste harzähnliche M. (0,14 g aus 500 g Öl), deren Natur noch nicht geklärt werden konnte. Das so gewonnene „Antioxygen“ scheint aber eine Zers. oder Oxydation erfahren zu haben, da ein Zusatz des wss. Extraktes zum Öl die ursprüngliche Widerstandsfähigkeit des Öles gegen O₂-Absorption nicht wieder herzustellen vermag. Ein Zusatz von 0,03% Chinol zu einem von natürlichen „Antioxygen“ befreiten Olivenöl stellte die ursprüngliche Resistenz des Öles gegen Oxydation her, jedoch waren die O₂-Absorptionskurven in beiden Fällen nicht ident. Verss. zur Red. der durch O₂-Absorption an Methyloleat gebildeten peroxyd. Verb. zu Glykolderivv.: CH·OH·CHOH waren erfolglos. Jedoch konnten in einigen Fällen in den oxydierten Prodd. nach Red. Dioxystearinsäuren nachgewiesen werden. In einem Falle stieg die JZ. eines zur JZ. 16 oxydierten Methyloleats nach Red. mit Zn u. Essigsäure auf 25. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 411—14. 23/12. 1932. Liverpool, Univ.)

SCHÖNFELD.

Felix Fritz, *Leinöl unter dem Einfluß von Kälte.* Wiedergabe der Literatur über das Verh. des rohen Leinöles beim Ausfrieren u. dessen E., sowie die Mengen der beim Abkühlen ausgeschiedenen festen Glyceride. Entschleimtes Leinöl liefert bereits bei 0°, nach langer Kühlung Ausscheidungen. (Farbe u. Lack 1933. 79—80. 15/2.)

SCHÖNFELD.

N. E. Cocchinaras, *Die Hydrierung von Leinöl.* (Vgl. C. 1932. II. 466.) Leinöl wurde nach dem „Berieselungsverf.“ im LUSH-App. bei 180° (C. 1923. IV. 677) hydriert. Die Fettsäuren der hydrierten Öle wurden nach der Pb-Salzmethode getrennt, in den unl. Säuren die Isoölsäuren in bekannter Weise aus der JZ. berechnet; in den ungesätt. Säuren wurde Linolensäure als Hexabromid, Öl- u. Linolsäure aus dem Br-Geh. der bromierten Säuren nach Entfernung der Hexabromide bestimmt. Auch bei dieser Art der Hydrierung wurde Linolensäure mit viel größerer Geschwindigkeit hydriert als Linolsäure. So ging der Geh. der ungesätt. Leinölsäuren nach Hydrierung auf JZ. 78 folgendermaßen zurück: Linolensäure: von 16,7% auf 0,56%; Linolsäure: von 71,3 auf 21,0%. Isoölsäurebildung, war bei dieser Art der Hydrierung sehr gering; das Prod. der JZ. 78 enthielt nur 7,6% Isoölsäure. Dagegen fand gleich zu Beginn der Hartung größere Zunahme der gesätt. Fettsäuren statt, im Gegensatz zum Hydrierungsverlauf des Leinöles bei Anwendung von pulverigem Ni im Rührverf. (vgl. HILDITCH u. MOORE, C. 1923. I. 1071). (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 403—04. 1932. Battersea.)

SCHÖNFELD.

J. Pritzker und Rob. Jungknecht, *Über Rehfalg.* Zwei Rehfette hatten folgende Konstanten: F. 45—46° (43—44°); Refr. bei 40° 46,7 (46,5); SZ. 1,8 (1,6), EZ. 194,0 (194,8); VZ. 195,8 (196,4); JZ. (HANUS) 38,2 (38,9); Polenskezahl 0,77; Unverseifbares 0,15 (0,14)%; BÖMERSche Zahl: Sg 61,0, Sf 59,0, d 2,0, Sg + 2 d 65,0; Cholesterin 0,057%. Die Kennzahlen unterscheiden sich also kaum von Rindertalg. Feste Fettsäuren nach BERTRAM 51,5 (57,3)%, nach GROSZFELD 51,8 (58,9)%. (Pharmac. Acta Helvetiae 7. 172—75. 1932.)

SCHÖNFELD.

W. Bleyberg und H. Lettner, *Die Alkalität verdünnter wässriger Seifenlösungen und ihre Beeinflussung durch Zusätze freien Alkalis.* Es wurde geprüft, welche Rolle dem „freien“ Alkali neben der durch Hydrolyse von verd. wss. Seifenlsgg. bedingten Alkalität (OH-Ionenkonz.) zukommt. Bei einer üblichen Waschflottenkonz. von etwa 0,3% Seife würde ein Geh. der Seife von 0,1% freiem NaOH 3 mg NaOH/l W. entsprechen, die schon durch den n. CO₂-Geh. des W. abgebunden werden können. Bei den schemat. Angaben über die Höchstgrenzen an „freiem“ Alkali in Seifen wird übersehen, daß der Grad der Seifenhydrolyse nicht nur von der Temp. u. Konz., sondern auch von der Art der verseiften Fettsäure abhängig ist. Handelt es sich nur um die Alkalischädigung des Waschguts, so erscheint es zweckmäßiger, eine maximale OH⁻Konz. der Seifenlsg. vorzuschreiben. Es wurde untersucht, inwieweit die OH-Ionenkonz. einer Seifenlsg. durch die Art ihrer Fettsäuren u. das freie Alkali beeinflußt wird. Hierzu wurde die OH-Ionenkonz. der Seifen aus Palmitin-, Stearinsäure, der Fettsäuren aus Cocosfett, Talg, gehärtetem Waltran, Oliven-, Erdnuß-, Cotton- u. Sojaöl bei 90°, zum Teil bei 20°, bei Abwesenheit u. in Ggw. von Alkalizusatz bestimmt. Es zeigte sich, daß die Messung der pOH bzw. pH von Seifenlsgg., insbesondere bei höherer Temp. u. Ggw. ungesätt. Fettsäuren weder elektrometr., noch colorimetr. ohne weiteres möglich war, so daß die Ausarbeitung einer Methodik erforderlich war. — Elektrometr. pH-

Messungen: Daß diese an vollgesätt. Seifen durchführbar sind, wurde von MC BAIN u. MARTIN (J. chem. Soc. London 105 [1914]. 957) gezeigt. An Seifen ungesätt. Fettsäuren sind dagegen richtige elektrometr. p_H -Bestst. infolge eintretender Hydrierung nicht durchführbar. Vorweg wurde festgestellt, daß tatsächlich bei Ggw. von Pt schon bei Zimmertemp. verd. Lsgg. von Seifen aus ungesätt. Säuren durch H_2 hydriert werden. Über die Art des Einflusses der Hydrierung auf die p_H -Messung sind im Original nähere Angaben gemacht. Bei Lsgg. von K- u. Na-Palmitat, Stearat (0,25% Fettsäure) wurden bei 90° konstante, mit den colorimetr. gut übereinstimmende p_H -Werte (ca. 9) erhalten; die Seifen aus natürlichen Fetten ergaben dagegen schwankende, viel zu niedrige p_H -Werte (7,3—7,8). Bei 20° wurden keine derartigen Abweichungen festgestellt; die p_H -Werte der Na-Seifenlsgg. aus Oliven-, Erdnußöl usw. lagen zwischen 9 u. 10. Gegenüber der colorimetr. Bestst. lagen die Werte etwas zu hoch, was auf Bldg. eines Seifenüberzuges auf der Elektrode zurückgeführt wird. Sie bewirkte, daß nicht das Potential der H_2 -Elektrode gegenüber der ursprünglichen Seifenlsg., sondern gegenüber einem aus gehärteter Seife bestehenden, stärker konz. Gel gemessen wurde. Auch die bei 20° gemessenen p_H -Werte der ungesätt. Seifen sind demnach unbrauchbar. — Colorimetr. p_H -Messungen: Für Messungen bei gewöhnlicher Temp. konnten die an der Farbscheibe des HELLIGE-Comparators abgelesenen p_H -Werte unmittelbar verwendet werden; für die Messungen bei 90° war eine Neueichung erforderlich mit NaOH verschiedener Konz. Zum Vergleich der Alkalität der verschiedenen Lsgg. werden neben den p_H -Werten die p_{OH} -Werte angegeben. — p_H - u. p_{OH} -Werte der 0,25%ig. Lsgg. bei 20°: Na-Seifen: zwischen $p_H = 9,2$ (Sojaölseife) u. 9,6 (Cocoseife) u. $p_{OH} = 4,85$ (Sojaölseife) u. 4,45 (Cocoseife). K-Seifen: $p_H = 9,35$ (Sojaölseife) u. 9,70 (Cocoseife) u. $p_{OH} = 4,70$ (Soja-) u. 4,35 (Cocoseife). Bei 90° lagen die p_{OH} -Werte der Na-Seifen zwischen 3,50 (Cocoseife) u. 2,95 (Stearat), die der K-Seifen zwischen 3,35 (Cocoseife) u. 2,95 (Stearat). Die Messungen bei 90° zeigen, daß die Hydrolyse mit steigendem Mol.-Gew. der Fettsäuren zu-, mit steigender JZ. abnimmt. Die Zunahme der Hydrolyse beim Erwärmen von 20 auf 90° stieg bei der Cocoseife um das 8-fache, bei der Sojaölseife um das 20-fache. Zusatz von 0,2% freiem Alkali (berechnet auf Fettsäuregeh.) ergab bei 20° keine meßbare Veränderung des p_{OH} ; bei 90° machte sich ein Zusatz von 0,2% freiem Alkali kaum bemerkbar (Erniedrigung des p_{OH} um 0,05); selbst 1% Alkali erhöhte die Alkalität der Cocos-Na-Seife nur von $p_{OH} = 3,50$ auf 3,30, d. h. die Lsg. war immer noch weniger alkal. als neutrale Olivenöl- oder Talgseife. Durch die Messungen wird bestätigt, daß die für die wirkliche Alkalischädlichkeit der Seife maßgebende OH-Ionenkonz. durch einige Zehntel % freien Alkalis viel weniger beeinflußt wird als durch die Zus. des Fettsatzes u. die Temp. der Seifenlsg. Haushalt- u. Oberschalseifen mit 0,02—0,03% freiem Alkali zeigten in verd. Lsg. prakt. gleiche OH-Konz.; sie reagierten in wss. Lsg. schwächer alkal. als Toiletteseifen. Bei den Textilseifen war der Einfluß kleinerer Alkalisätze auf das p_{OH} prakt. ebenso unbedeutend wie bei den Haushaltseifen. Die Furcht vor dem freien Alkali erscheint nach den gesamten Ergebnissen als übertrieben. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39. 241—53. 1932. Berlin, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

J. Davidsohn, *Die Alkalität verdünnter wässriger Seifenlösungen und ihre Beeinflussung durch Zusätze freien Alkalis*. Bemerkungen zum Aufsatz von W. BLEYBERG u. H. LETTNER (vorst. Ref.), insbesondere Hinweise auf frühere Veröffentlichungen, in welchen Vf. eine solche Abrichtung der Grundseifen verlangte, daß sie genügend freies Alkali enthalten. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39. 275—76. 1932. Berlin-Schöneberg.) SCHÖNFELD.

A. Pouzet, *Entwicklung der Herstellung von Waschmitteln*. Die durch die hochsulfonierte Monopoleife u. die Fettalkoholsulfonate erzielten neuen Wrkgg. sind geschildert. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 107. Febr. 1933.) SÜVERN.

Foster Dee Snell, *Reinigungswirkung von Alkalisalzlösungen*. III. *Dispergier- und Emulgiervermögen*. (II. vgl. C. 1932. II. 3349.) Vf. diskutiert die bisherigen Methoden zur Messung des Emulgiervermögens. Als neues Verf. wird vorgeschlagen, die Größe der suspendierten Öltröpfchen durch Verteilung mittels feingepulverter Umbererde festzulegen, so daß diese nach Trocknung ca. 2% Mineralöl, 2% verseifbares Öl u. 0,04% Ölsäure enthalten. 1 g dieses Gemisches wird zu 100 ccm 0,1%ig. Lsg. des Seifenbildners zugesetzt, bei 20° etwa 25-mal geschüttelt u. dann 24 Stdn. stehen gelassen. Dann werden 25 ccm der Suspensionsschicht abpipettiert, bei 110° getrocknet, bei Rotglut geglüht u. der Rückstand in H_2SO_4 gel. Nach Red. mit Zn wird mit $KMnO_4$ -Lsg. titriert zur Best. des Fe-Geh., unter Zugrundelegung des Fe_2O_3 -Geh. der

Umbererde (45,77% bei der verwendeten Sorte) läßt sich die im Rückstand enthaltene Umbererde ermitteln. In Gemischen von Seife u. Alkalisalzen ist das Dispergier- u. Emulgiervermögen gleich der Summe der Einzelwerte. Von den untersuchten Stoffen hat Na-Oleat den höchsten Wert, es folgen Na_2SiO_3 u. Na_3PO_4 . Na_2HPO_4 ergibt zu geringe OH^- -Konz., um als Seifenbildner zu wirken, es ist als Schutzkoll. wirksam, wird aber zweckmäßig ohne Seife angewandt. (Ind. Engng. Chem. 25. 162—65. Febr. 1933. Brooklyn, N. Y.) R. K. MÜLLER.

Wm. Brown, *Lösungsmittel für die Trockenreinigung*. (J. Soc. Dyers Colourists 49. 42—45. Febr. 1933. — C. 1933. I. 863.) FRIEDEMANN.

D. Burton und G. F. Robertshaw, *Die Analyse sulfonierter Öle*. Teil 2. (1. vgl. C. 1932. II. 3989.) Vff. erörtern zunächst die Ungenauigkeiten des offiziellen ALCA-Verf. zur Best. des Gesamtfettes (Differenz von 100 gegen Summe von Unverseifbarem, NH_3 , W., Na, neutralisiertem SO_3 , Salzen u. Verunreinigungen). Anschließend werden die WIZÖFF-Vorschläge für die Prüfung von Türkischrotolen (C. 1931. I. 2696) beschrieben u. diskutiert. Auch die Fraktionierung der Fette nach dem Verf. von SCHINDLER (C. 1930. II. 859) wird einer krit. Betrachtung unterzogen u. auf verschiedene Schwierigkeiten hingewiesen, die sich beim Arbeiten nach dieser Methode ergeben. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 17. 3—16. Jan. 1933.) SELIGSB.

Edwin R. Theis und John M. Graham, *Die Analyse sulfonierter Öle*. Durch Fraktionierung von Gemischen aus sulfoniertem Klauenöl u. rohem Rüböl u. aus gemischten freien Fettsäuren u. Rüböl nach SCHINDLER wird nachgewiesen, daß etwas sulfoniertes Öl in die Fraktion des Neutralfettes u. etwas Neutralfett in die Fraktion der sulfonierten Öle gelangt. Im Anschluß daran wird ein Verf. beschrieben, das diesen Fehler ausschaltet. Die alkoh. Lsg. des Öles wird kontinuierlich in einem modifizierten SOXHLET-App. mit Pae. extrahiert u. der Rückstand nach Verdünnen mit W. dreimal mit CCl_4 ausgezogen. Im CCl_4 ist das nicht neutralisierte sulfonierete Öl u. Oxyfett enthalten (Polar₁). Die Alkohollsg. wird nun mit konz. HCl geschüttelt u. mit CCl_4 nochmals extrahiert (Polar₂). In dieser Fraktion sind die neutralisierten Ölsulfonate u. die Seifen der Fettsäuren u. Oxyfettsäuren enthalten. Die etwa in der Lsg. vorhandenen hochpolymerisierten Verbb. (Polar₃) werden auf einem gewogenen Filter gesammelt. Der Pae.-Auszug wird getrocknet u. sein Fettsäuregeh. durch Titration bestimmt. Hierauf wird er verseift u. in üblicher Weise Neutralfett u. Unverseifbares ermittelt. Die Brauchbarkeit dieser Arbeitsmethode wird an Beispielen erläutert. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 52—63. Febr. 1933. Bethlehem, Lehigh Univ.) SELIGSBERGER.

D. Mangrané et G. Félizat, *Chimie analytique et physiologique des huiles et graisses végétales et animales*. Paris: Dunod 1933. (XXXVIII, 584 S.) Br.: 130 fr.; rel.: 140 fr.

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

Walter Garner, *Schimmel in der Textilindustrie*. (Text. Colorist 55. 95—98. Febr. 1933. — C. 1933. I. 2015.) FRIEDEMANN.

—, *Der Angriff von Schimmelpilzen auf Pflanzenfasern*. Baumwolle, Leinen u. Kunstseide, gebleicht u. ungebleicht, gefärbt u. nicht gefärbt, mit oder ohne Appretur, sind durch Schimmelpilze gefährdet. Gebleichte, unappretierte Ware ist dem Schimmel mangels eines Nährbodens nicht ausgesetzt, um so mehr die appretierte, die sich allerdings durch Wäsche meist ohne Faserschwächung reinigen läßt, während bei unappretierter Ware bei Entfernung des Schimmels oft Löcher hinterbleiben. Dunkelheit, Feuchtigkeit u. saure Rk. sind der Schimmelbildg. förderlich. Bei Feuchtigkeit unter 8% entwickelt sich der Schimmel nur langsam, hinsichtlich der Temp. verhalten sich die Arten (*Penicillium*, *Aspergillus niger* usw.) verschieden. Die Faserschwächung durch Schimmel beruht auf der Aufzehrung der Faser durch die Mikroorganismen, nicht auf deren kaum meßbarer Säureentw. Gegenmittel gegen Schimmel sind *Phenol*, *Kresol*, *Salicylsäure*, *Tribrom-β-naphthol*, ZnCl_2 u. *Na-Fluossilicat*, doch sind alle diese Mittel teils gegen die einen, teils gegen die anderen Pilzarten wirkungslos. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 115—17. Febr. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Eine wichtige Verbesserung bei der Bleiche vegetabilischer Fasern*. Die SOCIÉTÉ DES PRODUITS PEROXYDÉS hat gefunden, daß man rohe Baumwolle, ohne vorhergehende Beuche, sehr vorteilhaft mit H_2O_2 bleichen kann, wenn man die Baum-

wolle einige Sekunden der Einw. gasförmigen Chlors oder einer wss. Chlorgaslg. unterwirft. Nach der Chlorbehandlung wird gewaschen u. mit einer h., alkal. H₂O₂-Lsg. gebleicht; dem H₂O₂-Bade setzt man etwas NaOH u. Na-Silicat zu. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 10. 599—601. 1932.) FRIEDEMANN.

Chas. E. Mullin, *pH-Kontrolle bei der Bleiche und Appretur von Baumwolle*. Vf. bespricht zuerst die Chemie der Cellulose, besonders die Frage, ob Cellulose als amphoter anzusehen sei. Die Existenz der Ester einerseits, der alkoholartigen Alkaliverbb. andererseits spricht dafür. Die chem. Rkk. der Cellulose umfassen die ganze pH-Skala von 0—14. Trotzdem ist pH-Kontrolle bei allen Operationen wertvoll. Anwesenheit von Alkali erhöht die Aufnahme von Schlichte durch das Garn, aber auch die Anfälligkeit für Schimmel. Beim Entschlichten ist Messung der Alkalität bzw. der Säure sowohl bei dem Enzymverf., als auch bei der sauren Entschlichtung unerlässlich. Bei der Beuche ist nach SCOTT ein pH = 11,0—13,0 am günstigsten, beim Spülen sollte das W. nicht weniger als 7 haben. Die Bleichbäder hält man möglichst auf pH = 7, weil dann Zers. u. Einw. auf gefärbte Ware am geringsten sind. Bleichbäder mit H₂O₂ zeigen eine mit dem pH proportionale Wrkg., überdies sind manche Farbstoffe, wie *Jadegrün*, bei zu hohem pH nicht genügend echt. Während das Abkochen von Baumwolle leicht kontrolliert werden kann, ist bei der Mercerisation eine pH-Kontrolle nur mit potentiometr. Methoden möglich. Bei der Appretur soll die Stärke weder sauer, noch zu alkal. sein. Zu hohes pH in der Wäsche macht die Ware graustichig u. hart. (Text. Colorist 55. 81—84. Febr. 1933.) FRIEDEMANN.

G. Colombo und **B. Jona**, *Der Stickstoffgehalt des Tussahfibroins*. Aus Tussahseide von *Antheraca Pernyi* wurde durch Kochen mit Seifenlg. u. Nachkochen mit W. bei 120° das Fibroin isoliert, dessen N-Geh. nach KJELDAHL zu 18,46 (18,31; 18,39%) bestimmt wurde (Maulbeerseide 18,33%), bezogen auf Trockensubstanz. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 2. 126. 1932.) HELLRIEGEL.

L. E. Kendall, *Fortschritte in der Herstellung von Holzschliff*. Allgemeine, histor. u. techn. Übersicht. (Pulp Paper Mag. Canada 34. 79—81. 152—58. 1933.) FRIEDE.

—, *Der Talk in der Papierfabrikation*. Vf. weist auf eine Reihe von Vorteilen hin, die die Verwendung von Talk als Beschwerungsmittel bei der Papierfabrikation bietet u. setzt sich für eine erhöhte Verwendung von Talk ein. (Gac. Artes grafic. Libro Ind. Papel 11. Nr. 3. 19—20. März 1933.) WILLSTAEDT.

L. Kantor, *Leimen von Druckpapier mit Natriumsilicat, Ätznatron und Aluminiumsulfat*. An Stelle von Kolophonium u. Lauge sucht Vf. die Wasserglasleimung für Album- u. a. dickere Papiere einzuführen. In den Holländer werden nacheinander, auf die Fasermenge berechnet, zugegeben: 1,2% einer 20%ig. Na₂SiO₃, 0,5% einer 5%ig. NaOH-, 3,2% einer 6—8 Be-Al₂(SO₄)₃-Lsg. Zu berücksichtigen ist, daß die Leimung hierbei zum Teil durch das in dem ungebleichten Zellstoff u. der Holzmasse vorhandene natürliche Kolophonium erfolgt. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1931. Nr. 3. 15—17. Papierfabr. „Spartakus“.) H. SCHMIDT.

J. Chintschin, *Zur Frage des Einflusses eines Wasserglas- und Laugenzusatzes auf das Leimen von Druck- und Schreibpapieren*. (Vorl. Mitt.) Für eine erfolgreiche Leimung kann Kolophonium nur teilweise durch Al₂(SO₄)₃, mehr durch Wasserglas u. Al₂(SO₄)₃ ersetzt werden. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1931. Nr. 3. 17—20.) H. SCHMIDT.

—, *Empfindlichkeit lithographischer Papiere gegenüber Luftfeuchtigkeit*. Die große Empfindlichkeit lithograph. Papiere gegenüber verschiedener Luftfeuchtigkeit wird betont. (J. Franklin Inst. 215. 192—93. Febr. 1933.) HAMBURGER.

Harold Hibbert, *Die Chemie von Cellulose und Holz*. Bericht über die Gemeinschaftsarbeit der an Cellulose u. Papier interessierten Körperschaften Kanadas. Die in den letzten 5 Jahren ausgeführten Unters. beschäftigten sich vornehmlich mit: Standardmethoden für die Pentosanbest.; Beziehungen zwischen Temp. u. Druck bei SO₂; Harzschwierigkeiten; Struktur u. Eig. der Cellulose; Struktur u. Eig. des Lignins. — Ausführlicher Literaturnachweis. (Pulp Paper Mag. Canada 34. 100—02. 1933.) FRIEDEMANN.

D. Shochow und **M. Makowetzka**, *Änderungen des Sulfitzellstoffs beim Bleichen im Holländer*. Durch Vers. verfolgten Vf. 1. den starken Abfall der Konz. des akt. Cl beim Beginn des Bleichens; 2. den gleichartigen Verlauf der Temp.- u. Cu-Zahl-Kurven; 3. die zerstörende Wrkg. erhöhter Temp. auf den α -Cellulosegeh. Es wird ein 2-stufiges Bleichen empfohlen: zuerst ein kurzes Bleichen mit starker Lsg. bei hoher Badkonz., dann mit schwacher Lsg. bei niedriger Konz. des Zellstoffs. (Papier-

Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1931. No. 2. 62—67. Zentral-Lab. d. Kalusher Papierfabriken.)

HANNS SCHMIDT.

S. Fotijew, M. Eliaschberg und M. Martynow, *Einfluß der Kochung unter „Überlaugung“ auf die Farbe und die übrigen Eigenschaften von Zellstoff*. Vff. geben auf Grund eingehender Verss. vergleichende Zahlen über das Kochen ohne u. mit „Überlaugung“. Bei letzterer wird in den Kochkessel mit $\frac{2}{3}$ der erforderlichen Laugenmenge eine schwächere, aber heißere Lauge zugesetzt, wodurch sich die Temp. der Kochlauge um 15—20° erhöht, die SO₂-Konz. erniedrigt, die Kochdauer etwas verringert, die Zellstoffausbeute an 1. u. 2. Qualität vergrößert; die Farbe des Zellstoffs ist jedoch etwas dunkler, ohne eine größere CaOCl₂-Menge beim Bleichen zu erfordern, die α -Cellulosekonz. um 1% u. auch die Faserfestigkeit geringer, als beim gewöhnlichen Zellstoffkochen. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1931. No. 4. 34—45.)

HANNS SCHMIDT.

K. Dolgow und I. Markow, *Mehrfache Verwertung der Kochlauge bei dem Monosulfiterfahren zur Darstellung von Zellstoff*. Beim Verkochen von Stroh kann 4-mal dieselbe Kochlauge benutzt werden; die mechan. Eigg. des erhaltenen Zellstoffs sind die gleichen, die Ausbeute, der Aschengeh., ebenso aber der Verbrauch an CaOCl₂ beim Bleichen ist größer als beim Kochen mit frischer Lauge. Bei Anwendung von 28 statt 18% Na SO₃ vom Strohgewicht erhält man einen besseren, helleren, leichter zu bleichenden Zellstoff u. einen geringeren NaOH-Verbrauch. Die Kochlauge kam bei Zugabe von frischen Chemikalien auch das 5. Mal benutzt werden. Genaue Analysenzahlen führen die Vff. an. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1931. No. 4. 46—53.)

HANNS SCHMIDT.

Hubert Kienzl, *Die Laugenwiedergewinnung in der Natronzellstoffherzeugung unter Berücksichtigung des Wagner-Verfahrens*. Beschreibung des *Wagner-Ofens* zur Eindampfung von *Ablaugen der Natron- und Sulfat-Zellstofffabrikation*. Da der Ofen Lauge von 35° Bé (bei 100—110°) verarbeitet, so dickt man die Ablauge von 9 Bé (bei 50°) in einer besonderen Verdampfanlage von SCOTT, London, ein, wobei fast $\frac{9}{10}$ der Gesamtfl. zu verdampfen sind. Die beim Einengen abziehenden Gase werden im Verbrennungssofen unschädlich gemacht. Die eingedickte Lauge wird von oben in den Ofen eingeblasen, in dem in der oberen Gasverbrennungszone 1100°, unten rund 950° herrschen; beim reinen Natronverf. sind die Temp. rund 100° höher. Das zur Ergänzung nötige Na₂SO₄ wird auch mit in den Ofen eingeblasen. Die Ofengase werden durch den mit Dünnlauge gefüllten Wäscher geleitet. Die Anlage arbeitet völlig geruchlos u. mit sehr wenig Flugstaubverlusten. (Papierfabrikant 31. 130—33. 12/3. 1933.)

FRIEDEMANN.

Katsumoto Atsuki und Mitsuo Fujii, *Über die Reinigung von Natroncellulose-Xanthogenat*. Vff. untersuchen die Reinigungsmethoden für *Na-Cellulosexanthogenat* aus *Viscose* mit dem Ziel möglichst geringer Zers. des Xanthogenats, schneller u. gleichmäßiger Reinigung u. leichter Handhabung großer Mengen Viscose. Folgende Reinigungsmittel wurden untersucht: 1. Methanol, 2. absol. A., 3. gesätt. NaCl-Lsg., 4. absol. A. u. gesätt. NaCl-Lsg., 5. absoluter A. u. Essigsäure. — 1. Da Methanol Xanthogenat zers., muß sehr sorgfältig gearbeitet werden; trotzdem findet man niedrigere Werte für Na u. S als bei der A.- u. Essigsäuremethode. 2. Absol. A. zers. Xanthogenat nur wenig, aber es gelingt sehr schwer, alle Verunreinigungen durch Waschen mit A. zu entfernen. 3. Durch gesätt. NaCl-Lsg. läßt sich Xanthogenat nur schwer aus frischer Viscose auswaschen. Man erhält eine lichtgrüne Substanz, aus der sich das NaCl nur schwer abtrennen läßt. 4. Viscose, die mit gesätt. NaCl-Lsg. vermischt ist, läßt sich mit absol. A. leicht fallen, aber diese Fällung reißt Salzkriställchen mit, die sich sehr schwer entfernen lassen. 5. 1-n. Essigsäure wird zu Viscose gegeben, bis die rote Farbe von Phenolphthalein nahezu verschwindet, u. darauf wird das Xanthogenat mit absol. A. unmittelbar gefällt. Diese Methode liefert leicht größere Mengen Xanthogenat, das nach längerem Waschen mit absol. A., dann Ä. im Exsiccator getrocknet wird. Das so erhaltene Prod. ist weiß, gut wasserlöslich u. enthält 9,9% Na u. 7,3% S. Bei 20° 117 Stdn. in Aceton aufbewahrt, verändert es sich nicht, wohl aber bei Aufbewahrung unter Methanol oder absol. A.; der Na- u. S-Geh. sinkt. (Cellulose Ind. 9. Nr. 2. 5—6. Febr. 1933.)

DZENDEL.

E. Pallas, *Künstliche Fäden und Gespinste*. Vorzüge der *Celluloseäther* vor anderen Cellulosederivv. u. -lsgg.: Beständigkeit gegen hohe Temp., gegen Säuren u. Laugen, Löslichkeit in zahlreichen Lösungsm., günstige physikal. Eigg. — Verwendung der

Celluloseäther zu Lacken, plast. Massen u. zu Textilfasern. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 16. 15—17. 31/1. 1933.)

FRIEDEMANN.

Bert Pusey Ridge und Harold Bowden, Reißfestigkeit und Kupferamminfluidität chemisch veränderter Kunstseiden- und Baumwollgarne. I. Oxydation durch Hypochloritlösungen. Wird die Fluidität 2 $\frac{1}{2}$ ig. Lsgg. in Kupferammin gegen die prozentuale Festigkeit aufgetragen, so liegen die Punkte für die Trockenfestigkeit verschiedener gebleichter Viscosegarne, unabhängig vom p_H der Hypochloritlsg., auf derselben Geraden. LILIENFELD-Seide u. Kupferseide liefern mit Ausnahme des Anfangsstadiums der Oxydation ebenfalls Geraden, die derjenigen für Viscose parallel sind. Die Werte für 0,5 $\frac{1}{2}$ ig. Lsgg. oxydierter Baumwolle fallen bis auf das Anfangsstadium auf die Gerade für Viscose. Die Beziehung zwischen Fluidität u. prozentualer Naßfestigkeit oxydierter Viscosegarne ist ebenfalls linear; die Geraden laufen derjenigen für die trockenen Garne parallel, fallen aber für die verschiedenen Garne nicht zusammen. Mit zunehmender chem. Veränderung fällt die Dehnung, wenig für trockene u. nasse LILIENFELD-Seide u. Baumwolle, merklich für trockene Viscose- u. Kupferseide, noch stärker für nasse Viscose- u. Kupferseide. Der Festigkeitsverlust mit steigender Oxydationsdauer ist bei $p_H = 7$ des Bleichbades für Viscose- u. Baumwollgarn gleich, bei $p_H = 9$ für Viscose größer als für Baumwolle, aber für beide viel langsamer als bei $p_H = 7$. Der Festigkeitsverlust beim Kochen mit 1 $\frac{1}{2}$ ig. NaOH-Lsg. hängt von den Bedingungen der vorherigen Oxydation ab. Mit neutraler Hypochloritlauge oxydierte Viscosegarne zeigen einen größeren Festigkeitsverlust als mit alkal. Lauge oxydierte. Der Festigkeitsverlust oxydativ erheblich geschwächten Materials ist für Viscose größer als für Baumwolle. Normale Viscosegarne verlieren im Gegensatz zu gebleuchter Baumwolle beim Kochen ca. 10% an Festigkeit. Im Gegensatz zu dem geringen Effekt beim Kochen nichtoxydierter Viscose oder Baumwolle zeigen die oxydierten Garne hierbei stets eine Zunahme der Fluidität, die im allgemeinen um so größer ist, je drastischer die Oxydation war. Die Tatsache, daß die Fluidität oxydierter Cellulose beim Kochen mit Alkali zunimmt, diejenige durch Säuren angegriffener Cellulose nicht, ermöglicht unter Umständen zwischen beiden Arten des chem. Angriffs zu unterscheiden. Auch durch mildere Kochverf. (Seife, Sodalsg., 0,5 $\frac{1}{2}$ ig. NaOH-Lsg.) können überbleichte Viscosegarne erheblich geschwächt werden; ausgesprochener Effekt schon bei W. allein. Die Fluidität wird durch die W.-Behandlung erhöht, mehr noch durch die Seifenkochung, bleibt dann aber für die drastischeren Prozesse nahezu konstant. Zur Feststellung von Faserschädigungen auf Grund der Fluidität wird das Material vor der Messung $\frac{1}{2}$ Stde. mit 1 $\frac{1}{2}$ ig. NaOH gekocht, u. event. der Fluiditätswert für das veränderte, aber ungekochte Material, der den von der Oxydation allein herrührenden Festigkeitsverlust anzeigt, aus Kurven abgelesen. Wahrscheinlich bewirkt die Oxydation nicht nur eine Verkürzung der Celluloseketten u. damit eine gewisse Abnahme der Festigkeit, sondern ruft schwache Stellen in den Ketten hervor, an denen diese dann bei der Alkalikochung unter weiterem Festigkeitsverlust endgültig zerbrechen. Eine gegebene Zunahme der Fluidität entspricht bei mercerisiertem Baumwollgarn einer viel kleineren Festigkeitsabnahme als bei nichtmercerisiertem; durch Alkalikochung nähert sich die Fluiditäts-Festigkeitskurve mercerisierter Baumwolle an diejenige nichtmercerisierter an. Die Fluiditäts-Festigkeitskurve von oxydiertem Viscosestapelfasergarn zeigt wie diejenige von Baumwolle einen gekrümmten Anfangsteil u. läuft dieser parallel. — *Acetatseide* wird in 4 Stdn. bzgl. Bruchlast, Fluidität, Essigsäuregeh. oder Kupferzahl durch die benutzten Bleichbäder (vielleicht mit Ausnahme des Bades mit $p_H = 7$) nicht verändert; alkal. Bäder ($p_H = 11$) hydrolysieren auch in Abwesenheit von Hypochlorit. Die Fluiditäts-Festigkeitskurve ist bei Hydrolyse mit 0,1-n. NaOH geradlinig, bei Hydrolyse mit 0,2-n. NaOH, wo eine beträchtliche Menge Cellulose gel. wird, gegen die Festigkeitsachse konkav. Wenn keine Auflösung stattfindet, ist die Fluidität dem $\frac{1}{2}$ -Geh. an Cellulose im hydrolysierten Material sehr nahe proportional. — Bei der Best. der Fluidität von Kunstseiden in Kupferammin kann die Methodik bzgl. O₂-Ausschluß vereinfacht werden. Bei Vorsicht in Aufbewahrung u. Gebrauch der Kupferamminlsg. sind Fehler infolge NH₃-Verlust unerheblich. (J. Text. Inst. 23. Transact. 319—66. Dez. 1932.)

KRÜGER.

Fritz Ohl, Über das Fadenziehvermögen von Acetylcellulosen. Das Fadenziehvermögen (Fzv.) wird gemessen durch die Länge eines Fadens, der aus einer Pipette unter streng konstant zu haltenden Bedingungen herausgepreßt wird. Nach dieser Methode werden die handelsüblichen Acetylcellulosen (in Aceton) untersucht. Die Ergebnisse sind in Kurven u. Tabellen niedergelegt, aus denen sich folgendes entnehmen läßt:

Der Essigsäuregeh. der Acetylcellulose hat auf das Fzv. keinen merklichen Einfluß. Wenn verschiedene Handelsprodd. untereinander abweichende Werte für das Fzv. zeigen, so scheint das in der Herstellungsart begründet zu liegen. Bei Präparaten mit gleicher Herstellungsart wächst das Fzv. mit zunehmender Viscosität, wobei aber der Grad dieses Anstieges immer der gleiche bleibt, gleichgültig, ob nieder- oder hochviscose Lsgg. verwandt werden. Mit steigender Konz. an Acetylcellulose nimmt das Fzv. bis zu einer optimalen Konz. zu, um dann nicht mehr besser zu werden. Die Lsgg. erleiden durch Lagern unter Luftabschluß bzgl. des Fzv. keine bemerkenswerten Veränderungen. Bei Temp.-Erhöhung aber geht das Fzv. stark zurück, mit der Gallertfestigkeit geht es antibat. Ein Zusammenhang mit Dehnungs- u. Reißfestigkeitsgraden scheint nicht zu bestehen. Ausschlaggebend ist die Art des Lösungsm. bzw. der Zusatz von Weichmachungsmitteln. (Kolloid-Z. 62. 85—91. Jan. 1933. Darmstadt.) ROGOWSKI.

Fritz Hoyer, *Neue Fußboden- und Wandbelagstoffe als Ersatz für Linoleum und dergleichen.* (Vgl. C. 1933. I. 698.) Über die Herst. von mit Asphalt imprägnierten, mit Farbmustern auf Kautschuküberzügen bedruckten u. lackierten Pappen. (Kunststoffe 23. 61—62. März 1933.) HANNS SCHMIDT.

F. W. Adams und John Bellows, *Der Wert einer Steifigkeitsprüfung für Papier.* Bedeutung u. Ausführung der Prüfung; Beschreibung eines Steifigkeitsprüfers nach WITHAM u. BELLOWS. Der Einfluß der Stoffmischung, der Feuchtigkeit u. verschiedener Faktoren bei der Herst. auf die Steifigkeit. (Paper Trade J. 96. Nr. 9. 37—40. 2/3. 1933.) FRIEDEMANN.

B. L. Wehmhoff, R. H. Simmons und D. H. Boyce, *Der Bekksche Glätteprüfer als Hilfsmittel zur Feststellung der Papierqualität für Druckzwecke.* (Vgl. C. 1932. II. 1552.) Die Glättezahlen erlauben die Bewertung der Papierqualität für Druckereizwecke u. sind vielleicht geeignet, Druckpapiere in bestimmte Klassen je nach ihrer Eignung für Druckzwecke einzuordnen. Beziehungen zwischen Glätte u. Ölaborption konnten nicht festgestellt werden. (Paper Trade J. 96. Nr. 4. 36—40. 26/1. 1933.) HAMBURGER.

David Johansson, *Eine schnelle Permanganatmethode zur Bestimmung des Aufschlußgrades von Sulfit- und Sulfatzellstoff.* Für leichtbleichende Sorten wird SVARTVIKS Permanganatmethode (vgl. C. 1931. I. 1201) empfohlen, für alle übrigen ungebleichten Sorten das vom Vf. ausgearbeitete u. ÖSTRANDS Permanganatmethode genannte Verf., das durch die Permanganatmethode der Standardisierungskommission für Betriebskontrolle des Aufschlußgrades von Holzzellstoff (vgl. HALL, KLINGA, LINDSTRÖM, PALM u. SUNDBLAD, C. 1932. II. 3500) u. durch die Chlorzahlmethode von ROE-JOHANSSON kontrolliert wird. Ausführung von ÖSTRANDS Permanganatmethode: 1,09 g lufttrockener, defibrierter Zellstoff (= 1,00 g absol. trocken) wird in 200 ccm 1 Vol.-% H₂SO₄ enthaltendem W. aufgerührt u. mit 50 ccm 1/10-n. KMnO₄ versetzt. Rk.-Temp. 20°. Nach genau 5 Min. Zugabe von 50 ccm 1/10-n. Ferroammoniumsulfatlg., die 100 ccm konz. H₂SO₄ pro l enthält. Ist die Lsg. farblos, wird absitzen gelassen u. dekantiert. 150 ccm Lsg. werden mit 1/10-n. KMnO₄ bis zum ersten Umschlag titriert. Der Permanganatverbrauch wird mittels einer Kurve in die Chlorzahl nach ROE umgerechnet u. als Chlorzahl angegeben. (Svensk Pappers-Tidn. 35. 656—59. 15/10. 1932. Östrand.) HELLRIEGEL.

P. Mc Gregor und C. F. M. Fryd, *Notiz über die Bestimmung von Kunstseide (Viscose) in Mischungen von Kunstseide- und Baumwollabfall.* Vff. arbeiten nach der Methode von KRAIS-MARKERT (vgl. C. 1931. II. 657), die zur Trennung von Kunstseide u. Baumwolle eine Lsg. von Ca(CNS)₂, die nur Kunstseide u. Seide löst, benutzen, nur setzen sie die Lsg. mit 80 g Thiocyanat (statt 100) in 100 ccm W. an u. machen sie mit Essigsäure leicht sauer. Der Kp. der Thiocyanatlg. wird mit CaCl₂ bzw. W. auf genau 120° eingestellt. (J. Text. Inst. 24. Transact. 103—04. Febr. 1933.) FRIEDE.

Luis Neuman, Schweiz, *Appretieren von Textilien, Leder, Papier.* Man verwendet Mischungen der üblichen Appretiermittel, Stärke, Dextrin, Seife, Öle u. dgl. mit Pektinstoffen, insbesondere trockenem Pektin. (F. P. 739 908 vom 12/7. 1932, ausg. 19/1. 1933. D. Prior. 18/7. 1931.) BEIERSDORF.

Jean Étienne Charles Bongrand und Léon Sylvain Max Lejeune, Frankreich, *Imprägnieren von Textilmaterialien mit Latex.* Um die erforderliche „Reifung“ zu erzielen, beläßt man die auf Spulen oder Rollen aufgespulten oder gewickelten mit Latex imprägnierten Fäden, Bänder, Gewebe usw. eine gewisse Zeit in einem feuchten, mit Dämpfen eines Antikoagulationsmittels (z. B. NH₃) gefüllten Raum u. läßt die

Spulen oder Rollen langsam um ihre horizontale Achse rotieren. (F. P. 740 116 vom 19/7. 1932, ausg. 21/1. 1933.)

Anode Rubber Co. Ltd., Guernsey, *Imprägnieren von Fasermaterial für Polsterzwecke mit Kautschukmilch*. Man behandelt das Fasermaterial mit einer Lsg., die benetzend u. auf die Kautschukmilch koagulierend wirkt, z. B. aus 68 (Gewichtsteilen) Bzl., 19 Methanol, 3 CaCl₂, trocknet u. behandelt mit Kautschukmilch, worauf wieder getrocknet u. vulkanisiert wird. Man kann das Polstermaterial auch zunächst mit dem Benetzungsmittel, wie Bzl. oder Nekal, u. danach mit dem Koagulationsmittel behandeln. Für gleichmäßige Verfilzung der Fasern (Roßhaar, Moos, Baumwolle, Kunstseide) ist zu sorgen. (F. P. 740 424 vom 23/7. 1932, ausg. 26/1. 1933. Ung. Prior. 24/7. 1931.)

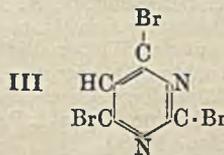
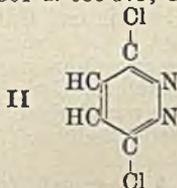
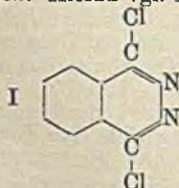
Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Papierstoff*. Das Cellulosematerial wird in einer alkal. Kochfl., die auch Glycerin enthält, unter gewöhnlichem Druck gekocht. Die Ablauge wird durch Wasserdampfdest. vom Glycerin befreit, dann eingedampft, u. der Rückstand wird zur Herst. von frischer Kochfl., die der Kraftkochfl. ähnlich ist, benutzt. (Can. P. 299 299 vom 24/4. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Papier* unter Verwendung eines Gemisches, das in der Hauptmenge aus einem nicht geholländerten Cellulosebrei von geringer Wasseraufnahmefähigkeit u. aus geholländertem u. gelatiniertem Papierstoffbrei von hoher Wasseraufnahmefähigkeit besteht. Ersterer besitzt einen geringen u. letzterer einen hohen Pentosageh. (Vgl. A. P. 1891730; C. 1933. I. 1545.) (Can. P. 299 297 vom 19/4. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Papier* unter Verwendung eines Gemisches aus nicht geholländertem Papierstoff, der einen hohen α -Cellulosegeh. besitzt u. frei von kurzen Faseranteilen ist, u. aus gelatiniertem Papierstoff von hohem α -Cellulosegeh. (Can. P. 299 298 vom 19/4. 1929, ausg. 15/4. 1930.)

Thomas Leonidas Dunbar und **Albert Darius Merrill**, Watertown, N. Y., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Zellstoff aus Faserstoffen*, dad. gek., daß eine w. Kochfl. mit hohem Säuregeh. bereitet, hierauf in einen Faserstoff enthaltenden Kocher geleitet u. dann gepumpt wird, bis der Druck im Kocher auf mindestens 3,5 at gestiegen ist. Weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen dieses Verf. u. die Vorr. (Schwz. P. 157 685 vom 28/9. 1931, ausg. 16/12. 1932. A. Prior. 8/4. 1931.)

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Robert Haller**, Riehen, und **Alphonse Heckendorn**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Celluloseabkömmlingen*. Hierzu vgl. F. PP. 687 301 u. 686 575; C. 1930. II. 2979 u. Schwz. P. 144 228;



C. 1931. II. 1083. — Nachzutragen ist, daß man auch mit *Dichlorchinazolin*, *Dichlorphthalazin* (I), *Maleinsäurehydraziddichlorid* (II), *Tribrompyrimidin* (III), *Chlorpyrrolidon* oder *Isatinchlorid* unsetzen kann. (A. P. 1 896 892 vom 23/1. 1930, ausg. 7/2. 1933. Schwz. Prior. 11/4. 1929.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Alfred Stoyell Levesley** Ayrshire, England, *Reinigen von Benzylcellulose*. Man wäscht Benzylcellulose zunächst mehrere Male mit einem Gemisch von gleichen Teilen eines arom. u. aliph. KW-stoffes, z. B. Toluol u. PAe. oder Bzl. u. niedrig sd. Paraffin aus u. daran anschließend mit W. (E. P. 375 399 vom 25/3. 1931, ausg. 21/7. 1932.)

Giulio Tocco, Italien, *Herstellung von Filmen und Fäden aus Celluloseäthern* nach dem Trockenspinnverf. unter vermindertem Druck. Die Gießlsg. wird in einer geschlossenen Kammer auf ein fortlaufendes Band gebracht, das von einem aus entgegengesetzter Richtung kommenden Luft- bzw. Gasstrom umspült wird, der an der Eintrittsstelle der Gießlsg. abgesaugt wird. Die Kammer ist an der Austrittsstelle des

von Lösungsm. befreiten Films mit einem durch den Atmosphärendruck regulierten Quecksilberventil verschlossen, das die Einhaltung eines hohen Vakuums in der Kammer ermöglicht. (F. P. 719 146 vom 25/6. 1931, ausg. 2/2. 1932. Belg. Prior. 3/7. 1930. E. P. 365 484 vom 29/6. 1931, ausg. 11/2. 1932. Belg. Prior. 3/7. 1930.)
 ENGEROFF.

I. P. Bemberg Akt.-Ges., Deutschland, *Folien aus Kupferoxydammoniackellulose-lösung*. Die austretende Gießlg. geht erst ein Stück durch Luft, währenddessen sie beiderseitig mit dem Fällmittel besprengt wird u. wird dann in einer U-förmigen Wanne von dem in gleicher Richtung strömenden Fällmittel, gegebenenfalls unter Streckung, fortgeführt. Das Fällbad wird laufend wiederverwendet. (F. P. 731 527 vom 17/2. 1932, ausg. 3/9. 1932. D. Prior. 19/2. 1931.)
 ENGEROFF.

I. P. Bemberg Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von endlosen Folien aus Cellulose und Cellulosederivaten*. Um einen gleichmäßigen Abzug der Folien zu ermöglichen, wird zwischen den Transportwalzen, außerhalb der Fäll- u. Nachbehandlungsbäder, eine Walze durch einen gesonderten Antrieb in Bewegung gesetzt, die bei schwankender Schrumpfung des Gebildes ausgleichend auf die Abzugsgeschwindigkeit wirkt. (F. P. 731 540 vom 18/2. 1932, ausg. 3/9. 1932. D. Prior. 20/2. 1931.)
 ENGEROFF.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Wm. Carrott, *Brennstoffe*. Kohle, Brennstaub, Koks, fl. u. gasförmige Brennstoffe. Chem., physikal. u. brenntech. Eig. (Oil Colour Trades J. 83. 450—53. 17/2. 1933.)
 SCHUSTER.

Hans Bode, *Über das Gefüge der Kohlen*. Beziehungen zwischen der Kohlenentstehung u. den Ergebnissen petrograph. Unters. mit dem Mikroskop. Beispiele verschiedener Kohlentypen im Dünnschliff. (Schlägel u. Eisen 31. 47—50. 15/3. 1933.)
 SCHUSTER.

W. Fuchs und R. Daur, *Neuere Untersuchungen zur Konstitution des Fichtenlignins, der Huminsäuren und der Humine*. (Vgl. C. 1931. II. 1657.) Überblick über die Erfolge der Arbeiten der Vff. über die Konst. des Lignins, der Huminsäuren u. Humine. Strukturschemata des Lignins u. der Huminsäuren. (Brennstoff-Chem. 12. 266—68. Mülheim-Ruhr, K.-W.-I. f. Kohlenforsch.)
 BENTHIN.

H. Hollings, *Die Verkokung von gesiebten und gemischten Kohlen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 2342 ref. Arbeit. (Gas Wld. 98. 134—38. 18/2. 1933.)
 SCHUST.

J. Fraser Shaw, *Tiefstemperaturverkokung. Enge Retorten aus feuerfestem Steinmaterial bei der Fuel Research Station*. Beschreibung von Metall- u. Steinretorten. Mitteilung von Betriebsergebnissen. (Dep. sci. ind. Res. Fuel Res. Techn. Pap. Nr. 35. 15 Seiten. 1933.)
 SCHUSTER.

R. Grassberger, R. Kunz, M. Eugling und Gundis Rotter, *Über das Odorieren von städtischem Leuchtgas*. Bericht über Verss., die vom hygien. Institut der Universität Wien mit den Wiener städt. Gaswerken ausgeführt wurden. Schlussergebnis: Von allen untersuchten Odorierungsstoffen (Mercaptane, Carbylamine, organ. S-Verbb., O- u. Cl-Abkömmlinge, Cracköle) eignen sich nur Karbinalin, Leichtölvorlauf oder Gemische von beiden für die prakt. Parfümierung von Stadtgas. (Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 6. 79 Seiten. 1929.)
 SCHUSTER.

R. Grassberger, M. Eugling und A. Luszczak, *Über das Odorieren von städtischem Leuchtgas*. II. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Prakt. Verss. mit Karbinalin u. Leichtölvorlauf ergaben, daß es nicht möglich ist, die erforderlichen Karbinalinmengen techn. zu beschaffen, während der Leichtölvorlauf wegen seines hohen S-Geh. ungeeignet ist u. nach Entfernung der S-Verbb. an Geruchsintensität zu stark einbüßt. (Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 8. 61 Seiten. 1932.)
 SCHUSTER.

Stanley Gill, *Schutz von Rohrleitungen*. Die verschiedenen Arten des Schutzes der Rohrleitungen vor Korrosion werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem. 25. 49—53. Jan. 1933. Houston, Tex.)
 CONSOLATI.

J. G. King und M. A. Matthews, *Die Behandlung von Kohleenteer*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 877 ref. Arbeit. (Chem. Age 27. 351—54. 15/10. 1932.)
 SCHUST.

Anton Pois, *Zur Geschichte der Erdöl- und Erdgasfunde in Österreich*. (Petroleum 29. Nr. 10. 1—13. 8/3. 1933.)
 K. O. MÜLLER.

Max Streintz, *Erdöl und Erdgas in Österreich*. Rückblick über die Gas- u. Ölfündigen Bohrungen in Oberlaa, Lambach, Zistersdorf, sowie über die Verwendungs-

möglichkeiten des Naturgases u. der minderwertigen Mineralöle als Zusatzfeuerung. (Petroleum 29. Nr. 10. 17—24. 8/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

Karl Friedl, *Die Erschließung von Erdöl und Erdgas im österreichischen Anteil des Wiener Beckens*. Geolog. Betrachtungen u. Bericht über die Erfolge der bisher niedergebrachten Bohrungen, die Öl u. Gas brachten. (Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 51. 48—54. 15/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

Edwin F. Nelson und Gustav Egloff, *Die Druckwärmespaltung von mexikanischem Erdöl*. Erdölvork., Produktionsmengen u. physikal. u. chem. Eigg. der mexikan. Erdöle werden angegeben; es wird über Vers.-Ergebnisse der Druckwärmespaltung bei verschiedenen Temp. u. Drucken berichtet. Tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse im Original. (Petrol. Times 29. 259—61. 11/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

Edwin F. Nelson und Gustav Egloff, *Die verschiedenen Eigenschaften des mexikanischen Rohöls bedingende besondere Raffinationsmethoden der Raffinerie*. Ausführliche Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Oil Gas J. 31. Nr. 42. 16. 33. 9/3. 1933.) K. O. MÜ.

A. S. Wolfner, *Rohölvordestillationssystem für die neue französische Raffinerie*. An Hand eines Leitungsschemas wird die in der COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE errichtete Vordest.-Anlage beschrieben, in der das H₂S-haltige Rohöl (aus Mesopotamien) während 45 Min. unter einem Druck von 200 Pfund auf 240° F erhitzt wird. H₂O, feste Fremdstoffe (Sand u. Salz) werden dadurch ausgeschieden. Am Ende der Anlage steigt die Temp. auf 280° F, von dort wird das Öl in eine Fraktionierkolonne auf 70 Pfund entspannt. H₂S, leichte KW-stoffe einschließlich Hexan werden dadurch abgetoppt u. gesondert aufgefangen, das Rohöl geht durch Wärmeaustauscher, dann in die Lagertanks. Das Leichtbenzin wird mit Alkali gewaschen u. stabilisiert, so daß es frei ist von Propan. H₂S u. permanente Gase werden aufgearbeitet, die leichten KW-stoffgase werden zusammen mit dem Propan der Stabilisierungsanlage als Heizgase auf Flaschen komprimiert. Das auf diese Weise vorbehandelte Rohöl ist in Tanks lange Zeit lagerbeständig, erleidet keine Verdampfungsverluste, enthält keine die Tanks korrodierenden Anteile u. erhöht die Feuersicherheit der Anlage. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. Nr. 1. 8—10. Jan. 1933.) K. O. MÜLLER.

F. R. Staley, *Chemische und mechanische Probleme in einer Naturbenzingewinnungsanlage*. Beschreibung der von der LONE STAR GAS CO. in Gordon (Texas) erbauten Anlage zur Gewinnung von Naturbenzin aus Naturgas. Aus dem unter einem Druck von 300 Pf. inch² stehenden Naturgas wird das Bzn. gewonnen, das in einer Stabilisierungsanlage von Propan befreit wird. Dieses Propan wird in Stahlflaschen abgefüllt u. dient für Heiz- u. Beleuchtungszwecke. Betriebsstörungen durch Kühlwasser, Kondenswasser, Korrosion u. starke Alterung der Waschöle werden besprochen. (Petrol. Engr. 4. Nr. 4. 16—17. Jan. 1933.) K. O. MÜLLER.

J. C. Albright, *Einfluß der Temperatur bei der Nachbehandlung von Naturbenzin*. Beschreibung der Arbeitsweise einer WINKLER-KOCH-Spalanlage der GARBER REFINERIES INC., bei der das bis 300° F abgetoppte Naturbenzin zusammen mit dem in der Mitte des Fraktionierturms der Spaltanlage abgenommenen heißen Schwerbenzin nochmals auf 1010° F aufgeheizt (Druck 395 Pfund, Abfall 25—30 Pfund) u. in den gemeinsamen Entspannungsraum der Spaltanlage eingeführt wird, dessen Bodentemp. auf 775—800° F gehalten wird. Die leichten Destst. entweichen am oberen Ende des Entspannungsraumes, das auf einer Betriebstemp. von 385—390° F gehalten wird. Bei genauer Einhaltung der Druck- u. Temp.-Verhältnisse wurde ein Motorkraftstoff mit einer Octanzahl 71 erhalten. Nach dem Entbutanisieren lag der 50%o-Punkt bei 266° F. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12. Nr. 1. 2—4. Jan. 1933.) K. O. MÜLLER.

H. Kiemstedt, *Über schädlichen Schwefel in Treibstoffen und über das Verhalten des Schwefels bei der Benzolgewinnung*. Vf. behandelt das Verh. des H₂S während der verschiedenen Phasen der Bzl.-Herst. Bei der Gaswäsche bildet sich elementarer S infolge Oxydation des H₂S durch den O₂ des Gases. Im Abtreibprozeß tritt wieder eine Red. zu H₂S ein, wobei eine Waschölverdickung eintritt. Bei der Lagerung der Vorprodd. tritt wieder eine Oxydation ein, während bei der Umdest. der Vorprodd. durch Red. wieder H₂S gebildet wird. Dieser Vorgang wiederholt sich dann bei der Lagerung des Rohbenzols. Bei dem Raffinationsprozeß liegt der S wieder in elementarer Form vor. Während der Umdest. des raffinierten Prod. tritt infolge der Wechselwrkg. des durch Red. gebildeten H₂S mit SO₂ u. infolge Einw. des Luft-O₂ eine neuerliche Oxydation zu elementarem S ein, der im Fertigprod. nachweisbar ist. Auf die Fähigkeit des S, sich leicht in H₂S umzuwandeln, ist die Alkaliwäsche vor der Säureraffi-

nation begründet, doch ist die Alkaliwäsche nur dann von Nutzen, wenn sie sofort nach der Dest. erfolgt, bevor der H₂S wieder zu S oxydiert ist. Unmittelbare Behandlung mit konz. H₂SO₄ führt zu Oxydation des gesamten H₂S, der im Waschgut verbleibt. Alkalinachbehandlung entfernt fast alle sauren Bestandteile, doch bleiben gegen Lackmus neutral reagierende Ester u. Sulfonsäuren zurück, die bei der Schlußdest. wieder schädlichen S neu bilden. Bei der Unters. auf schädlichen S ist zu beachten, daß der H₂S vom Zeitpunkt der Feststellung, z. B. am Geruch, bis zur chem. Unters. als solcher restlos verschwunden ist, wenn der Luft-O₂ Zutritt hatte u. die Zeit zur Oxydation hinreichte. Bei der Prüfung auf Mercaptane mit Na-Plumbit können Peroxyde eine Verfärbung hervorrufen, die der Mercaptanrk. sehr ähnelt. Zum Nachweis von Schwefelsäureestern verfährt man nach der Methode von DENNSTÄDT u. HEUSLER durch Kochen mit Anilin, wobei sich das Sulfat bildet. Zur Feststellung von korrodierendem S dient gewöhnlich die Cu-Probe bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp., vielfach ist auch die Hg-Schüttelprobe üblich. Um die Korrosionsstärke zu beurteilen, wird bei der Cu-Probe ein Verhältnis von Fl.-Menge zur Metalloberfläche von 10 ccm zu 10 qcm gewählt. Peroxyde verhindern oft die Rk. des S mit Cu oder Hg, so daß die Metalle selbst in Ggw. größerer S-Mengen im Kraftstoff blank bleiben. Derartige Peroxyde bilden sich fast in jedem techn. KW-stoffgemisch bei O₂-Zutritt u. in Abwesenheit von Inhibitoren nach kurzer Lagerzeit. Licht beschleunigt die Bldg. der Peroxyde. Sie verursachen eine Herabsetzung des Zündpunktes u. der Klopfestigkeit. Durch Behandlung mit reduzierenden Stoffen werden die Peroxyde zerstört u. die ursprünglichen Eig. der KW-stoffe wieder hergestellt. Bei der Prüfung peroxydhaltiger Kraftstoffe auf korrodierenden S mit Cu-Streifen läßt sich durch Zugabe von z. B. Hydrochinon die schützende Wrkg. des Peroxyds aufheben. Vers.-Beschreibungen mit Abbildungen im Original. (Petroleum 28. Nr. 28. 1—8. 1932.) K. O. MÜLLER.

Daniel Pijzel, *Verfahren zur Herstellung von Motorbrennstoffen*. Petroleumdest., vorzugsweise Gasöle, werden mit fl. SO₂ behandelt. Das dabei anfallende Raffinat ist als Brennstoff für Motoren mit Kompressionszündung geeignet, während der von SO₂ befreite Extrakt nach einer Druckwärmebehandlung zu einem wertvollen Kraftstoff für Vergasermotoren aufgearbeitet werden kann. Das Raffinat dient auch noch zum Verschnitt für Kraftstoffe, die für Dieselmotore wenig geeignet sind. (Petroleum 29. Nr. 11. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 6. 5—6. 15/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

A. W. Schmidt, *Untersuchungen über die Verwendung von Methylalkohol als Zusatzkraftstoff*. Methanol ist wegen seiner besonderen Antiklopfwrkg. als Zusatzmittel für Kraftstoffe gut verwendbar. Wegen seiner schlechten Mischbarkeit mit Bzn.-KW-stoffen kommt Methanol nur als Zusatz in Verb. mit Bzl. u. C₂H₅OH in Frage. Für einen „Einheitskraftstoff“ der Zus. 70% Bzn., 10% Bzl., 10% C₂H₅OH u. 10% CH₃OH wirkt sich bei guter Klopfestigkeit die Energiearmut des Methanols derart aus, daß gegenüber Markenbenzin neben geringerer Leistung noch erhöhter Kraftstoffverbrauch festgestellt werden muß. Bei hochverdichteten Motoren wird die Energiearmut durch die erhöhte Kompressionsfestigkeit derart kompensiert, daß der Einheitskraftstoff gleiche Leistungszahlen ergibt, wie die Vergleichskraftstoffe, aber im Verbrauch etwas über den Vergleichskraftstoffen liegt. Mischungsverhältnisse, Leistungszahlen u. Diagramme im Original. (Erdöl u. Teer 9. 74—77. 15/2. 1933. Breslau, Techn. Hochschule.) K. O. MÜLLER.

J. Foster Petree, *Über Schmierung*. Allgemeine Betrachtungen über die neuzeitliche Entw. der Schmiertechnik. (Times, Imp. foreign Trade Engng. Suppl. 31. Suppl. zu Nr. 764. X. 25/2. 1933.) K. O. MÜLLER.

Arch L. Foster, *Zusammenfassung von Automobilschmiermitteln und ihre spezielle Anwendung*. Vf. bespricht die Verwendung von Schmierfetten auf Ca-, Na-K-, Al- u. Pb-Seifengrundlage bei der Schmierung von Chassis, Federn, Lenkzahnrad, von mit S oder chlorierten Verb. versetzten Mineralschmierölen als Hochdruckschmiermittel im Getriebekasten sowie von Schmierölen für die Brennstoffpumpenschmierung. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 4. 48—50. 25/1. 1933.) K. O. MÜLLER.

F. Alex Nason, *Die Entwicklung des Oberschmierölzusatzes zu Benzin ist durch steigenden Gumgehalt verursacht*. Vf. stellt fest, daß Kraftstoffe mit hoher Oktanzahl einen höheren Gumgeh. aufweisen, wodurch der Zusatz von Oberschmieröl bedingt ist. Die Forderung, die Vf. an ein Oberschmieröl stellt, sind: 1. Verminderung der Kohlenstoffabscheidung, 2. verbesserte Schmierung der beweglichen Teile u. 3. Verminderung der Korrosion. Diese Bedingungen werden von den bisherigen Oberschmierölen nicht erfüllt. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 5. 25. 46. 1/2. 1933.) K. O. MÜLLER.

F. Schwarz, *Zur Mikroskopie der Petrolbitumina*. Allgemeine Betrachtungen über den Brechungsindex von Petrodestst. Um den D_n von Mineralen in Pulverform zu bestimmen, suspendiert Vf. das Mineral in einer Fl. von bekanntem D_n . Bei gleicher Brechungszahl verschwinden die Umrisse des Pulvers. Zur Best. des ρ von Paraffin legt Vf. eine Paraffinschuppe auf den Heitzisch des Polarisationsmrk. u. beobachtet unter gekreuztem Nicol. Im Augenblick des Flüssigwerdens der Schuppe geht die Doppelbrechung verloren u. das helle Gesichtsfeld wird dunkel. Bei den mkr. Unters. zeigen Ndd. von Ölen mit reiner Paraffinbase u. solchen mit reiner Asphaltbase gänzlich verschiedenes Aussehen. Die Qualität eines Öles mit Hilfe der Analysenquarzlampe bestimmt Vf. unter Beiziehung eines Mkr. Vf. weist darauf hin, daß die Lumineszenzfarben eines Öles einen um so größeren Graueh. aufweisen, je weniger die Raffination vorgeschritten ist. (Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 51. 41—44. 15/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

Norman H. Taylor, *Die Ausführung und Untersuchung von Straßenasphaltmischungen*. Nach geschichtlichem Rückblick stellt Vf. den Einfluß von Sand u. die Teilchengröße von Füllstoffen fest, die bei großer Feinheit um so wirksamer sind. Die Einw. der zugemischten Füllstoffe auf den Erweichungspunkt des Bitumens wird kurvenmäßig wiedergegeben. Der Einfluß von H₂O auf die Füllstoffe soll nach der von Vf. ausgearbeiteten Standardmethode bestimmt werden, bei der die Straßendeckenmischung aus Bitumen, Sand u. Füllstoff pulverisiert wird u. 1 Stde. in W. gekocht wird. Die sich ablösenden Füllstoffe werden dekantiert u. gewogen. Die Verss. zeigten, daß Kalkstein u. Zement gegenüber Feuchtigkeit sehr widerstandsfähig sind, während Granitstaub u. Granitsplitt sich herauslösen. Prüfmethode für mechan. Festigkeit von Asphaltdecken werden angegeben u. Vers.-Resultate auf Diagrammen gezeigt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51. Transact. 415—33. 23/12. 1932.) K. O. MÜ.

M. K. Thornton jr. und J. E. Latta, *Ermittlung und Bestimmung von freiem Schwefel in Erdöldestillaten, eine colorimetrische Methode*. Nachdem die korrodierende Wrkg. von α -schwefelhaltigen Kraftstoffen von GARNER (C. 1931. II. 3701) festgestellt worden war, geben Vff. eine quantitative Best.-Methode des α -S auf colorimetr. Grundlage. Das dazu benutzte Reagens wird hergestellt aus 80 ccm raffiniertem ungebleichtem Baumwollsaatöl, 80 ccm frisch dest. CS₂ u. 8 ccm Pyridin (kühl u. dunkel aufbewahren, täglich frisch bereiten!). Die Standardlsgg. sind 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 u. 0,1% Lsgg. von S in S-freiem Schwebbenzin, das durch Dest. über Na erhalten wird. Je 20 ccm des zu untersuchenden Öls u. 20 ccm Standardlsg. werden mit 4 ccm des Reagenses versetzt u. gleichzeitig 30 Min. auf 100° erhitzt, dann mit S-freiem Schwebbenzin auf 25 ccm aufgefüllt u. im Colorimeter verglichen. Bei steigendem S-Geh. wird die Farbe dunkler. Vergl.-Best. mit der Lampenmethode zur Best. des Gesamt-S u. α -S ergab übereinstimmende Werte, der den Untersuchungsproben zugesetzte freie S (α -S) konnte durch Subtraktion ermittelt werden. — Vff. geben noch zu beachtende Hinweise bei der Durchführung der Best. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 441—42. 15/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

M. J. Mulligan, Wheeler G. Lovell und T. A. Boyd, *Harzbestimmung in Benzin. Eine abgeänderte Luftblasenmethode bei hohen Temperaturen*. In Anlehnung an die Bedingungen der Harzbdg. in dem Verteilungssystem von Verbrennungsmotoren entwickelten Vff. die abgeänderte Luftblasenmethode bei hohen Temp. In ein Becherglas, das das zu untersuchende Bzn. enthält, u. das in einem auf konstanter Temp. gehaltenen Heizbad hängt, das mit einer bei 200° siedenden Fl. gefüllt ist, wird Luft, die durch eine im Heizbad befindliche Schlange aufgeheizt ist, mit der Geschwindigkeit von 1 l pro sec eingeblasen. Dabei wird das Bzn. verdampft u. das zurückbleibende Harz getrocknet. Die erforderliche Zeit, um 50 ccm Bzn. zu verdampfen u. zur Gewichtskonstanz zu kommen, beträgt 20 bis 25 Min. Oxydation während der Best. gibt keine Fehlerquellen, die neue Methode liefert reproduzierbare Werte. Schwierigkeiten durch Überkriechen haben sich nicht ergeben. Krit. Betrachtung der anderen Gum-Best.-Methoden sowie Vergleichswerte sind angegeben. Abbildung der Glasapparatur im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 351—56. 15/10. 1932.) K. O. MÜ.

Desire de Nagy, London, *Verkokung von Kohle, Torf, Holz u. dgl.* In einer Reihe von eisernen feuerfest ausgekleideten Behältern, die im Kreise um eine zentral gelegene Esse angeordnet sind, werden die Brennstoffe entzündet u. unter Luftdurchsagen zur Glut gebracht. Danach wird die Luftzufuhr abgestellt u. der Koks durch

Einblasen von Dampf abgelöscht. (E. P. 384 092 vom 15/12. 1931, ausg. 22/12. 1932.) DERSIN.

Charles François, Belgien, *Verschmelzung von Kohle*. Feingepulverte Kohle wird in kon. Eisenformen eingebracht, die so zu Einheiten zusammensetzbar sind, daß die Öffnung der einen Form durch die nächste darübergesetzte Form verschlossen wird, andererseits aber die Heizgase die Formen umspülen können. Die Formen werden allmählich auf 550—850° erhitzt, wobei das Aufblähen durch den Verschuß verhindert wird. Man erhält Formstücke, die noch 8—15% flüchtige Bestandteile der Kohle enthalten. Die auf Wagen zu Einheiten zusammengesetzten Formen können in Kanallöfen mit ansteigenden Temp.-Regionen erhitzt werden. (F. PP. 735 557 u. 735 558 vom 19/4. 1932, ausg. 10/11. 1932.) DERSIN.

Anciens Etablissements Morel Freres und Paul Saignol, Frankreich, *Gas-erzeugung*. Durch Verbrennung von Gas mit vorgewärmter Sekundärluft erzeugtes h. Verbrennungsgas wird um eine mit Kohle beschickte Dest.-Kammer geleitet, wo es seine Wärme zum Teil abgibt. Darauf tritt es in einen Rekuperator ein, in dem die Vorwärmung der Primär- u. Sekundärluft erfolgt. Die h. Primärluft wird dann unter den Rost geleitet, auf dem die Kohle ruht, u. bewirkt hier durch Partialverbrennung die Erhitzung der Kohle. Die Dest. beginnt, die entwickelten Gase durchstreichen die Brennstoffschicht u. werden in einer Leitung mit den bei der Erhitzung der Kohle in der unteren Schicht erzeugten Armgasen vereinigt. (F. P. 735 740 vom 23/7. 1931, ausg. 14/11. 1932.) DERSIN.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Curt Müller, Frankfurt a. M.) *Verfahren zum Vergasen von staubförmigen oder feinkörnigen Brennstoffen* gemäß Hauptpatent 569 211, dad. gek., daß so viel Nutzgas umgewälzt wird, daß der gesamte für die Aufrechterhaltung der Vergasung erforderliche Sauerstoff verbraucht wird, noch bevor die Vergasungsmassen auf die zu vergasende Kohle einwirken. — Dadurch sollen in dem Gaserzeuger nur wärmebindende heterogene Rkk. gemäß den Gleichungen $C + CO_2 = 2CO$ u. $C + H_2O = H_2 + CO$ auftreten können, deren Energiebedarf durch die fühlbare Wärme des kreisenden Gases allein gedeckt wird. Hierdurch werden lokale Überhitzungen des Gaserzeugers vermieden. (D. R. P. 571 168 Kl. 24 e vom 5/1. 1930, ausg. 24/2. 1933. Zus. zu D. R. P. 569 211; C. 1933. I. 2346.) DERSIN.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines wasserstoffreichen Gases*. Aus bituminösen Brennstoffen soll nach dem Verf. des Hauptpat. bei der Vergasung mittels h. O₂ u. W.-Dampf unter Druck durch Steigerung der Vergasungsgeschwindigkeit ein hauptsächlich aus CO₂ u. H₂ bestehendes Gas, das nicht mehr als 25% CH₄ u. CO enthält, gewonnen werden. Das Gas wird zunächst durch Waschen mit Druckwasser von CO₂ befreit, worauf der H₂ durch Tiefkühlung von den übrigen Bestandteilen getrennt wird, (E. P. 380 158 vom 17/6. 1931, ausg. 6/10. 1932. D. Prior. 5/7. 1930. Zus. zu E. P. 364 407; C. 1932. I. 3251.) DERSIN.

Young-Whitwell Gas Process Co., Tacoma, übert. von: **Daniel J. Young**, Tacoma, *Herstellung von carburiertem Wassergas*. Bei einem Verf., bei welchem zunächst immer ein Teil des in einem Generator befindlichen u. laufend durch Zuführung von feinkörniger Kohle ergänzten Brennstoffs durch Einblasen von Luft verbrannt u. durch die h. Verbrennungsgase ein Carburator, sowie ein Überhitzer aufgeheizt werden u. dann in der zweiten Verf.-Stufe W.-Dampf in den Generator u. Öl in den Carburator eingeführt wird, wird h. Stickstoff in dem Generator durch die Kohlschicht hindurch geleitet u. dadurch ein brennbares Gas erhalten. (A. P. 1 878 227 vom 26/3. 1926, ausg. 20/9. 1932.) WALTHER.

Julius Franz Ludwig Moeller, London, *Herstellung von Ölgas*. Das Öl wird auf 170—240° vorerhitzt u. dann mit einem Strahl überhitzten Dampfes versprüht, dessen Temp. 650—850° beträgt, so daß das Öl sofort verdampft. Das Dampfgemisch wird dann zwecks Spaltung des Öles in eine mit Eisenoxyd als Katalysator beschickte, auf 800—950° erhitzte Retorte eingeblasen. Der Katalysator wird in leicht gasdurchlässiger Form, z. B. Rohrstücken oder unregelmäßigen Bruchstücken, verwendet. (E. P. 382 620 vom 24/7. 1931, ausg. 24/11. 1932.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr**, Ludwigshafen), *Verfahren zur Gewinnung wertvoller Produkte aus den Waschlauge* industrieller Gase, dad. gek., daß man das aus den Waschlauge ausgetriebene Gasgemisch, das H₂S, CO₂, NH₃ u. event. CN-Verbb. enthält, zunächst einer derartigen katalyt. Behandlung unterwirft, daß H₂S in SO₂ bzw. SO₃ u. event. vorhandene CN-Verbb. in NH₃ u. CO₂ bzw. CO übergeführt werden, u. daß man das dabei erhaltene

Gasgemisch auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder nach vorausgehender katalyt. Überführung des NH_3 in Stickoxyde auf HNO_3 u. H_2SO_4 bzw. deren Ammonsalze weiterverarbeitet. (D. R. P. 567 631 Kl. 12g vom 19/12. 1926, ausg. 6/1. 1933.) HORN.

Barrett Co., New York, übert. von: **Clifford Banta**, Englewood, V. St. A., *Raffination von Rohbenzol*. Man wäscht mit einer so geringen Menge Schwefelsäure, daß die verharzenden Stoffe polymerisiert werden, die ungesätt. KW-stoffe aber nicht angegriffen werden. Die Temp. soll dabei unterhalb 40° bleiben. Nach der Säurebehandlung wird neutralisiert u. dest. (E. P. 382 647 vom 24/7. 1931, ausg. 24/11. 1932. A. Prior. 30/7. 1930.) DERSIN.

Barrett Co., New York, übert. von: **Edward H. Ellms**, Englewood, *Teerdestillation*. Teer enthaltende Gase werden zunächst von Staub u. anderen Verunreinigungen befreit u. dann durch mittelbaren Wärmeaustausch mit konstant sd. Fl., insbesondere Toluol, gekühlt. (A. P. 1 883 642 vom 17/9. 1928, ausg. 18/10. 1932.) WALTHER.

Barrett Co., New York, übertr. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, *Teerdestillation*. Ein Teil der aus dem Koksofen kommenden Gase wird bei hoher Temp. von den Verunreinigungen befreit. Ein anderer Teil wird mit fein versprühtem Teer in Berührung gebracht u. dann mit dem gereinigten Teil der Gase gemischt, worauf die Gase dem App. für die fraktionierte Kondensation zugeführt werden. (A. P. 1 884 087 vom 3/5. 1929, ausg. 25/10. 1932.) WALTHER.

Barrett Co., New York, übert. von: **Arthur H. Radasch**, South Orange, *Teerdestillation*. Kohledest.-Gase werden einer fraktionierten Kondensation unterworfen, so daß zuerst eine hochsd. u. eine tiefersd. Teerfraktion entsteht. Beide werden bis auf Pech abdest. Alle Dest.-Dämpfe werden gemeinsamen Kolonnen zur weiteren fraktionierten Kondensation zugeführt. (A. P. 1 884 220 vom 31/5. 1929, ausg. 25/10. 1932.) WALTHER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Walter Simon**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung wertvoller flüssiger Produkte aus festen kohlenstoffhaltigen Materialien*. Verf. zur Herst. wertvoller fl. Prodd. durch Behandlung fester, mit Öl vermischter, kohlenstoffhaltiger Materialien mit Wasserstoff unter Druck bei erhöhter Temp. in Ggw. von Katalysatoren, dad. gek., daß vor der Herst. des der Rk. zu unterwerfenden Gemisches sowohl die festen Ausgangsstoffe mit katalyt. wirksamem Material getränkt oder besprengt werden, als auch das zuzusetzende Öl mit Katalysatoren gemischt wird. — Man trinkt z. B. feingemahlene Ruhrsteinkohle mit einer *Ammoniummolybdat*slg., so daß die Kohle 0,1% MoO_3 aufnimmt, trocknet sie u. vermischt sie mit einem hochsd. Kohledehydrohydrierungsl., das 0,1% MoO_3 in Form von mit *Ammoniummolybdat* getränkter *Floridaerde* enthält, in einem Mischungsverhältnis von 4 : 1. Bei dreistündiger Hydrierung bei 460° werden 93% des C der Kohle in fl. KW-stoffe übergeführt. (D. R. P. 570 951 Kl. 12 o vom 2/8. 1931, ausg. 22/2. 1933. F. P. 738 995 vom 23/6. 1932, ausg. 4/1. 1933. D. Prior. 1/8. 1931.) DERSIN.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Verfahren zur katalytischen Herstellung flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff bei Atmosphärendruck, Unterdruck oder geringem Überdruck bei verhältnismäßig niedrigen Temp.*, dad. gek., daß man die Gase über durch Zusatz anderer Metallverb. aktivierte *Nickelkontakte*, insbesondere *Mehrstoffkontakte* auf großer Oberfläche, mindestens so lange leitet, wie die Bldg. des zunächst allein oder vorwiegend auftretenden *Methans* zurückgeht u. statt dessen fl. aliph. KW-stoffe auftreten, u. die beim weiteren Überleiten der Gase entstehenden fl. KW-stoffe auf eine der bekannten Arten von den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches trennt. — Als aktivierende Stoffe eignen sich wasserabspaltende Verb. des *Th*, *Al*, *Ce*, nicht aber *Cu*. Man kann das *Ni* auch im Gemisch mit *Co* oder *Fe* benutzen, reine *Ni*-Katalysatoren bilden jedoch ausschließlich CH_4 . Die Rk.-Temp. liegen zwischen 150 u. 250° . (D. R. P. 571 898 Kl. 12 o vom 10/12. 1930, ausg. 9/3. 1933.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Alwin Mittasch**, Mannheim, und **Hermann Zorn**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Katalysatoren für die Spaltung oder Hydrierung von Kohlenwasserstoffen*. Man schlägt in Abwesenheit von O_2 durch therm. Zers. von flüchtigen Verb. der 3. bis 5. Gruppe, besonders von Wasserstoffverb. von *As*, *Sb*, *Bi*, *B*, *Sn* oder *Si* oder von Halogenverb., z. B. BBr_3 , auf Trägern, z. B. Metalloxyden wie CaO , BaO , akt. Kohle, *Asbest*, *Graphit* u. dgl. die Elemente in feiner Verteilung nieder. So leitet man z. B. ein durch Zers. von *Magnesium-*

silicid mit HCl erhaltenes Gemisch von H_2 u. SiH_4 bei 500° über Al_2O_3 . Man erhält einen Nd. von elementarem Si . Der erhaltene Katalysator eignet sich zum Spalten von *KW-stoffen*. Zur Druckhydrierung geeignete Katalysatoren erhält man durch Erzeugung des Nd. auf Verb. der Elemente der 6. Gruppe, gegebenenfalls zusammen mit ZnO oder MgO . (A. P. 1 895 764 vom 15/6. 1931, ausg. 31/1. 1933. D. Prior. 23/6. 1930.)

DER SIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung flüssiger und fester Brennstoffe*. Man behandelt die Ausgangsstoffe in erster Stufe bei Temp. von 400 — 450° in Ggw. stark hydrierend wirkender Katalysatoren, wie der Schwermetallsulfide, bei Drucken von 50 — 200 at mit H_2 , wobei die erhaltenen über 200° sd. *KW-stoffe* in die Rk.-Kammer zurückgeführt werden. Man erhält ein vollkommen mit H_2 gesätt. *Bzn.*, das darauf bei Temp. von 500 — 600° in Ggw. von Katalysatoren, die Oxide der 3., 5. u. 6. Gruppe oder akt. Kohle oder SiO_2 sein können, hydriert wird, wobei man einen Partialdruck des zu veredelnden Prod. von $> 20\%$ aufrecht erhält. Man erhält ein *Bzn.* von hoher Klopffestigkeit. (F. P. 738 368 vom 9/6. 1932, ausg. 24/12. 1932. D. Prior. 11/6. 1931.)

DER SIN.

Byrnes, Townsend & Potter, Washington, übert. von: **Walter G. Williams**, Plainfield, V. St. A., *Fraktionierte Destillation von Rohölen*. Das Öl wird zunächst vorgewärmt u. danach in eine Dest.-Blase geführt, in der es auf einen rotierenden Metallzylinder auftrifft, der das Öl durch ein beheiztes Metallbad hindurchführt. Die bei der betreffenden Temp. verdampfbaren Anteile verdampfen u. werden durch eine Leitung abgeführt, während das Rückstandsöl in eine weitere darunterliegende Blase abgepumpt wird, in der es in gleicher Weise bei höherer Temp. behandelt wird. Nach dem Durchgang durch mehrere Blasen wird ein hochsd. Rückstandsöl abgezogen (A. P. 1 886 142 vom 6/6. 1929, ausg. 1/11. 1932.)

DER SIN.

Gray Processes Corp., Newark, übert. von: **Eugene C. Herthel**, Chicago, und **Harry L. Pelzer**, Highland, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in der Dampfphase gespalten. Die durch Auswaschen von hochsd. Anteilen befreiten *Rohbenzindämpfe* werden zur Entfernung von *Diölefinen* über Absorptionsmittel, z. B. Fullererde, geleitet u. redest. (A. P. 1 887 128 vom 14/9. 1928, ausg. 8/11. 1932.)

DER SIN.

Universal Oil Products Comp., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, V. St. A., *Crackverfahren*. Das zu spaltende Öl wird unter Druck in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. tritt in eine Verdampferblase, in der ein Teil des Öles fl. bleibt u. mit dem abgeschiedenen *C* abgezogen wird. Anschließend werden die Dämpfe in einem mit Zwischenböden versehenen Dephlegmator dephlegmiert u. danach kondensiert. Das Rohöl dient als Dephlegmierfl. u. wird mit dem Dephlegmat vermischt der Crackschlange zugeführt. (A. P. 1 886 946 vom 21/6. 1919, ausg. 8/11. 1932.)

DER SIN.

Pure Oil Comp., Chicago, übert. von: **Clyde L. Smith** und **Cornelius B. Watson**, V. St. A., *Crackung in der Dampfphase*. Das zu spaltende Öl wird verdampft u. unter Zusatz von überhitztem W.-Dampf u. von fein verteilten Katalysatoren, wie Ni , Pd , ThO_2 , ZnO oder Fe , die von dem Dampfstrom in Suspension gehalten werden, in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt, worauf die gebildeten leichten Prodd. von den schwereren getrennt werden. (A. P. 1 887 047 vom 22/3. 1928, ausg. 8/11. 1932.)

DER SIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spaltung von Schwerölen*. Man leitet die Dämpfe von Gas- oder Schwerölen unter Zusatz einer mehrfach größeren Menge von Dämpfen leicht flüchtiger Öle, die z. B. Leicht- u. Mittelöle sind u. die aus dem gleichen Spaltverf. stammen u. von hochsd. Anteilen u. Asphalt bildenden Stoffen befreit sind, durch eine mit Katalysatoren beschickte, auf etwa 600° erhitzte Spaltkammer. Man erhält hohe Ausbeuten an leichten *KW-stoffen* mit guter Klopffestigkeit. (F. P. 734 758 vom 23/2. 1932, ausg. 28/10. 1932. D. Prior. 28/2. 1931.)

DER S.

Benzol-Verband G. m. b. H., Bochum, *Verfahren zur Entschwefelung von Erd- und Teerölen*, bei welchem die Öle mit Metallen u. einem schwefelwasserstoffbindenden Stoff behandelt werden, dad. gek., daß die Öle zwecks Entfernung von elementarem *S* mit Metallen, wie *Zinn*, *Aluminium*, *Kupfer*, *Magnesium* oder deren etwa vorhandenen niederen Oxydationsstufen als Reduktionskomponente u. einer wss. Lsg. von wasserlöslichen Alkaliverbb. der Metalle der Schwefelwassergruppe bzw. Salzen dieser Metalle einschließlich Alkalizinkat als schwefelwasserstoffbindende Komponente behandelt werden. — Man wäscht das Öl z. B. mit 2% einer *Natriumplumbislg.* u. 2% einer *Zinnoxidnatriumlg.*, die durch Auflösen von $SnCl_2$ in 40% ig. *Natronlauge* erhalten wurde. Man kann auch das Öl mit 2% pulverigem *Al* oder *Zn* oder *Cu* versetzen u.

darauf noch 5% Natriumplumbit-, Zinnoxidulnatron- oder Bleiacetatslg. zusetzen u. bei 40—50° intensiv durchrühren. (D. R. P. 570 876 Kl. 23b vom 19/3. 1927, ausg. 22/2. 1933.)

DERSIN.

Franklin E. Kimball, Long Beach, V. St. A., *Raffination von Rohgasolin*. Zur Entfernung verharzender KW-stoffe leitet man das Rohgasolin in Dampfform durch einen Waschturm, der mit einer h. Lsg. von Berylliumchlorid u. Ammoniumchlorid in W. berieselt wird. Die Dämpfe werden anschließend kondensiert u. von den gebildeten Harzen durch Dest. getrennt. (A. P. 1 895 223 vom 16/7. 1932, ausg. 24/1. 1933.)

DERSIN.

Pure Oil Comp., Chicago, übert. von: **Audley E. Harnsberger**, V. St. A., *Raffination von Crackgasolin*. Das Gasolin wird verdampft, die Dämpfe werden ohne weitere Spaltung beispielsweise auf 325° F überhitzt u. darauf durch eine Schicht Fullererde geleitet, in der eine Polymerisation ungesätt., zur Verharzung neigender KW-stoffe erfolgt. Anschließend wird das Dampfgemisch fraktioniert dest. Durch die Überhitzung soll eine Beschleunigung der Rk. an der Fullererde bewirkt werden. (A. P. 1 887 018 vom 30/9. 1929, ausg. 8/11. 1932.)

DERSIN.

Gérard Lauer, Luxemburg, *Motortreibmittel*, bestehend aus 30 Voll. leichten Teerölen von der Verkokung von Steinkohle oder bituminösem Schiefer u. 70 Voll. 92—96%ig. A. (F. P. 740 322 vom 12/7. 1932, ausg. 24/1. 1933. Luxemburg. Prior. 19/3. 1932.)

DERSIN.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, übert. von: **Albert Loebel**, Amsterdam, *Herstellung von Asphalt*. Man gibt rohem Asphaltöl oder rückständen die Fraktion eines bei 250° sd. Mineralöls zu, die nach einer Extraktion dieses Öles, mit fl. SO₂ als unl. zurückbleibt u. erhitzt das Ganze in bekannter Weise unter Luftzuführung. (A. P. 1 889 365 vom 19/4. 1930, ausg. 29/11. 1932. Holl. Prior. 9/12. 1927.)

ENGEROFF.

Paul Dieter, Burgdorf, und **Gustav Grisard**, Basel (Schweiz), *Herstellung einer farbigen, aufgehellten Straßenoberfläche*. Um den Teer- u. Bitumenstraßen die dunkle Farbe zu nehmen u. dadurch bei Regenwetter u. bei Nacht die Sicht zu verbessern, wird die Straße mit einem hellen Anstrich versehen. Dieser absorbiert auch die Sonnenstrahlen weniger u. ergibt daher auch eine Verringerung der Erwärmung der Straßenoberfläche, so daß der Erweichung der Straßendecke gesteuert wird. Als Anstrichmasse ist z. B. eine magere Ölfarbe aus Leinöl, Terpentin oder Terpentinersatz u. Lithoponen vorteilhaft. (Schwz. P. 156 970 vom 1/7. 1931, ausg. 16/11. 1932.)

HEINRICHS.

[russ.] **Nikolaj Prokopjewitsch Tschishewski**, Verkoken Moskauer Kohlen im Gemisch mit Don-Kohlen u. für sich allein. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1932. (84 S.) Rbl. 2.30.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

D. B. Gawthrop, *Übertragungsversuche und Photographie der durch die Explosion elektrisch zu zündender Sprengkapseln ausgesandten Stoßwelle*. (Vgl. C. 1932. II. 3342.) Photograph. Studien (Schlierenmethode) über die Art der bei der Detonation von verschiedenen Sprengkapseln ausgesandten Stoßwelle u. den Mechanismus der Übertragung der Detonation auf eine von der Sprengkapsel räumlich getrennte Sprengladung. Tetryl-Bleiazid oder Pikrinsäure-Fulminatsprengkapseln übertragen die Detonation auf Entfernungen bis zu 3—4 m. Die der Stoßwelle vorausliegenden Splitter dieser Kapseln haben eine Geschwindigkeit von mindestens 1200 m/sec gegenüber höchstens 970 m/sec der Splitter anderer Sprengkapseltypen (Knallsatzkapsel, Kapsel mit Bleitritinotresorcinfüllung). Die durch die Detonation verursachte Stoßwelle hat für die ersten 30 cm ihrer Ausbreitung eine Geschwindigkeit von 497 m/sec. In einer Cellophanhülle steigt die Geschwindigkeit auf 1045 m/sec an. Die Übertragung der Detonation auf eine von der Sprengkapsel räumlich getrennte Ladung kommt durch das Zusammenwirken auftreffender Splitter u. der Stoßwelle zustande. (J. Franklin Inst. 214. 647—64. 1932. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines, Pittsburgh Experim. Station.)

F. BECKER.

F. R. W. Hunt und **G. H. Hinds**, *Die Verbrennungsgeschwindigkeit kolloidaler Pulver*. Entgegnung auf die Arbeit von CROW u. GRIMSHAW (C. 1933. I. 1885). (Nature, London 131. 206. 11/2. 1933.)

F. BECKER.

A. Foulon, *Neue Verfahren zur Aufbereitung von Nitroglycerin*. Zusammenfassende

Übersicht unter besonderer Berücksichtigung der neueren Patentliteratur. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 8—11. Jan. 1933.) F. BECKER.

Alfred Stettbacher, *Moderne Großgewinnung von Bleiazid*. Kurze Beschreibung des Verf. von MEISZNER (D. R. P. 514012; C. 1931. I. 1339) zur kontinuierlichen Herst. von Bleiazid. Das Verf. zeichnet sich durch große Betriebssicherheit aus u. liefert 98%ig. Bleiazid. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 77—78. März 1933.) F. BECK.

T. Coulter und **A. E. Lance**, *Weitere Bemerkungen über Sprengstoffe mit flüssigem Sauerstoff*. (Vgl. C. 1933. I. 1555.) Ergänzender Vortrag über prakt. Erfahrungen bei der Verwendung von Oxylquitsprengpatronen. Anschließend Diskussion. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 33. 218—24. Jan. 1933.) R. K. MÜLLER.

I. v. Meerscheid-Hüllessem, *Die Bestimmung der Stabilität des rauchlosen Pulvers nach dem Volumen der bei der Zersetzung sich bildenden Gase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur*. Die Pulverprobe wird mit dem zu ihrer Aufnahme dienenden Reagensglas unter Luftabschluß in einem mit Paraffin gefüllten u. mit Überlauf versehenen Glasgefäß bei 120° in einem Thermostaten eingelagert. Die sich abspaltenden Zers.-Gase verdrängen eine entsprechende Menge Paraffin, das in Wägeggläsern aufgefangen u. in bestimmten Zeitabschnitten gewogen wird. Aus dem Gewicht des Paraffins u. seinem spezif. Gewicht bei 120° wird unter Berücksichtigung des Barometerstands das Volumen der abgespaltenen Gase für 120° u. 760 mm berechnet. Das Verf. wird durch zwei ausführlich belegte Versuchsbeispiele erläutert. (Skizze des App. im Original.) (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 6—8. Jan. 1933.) F. BECKER.

Schweizer Sprengstoff-Fabrik Akt.-Ges., *Dottikau, Aargau, Schweiz, Plastisches und stoßsicheres Pentaerythritetranitratgemisch*. Zur Phlegmatisierung wird dem Pentaerythritetranitrat Nitroäthylenchlorhydrin, zweckmäßig im Gemisch mit Nitroglycerin, Nitroglykol oder Dinitromonochlorhydrin zugesetzt u. mit demselben, zweckmäßig unter Zusatz von Schießwolle, gelatiniert. — Z. B. besteht eine solche Mischung aus 70% Pentaerythritetranitrat u. 30% gelatiniertes Nitroglycerin mit einem Zusatz von 20% Nitroäthylenchlorhydrin. Das Prod. soll zur Füllung von Geschossen u. Detonationszündschnüren Verwendung finden. (Schwz. P. 156 455 vom 17/10. 1931, ausg. 16/11. 1932.) EBEN.

Soc. An. Manufacture Générale de Munitions, Frankreich, *Herstellung von Zündsätzen, insbesondere für Zündhütchen*. Als Ersatz für als Beimischungen zum Knallquecksilber in Zündsätzen dienende Oxydationsmittel, wie KClO_3 oder KNO_3 , dienen Nitrate des Tl oder Cs . Durch die Beimischung derselben wird die Brisanz des Knallquecksilbers beträchtlich gemildert. Diese Nitrate sind außerdem nicht hygroskop. — Z. B. besteht ein solcher Zündsatz aus 33 Teilen Knallquecksilber, 40 Teilen $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$, 10 Teilen CoNO_3 u. 17 Teilen Sb_2S_3 . (F. P. 737 561 vom 17/9. 1931, ausg. 13/12. 1932.) EBEN.

W. Main, Les explosifs. Paris: Gauthier-Villars 1933. (VI, 202 S.) Br.: 25 fr.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

E. K. Moore, *Untersuchungen zur Chemie des Äscherns. V. Die Wirkung von Calciumhydroxydsuspensionen auf Rindshäute*. (Unter Mitarbeit von R. Koppenhoefer.) (IV. vgl. C. 1932. I. 2123.) Frische Rinderhaare wurden in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspensionen an der Luft oder unter N_2 1, 2, 3, 5, 8 u. 13 Tage stehen gelassen u. in den von den Haaren abfiltrierten Lsgg. Gesamt- u. NH_3 -N, Sulfid- u. Sulfhydrat-S, Polysulfid-S, Sulfat-S, Sulfat-S u. Gesamt-S bestimmt. Bzgl. der analyt. Verff. wird auf das Schrifttum verwiesen. Bei Luftzutritt war viel mehr Sulfid- u. Sulfat-S vorhanden als unter N_2 -Atmosphäre. In Form der obigen anorgan. Verb. waren nach 5 Tagen nur 40% des Gesamt-S bestimmbar. Die Prüfung auf Cystin oder Cystein in freiem Zustand oder nach Hydrolyse etwa vorhandener Eiweißverb. fiel stets negativ aus. Nur ca. 20% des Gesamt-S der Haare wird in 5 Tagen in Lsg. gebracht. Nach dieser Zeit verhalten sich die Mengen gel. S u. N ebenso wie im Cystin oder Cystein ungefähr wie 1:1; hieraus können jedoch nach Ansicht des Vfs. weitergehende Schlüsse bzgl. der Angreifbarkeit der genannten Verb. durch die Kalkäschung noch nicht gezogen werden. Entfettete Haare von einer konservierten Rindshaut verhielten sich wie frische Rinderhaare. Werden die unter N_2 auf die Haare zur Einw. gebrachten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspensionen nach Entfernung der Haare an der Luft stehen gelassen, so wird die Menge

des in niedrigen Oxydationstufen vorhandenen S verringert, aber der Anteil des Sulfit- u. Sulfat-S nicht im gleichen Verhältnis erhöht; es werden also vermutlich noch andere anorgan. S-Verbb. hierbei gebildet. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 64—77. Febr. 1933. Cincinnati, Dep. of Leath. Res.) SELIGSBERGER.

R. O. Page, *Die Natur der Verbindung des Mimosenrindengerbstoffes mit Kollagen*. Auf Grund eigener früherer Unterss. u. nach Gegenüberstellung zahlreicher Arbeiten des Schrifttums gelangt Vf. zu dem Schluß, daß der „gebundene Gerbstoff“ an den N u. das „gebundene Wasserlösliche“ durch Nebenvalenzkräfte an den O der Peptidgruppe gebunden sind. Beide Bindungsarten werden durch OH-Gruppen des Gerbstoffmoleküls vermittelt. Da früheren Unterss. zufolge Haut anscheinend 1, 2 oder 4 Äquivalente Mimosarindengerbstoff binden kann u. sich die Zahl der N-Atome im Kollagen nach WILSON auf ca. 9 beläuft, könnte nur höchstens die Hälfte der N-Atome an der Gerbstoffbindung beteiligt sein. Vf. sucht seine Vorstellungen durch verschiedene Verss. zu stützen. Wenn z. B. durch Temp.- oder pH-Erhöhung das gebundene Wasserlösliche erniedrigt wird, so erklärt sich dies nach Vf. durch den Übergang der —CO-Gruppe in die Enolform, so daß keine Nebenvalenzen mehr für gebundenes Wasserlösliches verfügbar sind. Ein bei pH = 8 chinongefarbtetes Hautpulver nahm beim Nachgerben mit Mimosarinde auf 100 Teile Gerbstoff 70 Teile Wasserlösliches auf, gegen ca. 60 Teile bei gewöhnlichem Hautpulver; nach Vf. ist dies möglicherweise die Folge der Aufhebung von Nebenvalenzbindungen zwischen den benachbarten Polypeptidketten infolge Besetzung der —NH-Gruppen durch das Chinon, worauf die —CO-Gruppen in größerem Maß das Wasserlösliche zu binden vermögen. Wie Vf. zum Schluß angibt, hält er Mimosenrinde wegen ihrer Diffusions- u. Gerbeiggg. zu seinen Verss. für besonders geeignet; mit anderen Gerbstoffen würden ähnliche Unterss. nur schwierig durchzuführen sein. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 93 bis 113. Febr. 1933. Woolston, New Zealand, Woolston Tanneries.) SELIGSBERGER.

F. A. Coombs, *Einige Mitteilungen über Mimosenrinde und Gerbstoffextraktion*. An Hand der bis jetzt erschienenen Veröffentlichungen bringt Vf. eine Zusammenstellung 1. über die verschiedenen Pflanzen, von denen Mimosenrinde gewonnen wird, 2. über das Verh. der Rinde bei der Extraktion, sowie 3. über die Extraktion selbst. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 17. 90—107. März 1933.) MECKE.

W. E. Cohen, *Die Herstellung eines Gerbextraktes aus kinodurchtränkter Rinde von Marri (Eukalyptus calophylla)*. Marririnde enthält nur, wenn Kinoausscheidungen vorkommen, größere Mengen Gerbstoff. In solchen Fällen kann, wie ausführlich beschriebene Laboratoriums- u. Betriebsverss. ergaben, ein prakt. verwertbarer Extrakt gewonnen werden. Die zerkleinerte Rinde wird bei 60° ausgelaugt, dann wird bei 100° mit NaHSO₃ in Mengen bis zu 7% vom Gesamtlöslichen sulfitiert, eingedampft u. ein klarer, genügend heller Extrakt folgender Zus. erhalten: 36,6—38,7% Gerbstoffe, 10—10,7% Nichtgerbstoffe, 1,6—1,9% Unlösliches. Die Farbe des Extraktes kann durch Zusatz von 3% NaHSO₃ oder Einleiten von 1—2% SO₂ verbessert werden. Um zu diesen Ergebnissen zu gelangen, wurden u. a. die Beziehungen zwischen Extraktionstemp. u. Gerbstoffausbeute, ferner die löslich machende u. aufhellende Wrkg. der synthet. Gerbstoffe u. anderer Zusätze oder von Al₂(SO₄)₃ untersucht. (Commonwealth of Australia. J. Council. sci. ind. Res. 5. 110—22. 1932.) SELIGSBERGER.

Wilhelm Vogel, *Die Quebrachoeextrakte des Handels*. Angaben über Eigg., analyt. Zus. u. gerber. Bedeutung der fl. Quebrachoeextrakte in natürlicher, sulfitierter u. entfärbter Form, der gleichartigen festen Extrakte in Pulver- oder Blockform u. der geklärten Extrakte. (Leder techn. Rdsch. 25. 13—19. Febr. 1933. Freiberg Sa.) SELIGSB.

John Arthur Wilson, *Die Stabilität von pflanzlichen Gerbrühen*. Vf. untersuchte die Einw. von verschiedenen pH-Werten, der Gerbstoffkonz. u. der Zugabe von NaCl auf die Stabilität von Gerbrühen an folgenden Gerbmitteln bzw. Extrakten: fester gewöhnlicher Quebrachoeextrakt, fl. Kastanienholzextrakt, Catechu, Mangrovenrinde, fl. Hemlokrindenextrakt, fl. Eichenrindenextrakt u. Mimosenrinde. Die Brühen hatten 1 g bzw. 6 g Gerbstoff in 100 ccm. Der pH-Wert war auf 3,0, 4,0 u. 5,0 eingestellt. NaCl-Zusatz betrug 0, 1, 2 u. 4 g in 100 ccm. Nach 48-std. Stehen wurden die Brühen auf Satz, Gesamtrückstand, Gesamtlösliches u. Gerbstoffgeh. untersucht. Der Satz war bei sonst gleichen Bedingungen mit NaCl-Zusatz größer als ohne NaCl-Zusatz u. stieg mit wenigen Ausnahmen mit Erhöhung des NaCl-Zusatzes bedeutend an. Ebenso verhielt sich das Unlösliche. Der Gerbstoffgeh. war mit NaCl-Zusatz niedriger als ohne NaCl-Zusatz u. nahm mit steigendem NaCl-Zusatz ab (ausführliche Tabellen). (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 24—34. Jan. 1933.) MECKE.

J. Gordon Parker, *Zahlenmäßige Angabe des Abnutzungswiderstandes von Sohlleder*. Vf. führte die Verss. mit dem App. von THUAU durch. Gleichzeitig wurden prakt. Tragverss. ausgeführt. Dabei fand Vf., daß die Werte nach der Methode THUAU mit den prakt. Tragverss. gut übereinstimmten. Ferner wurden Croupons halbiert u. die 2 Hälften nach der Gerbung verschieden behandelt (Ausstoßen, Bleichen, Walzen). Dabei ergab sich, daß besonders das Ausstoßen u. Bleichen den Abnutzungswiderstand herabsetzt. Das Walzen u. Hämmern dagegen erhöht in den äußeren Schichten des Leders den Abnutzungswiderstand. Dagegen ist das Innere des Leders durch Brechen der Fasern geschädigt u. in dieser Schicht ist der Abnutzungswiderstand geringer (Kurven u. Tabellen). (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 17. 111—22. März 1933.)

MECKE.

D. Woodroffe, O. Bailey und A. S. R. Rundle, *Bestimmung und Einfluß der Wärmeleitfähigkeit von Leder*. Vff. untersuchten die Wärmeleitfähigkeit von vegetabil. gegerbtem Rindsleder mit einem App. (Abb.), den schon LEES u. CHORLTON benutzt u. den Vff. etwas verändert haben. Die Wärmeleitfähigkeit ist im Croupon am größten u. nimmt nach dem Hals u. den Seiten zu ab (Abb.). (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 17. 107—11. März 1933.)

MECKE.

I. D. Clarke und R. W. Frey, *Einige Ergebnisse mit einem neuen Apparat zur Prüfung der Knitterfestigkeit von Oberleder*. In einem näher beschriebenen App. wurden schmale Lederstreifen unter Belastung von 1—3 kg so lange geknittert, bis sie durchrissen. Die Wurzel aus der Zahl der Faltungen bis zum Zerreißen war bei Ziegen- u. Schafleder umgekehrt proportional ihrer Belastung im Vers., bei Rindsleder war die Knitterfestigkeit unter geringer Belastung vergleichsweise größer als bei den anderen Ledern, unter stärkerer Belastung war sie niedriger. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 77—92. Febr. 1933. Washington, Bur. of Chem. and Soils.)

SELIGSBERGER.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Ernst Täuber, *Campher als Konservierungsmittel*. Campher eignet sich gut zur Konservierung von *Leimlsgg.*, welche sich jahrelang halten, ohne zu schimmeln oder zu faulen. Auch bei Gummi arabicum-Lsgg., Eiinhalt u. Caseinlsgg. erzielte Vf. gute Erfolge. Das Konservierungsgut wird in keiner Weise nachteilig beeinflusst. (Chemiker-Ztg. 57. 94. 4/2. 1933.)

BARZ.

Wilhelm Huth, *Lacke als Klebstoffe*. I. Teil. Der Zusammenhang zwischen Elastizität u. Klebkraft wird erörtert. Die molekulare Theorie. Grundlage der Elastizität ist die Molekulargröße. Daher sind hochmolekulare Verb. u. Polymerisate gute Klebstoffe, wie z. B. die Polyvinylacetatpolymerisate „*Movilith*“ u. „*Vinnapas*“. Diese Kunstharze werden für die Verarbeitung teurer u. empfindlicher Waren oder bei der Beklebung hochglanzpolierter Flächen verwendet. Sie sind in niedrigsd. Estern l. Es werden Angaben gemacht über Herst. von Lsgg. der Kunstharze in Lösungsmm. u. über die Beimischung von Pigmenten u. Farbgebern (Movilithfarben der I. G.), insbesondere für *Movilith N* u. *Movilith NN* (niedrig viscos) u. *Movilith H* (hoch viscos). Die Verwendung von Harzlacken oder Kunstharzlacken als Klebmittel wird krit. erörtert. Der Ersatz von vergilbenden Klebemitteln bei der Triplexklebung durch Kunstharzklebstoffe wird erwogen in Anlehnung an die Technik der Fournierholzklebung mit der „*Tego-Leimfolie*“, die aus mit Kunstharz getränktem Seidenpapier besteht. (Farben-Chemiker 3. 427—28. Nov. 1932.)

BACH.

Wilhelm Huth, *Lacke als Klebstoffe*. II. Teil. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Klebelacke werden mit hochviscoser Nitrocellulose (sog. Lackwolle) durch Quellenlassen in Lösungsm. zu dickfl. Pasten gel. Weichmachungsmittel werden zugesetzt, die die Reißfestigkeit vermindern, die Dehnung u. die Empfindlichkeit gegen Zug u. Formveränderung erhöhen. Der Einfluß von Weichmachern u. Harzen auf die Haftfestigkeit wird erörtert. Klebelacke u. Kitte auf Nitrocellulosebasis ergeben ziehbare Folien. Sie sind überall da von Vorteil, wo Belastungen auf die Flächeneinheit auftreten. Ihre große Solvatationsfähigkeit u. hohe Viscosität wird auf die langen Hauptvalenzketten zurückgeführt. Die Nitrocelluloselacke sind zwar durch hohe Elastizität u. Haftfestigkeit, jedoch durch geringe Lichtbeständigkeit (Vergilben unter Abnahme der Elastizität) u. ungenügende Wasserbeständigkeit charakterisiert. (Farben-Chemiker 3. 465—66. 1932.)

BACH.